

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 166358 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2050/81

(51) Int.Cl.5

C 08 F 283/01

(22) Indleveringsdag: 08 maj 1981

(41) Alm. tilgængelig: 10 nov 1981

(44) Fremlagt: 13 apr 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 09 maj 1980 GB 8015374

(71) Ansøger: *Tioxide Group Limited; 10 Stratton Street; London W1A 4XP, GB

(72) Opfinder: Geoffrey *Willison; GB, John Christopher William *Hodge; GB

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

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af hårde perler af en tværbundet polyesterharpiks

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2050-81

Uelastiske kugler af polymere på basis af en tværbundet polyesterharpiks, hvilke kugler kan være massive eller kan indeholde blærer, fremstilles ved at danne en emulsion af typen olie-i-vand eller vand-i-olie-i-vand, hvori oliefasen indeholder en umættet polyesterharpiks og en umættet organisk monomer til frembringelse af tværbinding. Emulsionen opvarmes til en temperatur på mindst 45° C, hvorefter polymeriseringen af oliefasen starter ved indføring af en polymeriseringsinitiator og et promotor-system, hvis et sådant ikke allerede er til stede i emulsionen.

Herved opnås en praktisk taget fuldstændig polymerisering og dermed et godt produktudbytte.

DK 166358 B

Den foreliggende opfindelse angår en forbedret fremgangsmåde til fremstilling af hårde perler af en tværbundet polyesterharpiks.

- 5 Perlerne kan indeholde blærer, eller de kan være kompakte.

Fremstillingen af sådanne perler er eksempelvis beskrevet i britisk patentskrift nr. 1 323 469 og nr. 1 312 083.
10 Perlerne kan være pigmentfri, eller de kan indeholde et pigment, eksempelvis i form af pigmenteret titandioxid.

Ved de fremgangsmåder, der er beskrevet i litteraturen, danner man en emulsion af en oliefase, som består af en
15 umættet polyesterharpiks og en umættet organisk monomer (til opnåelse af en tværbinding imellem polyesterkæderne ved hårdning), i en vandig fase (hvilken fase kan være af typen olie-i-vand til opnåelse af kompakte perler, eller af typen vand-i-olie-i-vand til opnåelse af perler med
20 blærer) i nærværelse af et initiator-promotor-system, hvorefter man hærder oliefasen ved opvarmning. I sådanne processer har det vist sig, at der kan ske en ufuldstændig copolymerisation af den organiske monomer, og som et resultat heraf har den vandige dispersion af hærdede
25 perler en mærkbar lugt af uomsat monomer, f.eks. af styren.

Tilstedeværelsen af fri monomer viser endvidere tydeligt, at en del af monomeren ikke er anvendt til tværbinding af
30 polyesterharpiksen, hvilket medfører, at der opnås en mindre mængde perler med en given størrelse, end der ellers ville være opnået, og/eller at der opnås perler af utilfredsstillende kvalitet. Derudover sker der et tab af den dyre monomer.

35 Det er et formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en fremgangsmåde, ved hvilken de ovenfor be-

skrevne ulemper kan reduceres eller elimineres.

I de fleste af fremgangsmåderne ifølge den kendte teknik er initiatoren, eksempelvis cumenhydroperoxid, og en del af promotor-systemet, såsom en organisk amin, til stede under dannelsen af emulsionen og indføres enten i den vandige fase eller i oliefasen inden dannelsen af emulsionen (se f.eks. GB patentskrift nr. 1 476 510 og US patentskrift nr. 3 979 342). Når man i sådanne processer anvender apparatur af jern eller almindeligt stål til dannelsen af emulsionen, vil der ske en afgivelse af jern(II)ioner fra jern- eller ståloverfladerne i apparaturet, som kompletterer promotor-systemet, og disse ioner kan bevirke en for tidlig hårdning af oliefasen, hvilket er skadeligt, såvel med hensyn til kvaliteten af de dannede perler som med hensyn til indholdet af fri styren i opslæmningen efter fuldstændig hårdning.

GB patentskrift nr. 1 548 294 angår i korthed en fremgangsmåde til fremstilling af blæreholdige perler på basis af en tværbundet polyesterharpiks, ved hvilken fremgangsmåde man fremstiller en emulsion af typen vand-i-olie-i-vand, og hvor de dispergerede oliefasepartikler reduceres til den endelige størrelse, inden der tilsættes en polymerisationsinitiator til at starte og fuldføre polymerisationen af den dispergerede oliefase til dannelsen af perler med den ønskede størrelse. Det nævnte GB patentskrift angiver ikke, ved hvilken temperatur initiatoren skal tilsættes, men på basis af nogle af eksemplerne synes tilsætningen af initiatoren til vand-i-olie-i-vand-emulsionen at foregå ved omkring 20 °C.

Det har også vist sig, at når man forøger mængden af amin i promotor-systemet i et forsøg på at forøge udnyttelsen af monomeren, kan man påvirke emulsionens tilstand, f.eks. viskositeten, i uheldig retning.

F.eks. kan organiske aminer, såsom diethylentriamin og monoisopropanolamin, bevirke en for voldsom fortykkelse og/eller en generel instabilitet af emulsionen, når disse aminer er til stede i for store mængder. Tilstedeværelsen af store mængder organiske aminer kan også bevirke en misfarvning af de fremstillede perler og gøre disse perler uacceptable til i det mindste nogle af de formål, hvortil de er beregnet.

Det skal bemærkes, at aminerne, foruden at udgøre en del af promotor-systemet til hærkning, også inkorporeres i emulsionen med henblik på at stabilisere denne, som det vil blive beskrevet nærmere i det følgende. Således er i det mindste en del af disse forbindelser almindeligvis til stede i systemet, inden hærkningen påbegyndes, idet hærkningen dog ikke påbegyndes, før der er tilsat en initiator, f.eks. cumenhydroperoxid.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen tilsættes initiatoren først, når oliefasekuglerne i emulsionen har den korrekte partikelstørrelse og befinder sig ved den valgte hærkningstemperatur.

Den foreliggende opfindelse angår følgelig en fremgangsmåde til fremstilling af hårde perler af en tværbundet polyesterharpiks ved dannelse af en emulsion af typen olie-i-vand eller vand-i-olie-i-vand, hvori oliefasen indeholder en umættet polyesterharpiks med et syretal på 10-35 (mg KOH pr. g polyesterharpiks) og styren til fremkaldelse af tværbindingen, og hvori den dispergerede fase eventuelt indeholder et titandioxid-pigment. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at

(a) emulsionen opvarmes til en temperatur på mindst 45 °C, inden man

- (b) i den opvarmede emulsion indfører en polymerisations-initiator og et promotor-system; hvis et sådant ikke allerede er til stede, hvilket promotor-system indeholder en organisk amin, idet den totale mængde organisk amin i emulsionen er under 1,1 vægt-% beregnet på den totale vægt af umættet polyester og styren, hvorved
- (c) tværbindingen af harpiksen påbegyndes under dannelse af en vandig suspension af hårde perler af tværbundet polyesterharpiks, som højst indeholder 0,3 vægt-% fri styren.

Foretrukne udførelsesformer af fremgangsmåden er beskrevet i kravene 2-5.

Det har vist sig, at udnyttelsesgraden af den umættede monomer forøges, hvis man opvarmer emulsionen, inden initiatoren (og promotor-systemet, hvis dette ikke allerede er til stede) indføres i systemet, sammenlignet med hidtil kendte systemer, hvori initiatoren (og promotor-systemet) er til stede i emulsionen, inden denne opvarmes til hærkning, dvs. tværbinding, af polyesterharpiksen. Det har også vist sig, at der generelt ikke kræves nogen forøget mængde initiator eller promotor (specielt den del, der udgøres af den organiske amin) sammenlignet med de hidtil kendte fremgangsmåder, for at man kan opnå fordelene ved den omhandlede fremgangsmåde, hvorved man undgår problemerne med instabilitet af emulsionen og/eller misfarvning af de dannede perler.

Den umættede polyesterharpiks til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan være en hvilken som helst harpiks, som er i stand til at indgå reaktion med en umættet organisk monomer ved temperaturer på under ca. 100 °C under dannelse af en hård tværbundet polymer med passende fysiske og kemiske egenskaber til dannelse af

perler. Mange sådanne harpikser (såvel som en test af deres evne til dannelse af perler) er eksempelvis beskrevet i GB patentskrift nr. 1 332 469. Ved den omhandlede fremgangsmåde foretrækker man at anvende harpikser dannet ved kondensation af en alkohol med 2 OH-grupper (eller dennes tilsvarende oxid) med en del af en alifatisk dicarboxylsyre og med en del af en aromatisk dicarboxylsyre (eller det tilsvarende anhydrid).

Umættede polyesterharpikser dannet ved kondensation af ethylen-, propylen-, tetramethylen-, pentamethylen- eller hexamethylenglycoler eller disses tilsvarende oxider med umættede dibasiske syrer, såsom fumarsyre eller maleinsyre (eller anhydridet heraf i det sidstnævnte tilfælde), og med en del af en umættet aromatisk syre, såsom isophthalsyre eller phthalsyre (eller phthalsyreanhydrid) har vist sig at være særligt egnede til anvendelse ved den omhandlede fremgangsmåde. Produktet, som opnås ved kondensation af propylenoxid med fumarsyre eller maleinsyreanhydrid og med phthalsyre (eller anhydridet heraf), er specielt velegnet.

Graden af kondensationen er således, at den resulterende umættede polyesterharpiks har et syretal (udtrykt som mg KOH pr. g harpiks) i området 10-35.

Det har endvidere vist sig fordelagtigt at anvende umættede polyesterharpikser med en viskositet på mellem 5 og 60 poise og specielt mellem 20 og 40 poise (2-4 Pa.s) (målt som en 70 vægt-% opløsning i den umættede monomer, eksempelvis styren, ved 25 °C).

Det kan også være en fordel at modificere den umættede polyesterharpiks ved inkorporering af polyethylenoxidkæder i harpiksen, eftersom sådanne modificerede harpikser har lettere ved at danne stabile emulsioner af den type, som kræves ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Sådanne polyethylenoxid-modificerede harpikser er eksempelvis beskrevet i GB patentskrifterne nr. 1 392 577 og nr. 1 548 294.

- 5 Ved udførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen starter man med at opløse polyesterharpiksen i styren, idet den sidstnævnte er til stede i en mængde, der er tilstrækkelig til at tilvejebringe den nødvendige grad af tværbinding i harpiksen. Mængden af monomer er normalt
10 mindst 30%, beregnet på vægten af harpiksen, og monomeren er fortrinsvis til stede i en mængde på mellem 40 og 70%.

- Emulsionen kan dannes ved en proces i et enkelt trin, hvorved en oliefase dispergeres i en vandig fase inden
15 hærdeningen. Et sådant system er især egnet til fremstilling af ikke-blæreholdige perler eller perler, som kun indeholder en lille mængde blærer. Alternativt kan man dispergere en vand-i-olie-emulsion i en anden vandig fase til dannelse af en vand-i-olie-i-vand-emulsion til opnåelse af blæreholdige perler.
20

- I hvert af disse tilfælde er formålet det samme, nemlig at tilvejebringe en stabil emulsion af små oliefasekugler med den ønskede størrelse (som, når der er tale om en vand-i-olie-i-vand-emulsion, indeholder vandfyldte blærer). Oliefasekuglerne hærdes derefter ved opvarmning af
25 emulsionen til en temperatur på mindst 45 °C, inden man tilsætter initiatoren (og promotor-systemet, hvis dette ikke allerede er til stede) til fremkaldelse af en tværbinding af harpiksen og dannelse af hårde perler.
30

- Foruden oliefasen og den vandige fase er der normalt en base til stede, eksempelvis som beskrevet i GB patentskrift nr. 1 332 469, hvilken base har en dissociationskonstant (dvs. en pKa-værdi) på mindre end 8. De foretrukne baser er ammoniumhydroxid eller en polyamin såsom
35 diethylentriamin (der som tidligere angivet også kan

udgøre en del af promotor-systemet, eksempelvis sammen med jern(II)ioner).

5 I emulsionen er der almindeligvis også andre additiver til stede, såsom fortykningsmidler og overfladeaktive midler. Et egnet fortykningsmiddel er hydroxyethylcellulose, og et egnet overfladeaktivt middel er delvis hydrolyseret polyvinylacetat. Andre fortykningsmidler og overfladeaktive midler findes beskrevet i litteraturen.

10 De egnede koncentrationer af fortykningsmidler ligger på mellem 0,05 og 0,5 vægt-% (beregnet på den totale vægt af perleopslæmningen), og de egnede koncentrationer af det overfladeaktive middel ligger på mellem 0,1 og 2,5 vægt-%, ligeledes beregnet på den totale vægt af perleopslæmningen.

20 Tilstedeværelsen af en base, et fortykningsmiddel og et overfladeaktivt middel medvirker til dannelsen af en stabil emulsion, hvori oliefasekuglerne har den ønskede partikelstørrelse.

25 Foruden de i det foregående nævnte additiver kan det også være ønskeligt som pigment at inkorporere titandioxid i kuglerne. Pigmentet kan forblive i blærerne (hvis sådanne er til stede), men det forbinder sig fortrinsvis med den tværbundne harpiks, som udgør perlernes interne struktur. Pigmentet kan fra starten dispergeres i enten den vandige fase eller i oliefasen, inden man danner emulsionen, og 30 dette gøres normalt ved at formale titandioxidet i den valgte væske inden dannelsen af emulsionen. Pigmentet tilsættes fortrinsvis i en mængde, der giver en koncentration på mellem 25 og 50 vægt-% beregnet på den totale vægt af pigmentet, harpiksen og monomeren.

35 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemføres almindeligvis ved at danne emulsionen, enten i form af en olie-i-

vand-emulsion eller i form af en vand-i-olie-i-vand-emulsion efter ønske. Når man har opnået oliefasekugler med den ønskede størrelse, tilsætter man varmt vand, mens man opretholder omrøringen. Temperaturen og den tilsatte vandmængde bør vælges således, at der opnås en afsluttende blanding med en temperatur på mindst 45 °C og fortrinsvis mindst 50 °C.

Derefter tilsætter man initiatoren (og det tilknyttede promotor-system, såfremt dette er påkrævet), og om ønsket fortsætter man omrøringen, indtil hærningen, dvs. tværbindingspolymerisationen, har fundet sted. Den kemiske reaktion i forbindelse med hærningen udvikler almindeligvis varme. Generelt stiger blandingens temperatur, og ved den foreliggende fremgangsmåde holdes temperaturen på over 50 °C og fortrinsvis over 55 °C i en periode på mindst 2 timer.

Egnede initiatorer (og promotorer, for så vidt sådanne er påkrævet) er beskrevet i GB patentskrift nr. 1 332 469). Man foretrækker at anvende cumenhydroperoxid som initia- tor og diethylentriamin og/eller monoisopropanolamin og divalent jern som promotor-system i den foreliggende fremgangsmåde.

Når hærningen af perlerne er fuldstændig, er det ønskeligt, at den resulterende blanding ikke indeholder mere end 0,2 vægt-% styren.

De hærkede perler kan opbevares i form af en vandig suspension, eksempelvis til anvendelse ved fremkaldelse af opacitet i latexmaling eller i papir, eller perlerne kan udvindes, vaskes og tørres til anvendelse i ikke-vandige medier.

Blandt de efterfølgende eksempler illustrerer eksemplerne 1 og 2 og sammenligningseksemplet A den foreliggende op-

findelse. Sammenligningsforsøg 4 viser ulempen ved at anvende en højere totalmængde amin. Sammenligningsforsøg 1-3 og eksempel B illustrerer ikke den foreliggende opfindelse.

5

Eksempel 1

Man fremstillede en umættet polyesterharpiks ved at kondensere fumarsyre, phthalsyreanhydrid og propylenglycol i molforholdet 3:1:4,5. Produktet havde et syretal på 24 mg KOH pr. g harpiks og en viskositet på 2,5 Pa.s (som en 70 vægt-% opløsning i styren ved 25 °C).

Man fremstillede derefter en oliefase bestående af en 50% opløsning af den fremstillede harpiks i styren, og man dannede en vand-i-olie-emulsion ved under kraftig omrøring at sætte en på forhånd findelt vandig fase bestående af 114 dele destilleret vand, 20,5 dele af en 5% vandig opløsning af natriumhexametaphosphat, 267 dele af et rutilt TiO_2 -pigment og 2,5 dele diethylentriamin til 309 dele oliefase.

Noget af denne vand-i-olie-emulsion (177 dele) blev under kraftig omrøring sat til en anden vandig fase bestående af 0,54 dele hydroxyethylcellulose, 2,55 dele 90% hydrolyseret polyvinylacetat og 171 dele vand til dannelsen af en vand-i-olie-i-vand-emulsion indeholdende oliefasekugler med en gennemsnitlig diameter på 12 μm .

Til denne emulsion sættes derefter under omrøring 131 dele vand med en temperatur på 90 °C til opnåelse af en endelig emulsion med en temperatur på 46 °C.

Hærdningen blev derefter påbegyndt ved, at man under omrøring tilsatte 1,25 dele cumenhydroperoxid, 10 dele af en 2% vandig opløsning af diethylentriamin og 2 dele af en 0,9% vandig opløsning af jern(II)sulfat.

Efter 2 timers forløb var blandingens temperatur 60 °C. Opslæmningen af blæreholdige perler blev hensat natten over, og indholdet af fri styren efter fuldstændig hærkning var 0,2%, baseret på den totale vægt at opslæmningen. (Ved "dele" forstås vægtdele).

Sammenligningsforsøg 1

Eksempel 1 blev gentaget med den undtagelse, at det tilsatte vand havde en temperatur på 60 °C i stedet for 90 °C, og efter blanding af komponenterne var temperaturen 40 °C i stedet for 46 °C. Temperaturen af perleopslæmningen efter 2 timers forløb var 51 °C. Indholdet af fri styren viste sig at være 0,4%.

Sammenligningsforsøg 2

Eksempel 1 blev gentaget med den undtagelse, at det tilsatte vand havde en temperatur på 10 °C i stedet for 90 °C, og emulsionens temperatur viste sig at være 18 °C. Efter 2 timers forløb var perleopslæmningens temperatur 23 °C. Indholdet af fri styren i opslæmningen efter henstand natten over var 2,9%.

Sammenligningsforsøg 3

Man fremstillede en umættet polyesterharpiks ved kondensationspolymerisation af maleinsyreanhydrid, phthalsyreanhydrid og propylenglycol i et molært forhold på 3:1:4,5.

Produktet havde et syretal på 23,2 ml kaliumhydroxid pr. g harpiks og en viskositet på 2,5 Pa.s (25 poise) (som en 70 vægt-% opløsning af styren ved 25 °C).

Derefter fremstilledes en oliefase bestående af en 50 vægt-% opløsning af den ovennævnte harpiks i styren.

Der fremstilledes en vand-i-olie-emulsion ved kraftig omrøring af

5 a) en på forhånd findelt vandig fase bestående af 114 dele vand, 20,5 dele af en 5% vandig opløsning af natriumhexametaphosphat, 267 dele rutilt titandioxid-pigment og 2,5 dele diethylentriamin og

b) 309 dele af den ovennævnte oliefase.

10

Denne vand-i-olie-emulsion (177 dele) blev under kraftig omrøring sat til en anden vandig fase, som bestod af 0,54 dele hydroxyethylcellulose, 2,55 dele af et 90% hydrolyseret polyvinylacetat og 171 dele vand til dannelse af vand-i-olie-i-vand-emulsion. Omrøringen blev opretholdt, 15 indtil den dispergerede fase havde en gennemsnitlig partikelstørrelse på 12 μm .

20

Denne vand-i-olie-i-vand-emulsion blev derefter fortyndet ved tilsætning af 131 dele vand med en temperatur på 55 °C til opnåelse af en endelig emulsion med en temperatur på 33 °C.

25

Polymerisationen blev startet ved tilsætning af 1,25 dele cumenhydroperoxid, 10 dele af en 2% vandig opløsning af diethylentriamin og 2 dele af en 0,9% vandig opløsning af jern(II)sulfat.

30

Blandingens totale indhold af amin var 1,07 vægt-% baseret på indholdet af harpiks og styren.

35

Efter 30 minutters forløb var emulsionens temperatur 40 °C. Den resulterende harpiksopslæmning af blæreholdige perler blev hensat natten over, hvorefter indholdet af fri styren blev målt. Dette indhold viste sig at være 0,7% beregnet på den totale vægt af opslæmningen.

Perlernes glans og farve fremgår af tabel 1.

Eksempel 2

- 5 Sammenligningsforsøg 3 blev gentaget med den undtagelse, at den fortyndede vand-i-olie-i-vand-emulsion blev opvarmet til 55 °C, inden polymerisationen blev startet ved tilsætning af cumenhydroperoxid, diethylentriamin og jern(II)sulfat.
- 10 Efter henstand natten over havde perleopslæmningen et indhold af fri styren på kun 0,3%, beregnet på den totale vægt af opslæmningen.
- 15 Perlernes glans og farve fremgår af tabel 1.

Sammenligningsforsøg 4

- 20 Den i sammenligningsforsøg 3 beskrevne harpiks blev opløst i styren til dannelse af en 40% harpiksopløsning som oliefase.

- 25 Man fremstillede en vand-i-olie-emulsion ved under kraftig omrøring at sætte en vandig fase bestående af 128,6 dele vand, 9,2 dele af en 75% aktiv opløsning af natriumdioctylsulfosuccinat, 1,2 dele ethanol, 0,4 dele af det overfladeaktive middel BEVALOID[®] 60, 243 dele rutilt titandioxid-pigment, 2,23 dele diethylentriamin og 0,69 dele isopropanolamin til 309 dele af oliefasen. Bestand-
- 30 delene i den vandige fase underkastedes en formaling inden blandingen med oliefasen.

- 173 dele af denne vand-i-olie-emulsion blev under kraftig omrøring sat til en anden vandig fase bestående af 0,37
- 35 dele hydroxyethylcellulose, 2,7 dele af et 90% hydrolyseret polyvinylacetat og 175 dele vand.

Den resulterende vand-i-olie-i-vand-emulsion blev omrørt, indtil partiklerne i den dispergerede fase havde en gennemsnitlig størrelse på 12 μm , og produktet blev fortyndet ved tilsætning af 176 dele varmt vand, hvilket var tilstrækkeligt til at give blandingen en afsluttende temperatur på 55 °C. Derefter blev polymerisationen startet som beskrevet i sammenligningsforsøg 3.

Det totale indhold af amin i blandingen var 1,20 vægt-% baseret på vægten af harpiks og monomer.

Indholdet af fri styren i den resulterende perleopslæmning efter henstand natten over var 0,1 vægt-% baseret på den totale vægt at opslæmningen, men farven af de dannede kugler var ringere, som det fremgår af tabel 1, i forhold til kuglerne fremstillet ifølge eksempel 2 og sammenligningsforsøg 3, hvor der var en mindre mængde amin til stede i den afsluttende vand-i-olie-i-vand-emulsion.

Tabel 1

	Produkt fra	L	a	b
25	Sammenligningsforsøg 3	95,2	-0,3	2,3
	Eksempel 2	95,3	-0,4	2,2
	Sammenligningsforsøg 4	95,1	-0,2	2,7

L, a og b repræsenterer farvekoordinaterne af en maling fremstillet ud fra perlerne som beskrevet i det følgende.

Der fremstilledes en forblanding af 7,5 dele rutilt titaniumdioxid, 2,5 dele vand, 13,4 dele af en 3% opløsning af hydroxyethylcellulose i vand og 76 dele af en vinylcopolymer-emulsion med et faststofindhold på 55%.

50 dele af denne forblanding blev sat til 60 dele af hver af de perleopslæmninger, der skulle afprøves, og de herved dannede malinger blev udstrøget på et standardiseret hvidt, ikke-absorberende underlag til dannelsen af en fugtig film med en tykkelse på 60 μm .

Efter tørring blev malingernes farvekoordinater L, a og b (CIELAB 1976) målt ved hjælp af et Gardener XL23 kolorimeter. En fuldstændig beskrivelse af CIELAB-systemet findes i supplement No. 2 til CIE-publikation No. 15 (E-1.3.1) 1971/(TC-1.3) 1978.

L-værdien er et mål for glansen, mens a-værdien og b-værdien angiver henholdsvis det røde skær og det gule skær i farven. En forskel på 0,2 enheder er signifikant.

Tabellen viser, at de i sammenligningsforsøg 4 fremstillede kugler er væsentligt mere gule end de ifølge eksempel 2 og sammenligningsforsøg 3 fremstillede perler.

Sammenligningseksempler

Eksempel A (ifølge opfindelsen)

Man fremstillede en umættet polyesterharpiks ved kondensation af maleinsyreanhydrid, phthalsyreanhydrid og propylenglycol i et molært forhold på 3:1:4,5. Produktet havde et syretal på 16 mg kaliumhydroxid pr. g harpiks og en viskositet på 2,4 Pa.s (som en 70 vægt-% opløsning i styren ved 25 °C).

Oliefasen blev fremstillet som en 50 vægt-% opløsning i harpiksen i styren, og der fremstilledes en vand-i-olie-emulsion, idet man under kraftig omrøring tilførte en formalet vandig fase indeholdende 114 dele destilleret vand, 20,5 dele af en 50% vandig opløsning af natriumhexametaphosphat, 267 dele rutilt titandioxid-pigment og

2,5 dele diethylentriamin. Denne vandige fase sættes til 309 dele oliefase.

5 Denne vand-i-olie-emulsion (177 dele) blev under kraftig omrøring sat til en anden vandig fase, som bestod af 0,54 dele hydroxyethylcellulose, 2,55 dele af et hydrolyseret polyvinylacetat og 171 dele vand til dannelse af en vand-i-olie-i-vand-emulsion, hvor oliefasens kugler havde en gennemsnitlig diameter på 9 μm .

10 Til denne emulsion sættes derefter under omrøring 131 dele vand med en temperatur på 90 °C, og der opnåedes en endelig emulsion med en temperatur på 51 °C.

15 Hærdningen blev indledt ved tilsætning af 1,25 dele cumenhydroperoxid, 10 dele af en 2% vandig opløsning af diethylentriamin og 2 dele af en 0,9% vandig opløsning af jern(II)sulfat.

20 Efter 2 timers forløb var blandingens temperatur 55 °C. Opslæmningen af blæreholdige perler blev hensat natten over. Efter fuldstændig hærdning var indholdet af fri styren 0,3% beregnet på den totale vægt af opslæmningen.

25 Eksempel B (ikke ifølge opfindelsen)

Fremgangsmåden fra eksempel A blev i størst muligt omfang gentaget med den undtagelse, at cumenhydroxyperoxidet blev sat til oliefasen under fremstillingen, og at opløsningerne af diethylentriamin og af jern(II)sulfat blev sat til vandfasen, inden denne blev blandet med oliefasen. Ved fremstillingen begyndte vand-i-olie-emulsionen under spontan exoterm reaktion omgående at fortykkes, emulsionen gelerede og blev hård, og temperaturen af den dannede hårde blok nåede op på 100 °C. Blokkene måtte knuses ved hjælp af en hammer for at fjerne omrøreren, og 35 det var ikke muligt ved denne fremgangsmåde at opnå en opslæmning af perler.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af hårde perler af en
5 tværbundet polyesterharpiks ved dannelse af en emulsion
af typen olie-i-vand eller vand-i-olie-i-vand, hvori
oliefasen indeholder en umættet polyesterharpiks med et
syretal på 10-35 (mg KOH/g polyesterharpiks) og styren
til fremkaldelse af tværbindingen, og hvori den disperse-
10 rede fase eventuelt indeholder et titandioxid-pigment,
k e n d e t e g n e t ved, at

(a) emulsionen opvarmes til en temperatur på mindst 45
°C, inden man

15

(b) i den opvarmede emulsion indfører en polymerisations-
initiator og et promotor-system, hvis et sådant ikke
allerede er til stede, hvilket promotor-system inde-
holder en organisk amin, idet den totale mængde orga-
nisk amin i emulsionen er under 1,1 vægt-% beregnet
20 på den totale vægt af umættet polyester og styren,
hvorved

(c) tværbindingen af harpiksen påbegyndes under dannelse
25 af en vandig suspension af hårde perler af tværbundet
polyesterharpiks, som højst indeholder 0,3 vægt-% fri
styren.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
30 ved, at den umættede polyesterharpiks er et kondensa-
tionsprodukt af propylenglycol med fumarsyre, maleinsyre
eller maleinsyreanhydrid og med phthalsyre eller phthal-
syreanhydrid.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g -
35 n e t ved, at emulsionen opvarmes til en temperatur på
mindst 50 °C, inden initiatoren tilsættes.

4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at initiatoren er cumenhydroperoxid.

5 5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at promotor-systemet indeholder diethylentriamin og jern(II)ioner.

10

15

20

25

30

35