

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131757



(51) Int. Cl.<sup>2</sup>

C 08 F 220/18  
C 09 D 3/80

STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN

|                                                    |                              |
|----------------------------------------------------|------------------------------|
| (21) Patentsøknad nr.                              | 4679/69                      |
| (22) Inngitt                                       | 26.11.69                     |
| (23) Løpedag                                       | 26.11.69                     |
| (41) Søknaden alment tilgjengelig fra              | 28.05.70                     |
| (44) Søknaden utlagt og<br>utlegningsskrift utgitt | 14.04.75                     |
| (30) Prioritet begjært fra:                        | 27.11.68 USA,<br>nr. 779.604 |

- 
- (71)(73) DeSOTO, INC.,  
1700 South Mt. Prospect Road,  
Des Plaines, Ill., USA.
- (72) SEKMAKAS, Kazys,  
Chicago, Ill., USA.
- (74) Siv.ing. Erling Quande.
- (54) Varmtherdnende acrylkopolymer for anvendelse som  
harpiksbindemiddel i belegningsmiddelopløsninger.

Oppfinnelsen angår alkyloerte acrylamidkopolymerer som er meget godt egnede til å gi en kombinasjon av egenskaper som det hittil ikke har vært mulig å oppnå i et slikt system.

Alkyloerte acrylamidholdige varmtherdnende acrylkopolymerer er blitt utstrakt akseptert for belegning av spoler hvor det er nødvendig med hårde belegg med meget høy fleksibilitet. Dessverre er fukte- og flyteegenskapene for disse belegg forholdsvis dårlige.

Det er blitt gjort forsøk på å variere valget av materialer og de forholdsvis mengder av disse for å forbedre fukte- og flyteegenskapene og også for å øke beleggets glans og refleksjon, men til tross for store anstrengelser er lite blitt oppnådd. Dersom et spesielt materiale var tilbøyelig til å gi bedre fukte- og flyte-

egenskaper, var det alltid tilbøyelig til å danne groper eller det var for mykt og for ömfintlig overfor angrep av organiske oppløsningsmidler. Dessuten må produktets fleksibilitet og motstandsdyktighet overfor stöt og dets hårdhet og motstandsdyktighet overfor oppløsningsmidler nöyaktig avpasses da produktet ellers er tilbøyelig til å være utilfredsstillende, enten fordi det er for sprött eller fordi det har en dårlig utvendig varighet eller er utilstrekkelig herdet.

Det har nu vist seg at det er nödvendig med minst fem spesielle bestanddeler, idet valget og den forholdsvis mengde av hver bestanddel er av avgjørende betydning, for å oppnå en alkylolert acrylamidkopolymer som vil herde under dannelsen av tilstrekkelig hårde og fleksible belegg og som også vil gi god platefukting og flyteegenskaper foruten den glans og refleksjon som er nödvendig for gode spolebelegg.

Det er for det förste nödvendig med en betraktelig herding for at produktet skal få en tilstrekkelig hårdhet og motstandsdyktighet overfor oppløsningsmidler. For dette er det nödvendig med 6-15% acrylamid eller methacrylamid, fortrinnsvis 9-13%. Harpikssystemene ifölge oppfinnelsen krever generelt et noe höyere innhold av acrylamidbestanddelen enn hva som ellers ville ha vært nödvendig hadde det ikke vært for valget av materialer som er beskrevet nedenfor.

Foruten den forholdsvis mengde av acrylamid er det nödvendig med 10-35%, fortrinnsvis 15-25%, av en hydroxylfunksjonell polyethylenisk umettet polyester for å oppnå en tilstrekkelig herding. Polyesterens hydroxylgrupper er sterkt reaktive overfor den alkylolfunksjonalitet som fås ved acrylamidbestanddelen efter at denne er blitt omsatt med aldehyd for å oppnå den nödvendige kraftige herding.

Den tredje vesentlige bestanddel av blandingen er isobutylacrylat som i det spesielt balanserte system ifölge oppfinnelsen gir særpregede egenskaper som ikke kan oppnås ved valg av noen annen vinylmonomer. Isobutylacrylatbestanddelen anvendes i en mengde av 30-60%, fortrinnsvis 40-55%.

Foruten isobutylacrylatet er det ifölge oppfinnelsen også nödvendig at styren eller vinyltolen og methylmethacrylat anvendes sammen. Styrenet eller vinyltoluenet anvendes i en mengde av 10-22% og methylmethacrylat i en mengde av 2-15%, idet den samlede mengde styren eller vinyltoluen og methylmethacrylat fortrinnsvis ikke bör overskride 25%.

En mindre mengde av en umettet carboxylsyre, f.eks. 0,3-1,5%, fortrinnsvis 0,6-1,0%, kan også anvendes idet methacrylsyre er en typisk syre for dette formål.

Alle de heri angitte prosenter er basert på vekt og den samlede vekt av harpiksen dersom intet annet er angitt.

Oppfinnelsen angår således en varmtherdnende acrylkopolymer for anvendelse som harpiksbindemiddel i belegningsmiddelopløsninger, som er oppløselig i organiske oppløsningsmidler og som i det vesentlige består av 6-15% acrylamid eller methacrylamid, 10-35% hydroxyl-funksjonell polyethylenisk umettet polyester med en hydroxylverdi av 150-350, 30-60% alkylacrylat, 10-22% styren eller vinyltoluen, 2-15% methylmethacrylat og eventuelt 0,3-1,5% av en umettet carboxylsyre, idet acrylamidet eller methacrylamidet er methylolert i kopolymeren som har et syretall av 3-20, fortrinnsvis 8-15, og den varmtherdnende acrylkopolymer er særpreget ved at den som alkylacrylat inneholder isobutylacrylat.

Hydroxypolyesteren og acrylamidbestanddelen er begge av avgjørende betydning for å oppnå den nødvendige sterke herding ifølge oppfinnelsen. Dersom den sterke herding ifølge oppfinnelsen ikke oppnås, er produktets motstandsdyktighet overfor oppløsningsmidler utilstrekkelig og det er tilbøyelig til å blokkeres. På den annen side synker produktets fleksibilitet og motstandsdyktighet overfor stöt hurtig dersom mengden av acrylamid er for stor.

Den forholdsvis mengde styren eller vinyltoluen er også av viktighet da for store mengder av disse hurtig fører til sprøde produkter med dårlig utvendig varighet. Dersom på den annen side mengden av methylmethacrylatbestanddelen økes, minsker motstandsdyktigheten overfor oppløsningsmidler, og den nødvendige molekylfordeling fås ikke hvorved det dannes sprøde produkter.

Isobutylacrylatbestanddelen er særpreget ved at den gir den fukting, flyteegenskaper, refleksjon og glans som er av så vesentlig betydning for et godt materiale. Acrylesterer med kortere kjedelengder, som ethylacrylat, fører til dårlige fukteegenskaper og er fullstendig skadelige for en kommersiell anvendelse. Acrylesterne med lengre kjeder, som n-butylacrylat eller 2-ethylhexylacrylat, fører til produkter som er for myke og som har en utilstrekkelig motstandsdyktighet overfor oppløsningsmidler.

Dersom alle valg av materialer og forholdsvis mengder gjøres

131757

4

som angitt ovenfor, vil sluttproduktets egenskaper på en særpreget måte være bedre enn et hvilket som helst tidligere oppnådd produkts, og en rekke valg av materialer og forholdsvis mengder er blitt gjort i forsøk på en best mulig utnyttelse av de varmtherdnende alkylolerte acrylkopolymerer for belegning av spoler.

Den lille mengde umettede carboxylsyre som anvendes for innvendig katalyse er ikke av avgjørende betydning, og methacrylsyren kan erstattes med en hvilken som helst monoethylenisk umettet carboxylsyre, som acrylsyre, krotonsyre, maleinsyre og monobutylmaleat etc. Mens valget av den umettede carboxylsyre er av sekundær betydning og syren i virkeligheten fullstendig kan utelates, skal kopolymerene ifølge oppfinnelsen ha et syretall av 3-20, fortrinnsvis 8-15, og polyesterbestanddelen skal tilveiebringe fortrinnsvis minst en del av dette syretall.

Hydroxypolyesterne som kan anvendes ifølge oppfinnelsen, er polyethylenisk umettede polyestere, og fremstillingen derav og deres egenskaper er nærmere beskrevet i US patentskrifter nr. 3163615, nr. 3257475 og nr. 3278638.

Den hydroxylfunksjonelle polyester som anvendes ifølge oppfinnelsen, skal ha en hydroxylverdi av 150-350, fortrinnsvis 200-300, og denne høye hydroxylfunksjonalitet er av vesentlige betydning for at det methylolerte acrylamids funksjonalitet på egnet måte kan suppleres med hydroxylfunksjonalitet uten å anvende en for stor forholdsvis mengde av polyesterharpiksen. Det er også av viktighet for å opprettholde den fleksibilitet som er av vesentlig betydning for belegning av spoler, at hydroxylfunksjonaliteten tilveiebringes av polyesterharpiksen. Hvis derfor hydroxylfunksjonelle monomerer var blitt anvendt i en hvilken som helst vesentlig mengde, ville de fremstilte produkter være tilbøyelige til å være for sprøde.

Den hydroxylfunksjonelle polyester har fortrinnsvis en forholdsvis høy molekylvekt til å være et umettet polyestertermateriale, og det er ønskelig å anvende polyestere med en viskositet i n-butanol ved en konsentrasjon av 80% faste stoffer av T-Z<sub>2</sub>, målt ifølge Gardner-skalaen.

Selv om de ifølge oppfinnelsen anvendte polyestere har en molekylvekt som hovedsakelig skyldes en polyforestringsreaksjon, er det mulig å anvende en annen mekanisme for at polyesterene skal få sin sluttviskositet, og f.eks. kan en liten mengde alifatisk diisocyanat anvendes for å la polyesterene gjennomløpe en urethandannende

reaksjon med en del av polyesterens hydroxylfunktjonalitet.

En spesielt foretrukken hydroxylfunktjonell polyester for anvendelse ifølge oppfinnelsen fremstilles som følger og betegnes heretter som "Hydroxylfunktjonell polyesterharpiks A". En reaktor forsynt med en omrører, varmekappe, Dean-Stark-felle, termometer og nitrogeninnløpsrør fylles med 790 g fettsyrer fra dehydratisert ricinusolje, 250 g krotosyre, 785 g glycerol og 400 g isofthalsyre. 50 g xylen tilsettes som oppløsningsmiddel for tilbaketilbakedestillasjon. Det hele oppvarmes til 216°C og holdes ved denne temperatur inntil blandingen får en syreverdi av 5,0. Blandingen avkjøles til 193°C, og 240 g teknisk 1,1'-isopropyliden-bis-(p-fenyleneoxy)-di-2-propanol, 160 g fthalsyreanhydrid og 255 g azelainsyre tilsettes. Det hele oppvarmes til 216°C og holdes ved denne temperatur inntil blandingen får en syreverdi av 13-15. 510 g butylalkohol tilsettes slik at det fås en oppløsning inneholdende 80% faste stoffer.

Polyesterharpiksens sluttegenskaper er: faste stoffer 79,5%, viskositet ifølge Gardner V-W og farge ifølge Gardner 3-4.

På grunn av den avgjørende betydning som valget av materialer og de forholdsvis mengder derav har, bør kopolymeren i det vesentlige bestå av de angitte materialer og kan ikke omfatte andre materialer i noen vesentlig mengde da dette ville forandre den uvanlige balanse mellom fysikalske og kjemiske egenskaper som her oppnås.

Den polymerisasjon som anvendes, er en oppløsningspolymerisasjon, og acrylamidbestanddelen blir som regel methyllolert enten samtidig med kopolymerisasjonen eller etter denne. Kopolymerisasjonen utføres fortrinnsvis i nærvær av en alkalisk katalysator som nærmere angitt i de ovenfor anførte patentskrifter.

På grunn av den nødvendige reaktivitet for den ønskede hurtige herding må amidgruppen omdannes til en N-methyllolgruppe, og dette gjøres ved omsetning med formaldehyd som det er egnet å anvende i en mengde av 1-4 ekvivalenter formaldehyd pr. tilstedeværende amidgruppe. Formaldehydet kan anvendes i en hvilken som helst form, f.eks. i oppløsning i et organisk oppløsningsmiddel som paraformaldehyd eller i en eller annen polymer form som avgir formaldehyd in situ. Det viktige trekk er at amidgruppen på en hvilken som helst av en rekke kjente måter omdannes til N-methyllolgruppen slik at

**131757**

6

sluttpolymeren omfatter methylolert acrylamid eller methacrylamid.

Den spesielle type organisk oppløsningsmiddel som anvendes for oppløsningskopolymerisasjonen eller som oppløsningsmiddel i påføringsoppløsninger av kopolymeren ifølge oppfinnelsen, er ikke avgjørende for oppfinnelsen. Butanol, fortrinnsvis blandet med xylen, er et foretrukket oppløsningsmiddelsystem, men en rekke andre oppløsningsmidler kan anvendes, som toluen, methylæthylketon, methylisobutylketon, aceton, butylacetat, 2-ethoxyethanol, 2-butoxyethanol etc.

Eksempel

| <u>Sammensetning av charge</u>                                              | <u>Gram</u> |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1. Aromatisk hydrocarbonoppløsningsmiddel<br>(kokepunktsområde 190,5-210°C) | 450         |
| 2. Butanol                                                                  | 200         |
| 3. Paraformaldehyd                                                          | 160         |
| 4. 2-butoxyethanol                                                          | 100         |

Bestanddelene 1-4 ble fylt i en reaktor forsynt med en omrører, termometer, kondensator, nitrogeninnløpsrør og en Dean-Stark-felle og oppvarmet til 115°C under lett spyling med nitrogen.

|                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5. Acrylamid                                                                | 200 |
| 6. Butanol                                                                  | 400 |
| 7. 2-butoxyethanol                                                          | 100 |
| 8. Aromatisk hydrocarbonoppløsningsmiddel<br>(kokepunktsområde 190,5-210°C) | 200 |

Bestanddel 5 ble i en adskilt beholder oppløst i bestanddelene 6, 7 og 8.

|                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------|-----|
| 9. Triethylamin                                                   | 6   |
| 10. Styren                                                        | 340 |
| 11. Methylmethacrylat                                             | 60  |
| 12. Isobutylacrylat                                               | 980 |
| 13. Is-methacrylsyre                                              | 16  |
| 14. Hydroxylfunksjonell polyesterharpiks A<br>(80% faste stoffer) | 500 |
| 15. Ditertiært butylperoxyd                                       | 12  |
| 16. Azobisisobutyronitril                                         | 14  |
| 17. Cumenhydrogenperoxyd                                          | 7   |

Bestanddelene 9-17 ble satt til oppløsningen av bestanddelene 5-8 for å danne en forblending som ble satt til reaktoren i løpet av

2,5 timer mens temperaturen ble holdt ved 115-120°C. Det hele ble holdt i 2 timer ved denne reaksjonstemperatur.

7 g cumenhydrogenperoxyd ble tilsatt og det hele holdt i 2 timer.

5 g tertiært butylperbenzoat ble tilsatt og det hele holdt i 2 timer. Derefter ble 100 g butanol tilsatt for å danne en kopolymeroppløsning med følgende sluttegenskaper:

|                         |      |
|-------------------------|------|
| Faste stoffer (prosent) | 55,2 |
| Viskositet (Gardner)    | Y-2  |
| Farge (Gardner)         | 1    |
| Syretall (ikke flyktig) | 8,7  |

Kopolymeren ifølge det ovenstående eksempel ble undersøkt som blank belegningsemalje for spoler som følger. Emaljen ble fremstilt under anvendelse av rutiltitandioxyd i et forhold mellom pigment og bindemiddel av 1:1 idet harpiksen ble fortynnet til 57% faste stoffer (viskositet av 28-32 sek. nr. 4 Ford-kopp) under anvendelse av et aromatisk hydrocarbonoppløsningsmiddel med et kokepunktsområde av 190,5-210°C.

Emaljen ble trukket ut på aluminiumpaneler til et belegg med en tykkelse av ca. 0,0254 mm. Beleggene ble herdet i en gassfylt ovn i 60 sek. ved 274°C.

Beleggene hadde utmerkede flyte- og fukteegenskaper, og filmene var frie for nålehull og groper. Herdingen ble utført som en minste brenning, men filmene herdet meget godt og motsto 50 dobbelte gnidninger med en klut mettet med methylethylketon. De Herdede filmer hadde en meget god glans (93, målt med glansmeter med 60° speilvinkel) og en fyldig og dyp overflate. Filmene hadde en meget god fleksibilitet (passerte en 13,6 g tilbakeslagprøve) til tross for en blyanthardhet av F-H.

#### P a t e n t k r a v

1. Varmtherdnende acrylkopolymer for anvendelse som harpiksbindemiddel i belegningsmiddeloppløsninger, som er oppløselig i organiske oppløsningsmidler og som i det vesentlige består av 6 - 15% acrylamid eller methacrylamid, 10-35% hydroxylfunksjonell polyethylenisk umettet polyester med en hydroxylverdi av 150-350, 30 - 60% alkylacrylat, 10 - 22% styren eller vinyltoluen, 2 - 15% methylmethacrylat og eventuelt 0,3-1,5% av en umettet carboxylsyre, idet acrylamidet eller methacrylamidet er methylolert i kopolymeren som har et syretall av 3 - 20, fortrinnsvis 8-15, k a r a k t e r i s e r t v e d at den som alkylacrylat inneholder isobutylacrylat.

2. Kopolymer ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder 40 - 55% isobutylacrylat.

**131757**

8

(56) Anførte publikasjoner:

US patent nr. 3163615 (260-22)