(19) DANMARK

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **153325 B**

(21) Patentansøgning nr.: **0418/77**

(22) Indleveringsdag: **01 feb 1977**

(41) Alm. tilgængelig: **03 aug 1977**

(44) Fremlagt: **04 jul 1988**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **02 feb 1976 BE 163996**

(51) Int.Cl.[4] **C 08 G 63/12**
C 09 D 3/66

(71) Ansøger: ***LABOFINA S.A.; 33, rue de la Loi; 1040 Bruxelles, BE**

(72) Opfinder: **Jozef *Verborgt; BE**

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

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af sure polyesterharpikser

(56) Fremdragne publikationer

DK 153325 B

DK 153325 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af sure polyesterharpikser.

I almindelighed anvendes disse sure polyesterharpikser som basisprodukt til fremstilling af pulverformede overtræksprodukter fremkommet ved omsætning af disse harpikser med en epoxyharpiks.

Den sædvanlige metode til fremstilling af sure polyesterharpikser består i, at man i et første trin omsætter en alkohol, især en glycol, såsom ethylenglycol eller neopentylglycol, med terephthalsyre

for at opnå en præpolymer med frie hydroxylgrupper på hver side af kæden. I et andet trin omsættes denne præpolymere med trimellitsyre eller anhydridet deraf for at opnå en tetrafunktionel, sur polyesterharpiks.

Den præpolymere kan også omsættes med phthalsyreanhydrid, men den fremkomne harpiks har i så fald et for lavt blødgøringspunkt.

Det sluttelige overtræksprodukt fremkommer ved reaktionen med denne tetrafunktionelle sure harpiks med en bifunktionel epoxyharpiks.

Det har også vist sig, at et sådant pulverformigt overtræksprodukt gelerer for hurtigt, og derfor har det pulverformede overtræksprodukt hverken tid til at strømme eller tid til at strækkes, og resultatet er, at den overtrukne overflade udviser forhold af lignende art som en appelsinskal.

Det er desuden kendt, at de som basismaterialer anvendte polyestere, der i det væsentlige er lineære, indeholder trimere og tetramere, der let kan krystallisere. Krystallisationen er skadelig, ikke blot for fremstillingen af pulveret, men også for tømningen af reaktoren.

Det er derfor opfindelsens formål at eliminere disse ulemper, hvilket vil sige at angive en fremgangsmåde til fremstilling af sure polyesterharpikser, af den i indledningen til krav 1 angivne art, hvilken fremgangsmåde ikke blot er simplere end de andre kendte processer, men som desuden muliggør opnåelsen af et slutteligt overtræksprodukt, der har forbedrede, fysiske egenskaber, idet tillige fremgangsmåden til fremstilling af de sluttelige overtræksprodukter omfatter en kortere hærdetid eller en lavere hærdetemperatur under opnåelse af overtræksprodukter, der har egenskaber, der er ækvivalente med egenskaberne af kendte produkter.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er af den i indledningen til krav 1 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Det har overraskende vist sig, at anvendelsen af isophthalsyre ved fremstillingen af den præpolymere muliggør opnåelsen af en harpiks, der har et meget højt blødgøringspunkt, skønt det er kendt, at anvendelsen af isophthalsyre i stedet for phthalsyre til fremstilling af polyesterharpikser resulterer i en betydelig sænkning af harpiksens blødgøringspunkt.

Det har desuden vist sig, at disse nye harpiksers tendens til at krystallisere er betydeligt mindre end i harpikser, der er fremstillet kun med terephthalsyre.

Det har også vist sig, at hærdereaktionen af pulveret er lettere at gennemføre med isophthalsyre end med trimellitsyre eller anhydridet deraf, og dette skyldes sandsynligvis den i mindre grad udtalte steriske hindring af isophthalsyre.

Det er allerede interessant at gennemføre reaktionen mellem en bifunktionel polyesterharpiks og en bifunktionel epoxyharpiks; det er imidlertid fordelagtigt at forøge funktionaliteten af polyesterharpiksen en lille smule, således at den fortrinsvis ligger mellem 2 og 3.

Funktionaliteten af polyesterharpiksen er det totale antal syregrupper, der er tilstede på siden af polymerkæden.

For at forøge funktionaliteten tilsætter man en lille mængde trimellitsyre eller anhydridet deraf under reaktionen til fremstilling af den præpolymere.

Den præpolymere fremstilles i henhold til en fremgangsmåde, der består i, at man omsætter en divalent alifatisk alkohol, især ethylenglycol, anvendt i en mængde svarende til 25 til 35 vægt-% baseret på den totale vægt af blandingen, med terephthalsyre, anvendt i en mængde på 35 til 50 vægt-%, trimellitsyre eller dettes anhydrid, anvendt i en mængde af 8 til 15 vægt-%, og isophthalsyre, anvendt i en mængde på 5 til 30 vægt-%, i nærværelse af en katalysator udvalgt blandt organo-tin-forbindelser, organo-titan-forbindelser, eller endog mineralsyrer eller organiske syrer.

Blandingen opvarmes til en temperatur mellem 170 og 200° C. Derpå hæves reaktionstemperaturen op til ca. 240° C, og denne temperatur bibeholdes, indtil der ikke længere dannes vand ved reaktionen.

Man lader harpiksen afkøle op til 220° C, og på dette tidspunkt tilsættes isophthalsyre i en mængde svarende til 20 til 30 vægt-%, baseret på den totale vægt af den præpolymere. I henhold til en anden udførelsesform for fremgangsmåden tilsættes en blanding af isophthalsyre og adipinsyre, hvorved vægten af blandingen af disse syrer svarer til 20 til 30 % af den totale vægt af den præpolymere.

Temperaturen hæves igen op til ca. 240° C, og reaktionen fuldføres.

På basis af denne sure polyesterharpiks med en funktionalitet mellem 2 og 3 og fremstillet i henhold til fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstiller man et pulverformigt overtræksprodukt i henhold til en fremgangsmåde, der består i, at man blander 20 til 40 vægt-% af den ovenfor angivne, sure polyesterharpiks med 20 til 60 vægt-% af en epoxyharpiks og 20 til 60 vægt-% titandioxid; man tilsætter de sædvanlige additiver, såsom antioxidanter, katalysatorer, stabilitetsforbedrende midler og strømningsforbedrende midler, til denne blanding, som derpå extruderes. Pulveret fremkommer derpå ved at knuse det extruderede produkt.

De fremkomne pulvere giver anledning til fremkomsten af overtræk, der er karakteristiske ved deres ensartethed og deres hærdetid, der er særlig kort. Sådanne egenskaber er typisk fordelagtige til forskellige anvendelsesområder, f.eks. til overtrækning af understøtninger, såsom papir, som må håndteres eller opvikles meget kort tid efter, at de er overtrukket.

De følgende eksempler er angivet for mere fuldstændigt at illustrere den foreliggende opfindelse, idet det må forstås, at det er tilsigtet, at de blot er af illustrerende art.

EKSEMPEL 1

a) Først fremstilledes en præpolymer med et index af fri hydroxylgrupper på 97. Til dette formål tilførtes der til en reaktor 2 287,2 g

ethylenglycol, 748,8 g trimellitsyreanhydrid, 1 270,5 g isophthalsyre, 2 989,8 g terephthalsyre og 15 g dibutyltin-oxid. Denne blanding blev opvarmet til ca. 180° C. Reaktionen begyndte så småt ved denne temperatur, og reaktionsvandet blev kontinuerligt destilleret af. Derefter blev temperaturen gradvist forøget op til 240° C og bibeholdt på denne værdi indtil der ikke længere dannedes vand ved reaktionen.

Et vakuum på 6,65 hPa blev derpå bragt i anvendelse for at fjerne hele mængden af flygtige produkter.

b) Harpiksen blev derpå afkølet op til 220° C og 1 790,6 g isophthalsyre blev tilsat. Temperaturen hævedes igen til ca. 240° C og holdtes på denne værdi i 2 timer. Et vakuum på 6,65 hPa blev bragt i anvendelse igen for at fjerne de sidste spor af vand. Harpiksen blev afkølet til 200° C og blev derpå udtaget. Den fremkomne sure polyesterharpiks havde et syreindex på 82,3.

c) Det pulverformige overtræksprodukt fremstilledes derpå ved at blande:

100 g af den ovenfor angivne sure polyesterharpiks
100 g af en epoxyharpiks (Epikote 1055) (registreret varemærke)
100 g titandioxid
0.5 g 2-phenyl-imidazol
1.5 g Modaflow (registreret varemærke fra Monsanto Company) (flydeforbedrende middel)

De optimale egenskaber af overtræksproduktet fremkom ved at hærde pulveret i 9 minutter ved 200° C.

Egenskaberne var som følger:

Ericksen hårdhed	: > 8 mm
Direkte slagstyrke	:>36 kg.cm
Omvendt slagstyrke	:>36 kg.cm
Bøjelighed	: god
Glans	: 100

EKSEMPEL 2

Man fremstillede en polyesterharpiks og et pulverformigt overtræksprodukt i overensstemmelse med den i eksempel 1 angivne metode. Egenskaberne af dette overtræksprodukt blev bestemt under anvendelse af forskellige hærdetider og hærdetemperaturer.

Yderligere og af sammenligningsgrunde fremstillede man en harpiks af kendt type ved at blande 1 240 g ethylenglycol, 375 g neopentylglycol, 3 581 g terephthalsyre og 15 g tetrabutoxy-titan som katalysator. I henhold til den i eksempel 1 angivne udførelsesform fremstillede man først en præpolymer. Derefter gennemførtes reaktionen mellem den præpolymere og 768 g trimellitsyreanhydrid for at opnå en tetrafunktionel, sur polyesterharpiks med et syreindex på 86.

Overtræksproduktet blev derpå fremstillet ved at blande 100 g af den pågældende sure polyesterharpiks, 100 g af en epoxyharpiks (Epikote 1055), 100 g titandioxid, 1 g 2-phenyl-imidazolin og 1,5 g Modaflow.

Begge disse harpikser blev udsat for de prøver, der er beskrevet i eksempel 1. De fremkomne resultater er angivet i de følgende tabeller I til IV.

TABEL I

Harpiks ifølge opfindelsen : Hærdetemperatur: 200°C

Hærdetid	6'	8'	9'	10'	12'	15'
Ericksen hårdhed (mm)	< 0,4	> 7	> 8	> 8	> 8	> 8
Direkte slagstyrke kg.cm	23	> 36	> 36	> 36	> 36	> 36
Omvendt slagstyrke kg.cm	< 5	< 5	36	> 36	> 36	> 36
Bøjelighed	dårlig	dårlig	god	god	god	god

TABEL II

Komparativ harpiks : Hærdetemperatur: 200° C

Hærdetid	8'	10'	12'	15'
Ericksen hårdhed (mm)	< 0,5	3	4	> 8
Direkte slagstyrke kg.cm	< 10	< 10	20	> 36
Omvendt slagstyrke kg.cm	< 5	< 5	5	> 36
Bøjelighed	dårlig	dårlig	dårlig	god

TABEL III

Harpiks ifølge opfindelsen : Hærdetemperatur: 180° C

Hærdetid	10'	12'	15'	20'
Ericksen hårdhed (mm)	>8	>8	>8	>8
Direkte slagstyrke kg.cm	>36	>36	>36	>36
Omvendt slagstyrke kg.cm	20	24	>36	>36
Bøjelighed	dårlig	god	god	god

TABEL IV

Komparativ harpiks : Hærdetemperatur: 180° C

Hærdetid	10'	12'	15'	20'
Ericksen hårdhed (mm)	< 0,5	< 0,5	4	>8
Direkte slagstyrke kg.cm	<10	<10	10	>36
Omvendt slagstyrke kg.cm	<5	<5	<5	36
Bøjelighed	dårlig	dårlig	dårlig	god

Disse tabeller viser, at produktet ifølge opfindelsen ved den samme hærdetemperatur og hærdetid har bedre fysiske egenskaber end sammenligningsproduktet.

Det bør desuden bemærkes, at katalysatormængden ved fremstilling af det pulverformede overtræksprodukt kan reduceres til halvdelen i forhold til den kendte proces uden at dette medfører nogen skadelige virkninger på egenskaberne af det fremkomne produkt.

EKSEMPEL 3

Til en reaktor tilførte man 2 232 g ethylenglycol, 864 g trimellitsyreanhydrid, 469 g isophthalsyre, 3 486 g terephthalsyre og 15 g dibutyltin-oxid. Denne blanding blev opvarmet til ca. 180° C. Man anvendte den i eksempel 1 angivne metode til fremstilling af den præpolymere.

Harpiksen blev afkølet til 220° C og derefter tilsatte man 871,5 g isophthalsyre og 619,5 g adipinsyre. Temperaturen hævedes igen til

240° C og blev bibeholdt på denne værdi i 2 timer. Den i eksempel 1 angivne metode anvendtes til opnåelse af den sure polyesterharpiks.

Den fremkomne harpiks havde et syreindex på 67.

Det pulverformige overtræksprodukt fremstilledes ved at blande:

100 g af den ovenfor angivne polyesterharpiks
100 g epoxyharpiks (Epikote 1055)
100 g titandioxid
0,5 g 2-phenyl-imidazolin
1,5 g Modaflow

De optimale egenskaber af overtræksproduktet opnåedes med en hærdetemperatur på 200° C og en hærdetid på 10,5 minutter.

EKSEMPEL 4

Til en reaktor tilførte man 2 232 g ethylenglycol, 748,2 g trimellitsyreanhydrid, 1 269,9 g isophthalsyre, 2 988 terephthalsyre og 15 g dibutyltin-oxid. Denne blanding blev opvarmet til ca. 180° C. Man anvendte den i eksempel 1 beskrevne metode til opnåelse af den præpolymere. Harpiksen blev afkølet til 220° C, og derpå tilsatte man 1 494 g isophthalsyre. Temperaturen blev igen hævet til ca. 240° C, og den blev holdt på denne værdi i 2 timer. Fremgangsmåden i eksempel 1 blev anvendt til opnåelse af den sure polyesterharpiks.

Den fremkomne harpiks havde et syreindex på 66.

Det pulverformige overtræksprodukt fremstilledes ved at blande:

100 g af den ovenfor angivne polyesterharpiks
100 g epoxyharpiks (Epikote 1055)
100 g titandioxid
0,5 g 2-phenyl-imidazolin
1,5 g Modaflow

De optimale egenskaber af overtræksproduktet fremkom med en hærdetemperatur på 200° C og en hærdetid på 9 minutter.

EKSEMPEL 5

Til en reaktor tilsatte man 2 287,2 g ethylenglycol, 2 241,6 g isophthalsyre, 2 989,8 g terephthalsyre og 15 g dibutyltin-oxid. Blandingen blev opvarmet til ca. 180° C. Den i eksempel 1 beskrevne metode blev gentaget op til det trin, hvor man opnåede den præpolymere. Harpiksen blev afkølet til 220° C, og derefter tilsattes 1 790,6 g isophthalsyre. Temperaturen hævedes igen til 240° C, og den blev bibeholdt på denne værdi i 2 timer. Den i eksempel 1 beskrevne metode anvendtes derpå til opnåelse af den sure polyesterharpiks.

Den fremkomne harpiks havde en funktionalitet på 2 og et syreindex på 84.

Det pulverformige overtræksprodukt blev fremstillet ved at blande:

100 g af den ovenfor angivne polyesterharpiks
100 g epoxyharpiks (Epikote 1055)
100 g titandioxid
0,5 g 2-phenyl-imidazolin
1,5 g Modaflow

Overtræksproduktet havde følgende egenskaber efter hærdningen ved 200° C i 10 minutter

Ericksen hårdhed	7 mm
Direkte slagstyrke kg.cm	36
Omvendt slagstyrke kg.cm	25
Bøjelighed	ringe

Dette eksempel viser tydeligt, at funktionaliteten af harpiksen fortrinsvis ligger mellem 2 og 3 for at opnå signifikant bedre egenskaber med kortere hærdetider.

EKSEMPEL 6

Til en reaktor tilførte man 2 232 g ethylenglycol, 748,8 g trimellitsyreanhydrid, 1 112,2 g isophthalsyre, 2 989,8 g terephthalsyre og 15 g dibutyltin-oxid. Blandingen blev opvarmet til ca. 180° C. Den i eksempel 1 beskrevne metode blev anvendt til fremstilling af den

præpolymere. Harpiksen blev afkølet til 220° C, og 1 955,5 g isophthalsyre blev tilsat. Temperaturen hævedes igen til ca. 240° C, og den blev bibeholdt på denne værdi i 2 timer. Den i eksempel 1 angivne metode blev derpå anvendt til fremstilling af den sure polyesterharpiks.

Den fremkomne harpiks havde en funktionalitet på mellem 2 og 3 og et syreindex på 92.

Det pulverformige overtræksprodukt fremstilledes ved at blande:

100 g af den ovenfor angivne polyesterharpiks
100 g epoxyharpiks (Epikote 1055)
100 g titandioxid
0,5 g 2-phenyl-imidazolin
1,5 g Modaflow

De optimale egenskaber af overtræksproduktet fremkom med en hærdetemperatur på 200° C og en hærdetid på 10 minutter.

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af sure polyesterharpikser, der anvendes til fremstilling af overtræksprodukter ved reaktion med en epoxyharpiks, hvorved disse sure polyesterharpikser fremstilles ud fra en præpolymer med et hydroxylindex mellem 40 og 200, hvorved den præpolymere fremstilles ud fra i det mindste en divalent, alifatisk alkohol og en blanding af organiske syrer, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen af organiske syrer omfatter mellem 10 og 100 vægt-% terephthalsyre, mellem 0 og 90 vægt-% isophthalsyre og mellem 0 og 20 vægt-% trimellitsyre eller anhydridet deraf, og at den sure polyesterharpiks fremstilles ved omsætning af den præpolymere med isophthalsyre, hvorved den sure polyesterharpiks har et syreindex mellem 50 og 100.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af sure polyesterharpikser ifølge krav 1, ud fra en præpolymer, der har et hydroxylindex mellem ca. 40 og 200, fremstillet ad katalytisk vej ud fra i det mindste en divalent alifatisk alkohol anvendt i en mængde svarende til 25 til 35 vægt-% på basis af den totale vægt af reaktionsblandingen og en blanding af organiske syrer, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen omfatter fra 35 til 50 vægt-% terephthalsyre, fra 5 til 30 % isophthalsyre og fra 8 til 15 % trimellitsyre eller dettes anhydrid, og at den sure polyesterharpiks fremstilles ved at omsætte denne præpolymer med isophthalsyre anvendt i en mængde svarende til 20 til 30 vægt-% baseret på den totale vægt af reaktionsblandingen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at funktionaliteten af den sure polyesterharpiks ligger mellem 2 og 3.