

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **154224 B**



(21) Patentansøgning nr.: **3634/75**

(51) Int.Cl.⁴ **C 08 L 59/00**

(22) Indleveringsdag: **11 aug 1975**

(41) Alm. tilgængelig: **13 feb 1976**

(44) Fremlagt: **24 okt 1988**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **12 aug 1974 US 496606**

(71) Ansøger: ***CELANESE CORPORATION; 1211 Avenue of the Americas; New York; New York, US**

(72) Opfinder: **William Thayer *Freed; US**

(74) Fuldmægtig: **Hofman-Bang & Boutard A/S**

(54) **Termoplastisk formeharpiks på basis af forstærkede oxymethylenpolymere og fremgangsmåde til fremstilling deraf**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3647743

DK 154224 B

Opfindelsen angår en forbedret termoplastisk formeharpiks på basis af forstærkede oxymethylenpolymere og en fremgangsmåde til fremstilling deraf, og formeharpiksen omfatter grundigt blandede oxymethylenpolymere og forstærkningsmidler i nærværelse af en termoplastisk phenoxyharpiks.

Forstærkede oxymethylenpolymere, som beskrevet i US patentskrift nr. 3.455.867, tilvejebringer forøgede styrker i formede genstande, men der kræves kemiske koblingsmidler til tilvejebringelse af disse forbedringer. Der kræves således en kemisk reaktion, og det er vanskeligt at kontrollere denne in situ reaktion med henblik på opnåelse af et reproducerbart produkt. Sædvanligvis er det i forbindelse med de formede, forstærkede oxymethylenpolymere vanskeligt at frembringe glatte overflader, fordi for-

stærkningsmidlerne har tendens til at strække sig gennem den polymere overflade. Selv med disse mindre problemer er forstærkede oxymethylenpolymere fremragende termoplastiske formeharpiks.

Det er opfindelsens formål at angive en termoplastisk formeharpiks af den i indledningen til krav 1 angivne art, som udviser forbedrede overfladeegenskaber af de formede genstande.

Den termoplastiske formeharpiks ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Det har således vist sig, at der kan tilvejebringes forbedrede termoplastiske forstærkede oxymethylenpolymere ved at inkorporere små mængder af specifikke, højmolekylære phenoxy-harpiks. Formeharpikserne ifølge opfindelsen udviser ikke blot forbedrede overfladevirkninger af de formede genstande, men tillige forbedrede fysiske egenskaber.

Fra US patentskrift nr. 3.647.743 kendes ganske vist en formmasse, der omfatter 1) en normalt fast oxymethylenpolymer, 2) forstærkningsmidler i form af glasfibre, der er grundigt blandet med den polymere, og 3) en termohærdende styren-harpiks. Fra dette US patentskrift kendes også en metode til fremstilling af formmassen, hvor man først overtrækker overfladen af glasfibrene med den styren-polymer, hvorpå de overtrukne glasfibre blandes med den oxymethylenpolymere.

I modsætning til den fra dette US patentskrift kendte formmasse omhandler opfindelsen en formeharpiks, der består af 1) oxymethylenpolymer, som er specifikt udvalgt hvad angår logaritmisk viskositetstal, molekylvægt og smeltepunkt (altså en meget stærk selektion af oxymethylenpolymere i forhold til bestanddel 1) i den kendte formmasse), 2) et forstærkningsmiddel og 3) en phenoxy-harpiks, der er af en helt anden kemisk natur end den styrenpolymer, der anvendes som bestanddel 3) i den kendte formmasse. Hertil kommer, at den phenoxy-harpiks, der anvendes i henhold til opfindelsen, er termoplastisk og anvendes i en mængde under 10%, hensigtsmæssigt i mængder mellem 0,5 og 2% (jævnfør eksemplerne), mens den styrenpolymere, der anvendes i den kendte formmasse, er et termohærdende materiale, som må anvendes i en mængde over

10%. Desuden udviser de styren-polymere sædvanligvis disponible dobbeltbindinger, der repræsenterer reaktive positioner på samme måde som epoxygrupper, jævnfør de senere anførte eksempler. Som det fremgår af bemærkningerne efter tabellen under eksemplerne, udviser phenoxypikserne netop ikke nogen reaktive grupper, ligesom de er kendt som klæbemidler og er meget mere forlidelige med den forstærkede oxymethylenpolymer.

I sammenligning med den fra USA patentet kendte formemasse udviser formeharpiksen ifølge opfindelsen på grund af de i det foregående påviste principielle forskelle i sammensætningen, specielt hvad angår den tredje komponent, en række overraskende forbedringer hvad angår brudstyrke, bøjningsstyrke, slagstyrke og overfladeegenskaber. De forbedringer, der er angivet i US patentskriftet, er forbedringer af den fra US patentskriftet kendte formemasse i sammenligning med en tilsvarende formemasse, der ikke indeholder det styrenpolymere. Hertil kommer, at det i forbindelse med den kendte formemasse er nødvendigt (US patentskrift nr. 3.647.743, spalte 2, linie 35) først at overtrække overfladen af glasfibre med den styrenpolymere og derpå at blande de overtrukne glasfibre med den oxymethylenpolymere, mens formeharpiksen ifølge opfindelsen blot fremstilles ved sammenblanding af de tre bestanddele. Denne udprægede valgfrihed ved sammenblandingen af de tre komponenter, hvoraf formeharpiksen ifølge opfindelsen består, er en afgjort teknisk fordel ved formeharpiksen ifølge opfindelsen, som rager ud over, hvad man kan opnå under anvendelse af kendt teknik.

En særlig foretrukken udførelsesform for den termoplastiske formeharpiks ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, det i den kendetegnende del af krav 2 angivne. Herved opnås en termoplastisk formeharpiks med en særligt høj brudstyrke.

En særligt foretrukken udførelsesform for den termoplastiske formeharpiks ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 3 angivne. Herved opnås en termoplastisk formeharpiks med en særligt høj brudstyrke.

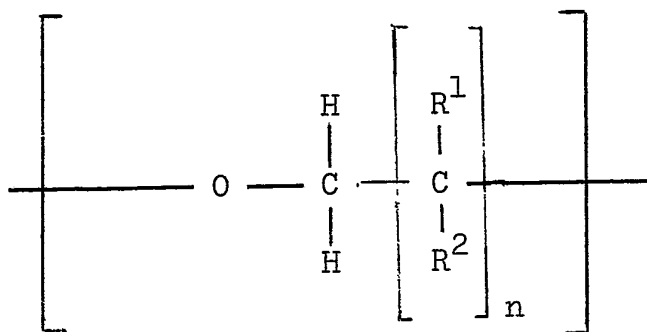
Fremgangsmåden til fremstilling af den termoplastiske formeharpiks ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del

af krav 4 angivne.

En særlig foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 5 angivne. Det har vist sig, at man ved denne blandemetode opnår produkter med de bedste overfladeegenskaber.

Man har i mange år kendt oxymethylenpolymere med tilbagevendende $-\text{CH}_2\text{O}-$ enheder. De kan fremstilles ved polymerisation af vandfrit formaldehyd eller ved polymerisation af trioxan, der er en cyklisk trimer af formaldehyd.

Den oxymethylenpolymere, der anvendes ved udøvelsen af opfindelsen, kan således være en polymer med en struktur, der omfatter gentagelsesenheder med formlen:



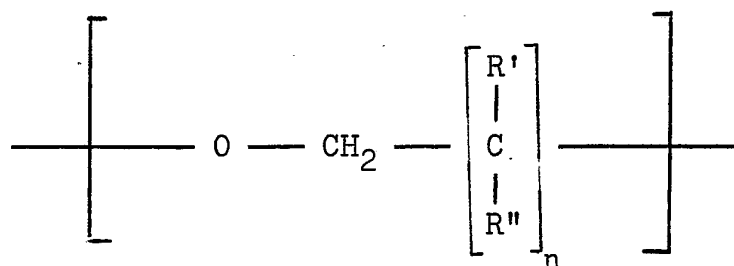
hvor hvert af radikalerne R^1 og R^2 er udvalgt fra den gruppe, som består af hydrogen, lavere alkyl og halogensubstituerede lavere alkylradikaler, og hvor n er et helt tal mellem 0 og 3 inklusive, og hvor n er 0 da ligger molprocenten af gentagelsesenhederne mellem 85 og 99,9. Hvert lavere alkylradikal indeholder fortrinsvis mellem 1 og 2 carbonatomer inklusive.

De oxymethylenpolymere, der fremstilles ud fra de foretrukne cykliske ether, har en struktur, der i det væsentlige omfatter oxymethylen- og oxyethylen-grupper i et forhold på mellem cirka 6:1 og ca. 1.000:1.

De oxymethylenpolymere, der er beskrevet i det foregående, er medlemmer af den bredere gruppe af sådanne polymere, der er

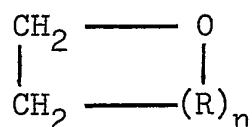
anvendelige ved udøvelse af opfindelsen, og som mindst indeholder en kæde, der indeholder tilbagevendende oxymethylenenheder, der der er fordelt mellem -OR-grupper i hovedpolymerkæden. I sådanne -OR-grupper repræsenterer R et divalent radikal, der mindst indeholder to carbonatomer, der er bundet direkte til hinanden, og som er anordnet i den polymere kæde mellem de to valenser, hvorved eventuelle substituentter på dette radikal er indifferente, dvs. substituentterne er frie for interfererende funktionelle grupper og inducerer ikke uønskede reaktioner under de pågældende betingelser. Blandt sådanne copolymere, som med fordel kan anvendes ved udøvelsen af opfindelsen, er oxymethylen-copolymere, der indeholder mellem cirka 60 molprocent og 99,9 molprocent tilbagevendende oxymethylengrupper og fra 0,1 molprocent til cirka 40 molprocent -OR-grupper. Som angivet i det foregående er de mest foretrukne polymere sådanne, som har fra cirka 85 molprocent til 99,9 molprocent tilbagevendende oxymethylengrupper og fra cirka 0,1 til 15 molprocent -OR-grupper. Ved en foretrukken udførelsesform kan R for eksempel være en alkyl- eller substitueret alkylengruppe, der indeholder mindst to carbonatomer.

Oxymethylenpolymere, der har en struktur omfattende tilbagevendende enheder, der i det væsentlige består af dem, der er repræsenteret af den almene formel:



hvor n betyder et helt tal mellem 0 og 5 inklusive, idet hvor n er 0 i mellem 60 og 99,6 molprocent af de tilbagevendende enheder, og hvor R' og R'' er indifferente substituentter, dvs. substituentter, der er frie for interfererende funktionelle grupper og ikke vil inducere uønskede reaktioner, er også anvendelige til udøvelse af den foreliggende opfindelse. Man kan således med fordel udnytte oxymethylenpolymere, der har en struktur, der omfatter tilbagevendende oxymethylen- og oxyethylen-enheder, hvor mellem 60 og 99,9 molprocent af de tilbagevendende enheder er oxymethylen-enheder.

Det er tidligere vist, at særligt foretrukne copolymere, der anvendes ved udøvelsen af opfindelsen, er dem, der i deres molekylarstruktur indeholder oxyalkylen-enheder, der har tilgrænsende carbonatomer, som afledes af cycliske ethere med tilgrænsende carbonatomer. Sådanne copolymere kan fremstilles ved at copolymerisere trioxan eller formaldehyd med en cyclisk ether, der er repræsenteret ved den almene formel



hvor n betyder et helt tal mellem 0 og 4 inklusive, og hvor R betyder et divalent radikal, der er udvalgt fra den gruppe, der består af (a) CH₂, (b) CH₂O og (c) enhver kombination af CH₂ og CH₂O.

Eksempler på specifikke cycliske ethere, som kan anvendes ved fremstillingen af polymere i den termoplastiske formeharpiks ifølge opfindelsen, omfatter cycliske ethere, 1,3,5-trioxepan, 1,3-dioxepan, beta-propiolacton, gamma-butyrolacton, neopentylformal, pentaerythritol-diformal, paraldehyd og butadien-monoxid. Desuden kan glycoler, herunder for eksempel ethylenglycol, diethylenglycol, 1,3-butylenglycol, propylenglycol og lignende, anvendes i stedet for de netop angivne cycliske ethere, acetaler og estere.

Skønt formaldehyd er en ønskværdig kilde for oxymethylen-delen (dvs. R²O, hvor R² betyder methylen eller substitueret methylen), vil det naturligvis forstås af sagkyndige, at man i stedet for formaldehyd kan anvende andre kilder for oxymethylen-delen, f.eks. paraformaldehyd, trioxan, acetaldehyd, propionaldehyd og lignende. Man kan også anvende cycliske acetaler, f.eks. 1,3,5-trioxepan, i stedet for både den cycliske ether og formaldehyd.

Betegnelsen "oxymethylen-polymere" betyder i den foreliggende beskrivelse med krav homopolymere og copolymere (herunder terpolymere osv.) med mindst 60 pct. tilbagevendende oxymethylenenheder,

og den omfatter yderligere substituerede oxymethylenpolymere, hvori substituenterne er indifferente, dvs. at de ikke deltager i uønskede bireaktioner.

Betegnelsen "copolymer" betyder her polymere, der er fremkommet ved copolymerisation af to eller flere forskellige monomere (dvs. polymere, der i deres molekylstruktur indeholder to eller flere forskellige monomerenheder), og den omfatter terpolymere, tetrapolymere og høje multikomponent-polymere. Betegnelsen "polymer" omfatter både homopolymere og copolymere (medmindre det tydeligt fremgår af sammenhængen, at denne betegnelse betyder den homopolymere eller en copolymer).

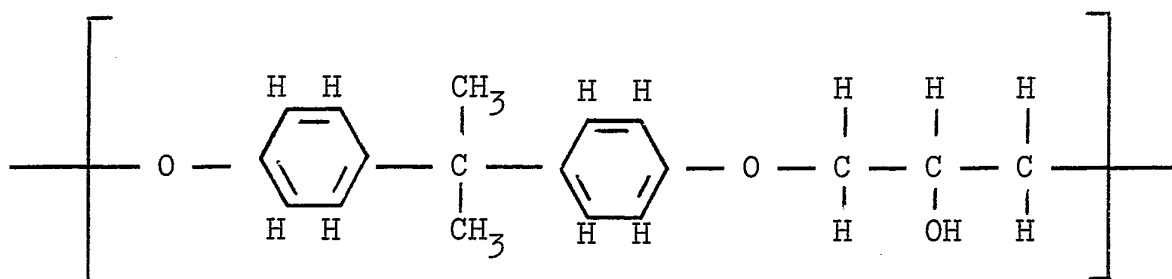
Den oxymethylen-polymere bestanddel, der anvendes i henhold til opfindelsen, kan om ønsket være oxymethylen-polymere, der er blevet præluminært stabiliseret i et betydeligt omfang. En sådan stabiliseringsteknik kan antage form af stabilisering ved degradering af molekylerne af polymerkæden til et stadium, hvor der ved hver ende foreligger en relativt stabil carbon-til-carbon-binding. For eksempel kan en sådan degradering gennemføres ved hydrolyse, som beskrevet i canadisk patent nr. 725.734.

Mens op til så meget som 100 pct. af de polymere kæder af de oxymethylen-polymere kan indeholde terminale hydroxymethyl- eller hydroxyalkylgrupper (dvs. hydroxy bundet til methylen- eller højere alkylengrupper), kan de oxymethylen-polymere også indeholde aktive hydrogenholdige grupper, der er bundet til, eller som grænser op til copolymere enheder, der er afledt af de ovenfor beskrevne comonomere.

De phenoxy-harpikser, der anvendes i den foreliggende sammenhæng, er højmolekylære, termoplastiske harpikser, der er fremstillet ud fra 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan og epichlorhydrin i henhold til den metode, der er beskrevet i USA patent nr. 3.356.646. Den principielle kemiske struktur af phenoxy-harpikserne er af lignende art som den af epoxy-harpikserne. De er imidlertid en separat og enestående harpiks-klasse, der afviger fra epoxy-forbindelserne i adskillige vigtige henseender:

- (1) Phenoxy-harpikser er sejge og duktile termoplastiske materialer. Deres gennemsnitlige molekylvægt ligger mellem 15.000 og 75.000, fortrinsvis mellem 20.000 og 50.000 i sammenligning med 340 - 13.000 for konventionelle epoxy-materialer, der tværbinder ved polymerisation.
- (2) Phenoxy-harpikser har ikke terminale, i høj grad reaktive epoxy-grupper og er termisk stabile materialer med en lang opbevaringsstabilitet.
- (3) Phenoxy-harpikserne kan anvendes uden yderligere kemisk konvertering. De kræver ikke nogen katalysatorer eller hærdemidler for at blive anvendelige produkter, mens epoxy-harpikser kræver katalysatorer eller hærdemidler for at blive anvendelige.

De her anvendte phenoxy-harpikser kan karakteriseres ved gentagelsesenheder med formlen:



og ved at have et gennemsnitligt molekylvægtsinterval fra ca. 15.000 til 75.000. Det er klart, at den terminale struktur er fuldstændiggjort med hydrogenatomer eller nogle passende grupper, der terminerer enderne.

Den termoplastiske phenoxy-harpiks kan tilsættes til den forstærkede polyester-harpiks på et antal måder:

- (1) ved at inkorporere phenoxy-harpiksen i glasfibrene før den grundige blanding deraf med oxymethylen-harpikserne,
- (2) ved samtidig grundig blanding med glasfibrene og oxymethylharpikserne, og
- (3) ved blanding med den polymere og grundig blanding med glasfibrene.

Man kan anvende andre blandemetoder.

Den mængde phenoxy-harpiks, som inkorporeres, kan ligge mellem cirka 0,1 og cirka 8 vægtprocent, fortrinsvis mellem cirka 0,5 og cirka 3 vægtprocent, af den totale mængde af termoplastisk formeharpiks.

De her anvendte forstærkningsmidler, der tilvejebringer forøget styrke af det formede produkt, kan blandes grundigt, enten ved tør blanding eller smelteblanding, blandet i ekstrudere, på opvarmede valser eller på andre typer af blandere. Om ønsket kan glasfibrene blandes med de monomere i polymerisationsreaktionen, når blot polymerisationsreaktionen ikke påvirkes. Glasfibrene kan foreligge i form af afhuggede eller kontinuerlige forgarn.

De følgende eksempler skal tjene til at illustrere opfindelsen.

EKSEMPLER

Oxymethylenpolymere (ethylenoxid) med et logaritmisk viskositetstal på 1,2, et smeltepunkt på 165°C og en gennemsnitlig molekulvægt efter antal på 35.000 blev tromleblandet med glasfibre (længde 0,32 cm) og derpå ekstruderblandet ved forceret tilførsel gennem en enkelt skrueextruder med dimensionen 2,54 cm med en strengmatrice. Temperaturerne af ekstruderen og matricen blev indstillet på 204°C, 204°C og 216°C (fra cylinder til matrice). Strengene blev i et roterende afhugningsorgan afhugget til længder på 0,32 cm. Hvad angår tilsætningen af additiver kan man tilføre phenoxy-harpiks, der er frit for epoxid-grupper, og fremstillet ud fra 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan og epichlor-

hydrin og med en gennemsnitlig molekylvægt efter antal i intervallet mellem 27.000 og 29.000, i tromleblanderen eller i extruderblanderen. Diepoxidet af reaktionsproduktet af 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan og epichlorhydrin med en gennemsnitlig molekylvægt efter antal i intervallet mellem 8.000 og 12.000 kan tilsættes på samme steder som phenoxy-harpiksen. Henviſning til diepoxidet skal i det følgende beskrives ved betegnelsen epoxy.

De forskellige materialer blev formet til stænger beregnet til at undersøge brudstyrken under følgende betingelser:

Behandlingstemperatur	204° C
Formetemperatur	104° C
Skruehastighed	80 omdr./min.
Total cyklustid	55 sekunder

Resultaterne i tabel I gør brug af 25 vægtprocent glasfibre (længde 0,32 cm), der er grundigt blandet med oxymethylenpolymer (ethylenoxid) i nærværelse af forskellige mængder af additiv, såsom phenoxy-harpiks og epoxy.

TABEL I

Sammenlignende egenskaber i forbindelse med 25 pct. glasforstærket polyoxymethylen-copolymer
og phenoxyharpiks og epoxy-additiver

Mængde af additiver (vægt-% af total blanding)	0,5 %		1 %		1,5 %		2 %	
Type af additiv	Ingen	Phenoxy	Epoxy	Phenoxy	Epoxy	Phenoxy	Epoxy	Phenoxy
Brudstyrke, kg/cm ²	706,5	1161,4	1097,4	1209,5	1036,2	1156,1	1016,0	1202,1
Forlængelse, pct.	1,5	2,4	2,4	1,9	2,2	2,5	2,9	2,3
Energi til brud, kg·m	0,333	0,901	0,749	0,989	0,649	0,865	0,646	0,933
Bøjningsstyrke, kg/cm ²	-	2052	1502	1685	1429	1611	1430	1655
Bøjningsmodul x 10 ⁶ , kg/cm ²	-	0,0692	0,0663	0,0699	0,0654	0,0695	0,0673	0,0690
Izod kærvelagstyrke, kg·m/cm kærve	0,0555	0,0702	0,0742	0,0795	0,0604	0,0751	0,0626	0,0778
0,23 kg Gardner slagstyrke, kg·m	0,0244	0,0259	0,0259	0,0359	0,0244	0,0331	0,0259	0,0302

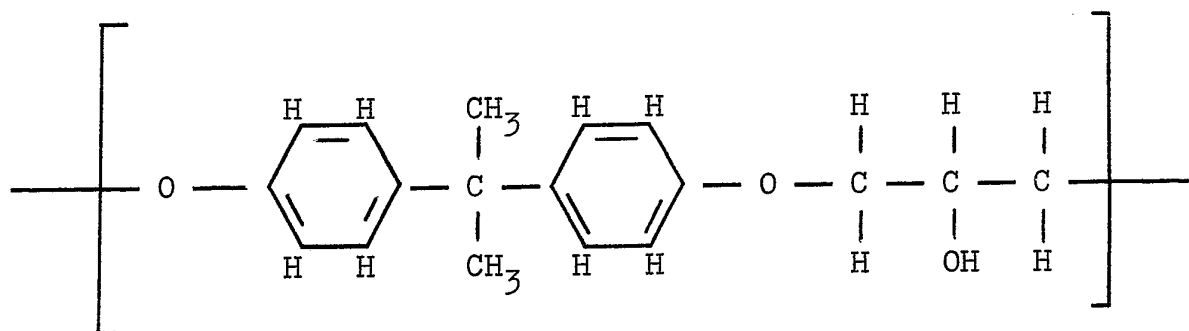
DK 154224 B

De sammenlignende resultater fra tabel I viser, at tilstedeværelsen af phenoxy-harpiks og epoxy-harpiks tilvejebringer i høj grad forbedrede fysiske egenskaber i sammenligning med blindprøven, der ikke indeholder nogen additiver. Tilstedeværelsen af phenoxy-harpiks tilvejebringer imidlertid betydelige forbedringer i sammenligning med epoxy-harpiksen, blandt andet hvad angår brudstyrke, bøjnings- og slagstyrke. Dette er faktisk overraskende i betragtning af, at phenoxy-harpiksen ikke synes at have nogen reaktive grupper, sådan som epoxy-harpikser har. Det er yderligere overraskende, at phenoxyharpiks-additivet, der er kendt som et klæbemiddel, er forligeligt med den forstærkede polyoxymethylen-copolymer og tilvejebringer fremragende glatte overfladevirkninger i sammenligning med blindprøven (intet additiv).

Man opnår lignende fremragende resultater som ovenfor med phenoxyharpiksen, når phenoxyharpiksen inkorporeres på forstærkningsmidlet før den grundige blanding af forstærkningsmidlet og den oxymethylen-homopolymere eller -copolymere.

P a t e n t k r a v:

1. Termoplastisk formeharpiks på basis af forstærkede oxymethylen-polymere, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter en normalt fast oxymethylen-polymer, der har et logaritmisk viskositetstal på mindst 1,0 (målt ved 60°C i en 0,1 vægtprocent opløsning i p-chlorphenol indeholdende 2 vægtprocent alfa-pinen), en gennemsnitlig molekylvægt efter antal på mindst 10.000 og et smeltepunkt på mindst 150°C, som forstærkningsmidler tjenende glasfibre i en mængde mellem ca. 5 og ca. 60 vægtprocent af den totale mængde af termoplastisk formeharpiks, hvilke glasfibre er grundigt blandet med den polymere, og fra ca. 0,1 til ca. 8 vægtprocent, fortrinsvis fra ca. 0,5 til ca. 3 vægtprocent, beregnet i forhold til den totale mængde termoplastisk formeharpiks, af en termoplastisk phenoxyharpiks med gentagelsesenheder med formlen:

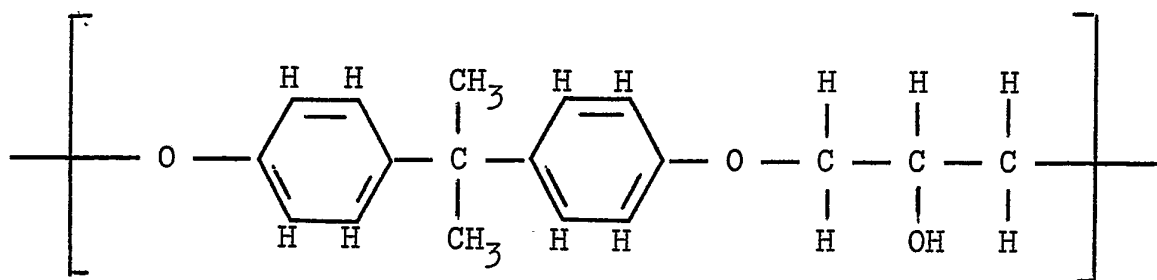


og en gennemsnitlig molekylvægt efter antal i intervallet fra ca. 15.000 til ca. 75.000, fortrinsvis fra ca. 20.000 til ca. 50.000.

2. Formeharpiks ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den oxymethylen-polymere er en termineret homopolymer.

3. Formeharpiks ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den oxymethylen-polymere er en oxymethylen-copolymer, der omfatter fra ca. 85 molprocent til 99,9 molprocent gentagelsesenheder i form af $-OCH_2$ -grupper.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af en termoplastisk formeharpiks på basis af forstærkede oxymethylenpolymere ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at en normalt fast oxymethylenpolymer med et logaritmisk viskositetstal på mindst 1,0 (målt ved 60°C i en 0,1 vægtprocent opløsning i p-chlorphenol indeholdende 2 vægtprocent alfa-pinen), en gennemsnitlig molekylvægt efter antal på mindst 10.000 og et smeltepunkt på mindst 150°C blandes grundigt med ca. 5 - 60 vægtprocent glasfibre, beregnet i forhold til den totale formeharpiks, i nærværelse af mellem ca. 0,1 og ca. 8 vægtprocent, fortrinsvis ca. 0,5 - ca. 3 vægtprocent, beregnet i forhold til hele mængden af formeharpiks, af en termoplastisk phenoxy-harpiks med gentagelsesenheder med formlen:



og en gennemsnitlig molekylvægt efter antal i intervallet fra ca. 15.000 til ca. 75.000, fortrinsvis fra 20.000 til ca. 50.000.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den termoplastiske phenoxyharpiks er inkorporeret på glasfibre og derpå grundigt blandet med den oxymethylenpolymere.