



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **218 109 A1**

4(51) C 08 G 63/52

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 255 843 0	(22)	21.10.83	(44)	30.01.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Gärtner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Gürtler, Ewald, Dipl.-Chem.; Horn, Helga, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung ungesättigter Oligomerer**

(57) Es wird die Herstellung ungesättigter Oligomerer durch Polyaddition von Säureanhydriden und Epoxiden beschrieben. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Startkomponente für die Polyaddition Halbester einwertiger Alkohole und/oder von Monoglycolethern der Kettenlänge C₄ bis C₁₂ mit Dicarbonsäuren verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Oligomeren sind zur Flexibilisierung spröde-harter ungesättigter Polyesterharze geeignet.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 218 109 A1

4(51) C 08 G 63/52

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 255 843 0

(22) 21.10.83

(44) 30.01.85

(71) VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, DD

(72) Gärtner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Gürtler, Ewald, Dipl.-Chem.; Horn, Helga, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung ungesättigter Oligomerer

(57) Es wird die Herstellung ungesättigter Oligomerer durch Polyaddition von Säureanhydriden und Epoxiden beschrieben. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Startkomponente für die Polyaddition Halbester einwertiger Alkohole und/oder von Monoglycolethern der Kettenlänge C_4 bis C_{12} mit Dicarbonsäuren verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Oligomeren sind zur Flexibilisierung spröde-harter ungesättigter Polyesterharze geeignet.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Zur PS Nr. 218.109
ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges. z. Pat.Ges.)

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung ungesättigter Oligomerer.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ungesättigter Oligomerer, die als Zusatzkomponente zur Elastifizierung für ungesättigte Polyesterharze Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Verarbeitung von ungesättigten Polyesterharzen ist es üblich, den spröde-harten Typen zur besseren Anpassung an den Anwendungszweck Flexibilisierungskomponenten zuzusetzen. Besonders beim Einsatz zur Oberflächenbeschichtung ist es zweckmäßig, die optimalen Eigenschaften (harte Oberfläche zur guten Polierfähigkeit bei gleichzeitig genügender Elastizität für einen hohen Widerstand gegen Beschädigungen (Risse) bei Kälteschocks) durch Abmischung mit Elastifizierharzen zu erreichen.

Elastifizierharze auf Basis ungesättigter Polyesterharze werden im allgemeinen durch Cokondensation von Maleinsäure bzw. deren Anhydrid mit langkettigen Dicarbonsäuren, vorzugsweise Adipin- und Sebacinsäure, und üblichen Diolen, wie z.B. Propylenglykol-1,2, hergestellt. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß die genannten gesättigten Dicarbonsäuren als Feststoffe vorliegen und für den innerbetrieblichen Transport und die Dosierung darum entweder einen besonderen technologischen oder hohen manuellen Aufwand erfordern. Die auftretenden Stäube stellen eine Belästigung, wenn nicht Gefährdung der in den Produktionsanlagen Beschäftigten dar. Weiterhin fallen Adipin- und Sebacinsäureharze oftmals sehr dunkel aus, so daß Qualitätsmängel der daraus hergestellten Oberflächenbeschichtungen die Folge sind.

Die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Herstellung derartiger Polyesterharze liegt in dem für die normale Schmelzkondensationstechnologie üblichen Bereich.

Das Verfahren der Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen durch Polyaddition von Säureanhydriden und Epoxiden besitzt zwar wesentlich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten, doch ergeben die bisherigen technischen Vorschläge zur Durchführung des Polyadditionsverfahrens nur spröde-harte Polyesterharze, die nicht zur Flexibilisierung geeignet sind.

Die im Zusammenhang mit der Umsetzung von Säureanhydriden und Epoxiden zu ungesättigten Polyestern offenbarten technischen Lehren enthalten eine Reihe von Hinweisen auf die Bedeutung der Startkomponente für das Fortschreiten der Reaktion. So beschreibt DE-OS 1 495 023 die Verwendung von zweiwertigen Alkoholen als Cokatalysator, DE-OS 1 645 403 den Einfluß von Wasser oder ein- bis zweiwertigen Alkoholen auf das Molekulargewicht des Endproduktes, DE-OS 2 150 620 den Einsatz von ein- bis vierwertigen Alkoholen als Kettenabbruchmittel, jedoch fehlt jeder Hinweis auf die Möglichkeit der Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch Auswahl einer speziellen Startkomponente.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Elastifizierharzen auf Basis ungesättigter Oligomere ohne Verwendung langkettiger Dicarbonsäuren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Oligomeren, die zur Elastifizierung von ungesättigten Polyesterharzen geeignet sind, nach dem Polyadditionsverfahren zu entwickeln.

- Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Startkomponente zur Herstellung der ungesättigten Oligomeren nach dem Polyadditionsverfahren eingesetzt werden Halbester aus ungesättigten und gegebenenfalls gesättigten Dicarbonsäuren mit einwertigen Alkoholen und/oder Monoglycolether der Kettenlänge C_4 bis C_{12} in Mengen von 45 bis 85 Molprozent, bezogen auf die Gesamtsäurekomponente des Oligomeren.

Für die technische Anwendung wird in bezug auf die die Startkomponente bildenden Alkohole der Bereich der Kettenlänge C_4 bis C_8 bevorzugt. Die Herstellung der Halbester erfolgt mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit, wenn man die Säureanhydride zusammen mit den einwertigen Alkoholen und/oder Monoglykolethern in das Reaktionsgefäß dosiert und die Mischung auf 130 bis 190°C aufheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird das Epoxid kontinuierlich in die Mischung aus dem gebildeten Halbester und dem überschüssigen Dicarbonsäureanhydrid eingeleitet. Bei Verwendung von zwei oder mehreren Epoxiden können diese im Gemisch, nacheinander oder alternierend dosiert werden.

Als Dicarbonsäureanhydride werden vorzugsweise Maleinsäure-, Phthalsäure- oder Tetrahydrophthalsäureanhydrid verwendet. Da die genannten Dicarbonsäureanhydride flüssig eingesetzt und dosiert werden können, langkettige Dicarbonsäuren dagegen nur in festem Zustand, ergeben sich bei der Verwendung der genannten Dicarbonsäureanhydride zahlreiche technologische Vorteile.

Bevorzugtes Epoxid ist Propylenoxid, jedoch sind u.a. auch Ethylenoxid und Epichlorhydrin geeignet.

Die erhaltenen ungesättigten Oligomeren sind bei Raumtemperatur flüssig und können gut mit einem üblichen ungesättigten Polyesterharz unmittelbar vor der Verarbeitung zu einem Formkörper oder aber während der Formulierung eines Polyesterlackes im gewünschten Verhältnis vermischt werden.

Für die Verwendung der erfindungsgemäßen Oligomeren zur Flexibilisierung von Formkörpern oder Lackschichten ist es vorteilhaft, den Anteil der gesättigten Säure in der Gesamtsäurekomponente nicht über 50 Mol-% zu steigern, da sonst für die Verarbeitung nachteilige hohe Viskositäten und verminderte Reaktivitäten auftreten. Ein zusätzlicher Vorteil ergibt sich dadurch, daß die erfindungsgemäßen

Oligomeren wegen ihrer geringen Viskositäten im Prinzip ohne Styrol abgefüllt, gelagert und dosiert werden können. Hieraus resultiert eine praktisch unbegrenzte Lagerzeit. Für spezielle Anwendungsfälle ist es jedoch möglich, die Harze infolge ihrer ausgezeichneten Styrolverträglichkeit mit beliebigen Styrolmengen zu vermischen.

Während bei den bisher bekannten Erfindungsbeschreibungen die Startkomponente zur Regelung des Kettenwachstums und damit zur Begrenzung der Molmasse eingesetzt werden, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die vorgeschlagene Startkomponente zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften des erhaltenen Endproduktes (Oligomeren) verwendet. Darum ist beim erfindungsgemäßen Verfahren auch ein Anteil an Startkomponente von 45 bis 80 Molprozent, bezogen auf die Gesamtsäurekomponente im Oligomeren nötig, während die vorstehend erwähnten Erfindungsbeschreibungen nur bis 30 Molprozent vorschlagen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1 (übliches Elastifizierharz als Vergleichsbeispiel)

330 Gew.-Teile Propylenglykol-1,2 werden in einem mit Rührwerk, N₂-Zuleitung und absteigenden Kühler ausgestatteten Rührkessel vorgelegt, dann werden 420 Gew.-Teile Adipinsäure, 100 Gew.-Teile Maleinsäureanhydrid und 0,1 Gew.-Teile Hydrochinon zudosiert. Der Inhalt des Ansatzkessels wird innerhalb von 10 Std. auf 180°C gebracht und so lange auf dieser Temperatur gehalten, bis eine Säurezahl von 30 mg KOH/g erreicht ist. Dann wird in 340 l Styren ausgefahren, wobei die Temperatur der Mischung nicht über 70°C ansteigen darf.

Beispiel 2

(erfindungsgemäßes ungesättigtes Oligomeres)

980 Gew.-Teile Maleinsäureanhydrid und 1000 Gew.-Teile Ethylhexanol werden in einem Rührreaktor innerhalb 90 Minuten auf 190°C erwärmt. Dabei wird das gesamte Ethylhexanol mit der entsprechenden Menge Maleinsäureanhydrid zu Monoethylhexylmaleinat umgesetzt. Anschließend wird unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur kontinuierlich Propylenoxid zugefahren. Nachdem etwa 700 Gew.-Teile Propylenoxid dosiert sind, wird die Reaktion abgebrochen. Das erhaltene Oligomere hat eine Säurezahl von 10 mg KOH/g und eine Viskosität von 375 mPas.

Beispiel 3

(erfindungsgemäßes ungesättigtes Oligomeres)

980 Gew.-Teile Maleinsäureanhydrid und 540 Gew.-Teile Butylglycol werden in einem Rührreaktor innerhalb von 80 Minuten auf 180°C erwärmt. Dabei wird das gesamte Butylglycol mit der entsprechenden Menge Maleinsäureanhydrid zum Halbester umgesetzt. Anschließend wird unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur kontinuierlich Propylenoxid zugefahren. Wenn 640 Gew.-Teile Propylenoxid eindosiert sind, wird die Reaktion abgebrochen. Das erhaltene Oligomere hat eine Säurezahl von 12 mg KOH/g und eine Viskosität von 2010 mPas.

Beispiel 4

(erfindungsgemäßes ungesättigtes Oligomeres)

980 Gew.-Teile Maleinsäureanhydrid und 600 Gew.-Teile Ethylhexanol werden in einem Rührreaktor innerhalb von 80 Minuten auf 190°C erwärmt. Dabei wird die gesamte Ethylhexanolmenge mit der entsprechenden Menge Maleinsäureanhydrid zu Monoethylhexylmaleinat umgesetzt. Anschließend wird unter Beibehaltung der Reaktionstemperatur kontinuierlich Propylenoxid zugefahren. Nachdem etwa

700 Gew.-Teile Propylenoxid dosiert sind, wird die Reaktion abgebrochen. Das erhaltene Oligomere hat eine Säurezahl von 14 mg KOH/g und eine Viskosität von 1630 mPas.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oligomeren erweisen sich bei der Verwendung als Elastifizierungskomponente für ungesättigte Polyesterharze einem auf Basis Maleinsäureanhydrid, Adipinsäure und Propylen-glykol-1,2 hergestellten Harz gleichwertig, wie aus Tabelle 1 und 2 hervorgeht:

Tabelle 1
Harzmischung E-Modul in MPa
Anteil an Elastifizierungskomponente
(in Masse-%)

	0	10	20	30	50
Harz A + Weich-H.	2560	2250	1810		
Harz A + Oligom.	2560	2040	1580	1200	862
Harz B + Weich-H.	3058	2290	1650	1470	875
Harz B + Oligom.	3058	2635	2317	1197	1065

Harz A : zäh-hartes Polyesterharz auf Basis MSA/PSA/PG/DEG
 Harz B: spröde-hartes Polyesterharz auf Basis MSA/PSA/PG
 Weich-H.: Elastifizierharz auf Basis MSA/Adipinsäure/PG
 n. Beispiel 1
 Oligom.: erfindungsgemäßes Oligomeres n. Beispiel 4

Tabelle 2
Harzmischung aus
80 Gew.-Teile MSA/PSA/PG
und 20 Gew.-Teile eines
Elastifizierharzes gemäß
Beispiel

	E-Modul (MPa)	Kugeldruckhärte (MPa)
ohne Zusatz	2560	142
1	1810	97
2	1060	80
3	1240	84
4	1580	91

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Oligomeren nach dem Polyadditionsverfahren zur Elastifizierung ungesättigter Polyesterharze aus ungesättigten sowie gegebenenfalls gesättigten Säureanhydriden und Epoxiden, gekennzeichnet dadurch, daß als Startkomponente eingesetzt werden Halbester aus gesättigten und/oder ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden und einwertigen Alkoholen und/oder Monoglycolethern der Kettenlänge C_4 bis C_{12} in Mengen von 45 bis 80 Molprozent bezogen auf die Gesamtsäurekomponente.