(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 295 647 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) **C 08 G 63/91**
C 08 J 7/12
C 08 J 11/04
C 09 D 5:03

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 G / 342 028 6 (22) 25.06.90 (44) 07.11.91

(71) siehe (73)
(72) Zimmermann, Heinz, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Schaaf, Eckehart, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Händler, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Ing.; Lohs, Werner, Dipl.-Chem.; Pilz, Wolfgang, Dipl.-Chem., DE
(73) Lackharz Zwickau GmbH, Flurstraße, O - 9502 Zwickau, DE

(54) Verfahren zur Herstellung carboxylgruppenhaltiger Polyesterharze

(55) Herstellungsverfahren, einstufig; Normaldruck; Polyesterharze, carboxylgruppenhaltig; Beschichtungspulver; Polyethylenterephthalat; Faserabfälle; Folienabfälle; Regranulat

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren von carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzen, die z. B. mit Polyepoxiden oder anderen reaktiven Komponenten zu wärmehärtbaren Beschichtungspulvern verarbeitet werden können. Erfindungsgemäß wird hochmolekulares Polyethylenterephthalat mit Polycarbonsäuren und Polyolen in einer Stufe, unter Normaldruck, bei Temperaturen von 150 bis 250 °C, zu carboxylgruppenhaltigen Polyesterharzen umgesetzt. Als Ausgangsprodukt eignet sich Faser- und Folienabfall bzw. Regranulat.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung carboxylgruppenhaltiger Polyesterharze aus hochmolekularem Polyalkylenterephthalat durch Umsetzung mit Polyolen und Polycarbonsäuren als Komponente für wärmehärtbare Beschichtungspulver, **dadurch gekennzeichnet,** daß
   A 50 bis 90 molare Teile, bezogen auf die Elementareinheit, hochmolekulares Polyethylenterephthalat,
   B 10 bis 50 molare Teile eines oder mehrerer Polyole, überwiegend Alkandiole der allgemeinen Formel HO–R–OH, in der R = ein lineares oder verzweigtes Alkan mit wenigstens 3 C-Atomen ist, und
   C 10 bis 50 molare Teile einer oder mehrerer Polycarbonsäuren, überwiegend cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren,
   bei Normaldruck und in Abwesenheit von Lösungsmitteln bei Temperaturen unterhalb des Schmelzbereiches von Polyethylenterephthalat in einem Verfahrensschritt umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Polyole die Alkandiole Neopentylglykol, Propandiol-1,2 oder Butandiol-1,3 eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß bis zu 45% des Polyols mehr als zweiwertige Polyole sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß die mehr als zweiwertigen Polyole Trimethylolpropan, Glycerol oder Pentaerythritol sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Polycarbonsäuren die Dicarbonsäuren Isophthalsäure, o-Phthalsäure, hydrierte Phthalsäuren oder Terephthalsäure verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Dicarbonsäuren bis zu 30% aliphatische Dicarbonsäuren darstellen.
7. Verfahren nach Anspruch 1, 5 und 6, **dadurch gekennzeichnet,** daß als aliphatische Dicarbonsäuren Adipinsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure oder Bernsteinsäure eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Polycarbonsäuren bis zu 50% mehr als zweiwertige Polycarbonsäuren sind.
9. Verfahren nach Anspruch 1 und 8, **dadurch gekennzeichnet,** daß die mehr als zweiwertigen Polycarbonsäuren Trimellithsäure, Pyromellithsäure oder ihre Anhydride darstellen.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß als hochmolekulares Polyethylenterephthalat Regranulate oder Recyclingmaterialien aus der Faser- und Folienherstellung eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung carboxylgruppenhaltiger Polyesterharze aus hochmolekularem Polyalkylenterephthalat durch Umsetzung mit Polyolen und Polycarbonsäuren, die mit weiteren Komponenten, wie z.B. Polyepoxiden, als wärmehärtbare Beschichtungspulver einsetzbar sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Beschichtung von Metallen und anderen Werkstoffen mit thermoplastischen und duroplastischen Beschichtungspulvern gewinnt unter den Gesichtspunkten der Verringerung der Umweltbelastung durch den Wegfall von Lösungsmitteln, die erhöhte Materialausbeute, die Steigerung der Arbeitsproduktivität und der Qualität der Beschichtungen zunehmende Bedeutung. Als hochwertiger Beschichtungspulver haben insbesondere solche auf Basis terephthalsäurehaltiger Polyester breite Anwendung gefunden, wobei der nach dem Produktionsvolumen wichtigste Polyester des Polyethylenterephthalat (PETP), das sich als Rohstoff für die Herstellung von Fasern, Folien, Flaschen und Spritzgußartikeln bewährt hat, für die Verwendung als Beschichtungspulver erhebliche Mängel aufweist.
Aus den Patentschriften DD-PS 269390 und DD-PS 270919 ist jedoch die Verwendung von modifiziertem PETP zur Herstellung von Beschichtungspulvern bekannt. Dabei werden in einem speziellen Verfahren unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln und bei erhöhtem Druck Mischungen mit hochmolekularen Modifizierungskomponenten, wie z.B. Polystyren, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Ethylenvinylacetat und Polybutylenterephthalat, hergestellt. Diese Verfahrensweise erfordert einen hohen apparativen Aufwand und große Mengen an Lösungsmitteln. Das Ausmaß der Modifizierung ist durch die geringe Verträglichkeit der Polymere stark eingeschränkt. Außerdem ist es dabei nicht möglich, funktionelle Gruppen in den Polyester einzuführen, so daß eine Umwandlung in ein duroplastisches Beschichtungsmaterial nicht möglich ist.

In der GB-PS 1453127 wird ein Verfahren zur Herstellung von terephthalsäurehaltigen Polyesterharzen beschrieben, demzufolge in einer vorgelagerten Verfahrensstufe zunächst hochmolekulare Polyester aufgebaut werden, die in einem weiteren Verfahrensschritt durch Zugabe von Polyolen oder niedermolekularen Estern aus Polyolen und Dicarbonsäuren depolymerisiert werden. Schließlich werden diese depolymerisierten OH-Polyester durch Aufsäuerung mit Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden, z. B. Trimellithsäureanhydrid, in COOH-Polyesterharze umgewandelt. Diese Verfahrensweise hat den Nachteil, daß sie infolge ihrer Mehrstufigkeit äußerst zeitaufwendig und energieintensiv ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, das Verfahren zur Herstellung der carboxylgruppenhaltigen Polyesterharze zu vereinfachen und kostengünstiger zu gestalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, mit dem die Herstellung carboxylgruppenhaltiger Polyesterharze für den Einsatz als Beschichtungspulverkomponente unter einfachen Reaktionsbedingungen aus hochmolekularem Polyethylenterephthalat, besonders aus Faser- und Folienmaterial, möglich ist.
Es wurde gefunden, daß durch eine einstufige Umsetzung unter Normaldruck und ohne Verwendung von Lösungsmitteln von
A 50 bis 90 molaren Teilen hochmolekularem Polyethylenterphthalat mit
B 10 bis 50 molaren Teilen eines oder mehrerer Polyole, überwiegend Alkandiole der allgemeinen Formel HO–R–OH, in der R = ein lineares oder verzweigtes Alkan mit wenigstens 3 C-Atomen ist, und
C 10 bis 50 molaren Teilen einer oder mehrerer Polycarbonsäuren, überwiegend cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren,
bei Temperaturen von 150 bis 250°C, also unterhalb des Schmelzbereiches von PETP, Polyester mit Carboxylgruppengehalten von 0,2 bis 2,0 m Äqu/g und Molmassen von 1000 bis 8000 g/mol erhalten werden, die auf Grund ihres Erweichungsverhaltens, ihrer Mahlbarkeit und ihrer Reaktivität nach Compoundierung, z. B. mit Polyepoxiden vom Typ des Bis-glycidylbisphenol A oder des Triglycidylisocyanurates, Pigmenten, Verlaufsmitteln und anderen Zusätzen, zu hochwertigen Pulverlacken verarbeitet werden können.
Als Polyole werden besonders die Alkandiole Propandiol-(1,2), Butandiol-(1,2), Butandiol-(1,3), 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3), Hexandiole und Cyclohexandimethanol verwendet. Bevorzugte höherwertige Polyole sind Glycerol, Trimethylolpropan, Hexantriol und Pentaerythritol.
Für das Verfahren hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn bis zu 45% des Polyols aus mehr als zweiwertigen Polyolen bestehen.
Als Polycarbonsäuren werden insbesondere die aromatischen Dicarbonsäuren o-Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, als aliphatische Dicarbonsäuren bevorzugt Adipinsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure und Bernsteinsäure eingesetzt. Bevorzugte höherwertige Carbonsäuren sind Benzoltricarbonsäuren, z. B. Trimellithsäure, Benzoltetracarbonsäuren, z. B. Pyromellithsäure, oder deren Anhydride. Es können selbstverständlich Gemische der Carbonsäuren eingesetzt werden. Besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn bis zu 30% der Dicarbonsäuren aus aliphatischen Dicarbonsäuren bestehen. Weiterhin ergeben sich Vorteile, wenn die Polycarbonsäuren bis zu 50% aus mehr als zweiwertigen Polycarbonsäuren bestehen.
Vorteilhaft für die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erweist sich der Einsatz von Regranulaten und Recyclingmaterial aus hochmolekularem Polyethylenterephthalat. Unterschiedliche Molmassen der PETP-Materialien sowie Feuchtigkeitsgehalte bis zu einigen Ma.-% stellen kein Hindernis für deren erfindungsgemäße Verwendung dar. Wie die Beispiele zeigen, erfolgt die Umsetzung des hochmolekularen PETP mit den anderen Reaktionsteilnehmern unter Normaldruck. Die den eingesetzten Alkoholen entsprechende Wassermenge destilliert während der Umsetzung ab und wird in einer Vorlage gesammelt. Der Fortschritt der Umsetzung kann durch Messen der abgespaltenen Wassermenge sowie durch Titration der verbliebenen Carboxylgruppen verfolgt werden. Die Destillation beginnt bei Temperaturen von 150 bis 170°C. Bei allmählich steigender Temperatur wird bei ca. 220°C nach 2 bis 4 Stunden ein Umsatz von 0,9 bis 0,99 erreicht und eine klare homogene Schmelze erhalten.
Die besonderen Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß die Umsetzung des PETP bereits bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des PETP unter schonenden Bedingungen abläuft und daß die für die Verwendung als Pulverlackbestandteil günstigen Carboxylgruppengehalte und Molmassen in einem Verfahrensschritt ohne nachträgliche „Aufsäuerung" in kurzen Reaktionszeiten erhalten werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)
In ein mit Rührer und Fraktionieraufsatz versehenes Reaktionsgefäß werden 380 g Ethylenglykol, 2150 g Neopentylglykol, 270 g 1,6-Hexandiol, 3600 g Terephthalsäure und 2 g Dibutylzinnoxid eingeführt und allmählich auf 220°C erwärmt. Nach 12 Stunden sind 800 g Wasser abdestilliert, und die Säurezahl des Harzes beträgt 6 mg KOH/g. Das Gemisch wird auf 170°C abgekühlt und mit 920 g Hexahydrophthalanhydrid versetzt. Anschließend wird 4 Stunden bei 210°C verestert und wieder auf 180°C abgekühlt. Nach Zusatz von 460 g Trimellithsäureanhydrid wird die Polykondensation 3 Stunden bei 200°C weitergeführt und im Vakuum zum Abschluß gebracht, bis eine Säurezahl von 50 mg KOH/g erreicht ist.

90 Masseteile des carboxylgruppenhaltigen Polyesters werden mit 10 Teilen Triglycidylisocyanurat, 1 Teil Verlaufmittel Modaflow (Fa. Monsanto), 10 Teilen Titandioxid und 0,07 Teilen Farbstoff Hostaperm Violett RL spezial (Fa. Hoechst) vermischt und extrudiert. Nach dem Mahlen und Sieben auf 100 µm werden die Pulver elektrostatisch auf gereinigte Stahlbleche aufgetragen und 15 Minuten bei 200 °C gehärtet (Schichtdicke 60 µm). Die Beschichtungen weisen eine glänzende Oberfläche mit schwachem Orangenschaleneffekt auf. Die Tests ergeben folgende Kennwerte: Erichsentiefung 8 mm, Schlagtiefung 60 inlb, Kegeldornbiegeversuch 6 mm.

Beispiel 2

3 168 g (16,5 Mol) ungetrocknetes Polyethylenterephthalat-Granulat (Mn = 22 800), 584 g (3,52 Mol) Isophthalsäure, 253 g (1,32 Mol) Trimellithsäureanhydrid und 526 g (5,08 Mol) Neopentylglykol werden in ein mantelbeheiztes Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer und aufgesetztem Liebigkühler eingeführt und langsam aufgeheizt. Bei 160 °C beginnt Wasser zu destillieren. Die Temperatur wird im Verlauf einer Stunde auf 220 °C erhöht. Nach 3 Stunden sind 150 g Wasser abdestilliert. Nach 4 Stunden wird der Reaktorinhalt, eine klare, dünnflüssige, hellgelbe Schmelze, in Blechformen abgelassen. Die Schmelze erstarrt zu einem spröden, durchsichtigen Harz mit einer Säurezahl von 37 mg KOH/g. Die dampfdruckosmometrisch bestimmte Molmasse beträgt 2 857 g/Mol.
93 Teile des zerkleinerten Polyesterharzes werden mit 7 Teilen Triglycidylisocyanurat, 1 Teil Verlaufmittel Resiflow PV 88 (Fa. Worley Chemie) und 0,5 Teilen Benzoin trocken gemischt und bei 100 °C in einem Mischextruder homogenisiert. Die erstarrte Schmelze wird grob zerkleinert, gemahlen und auf eine Korngröße kleiner 60 µm gesiebt. Das Pulver wird elektrostatisch auf Stahlbleche mit dem Reinigungsgrad 2,5 aufgesprüht und 10 Minuten bei 200 °C gehärtet. Die beschichteten Bleche weisen eine glatte, gleichmäßig glänzende Oberfläche auf. Bei der Erichsentiefung werden Werte über 10 mm erhalten. Der Schlagtiefungsversuch ergibt Werte größer 140 inlb, Dornbiegefestigkeit kleiner 3 mm.

Beispiel 3

3 168 g PETP-Granulat mit einer Molmasse Mn = 16 200 g/Mol werden wie im Beispiel 2 mit 584 g Isphthalsäure, 253 g Trimellithsäureanhydrid und 386 g Propandiol-1,2 umgesetzt. Nach 3,5 Stunden wird eine Säurezahl von 36 mg KOH/g erreicht. Das farblose und spröde Polyesterharz wird wie im Beispiel 2 im Verhältnis 93:7 Masseteilen Triglycidylisocyanurat und den angegebenen Verlaufmitteln zu einem Pulver weiterverarbeitet, auf Stahlbleche aufgesprüht und 10 Minuten bei 200 °C ausgehärtet. Die beschichteten Bleche weisen eine glatte glänzende Oberfläche auf, Kennwerte: Erichsentiefung größer 10 mm, Dornbiegefestigkeit kleiner 3 mm und Schlagtiefung größer 120 inlb.

Beispiel 4

3 168 g PETP-Regranulat aus verdichteten Folienabschnitten werden wie im Beispiel 2 mit 913 g Isophthalsäure, 320 g Neopentylglykol und 164 g Trimethylolpropan umgesetzt, bis eine Säurezahl von 37 mg KOH/g erreicht ist. Die Eigenschaften der daraus hergestellten Pulverlacke entsprechen denen des Beispiels 2.

Beispiel 5

3 200 g PETP-Regranulat aus zerkleinerten PETP-Flaschen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 1 % werden mit 415 g Isophthalsäure, 117 g Adipinsäure, 458 g Neopentylglykol und 418 g Trimellithsäureanhydrid auf 220 °C erwärmt. Dabei destillieren in 2 Stunden 115 g Wasser ab. Das klare dünnflüssige Harz weist eine Säurezahl von 80 mg KOH/g auf.
50 Masseteile des zerkleinerten carboxylgruppenhaltigen Harzes werden mit 50 Teilen Epoxidharz Bekopox 303 (Fa. Hoechst) (875 g Epoxidäquivalent), 1 Teil Verlaufmittel Resiflow PV 5 (Fa. Worley Chemie) und 0,5 Teilen Benzoin vermischt und mit einem Extruder bei 100 °C homogenisiert. Die erstarrte Mischung wird gemahlen, auf 100 µm gesiebt, elektrostatisch auf gereinigte Bleche aufgesprüht und 20 Minuten bei 180 °C gehärtet. Die Schichtdicke beträgt 70 µm. Kennwerte: Erichsentiefung 9 mm, Dornbiegefestigkeit 4 mm, Schlagtiefung 120 inlb.