

ROYAUME DE BELGIQUE

# BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001614A4

NUMERO DE DEPOT : 8700428

Classif. Internat.: C08G C09D

Date de délivrance : 19 Décembre 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 21 Avril 1987 à 15h15  
à l' Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : NL SPENCER KELLOGG INC.  
4201 Genesee Street, BUFFALO N.Y. 14225(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : GRISAR Daniel, OFFICE KIRKPATRICK, Square de Meeûs,  
4 - 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : POLYESTERS OLIGOMERES DE SPECTRE DE POIDS MOLECULAIRE ETROIT ET PROCEDE POUR LES PREPARER.

Priorité(s) 21.04.86 US USA 854105

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 19 Décembre 1989  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
MUYTS L  
Directeur

Polyesters oligomères de spectre de poids moléculaire  
étroit et procédé pour les préparer

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

a) Domaine de l'invention

La présente invention concerne des résines de polyesters utilisées dans des revêtements à haute teneur en solides et plus particulièrement une telle résine ayant une viscosité relativement basse à une haute concentration en solides. L'invention concerne en outre un procédé de préparation d'une telle résine.

b) Etat connu de la technique

Les polyesters de bas poids moléculaire ont été largement utilisés dans les revêtements à haute teneur en solides comme liant conduisant à de faibles teneurs en composés organiques volatils (COV) par réticulation avec des résines mélamine (ou urée)-formaldéhyde ou des résines d'isocyanate fonctionnelles. L'une des difficultés d'arriver à de plus faibles teneurs en composés volatils avec ces polyesters en réduisant davantage le poids moléculaire et en consommant moins de solvant (COV) pour faire baisser la viscosité est leur spectre de poids moléculaire. Cette difficulté est discutée dans le brevet EUA 4.045.391. A l'approche des très bas poids moléculaires ( $M_n$  de 500 à 1500), le caractère statistique de la réaction de polyestérification laisse subsister des quantités proportionnellement plus grandes des glycols, polyols et polyacides et de leurs esters simples dans le produit de réaction

final. Ceux-ci ont une volatilité suffisante pour contribuer aux COV lors des essais. En outre, la fraction de poids moléculaire supérieur dans le spectre contribue beaucoup plus à la viscosité et donc à la consommation de solvant du polyester.

De tels polyesters produits par polymérisation en masse en un stade entre oxiranne et anhydride sont connus dans l'état de la technique. Des exemples de brevets décrivant de telles polymérisations sont les brevets EUA 3.376.272, 3.089.863, 2.779.783 et 3.374.208.

Des intervalles de poids moléculaire rétrécis ont toutefois été difficiles à atteindre en raison de la formation statistique de la longueur de chaîne lors des polymérisations en masse et du fait que les températures habituellement associées aux réactions d'estérification induisent des réactions de transestérification et d'équilibre.

On sait que des produits à chaîne courte et de bas poids moléculaire pourraient être obtenus par réaction en stades d'oxirannes et d'anhydrides avec respectivement des composés à terminaison carboxyle ou hydroxyle. La plupart de ces produits comptent habituellement 20 ou moins de 20 atomes de carbone et d'oxygène combinés dans une chaîne principale unique. Les produits de ce genre qui comptent plus de 20 atomes de carbone et d'oxygène combinés laissent encore à désirer lorsqu'ils sont utilisés comme prépolymères à cause de propriétés non souhaitables, par exemple un pourcentage indésirablement élevé de constituants volatils, la formation de polymères mous, la formation de polymères présentant une médiocre combinaison de dureté et de souplesse ou bien une viscosité plus faible que souhaitée. De plus, des quantités indésirablement importantes d'agents de réticulation peuvent être nécessaires pour former un polymère approprié à partir du prépolymère. De nombreux brevets

décrivent de tels produits à chaîne courte de bas poids moléculaire, notamment les brevets EUA 3.857.817 et 4.322.508.

Le brevet EUA 4.045.391 concerne la préparation de polyesters à basse viscosité qui contiennent des acides gras constitutifs et ont un intervalle de poids moléculaire rétréci par certaines réactions en stades anhydride-oxiranne. Les composés et procédés de ce brevet ne sont cependant pas très intéressants parce que les composés nécessitent la présence de chaînes latérales ester qui en règle générale réduisent la tenue aux intempéries et la résistance chimique et augmentent la coloration. De plus, ces chaînes latérales sont habituellement longues et induisent une souplesse indésirable de la résine et peuvent réduire la réactivité par empêchement.

#### BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet une composition de polyester ayant un poids moléculaire moyen supérieur à 500 qui comprend un composé très prépondérant comprenant une chaîne de polyester principale contenant au moins 17 et moins de 52 atomes de carbone et au moins 6 et moins de 18 atomes d'oxygène, au moins 52% en poids des molécules de cette composition ayant un poids moléculaire dans les 50% de part et d'autre du poids moléculaire moyen de la composition, moins de 40% en poids des molécules de la composition ayant un poids moléculaire supérieur à 150% du poids moléculaire moyen et moins de 8% en poids des molécules de la composition ayant un poids moléculaire inférieur à 50% du poids moléculaire moyen de la composition. La composition de polyester contient avantageusement au moins 1,6 équivalent de radicaux hydroxyle qui n'ont pas réagi ou au moins 1,6 équivalent de radicaux carboxyle qui n'ont pas réagi, par mole. La composition

contient au moins quatre équivalents de liaisons ester dans les chaînes principales des molécules, par mole. Lorsque le poids moléculaire moyen est inférieur à 600, les chaînes principales des molécules passent par au moins deux équivalents de radicaux aromatiques par mole de composition. Chaque radical latéral non halogéné du polyester ne compte pas plus de six atomes de carbone et avantageusement pas plus de 1 atome d'oxygène et chaque radical latéral halogéné ne compte pas plus de neuf atomes de carbone. Les compositions spécialement préférées comprennent des radicaux latéraux de six atomes de carbone sinon moins, indépendamment du fait que les radicaux latéraux sont halogénés ou non. Au moins 80% des molécules de la composition de polyester de l'invention contiennent au moins quatre radicaux ester dans la chaîne principale.

Le spectre de poids moléculaire fort étroit de la composition de la présente invention est obtenu par une série de réactions alternantes dont chacune est menée sensiblement à son terme où la molécule finale de chaque réaction procure l'unique site de réaction accessible pour la réaction suivante avec l'autre monomère. Ces réactions sont conduites à des températures peu élevées en comparaison de l'estérification pour éviter des réactions secondaires de transestérification qui élargiraient le spectre de poids moléculaire. Au moins deux types de réactions possibles à température peu élevée sont disponibles pour établir la séquence alternante souhaitée, à savoir la réaction d'un anhydride avec un radical hydroxyle pour donner un ester et un radical carboxyle et la réaction d'un radical oxirane avec un radical carboxyle pour donner un ester et un radical hydroxyle. Pour commencer la séquence des réactions alternantes, on peut utiliser un polyol (pour réagir avec un anhydride) ou un acide polycarbo-

xylique (pour réagir avec un oxiranne).

Plus spécifiquement, l'invention a pour objet un procédé pour préparer la composition de l'invention, lequel procédé comprend les stades:

- a) de faire réagir en substance complètement un composé A avec un composé B;
- b) de faire réagir en substance complètement le produit de réaction du stade a) avec un composé C, et
- c) de répéter le stade b) aussi souvent qu'il est nécessaire pour obtenir la longueur de chaîne principale, le poids moléculaire et les propriétés souhaités, en remplaçant le produit de réaction du stade a) par le produit de réaction du stade b) précédent.

A est un diol ou triol comptant 2 à 10 atomes de carbone ou un acide dicarboxylique ou tricarboxylique comptant 4 à 10 atomes de carbone. B est un anhydride comptant jusqu'à 10 atomes de carbone ou un oxiranne comptant jusqu'à 10 atomes de carbone, étant entendu que lorsque A est un diol ou un triol, B est un anhydride et que lorsque A est un acide carboxylique, B est un oxiranne. C est un anhydride comptant jusqu'à 10 atomes de carbone ou un oxiranne comptant jusqu'à 10 atomes de carbone, étant entendu que lorsque le produit de réaction du stade précédent est à terminaison hydroxyle, C est un anhydride et que lorsque le produit de réaction du stade précédent est à terminaison carboxyle, C est un oxiranne. "Aussi souvent qu'il est nécessaire" en c) signifie la répétition de b) de 0 à 6 fois et la cessation lorsque les propriétés souhaitées sont atteintes.

#### DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

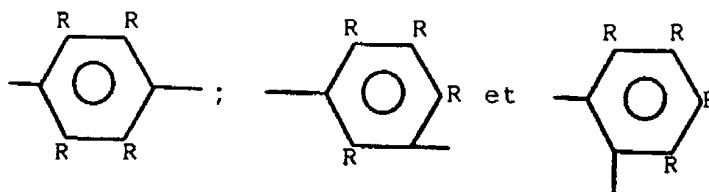
Par "poids moléculaire moyen", on entend ici le poids moléculaire moyen en nombre, sauf indication contraire. Le poids moléculaire moyen est abrégé sous la forme  $M_n$ .

"Equivalent" signifie poids équivalent.

La "mole" s'appliquant aux compositions de l'invention est calculée sur base du poids moléculaire moyen en nombre ou du poids moléculaire théorique.

Par "chaîne principale", on entend la chaîne d'une molécule qui contient le plus grand nombre d'atomes de carbone, lorsque la molécule est trifonctionnellement terminée, les atomes de toutes les chaînes jusqu'aux fonctionnalités terminales doivent être considérés.

Par "radical aromatique", on entend à propos de l'inclusion dans une chaîne principale les radicaux



où R représente un radical latéral.

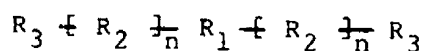
Par "radical latéral", on entend un radical qui ne porte pas de radical fonctionnel terminal et ne fait pas partie de la chaîne principale et qui est uni à un atome de la chaîne principale. Les radicaux latéraux les plus courants sont les radicaux hydrogène, halogène, alcoyle inférieurs et alcoyle inférieurs halogénés. Les radicaux latéraux peuvent être unis entre eux pour la formation de structures cycliques avec des atomes de la chaîne principale, par exemple des radicaux aromatiques tels que décrits précédemment.

"Alcoyle inférieur" signifie alcoyle de un à neuf atomes de carbone.

La "polydispersité" est le poids moléculaire moyen en masse divisé par le poids moléculaire moyen en nombre. La polydispersité est une indication de la largeur du spectre de poids moléculaire. De façon

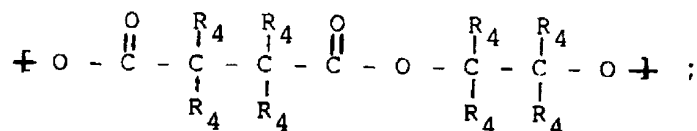
générale, la polydispersité est d'autant plus faible que le spectre de poids moléculaire est plus étroit.

Le composé très prépondérant dans les compositions de l'invention a d'habitude un poids moléculaire dans les 25% de part et d'autre du poids moléculaire moyen de la composition et répond à la formule de structure:



où  $R_1$  représente indépendamment chaque fois un radical à terminaison carbonée auquel peut être unie une série  $\left[ R_2 \text{---} R_3 \right]_n$  supplémentaire;

$R_2$  représente indépendamment chaque fois



$R_3$  représente H;

$R_4$  représente un radical hydrogène ou un radical pendent comptant jusqu'à 6 atomes de carbone, étant entendu que deux radicaux  $R_4$  sur des atomes de carbone adjacents peuvent être combinés pour former une structure cyclique et étant entendu de plus que  $R_4$  peut compter jusqu'à 9 atomes de carbone lorsque  $R_4$  est un radical haloalcoyle;

$n$  représente indépendamment chaque fois un nombre entier de 1 à 4.

Il convient d'observer que  $R_2$  peut être uni au composé par l'une ou l'autre extrémité suivant le radical auquel il est uni. Le composé contient au moins 4 liaisons ester dans la chaîne principale.

Les compositions de l'invention sont particulièrement utiles comme agents de réticulation, prépolymères et intermédiaires pour une réaction avec des composés polyfonctionnels en vue de former des structures polymères à longue chaîne ou réticulées. Les composi-

tions à terminaison carboxyle de la présente invention peuvent, par exemple, être mises à réagir avec des oxiranes ou des polyols pour former des polyesters à longue chaîne; avec des résines phénol-formaldéhyde, urée-formaldéhyde ou mélamine-formaldéhyde pour former des matières plastiques thermodurcies; et avec des époxydes pour former des résines époxydes réticulées. Les compositions à terminaison hydroxyle de l'invention peuvent, par exemple, être mises à réagir avec des anhydrides ou des acides carboxyliques pour donner des polyesters à longue chaîne; avec des résines urée-formaldéhyde et mélamine-formaldéhyde; et avec des polyisocyanates pour former des résines de polyuréthane.

Les compositions de la présente invention sont spécialement intéressantes du fait qu'elles nécessitent peu de solvant en raison de leur spectre de poids moléculaire étroit. Ces compositions sont donc excellentes pour des revêtements du type réticulable, par exemple les émaux au four à base de polyester. La faible consommation de solvant est souhaitable pour au moins deux raisons, à savoir qu'elle évite un gaspillage de solvant et réduit les inconvénients dus à la pollution. De plus, les compositions de la présente invention consomment peu de solvant tout en évitant la présence d'un pourcentage élevé de molécules volatiles de bas poids moléculaire dans la composition.

Les compositions de la présente invention ont un poids moléculaire moyen supérieur à 500 et de préférence supérieur à 620. Il a été découvert que les compositions ayant des poids moléculaires plus faibles ne conviennent pas pour la production de résines. Les compositions de poids moléculaire plus faible conduisent d'habitude à des polymères qui ne sont souvent pas aussi tenaces qu'il est souhaité, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas une bonne combinaison de dureté et

de souplesse. Conformément à la présente invention, pour arriver à une ténacité suffisante, les compositions ayant un poids moléculaire entre 500 et 620 doivent contenir des molécules dont les chaînes principales passent par au moins deux cycles aromatiques. En d'autres termes, les compositions doivent contenir au moins deux équivalents de cycles aromatiques dans la chaîne principale par mole de composition. Cet objectif est habituellement atteint par l'utilisation de l'anhydride phtalique comme au moins l'un des réactants pour la préparation de la composition.

Les radicaux latéraux de la composition de la présente invention sont limités aux radicaux à chaîne courte, c'est-à-dire ne comptant pas plus de neuf atomes de carbone en longueur et habituellement pas plus de six atomes de carbone en longueur. Lorsque des chaînes latérales de plus de six atomes de carbone sont utilisées, les radicaux sont en général halogénés pour l'amélioration du caractère ignifuge. Les longues chaînes latérales sont en général indésirables parce qu'elles n'améliorent pas et souvent affaiblissent la performance structurale de la composition, augmentent la viscosité et font donc monter la consommation de solvant et peuvent entraver la réactivité. Les radicaux latéraux peuvent être combinés entre eux pour la formation d'une structure cyclique conjointement avec des atomes de la chaîne principale.

De façon générale, le procédé de la présente invention appliqué à la préparation des composés de l'invention comprend les stades suivants:

- a) de faire réagir en substance complètement un composé A avec un composé B;
- b) de faire réagir en substance complètement le produit de réaction du stade a) avec un composé C, et
- c) de répéter le stade b) aussi souvent qu'il est né-

cessaire pour obtenir la longueur de chaîne principale, le poids moléculaire et les propriétés souhaités, en remplaçant le produit de réaction du stade a) par le produit de réaction du stade b) précédent.

A est un diol ou triol comptant 2 à 10 atomes de carbone ou un acide dicarboxylique ou tricarboxylique comptant 4 à 10 atomes de carbone. B est un anhydride comptant jusqu'à 10 atomes de carbone ou un oxiranne comptant jusqu'à 10 atomes de carbone, étant entendu que lorsque A est un diol ou un triol, B est un anhydride et que lorsque A est un acide carboxylique, B est un oxiranne. C est un anhydride comptant jusqu'à 10 atomes de carbone ou un oxiranne comptant jusqu'à 10 atomes de carbone, étant entendu que lorsque le produit de réaction du stade précédent est à terminaison hydroxyle, C est un anhydride et que lorsque le produit de réaction du stade précédent est à terminaison carboxyle, C est un oxiranne.

Des exemples de composés di- ou trifonctionnels appropriés qui peuvent être utilisés comme composé A, c'est-à-dire comme initiateur, sont l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,8-octanediol, le néopentylglycol, le 1,3-butanediol, le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol, l'eau, l'acide maléique, l'acide succinique, l'acide malonique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphthalique, l'acide hexahydrophthalique, l'acide tétrahydrophthalique, le glycérol, le triméthylolpropane, le triméthyloléthane, le pentaérythritol, le cyclohexanediméthanol, le ditriméthylolpropane, le dipropylèneglycol et l'acide trimellitique. Il convient d'observer que le composé A peut lui-même contenir un ou plusieurs radicaux ester et peut être préparé par réaction d'un composé polyhydroxylé, polycarboxylé, polyhydroxylé-carbo-

xylé avec un oxiranne ou un anhydride pour la formation d'un composé hydroxylé polyfonctionnel ou d'un composé carboxylé polyfonctionnel. Des exemples de composés polyhydroxylé-carboxylés appropriés sont l'acide hydroxypropionique, l'acide malique, l'acide citrique et l'acide diméthylolpropionique.

Des exemples de composés difonctionnels appropriés qui peuvent être utilisés comme composés B ou C sont les anhydrides comme l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, l'anhydride phtalique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride hexahydrophthalique, l'anhydride butanesuccinique, l'anhydride trimellitique, l'anhydride glutarique, l'anhydride itaconique, l'anhydride chlorendique, l'anhydride méthylhexahydrophthalique et l'anhydride méthyltétrahydrophthalique, outre les oxirannes, comme l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, l'oxyde de cyclohexène, l'oxyde de styrène, l'éther butyl-glycidyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle et l'éther glycidyle. L'anhydride phtalique et l'oxyde de propylène conviennent spécialement bien aux fins de la présente invention.

Lors de l'exécution de la réaction, on fait réagir une à deux moles de composé B avec le composé A et habituellement on fait réagir deux moles de composé B avec le composé A au stade a). De même, on fait réagir une à deux et de préférence deux moles de composé C avec une mole du produit de réaction du stade a) ou b). De préférence, le nombre de moles de B réagissant avec une mole de A est le même que la fonctionnalité de A.

La réaction est habituellement exécutée à tous les stades au-dessous de 200°C, de préférence au-dessous de 180°C et plus avantageusement au-dessous de 150°C pour éviter les réactions secondaires qui élargissent le spectre de poids moléculaire.

En règle générale, les compositions de l'invention sont préparées par des additions alternant en stades au cours de 2 à 8 stades et de préférence 3 à 7 stades. Habituellement, il n'y a pas de refroidissement entre les stades. Chaque stade nécessite d'habitude une durée de réaction de 1 à 5 heures, les additions d'anhydride prenant habituellement 1 à 2 heures et les additions d'oxiranne prenant habituellement plus de 4 heures. La durée totale pour le procédé est avantageusement inférieure à 20 heures.

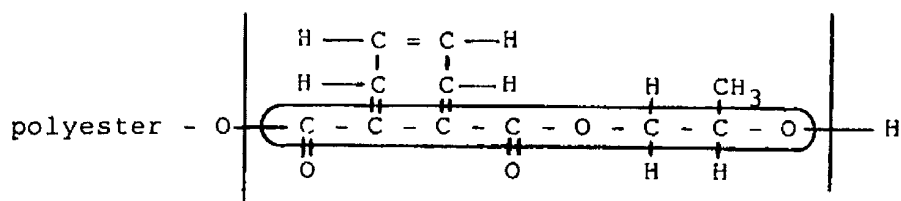
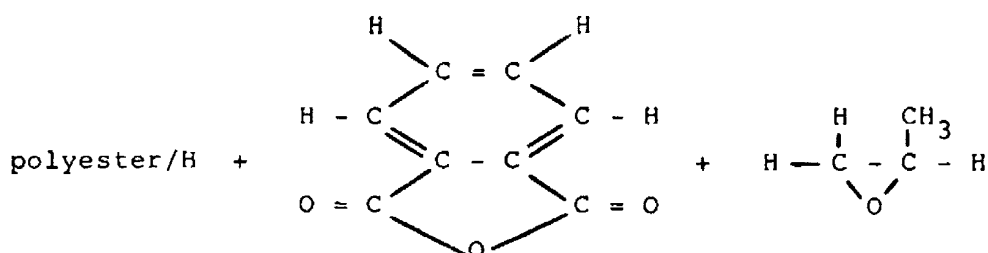
Aux stades d'addition de l'oxiranne, lorsque l'oxiranne est ajouté à l'acide polycarboxylique (2-3 radicaux carboxyle), l'oxiranne est admis par incréments. Un catalyseur est fréquemment utilisé à ce stade pour augmenter la vitesse de réaction et abaisser la température de réaction. Les catalyseurs préférés sont le bromure de tétraméthylammonium et la triphénylphosphine. Ces catalyseurs sont généralement ajoutés en une quantité de 0,1 à 1% en poids. Bien que cela ne soit d'habitude pas préféré, d'autres catalyseurs tels que la diméthyléthanolamine peuvent être utilisés. Ce stade peut être exécuté sous toute pression de la pression atmosphérique jusqu'à plus de 20 bars.

Au stade d'addition de l'anhydride, lorsque l'anhydride est ajouté à un polyol (2-3 radicaux hydroxyle), l'anhydride peut être admis par incréments ou en une fois. Des catalyseurs ne sont habituellement pas nécessaires au stade d'addition de l'anhydride, mais peuvent être utilisés éventuellement.

Le nombre des atomes dans la chaîne continue d'atomes de carbone et d'oxygène entre les atomes d'hydrogène des radicaux fonctionnels terminaux (hydroxyle ou carboxyle) est établi par comptage et utilisé pour définir la longueur de la chaîne du polyester. Ainsi, toutes les additions d'anhydride à la chaîne devraient

habituellement apporter quatre atomes de carbone et un atome d'oxygène du fait que tous les anhydrides cycliques courants comprennent un cycle de cinq chaînons. Une exception est l'anhydride glutarique dont le cycle est à six chaînons, mais qui est rarement utilisé et onéreux. Toutes les additions d'oxiranne devraient apporter deux atomes de carbone et un atome d'oxygène à la chaîne continue, du fait que leur cycle de trois chaînons est formé de deux atomes de carbone et d'un atome d'oxygène. En règle générale, l'énergie dégagée par l'ouverture du cycle sert à amener chaque stade d'addition à son terme.

Tous les atomes de carbone pendants unis à la chaîne continue ne doivent pas être comptés dans la longueur de la chaîne. Le poids moléculaire de la molécule de polyester se trouve formé par la chaîne continue et tous les atomes pendants y compris les atomes d'hydrogène terminaux des radicaux hydroxyle fonctionnels. Le poids moléculaire de l'oligomère ou polyester doit varier avec l'abondance et la nature des radicaux pendants. Un exemple d'une réaction conforme à la présente invention avec un radical cyclique pendant est décrit ci-après, dans le cas où une mole d'anhydride phtalique et une mole d'oxyde de propylène sont ajoutées sur une chaîne de polyester oligomère.



Par conséquent, la chaîne continue encerclée dans l'addition ci-dessus comprendrait les deux atomes de carbone de fonction carbonyle et les deux atomes de carbone intermédiaires qui font partie du cycle benzénique, de même que l'atome d'oxygène de la fonction éther de l'anhydride. S'y trouveraient compris aussi les deux atomes de carbone du cycle de l'oxyde de propylène outre l'atome d'oxygène oxirannique. Les atomes pendants qui ne seraient pas compris dans la chaîne principale seraient par conséquent les atomes de carbone restants du cycle benzénique de l'anhydride phtalique et les atomes d'hydrogène qui y sont unis, outre les trois atomes d'hydrogène et le radical méthyle de l'oxyde de propylène. Dans des cas tels que celui-ci, où les quatre atomes de carbone pendants restants appartenant au cycle benzénique de l'anhydride phtalique sont unis à la chaîne continue en deux endroits différents, l'élément de chaîne le plus court (2 atomes de carbone) doit être dans la chaîne principale continue suivant la définition. Dès lors, ce schéma est applicable à la description de divers oxirannes et anhydrides réactants fonctionnels.

Un stade dans les réactions décrites pour la

préparation du polyester représente l'addition d'au moins une et de préférence de deux ou plusieurs moles d'anhydride ou, en variante, d'au moins une et de préférence de deux ou plusieurs moles d'oxiranne sur le polyester oligomère déjà formé. Le nombre de moles de réactant ainsi ajouté doit être de deux ou davantage en correspondance avec le fait que l'espèce initiante a une fonctionnalité de deux ou davantage. Si une voie différente quelconque était trouvée pour incorporer comme radical terminal supplémentaire un radical carboxyle ou hydroxyle à la chaîne, par exemple par réaction d'anhydride triméllitique (anhydride) ou de glycidol (oxiranne), le nombre de moles de réactant au stade suivant d'addition d'anhydride ou d'oxiranne devrait être augmenté en proportion. On ajouterait ainsi une ramification hydroxyle ou carboxyle fonctionnelle réactive au polyester oligomère. Dans un tel cas d'oligomère ramifié réactif, la plus longue chaîne continue définirait la composition aux fins de la présente invention. La composition finie doit presque toujours avoir une fonctionnalité d'au moins 1,6 et habituellement d'au moins 1,8.

Une espèce initiante pour les stades suivants de la réaction est un réactant comprenant deux ou plusieurs radicaux hydroxyle ou carboxyle réactifs capables de réagir avec des oxirannes ou des anhydrides. Ainsi, un initiateur comprenant deux radicaux réactifs donne un polyester oligomère résultant linéaire. Trois radicaux conduiraient à un oligomère comprenant une ramification et quatre radicaux conduiraient à deux ramifications et ainsi de suite. Si l'eau est utilisée comme espèce initiante avec un anhydride, elle serait à considérer comme étant un composé hydroxylé monofonctionnel.

Les polyesters oligomères sont préparés par

addition, sur une espèce initiante, d'une série d'oxirannes et anhydrides alternants (ou réciproquement) à des stades de réaction amenés sensiblement à leur terme, c'est-à-dire au moins 70% et de préférence au moins 90% de la réaction complète, de façon que les polyesters oligomères finals soient formés par des espèces moléculaires sensiblement identiques ou aient un spectre de poids moléculaire sensiblement rétréci. Le terme sensiblement rétréci fait la comparaison avec une composition de polyester oligomère s'obtenant par le procédé dans lequel les mêmes quantités des réactants sont toutes mélangées ensemble en une fois et exposées aux conditions d'estérification.

Sur un polyester oligomère linéaire, le stade d'addition d'un anhydride et le stade suivant alternant d'addition d'un oxiranne (une mole de chacun de part et d'autre de l'espèce initiante) augmenteraient la longueur de chaîne de douze atomes de carbone et quatre atomes d'oxygène (6 et 2 de part et d'autre).

La longueur de chaîne minimale doit être définie comme contenant au moins dix-sept atomes de carbone et six atomes d'oxygène entre les atomes d'hydrogène des deux fonctionnalités réactives (hydroxyle ou carboxyle). Le poids moléculaire réel d'un tel oligomère devrait être supérieur à 500 suivant la dimension des radicaux pendants.

La longueur de chaîne maximale doit être définie comme ne comptant pas plus de 52 atomes de carbone et 18 atomes d'oxygène (7 ou 8 stades) dans la chaîne continue. Le maximum préféré devrait être de 45 atomes de carbone et 14 atomes d'oxygène, correspondant à environ six stades dans la réaction.

De façon générale, les oligomères tombant au-dessous de la longueur de chaîne minimale ont une trop haute teneur en radicaux fonctionnels (hydroxyle ou car-

boxyle) et nécessitent une teneur trop forte en résine de réticulation (résine hexaméthoxyméthylol mélamine etc.) pour entrer complètement par réaction dans le réseau de polymère réticulé en conférant les meilleures propriétés au revêtement. Des propriétés inférieures, comme de la friabilité, peuvent résulter aussi du fait que les sites réticulés sont trop rapprochés les uns des autres dans le réseau. On peut observer aussi que la limite inférieure pour la longueur de la chaîne et le poids moléculaire est plus élevée que celle qui pourrait être calculée pour des exemples spécifiques dans des brevets tels que le brevet EUA 3.857.817 Henshaw, par exemple une mole de propylèneglycol plus deux moles d'anhydride succinique, puis à un stade ultérieur deux moles d'oxyde de propylène, ou aussi une mole d'acide azélaïque plus deux moles d'oxyde de propylène. Elle est plus élevée aussi que dans les exemples du brevet EUA 4.322.508 Peng indiquant une mole de triméthylolpropane (TMP) plus trois moles d'anhydride phtalique plus trois moles d'oxyde de propylène en addition par stades. On peut augmenter le poids moléculaire et donc abaisser la fonctionnalité de ces oligomères à chaîne continue courte en prenant une proportion élevée de radicaux pendants volumineux, par exemple de plus de six atomes de carbone, mais cela conduit à des polymères dont le réseau est réticulé et dont il est connu qu'ils ont de médiocres propriétés pour ce qui est du bilan dureté/flexibilité et de la durabilité.

Pour la limite supérieure de la longueur de chaîne conforme à l'invention, on observe un retour dégressif avec l'accroissement de longueur pour ce qui est de la baisse de la viscosité et des COV résultants dans les revêtements de ces oligomères préparés suivant les indications de l'invention. De plus, à la limite supérieure, la fonctionnalité réactive est

plus basse pour les espèces linéaires et la densité de réticulation résultante du polymère devient plus faible qu'il n'est souhaité, sauf si des chaînes latérales contenant de la fonctionnalité réactive sont introduites. Toutefois, cette teneur en chaînes latérales tend à augmenter la viscosité hors de proportion avec les avantages de COV moins abondants pour l'oligomère.

Le nombre des atomes de carbone dans un radical en chaîne pendante doit habituellement être limité à six, soit que ce radical pendant soit uni à la chaîne continue en une seule place (atome de carbone), soit en plus d'une place (deux atomes de carbone différents). Les radicaux pendants peuvent avoir leur origine dans le réactant anhydride ou le réactant oxiranne. De plus, des radicaux ester ou amide et plus d'un atome d'oxygène de fonction éther ne peuvent être compris dans le radical de six atomes de carbone sinon moins du fait que la résistance chimique serait affaiblie et que le poids moléculaire accru résultant serait l'origine d'une baisse de la densité de réticulation, comme dans la comparaison des propriétés d'une résine alkyde avec les propriétés d'une résine de polyester. Ainsi, l'oxyde de butylène, l'oxyde de styrène et l'oxyde de cyclohexène seraient des réactants oxiranne acceptables, tandis qu'un oxyde d'oléfine en C<sub>8-10</sub>, des acides gras époxydés ou des acides monocarboxyliques ramifiés comptant 10-15 atomes de carbone (par exemple le Cardura E, marque déposée) ne le seraient pas. En variante, pour apporter l'anhydride, des réactants tels que l'anhydride phtalique et l'anhydride hexahydrophthalique seraient acceptables, alors que l'anhydride dodécylsuccinique et les acides gras maléinés ne le seraient pas et contribueraient à un moins bon compromis dureté/flexibilité. De préférence, les radicaux pendants doivent comprendre quatre atomes de carbone sinon moins, mais cela peut restreindre exa-

gèrement le choix des réactants mis à disposition du fabricant et à même d'offrir la qualité de revêtement traditionnelle des polyesters thermodurcis. Toutefois, il convient d'observer que certains radicaux pendants tels que les quatre atomes de carbone aromatiques apportés par un anhydride phtalique confèrent des propriétés favorables comme de la dureté et de la rigidité à la chaîne du polyester du fait qu'ils sont unis en deux positions. Des réactants contenant plus de six atomes de carbone pendants, par exemple neuf, peuvent être introduits si l'intention est de conférer au polyester l'une ou l'autre particularité de performance spéciale, par exemple de la tenue au feu avec l'anhydride chlорен-дique.

L'espèce initiante peut être l'eau, une molécule fonctionnelle polyhydroxylée, un acide polycarboxylique ou une molécule contenant plus d'une des deux fonctionnalités carboxyle et hydroxyle. La limitation imposée à l'initiateur est qu'il ne peut avoir un poids moléculaire élevé au point de modifier exagérément le caractère de polyester de l'oligomère. Par exemple, l'utilisation des acides dimères (C-32) dans un oligomère à chaîne courte donnerait à celui-ci une teneur aliphatique trop élevée et un polyéthylèneglycol comme initiateur donnerait une résistance chimique plus faible et une plus grande sensibilité à l'eau. De préférence, l'initiateur ne devrait pas contenir plus de 10 atomes de carbone dans la chaîne principale. De même, un polyester comme initiateur élargirait indésirablement le spectre de poids moléculaire au contraire de ce qui est conforme à la présente invention.

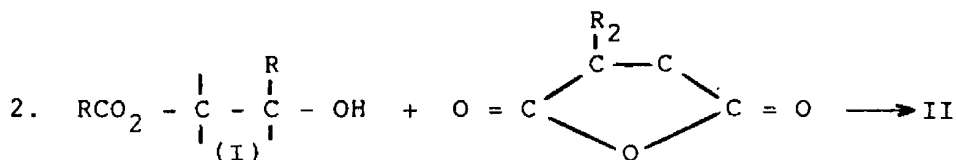
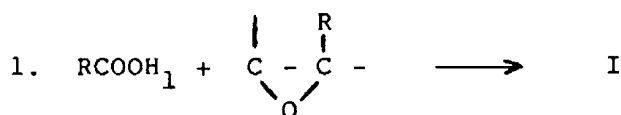
L'initiateur peut aussi être formé par un mélange de deux ou plusieurs molécules, en particulier si l'intention est de modifier les propriétés ou d'introduire une ramification dans le milieu de la chaîne.

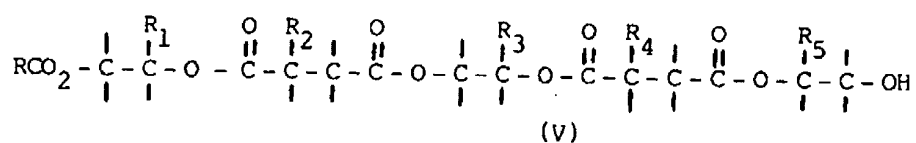
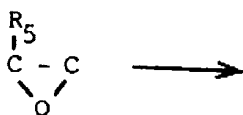
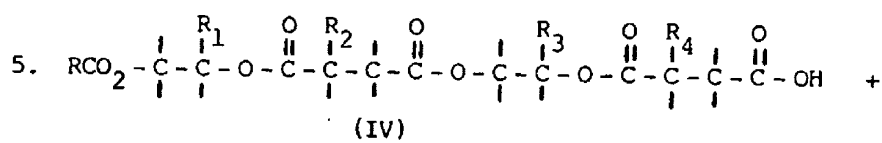
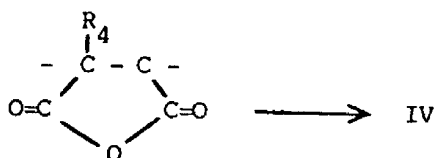
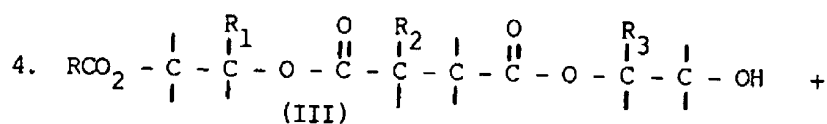
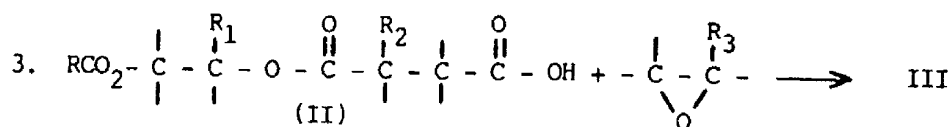
Par exemple, un mélange de néopentylglycol et de TMP pourrait être utilisé. Toutefois, si le mélange est trop varié, le spectre de poids moléculaire peut être exagérément élargi.

Le procédé de la présente invention offre plusieurs avantages importants. En particulier, les réactions permettent d'utiliser des températures plus basses qui évitent les réactions d'estérification et de transestérification non souhaitées qui élargissent indésirablement le spectre de poids moléculaire qui à son tour augmenterait la teneur en composés volatils ou ferait monter la consommation de solvant du produit résultant. Ces réactions secondaires sont spécialement importantes dans les procédés antérieurs pour lesquels les catalyseurs sont des acides protoniques ou de Lewis.

De plus, chaque stade peut être mené à son terme, ce qui permet d'arriver à un taux de conversion élevé. La possibilité de choisir le nombre des stades et des composants permet en général de choisir le composé très prépondérant dans le produit final et permet une excellente maîtrise du poids moléculaire. De plus, la fonctionnalité hydroxyle-carboxyle du produit final peut être imposée avec précision.

Un schéma de réaction illustrant cinq stades dans un procédé conforme à la présente invention est le suivant:





Les exemples suivants sont destinés à illustrer non limitativement la présente invention. Sauf indication contraire, les parties et pourcentages sont en poids.

On compose une peinture-émail thermodurcissable blanche témoin pour essayer des films de certains des différents oligomères décrits dans les exemples. Les apports des divers oligomères contribuant aux COV

sont calculés théoriquement sur base des constituants non volatils déterminés ASTM D2369 et déterminés suivant ASTM 3960 pour les COV des peintures.

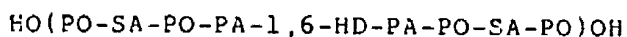
1.  $\text{TiO}_2$  - 120 g
2. Oligomère à 100% - 105 g
3. Solvant de ci-dessus, sa quantité détermine COV
4. Hexaméthoxyméthylolmélamines - 45 g
5. Acide p-toluènesulfonique à 40% - 1,1 g
6. Solvant de coupage\* - Suivant besoins pour pulvériser 45 secondes - sa quantité détermine COV

\* Solvant de coupage: 50% de méthyléthylcétone et 50% de 3-éthoxypropionate d'éthyle (EEP) commercialisé sous la marque Ektapro EEP.

On détermine le pourcentage du produit dans les intervalles de poids moléculaire par chromatographie de perméation de gel. On exécute les réactions sous une atmosphère inerte d'azote pour éviter les réactions secondaires d'oxydation.

#### EXEMPLE A

On prépare un oligomère succinate de propylène phtalate de propylène phtalate de 1,6-hexanediol succinate de propylène propylène à fonctions hydroxyle terminales en abrégé



en 4 stades de la façon suivante. La longueur de chaîne conformément à la définition serait de 30 atomes de carbone et 10 atomes d'oxygène avec un poids moléculaire de 846.

On introduit dans un ballon de 3 litres 139 g (2,2 moles) de 1,6-hexanediol et 355 g (2,4 moles) d'anhydride phtalique; on forme l'hémi-ester diphtalique à 141°C (285°F) en une durée de 2 heures jusqu'à un indice d'acide de 266 déterminé dans 20% d'eau et 80% de diméthylformamide. On ajoute à ceci 4,5 g de bromure de triméthylammonium (TMAB) et 154 g (2,4 moles) d'oxyde

de propylène en une durée de 4 heures à 121°C (250°F) jusqu'à un indice d'acide de 7. On ajoute à ceci ensuite 242 g ou 2,4 moles d'anhydride succinique en 1,5 heure à 141°C (285°F) pour former l'hémi-ester. On ajoute à ceci ensuite 4,5 g de TMAB et 2,4 moles d'oxyde de propylène en une durée de 4 heures à 121°C (250°F) jusqu'à un indice d'acide de 9. On dilue ensuite ce mélange oligomère avec 105 g d'isobutyrate d'isobutyle jusqu'à une concentration en oligomère d'environ 92% et une viscosité de  $1,38 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (138 stokes).

Pour la comparaison, on prépare un oligomère de composition théoriquement identique par estérification classique en remplaçant l'oxyde de propylène par le propylèneglycol sur base molaire comme indiqué ci-après.

On introduit dans un ballon de 5 litres 514 g (4,30 moles) de 1,6-hexanediol, 1290 g (8,72 moles) d'anhydride phtalique, 662 g (8,72 moles) de propylèneglycol, 872 g (8,72 moles) d'anhydride succinique et 662 g (8,72 moles) de propylèneglycol en supplément. On exécute l'estérification à 232°C (450°F) avec une colonne garnie pour retenir le propylèneglycol, en une durée de 8 heures au cours de laquelle on élimine 327 g (18,2 moles) d'eau, jusqu'à un indice d'acide de 3. On ajoute à ceci 398 g de solvant EEP (éthoxy-n-propionate d'éthyle) jusqu'à une concentration en oligomère de 90%. L'indice d'acide est de 3 et la viscosité est de  $1,85 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (185 stokes). Après coupage avec de l'isobutyrate d'isobutyle (IBIB) jusqu'à la même concentration en oligomère de 90%, la viscosité est de  $1,92 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (192 stokes) pour 89% de constituants non volatils déterminés.

On essaie la solution d'oligomère dans une peinture-émail thermodurcissable blanche témoin comme décrit précédemment. La teneur en COV calculée est

de 276 g/litre (2,3 livres/gallon). Après 20 minutes de cuisson à 177°C (350°F), le lustre à 60° est de 97 unités et un film de 38  $\mu\text{m}$  (0,0015 pouce) a la dureté du crayon 4H avec une résistance à l'impact direct de 13,56 Nm (120 pouces-livres).

Les propriétés déterminées pour les préparations en stades et en charge unique sont les suivantes:

<u>Propriétés</u>	<u>en stades</u>	<u>en charge unique</u>
Polydispersité	1,26	1,69
Intervalle de $M_n$ préféré		
+ 50% $M_n$ 1269	26% au-dessus	53,3% au-dessus
- 50% $M_n$ 423	5% au-dessous	7,7% au-dessous
% en poids dans l'intervalle	69%	39,0%

#### EXEMPLE B

On prépare un oligomère phtalate de propylène succinate de propylène adipate de propylène succinate de propylène phtalate de propylène propylène à fonctions hydroxyle terminales en abrégé



en 5 stades de la façon suivante. La longueur de chaîne serait de 39 atomes de carbone et 12 atomes d'oxygène et le poids moléculaire de 990.

On introduit dans un ballon de 3 litres 219 g (1,5 mole) d'acide adipique et 14,5 g de bromure de tétraméthylammonium (TMAB) comme catalyseur. On ajoute à ceci 174 g (3 moles) d'oxyde de propylène au reflux en une durée de 3 heures à 141°C (285°F) jusqu'à un indice d'acide de 2. On ajoute à ceci 300 g (3 moles) d'anhydride succinique pour former le di-hémiester à 121°C (250°F) en 1,5 heure jusqu'à un indice d'acide de 227 (dans 20% de  $\text{H}_2\text{O}$  et 80% de DMF). On ajoute à ceci ensuite 174 g (3 moles) d'oxyde de propylène au reflux à 121°C (250°F) en 2,5 heures jusqu'à un indice d'acide de 7. On ajoute à ceci ensuite 444 g (3 moles) d'anhydride phtalique à 127°C (260°F) en 4 heures jus-

qu'à un indice d'acide de 137 dans le diméthylformamide (DMF). On ajoute à ceci ensuite 174 g (3 moles) d'oxyde de propylène à 132°C (270°F) et on chauffe le mélange au reflux pendant 2,5 heures jusqu'à atteindre un indice d'acide de 4. On coupe ensuite 1225 g de cet oligomère avec 136 g d'EEP jusqu'à une teneur en oligomère de 90% et une viscosité de  $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (79 stokes).

Pour la comparaison, on prépare un oligomère de composition théoriquement identique suivant des techniques d'estérification classiques en remplaçant l'oxyde de propylène par le propylèneglycol surbase molaire.

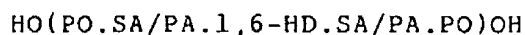
On introduit dans un ballon de 5 litres ensemble 2,43 fois chacun des constituants suivants: 219 g (1,5 mole) d'acide adipique, 228 g (3 moles) de propylèneglycol, 300 g (3 moles) d'anhydride succinique, 228 g (3 moles) de propylèneglycol, 444 g (3 moles) d'anhydride phtalique et 228 g (3 moles) de propylèneglycol. On estérifie ceci à 238°C (460°F) pendant 9 heures sous une colonne garnie jusqu'à un indice d'acide de 5. On coupe ceci avec de l'EEP jusqu'à une teneur en oligomère de 90% et une viscosité de  $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (300 stokes). On peut observer que cette viscosité vaut à peu près 3,5 fois celle de l'oligomère préparé par le procédé de l'invention dans le même solvant et à la même teneur en oligomère.

Essayé dans la peinture témoin l'oligomère formé par stades mène à une teneur calculée en COV de 276 g/litre (2,3 livres/gallon) et une teneur en COV déterminée suivant ASTM 3960 de 319,2 g/litre (2,66 livres/gallon). Après 20 minutes de cuisson à 177°C (350°F), un film de 38  $\mu\text{m}$  (0,0015 pouce) atteint un lustre à 60° de 96% et la dureté du crayon 2H avec une résistance à l'impact direct de 9,04 Nm (80 pouces-livres).

<u>Propriétés</u>	<u>en stades</u>	<u>en charge unique</u>
Polydispersité	1,55	1,81
Intervalle de $M_n$ préféré		
+ 50% $M_n$ 1483	16,9% au-dessus	50,0% au-dessus
- 50% $M_n$ 495	6,2% au-dessous	9,5% au-dessous
% en poids dans l'intervalle	76,9%	41,5%

EXEMPLE C

On prépare un polyester oligomère succinate-phtalate mixte de propylène succinate-phtalate mixte de 1,6-hexanediol propylène à deux fonctions hydroxyle terminales en abrégé



en 5 stades de la façon suivante. La longueur de chaîne de l'oligomère théorique serait de 18 atomes de carbone et 6 atomes d'oxygène et le poids moléculaire serait de 520.

On introduit dans un ballon de 5 litres 708 g (6 moles) de 1,6-hexanediol, 1598 g (10,8 moles) d'anhydride phtalique et 120 g (1,2 mole) d'anhydride succinique. On maintient ceci à une température de 132°C (270°F) pendant environ 2 heures jusqu'à un indice d'acide de 264 dans le DMF. On ajoute à ceci ensuite 15,6 g de triphénylphosphine comme catalyseur et 697 g (12 moles) d'oxyde de propylène au reflux en une durée de 5 heures jusqu'à un indice d'acide de 13. On ajoute un supplément de 12 g d'oxyde de propylène pour remplacer les pertes au condenseur à 132°C (270°F) en 1 heure pour faire baisser davantage l'indice d'acide jusqu'à 9. On ajoute à 2903 g de ceci 153 g de solvant EEP jusqu'à une concentration en oligomère de 95% avec une viscosité de  $1,21 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (121 stokes), un indice d'hydroxyle de 189 et une teneur en constituants non volatils déterminée de 93,4%.

Pour la comparaison, on prépare un oligomère de composition théoriquement identique (sauf pour

le spectre de poids moléculaire) suivant des techniques de polyesterification classiques. On remplace l'oxyde de propylène par le propylèneglycol sur une base molaire.

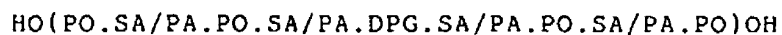
On introduit les constituants suivants tous ensemble dans un ballon de 5 litres muni d'une colonne garnie: 974 g (8,25 moles) de 1,6-hexanediol, 2200 g (14,9 moles) d'anhydride phtalique et 1255 g (16,5 moles) de propylèneglycol. On estérifie ceci au reflux à 216°C (420°F) pendant 11 heures jusqu'à un indice d'acide de 6, en dégageant 300 g (16,5 moles) d'eau. On coupe 95 g de cet oligomère avec 5 g de solvant EEP jusqu'à une teneur en oligomère de 95%, une viscosité de 1,90  $10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (190 stokes), une teneur en constituants non volatils déterminée de 89,6% et un indice d'hydroxyle d'environ 198. Lors de la comparaison avec l'oligomère ci-dessus du procédé de l'invention, la plus faible teneur en constituants non volatils déterminée (89,6% contre 93,4%) indique une espèce de poids moléculaire beaucoup plus faible et la viscosité plus élevée (1,90 contre 1,21  $10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , soit 190 contre 121 stokes) indique une espèce de poids moléculaire considérablement supérieur pour le polyester préparé de façon classique et dès lors une répartition de poids moléculaire plus étroite dans le cas du procédé de l'invention.

A l'essai de l'oligomère par stades dans la peinture témoin, on arrive à une teneur en COV calculée de 252 g/litre (2,1 livres/gallon) et une teneur en COV déterminée (ASTM 3960) de 276 g/litre (2,3 livres/gallon). Après 20 minutes de cuisson à 177°C (350°F), un film de peinture de 38  $\mu\text{m}$  (0,0015 pouce) atteint un lustre à 60° de 79%, la dureté du crayon 2H et une résistance à l'impact direct de 4,52 Nm (40 pouces livres).

<u>Propriétés</u>	<u>en stades</u>	<u>en charge unique</u>
Polydispersité	1,17	1,45
Intervalle de $M_n$ préféré		
+ 50% $M_n$ 780	16,7% au-dessus	54,4% au-dessus
- 50% $M_n$ 260	3,0% au-dessous	4,3% au-dessous
% en poids dans l'intervalle désiré	70,3%	43,3%

EXEMPLE D

On prépare un polyester oligomère succinate-phtalate mixte de propylène succinate-phtalate mixte de propylène succinate-phtalate mixte de dipropylène-glycol succinate-phtalate mixte de propylène, propylène à fonctions hydroxyle terminales en abrégé



en quatre stades de la façon suivante. La longueur de la chaîne oligomère devrait être de 28 atomes de carbone et 8 atomes d'oxygène et le poids moléculaire théorique devrait être de 862.

On introduit dans un ballon de 3 litres 268 g (2 moles) de dipropylèneglycol, 200 g (2 moles) d'anhydride succinique et 296 g (2 moles) d'anhydride phtalique. On fait réagir ceci à 127°C (260°F) pendant 2,5 heures jusqu'à un indice d'acide de 293 (dans le DMF). On ajoute à ceci 17 g de bromure de triméthylammonium comme catalyseur et 232 g (4 moles) d'oxyde de propylène au reflux en une durée de 6 heures à environ 121°C (250°F) jusqu'à un indice d'acide de 6. On ajoute à ceci ensuite 200 g (2 moles) d'anhydride succinique et 296 g (2 moles) d'anhydride phtalique et on fait réagir ceci à 141°C (285°F) jusqu'à un indice d'acide de 153 (dans le H<sub>2</sub>O.DMF) en une durée de 3 heures. On ajoute à ceci 232 g (4 moles) d'oxyde de propylène au reflux à environ 121°C (250°F) en une durée de 5 heures jusqu'à un indice d'acide de 5.

On coupe ensuite 900 g de cet oligomère avec

100 g de solvant EEP jusqu'à une viscosité de  $1,38 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (138 stokes), un indice d'hydroxyle de 105 et une teneur en COV déterminée de 89%.

Pour la comparaison, on prépare un oligomère de composition théoriquement identique (sauf pour le spectre de poids moléculaire) suivant les techniques de polyestérification classiques. On remplace l'oxyde de propylène par le propylèneglycol sur une base molaire.

On introduit dans un ballon de 5 litres muni d'une colonne garnie les constituants suivants tous ensemble: 536 g (4 moles) de dipropylèneglycol; 800 g (8 moles) d'acide succinique; 1184 g (8 moles) d'anhydride phtalique et 1216 g (16 moles) de propylèneglycol. On fait réagir ceci au reflux à 232°C (450°F) pendant 7 heures en dégageant 270 g d'eau jusqu'à un indice d'acide de 6. On ajoute à 900 g de cet oligomère 100 g de solvant EEP jusqu'à une viscosité de  $2,62 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (262 stokes) et un indice d'hydroxyle de 103. On peut observer que la viscosité est le double de celle de l'oligomère préparé par les procédés de la présente invention.

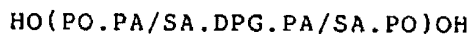
A l'essai de l'oligomère par stades dans la peinture témoin, on atteint une teneur en COV déterminée (ASTM 3960) de 282 g/litre (2,35 livres/gallon). Après 20 minutes de cuisson à 177°C (350°F), le lustre à 60° est de 97% pour un film de  $38 \mu\text{m}$  (0,0015 pouce) ayant la dureté du crayon 3H et une résistance à l'impact direct de 6,78 Nm (60 pouces/livre). Au contraire, l'oligomère en charge unique conduit à une teneur en COV déterminée (ASTM 3960) de 326,4 g/litre (2,72 livres/gallon) avec sensiblement les mêmes propriétés du film.

Les propriétés du spectre de poids moléculaire sont les suivantes:

<u>Propriétés</u>	<u>en stades</u>	<u>en charge unique</u>
Polydispersité	1,28	1,64
Intervalle de $M_n$ préféré		
+ 50% $M_n$ 1293	22,1% au-dessus	44,5% au-dessus
- 50% $M_n$ 431	7,5% au-dessous	9,0% au-dessous
% en poids dans l'intervalle	70,4%	46,5%

EXEMPLE E

On prépare un polyester oligomère phtalate-succinate mixte de propylène phtalate-succinate mixte de dipropylèneglycol propylène à fonctions hydroxyle terminales en abrégé



en deux stades de la façon suivante. La longueur de la chaîne de l'oligomère est de 16 atomes de carbone et 7 atomes d'oxygène et le poids moléculaire théorique devrait être de 498.

On introduit dans un ballon de 3 litres 469 g (3,5 moles) de dipropylèneglycol, 350 g (3,5 moles) d'anhydride succinique et 518 g (3,5 moles) d'anhydride phtalique et on les fait réagir à 138°C (280°F) pendant 1,5 heure jusqu'à un indice d'acide de 309 dans le DMF. On ajoute à ceci 17 g de bromure de triméthylammonium catalytique et 407 g d'oxyde de propylène au reflux à 127°C (260°F) en 8 heures jusqu'à un indice d'acide de 7. On ajoute à 940 g de l'oligomère résultant 50 g de solvant IBIB jusqu'à une viscosité de  $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (51 stokes) et une teneur en constituants non volatils déterminée de 92%.

Pour la comparaison, on prépare un oligomère de composition théoriquement identique (sauf pour le spectre de poids moléculaire) suivant des techniques de polyestérification classiques. On remplace l'oxyde de propylène par le propylèneglycol sur une base molaire.

On introduit dans un ballon de 3 litres muni

d'une colonne garnie 402 g (3 moles) de dipropylène-glycol, 300 g (3 moles) d'anhydride succinique, 444 g (3 moles) d'anhydride phtalique et 456 g (6 moles) de propylèneglycol. On fait réagir ceci au reflux à 232°C (450°F) pendant 5 heures jusqu'à un indice d'acide de 6 avec dégagement de 103 g d'eau. On ajoute à 94 g de l'oligomère 6 g de solvant IBIB jusqu'à une viscosité de  $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (43 stokes) et une teneur en constituants non volatils déterminée de 87%. Bien que la viscosité ne soit pas plus élevée que celle de l'oligomère du procédé de l'invention, probablement à cause de la grande quantité de fractions de bas poids moléculaire, la plus faible teneur en constituants non volatils déterminée (87% contre 92%) indique les grandes quantités de ces fractions de bas poids moléculaire qui sont nuisibles pour les teneurs en COV déterminées des peintures résultantes.

A l'essai dans la peinture témoin, l'oligomère en stades donne une teneur en COV calculée de 240 g/litre (2,0 livres/gallon) tandis que l'oligomère en charge unique donne une teneur en COV calculée de 288 g/litre (2,4 livres/gallon).

<u>Propriétés</u>	<u>en stades</u>	<u>en charge unique</u>
Polydispersité	1,20	1,51
Intervalle de $M_n$ préféré		
+ 50% $M_n$ 747	23,8% au-dessus	48,7% au-dessus
- 50% $M_n$ 249	3,0% au-dessous	4,5% au-dessous
% en poids dans l'intervalle désiré	73,2%	46,7%

#### EXEMPLE F

On prépare un polyester oligomère succinate-phtalate mixte de propylène adipate de propylène phtalate-succinate mixte de propylène propylène à fonctions hydroxyle terminales en abrégé



de la façon suivante. La longueur de la chaîne devrait être de 22 atomes de carbone et 8 atomes d'oxygène et le poids moléculaire théorique devrait être de 664.

On introduit dans un ballon de 5 litres muni d'un condenseur à reflux 879 g (6,02 moles) d'acide adipique, 698 g (12,04 moles) (avec un excès de 10% pour compenser les pertes par le condenseur) d'oxyde de propylène et 20 g de triphénylphosphine comme catalyseur. On fait réagir ceci (avec apport graduel de l'oxyde de propylène) au reflux à 132°C (270°F) pendant une durée de 3 heures jusqu'à un indice d'acide de 1 et on chasse l'oxyde de propylène en excès par barbotage d'un gaz inerte. On ajoute à ceci ensuite 1604 g (10,84 moles) d'anhydride phtalique et 120 g (1,20 mole) d'anhydride succinique qu'on fait réagir à 132°C (270°F) pendant 1,5 heure jusqu'à un indice d'acide de 158 (dans le DMF). On fait réagir ce produit à son tour avec 698 g (12 moles) d'oxyde de propylène au reflux pendant 3 heures jusqu'à un indice d'acide de 7 et un indice d'hydroxyle de 155. On coupe 950 g de l'oligomère résultant avec 50 g de solvant EEP jusqu'à une viscosité de  $2,13 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (213 stokes).

Pour la comparaison, on prépare un polyester oligomère de composition théoriquement identique suivant des procédés d'estérification à charge unique classiques. On remplace l'oxyde de propylène par le propylèneglycol sur une base molaire.

On introduit dans un ballon de 5 litres muni d'un condenseur à colonne garnie ensemble 879 g (6,02 moles) d'acide adipique, 1830 g (24 moles) de propylèneglycol, 1604 g (10,8 moles) d'anhydride phtalique et 120 g (1,2 mole) d'anhydride succinique. On les fait réagir à 232°C (450°F) au reflux pendant 7 heures jusqu'à un indice d'acide de 10 et un indice d'hydroxyle de 150. En coupant 950 g de cet oligomère avec 50 g

de solvant EEP, on atteint une viscosité de  $4,04 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (404 stokes) soit à peu près deux fois celle de l'oligomère préparé suivant l'invention.

Comme autre exemple, on modifie le stade de réaction avec l'oxyde de propylène donnant l'oligomère par stades ci-dessus en remplaçant sur une base molaire l'oxyde de propylène par l'oxyde d'éthylène. La longueur de chaîne de cet oligomère est la même que celle de l'oligomère par stades à base d'oxyde de propylène, mais le poids moléculaire est réduit à 636. On introduit l'oxyde d'éthylène graduellement sous une pression de 3,5 bars (50 livres/pouce carré) à 121°C (250°F) jusqu'à atteindre un indice d'acide de 1,4.

En coupant 950 g de cet oligomère avec 50 g de solvant EEP, on atteint une viscosité de  $1,29 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (129 stokes).

En préparant une peinture témoin à partir de l'oligomère par stades à base d'oxyde de propylène obtenu suivant les procédés décrits ci-dessus, on atteint une teneur en COV calculée de 252 g/litre (2,1 livres/gallon) et une teneur en COV déterminée de 276 g/litre (2,3 livres/gallon). Un film de  $38 \mu\text{m}$  (0,0015 pouce) cuit pendant 15 minutes à 149°C (300°F) atteint un lustre à 60° de 90%, la dureté du crayon H et une résistance à l'impact de 18,08 Nm (160 pouces-livres).

En préparant la même peinture au départ de l'oligomère à charge unique, on atteint une teneur en COV calculée de 276 g/litre (2,3 livres/gallon) et une teneur en COV déterminée (ASTM 3960) de 324 g/litre (2,7 livres/gallon).

<u>Propriété</u>	<u>en stades</u>	<u>en charge unique</u>
Polydispersité	1,25	1,55
Intervalle de $M_n$ préféré		
+ 50% $M_n$ 1008	18,2% au-dessus	46,5% au-dessus
- 50% $M_n$ 332	7,5% au-dessous	10,2% au-dessous
% en poids dans l'intervalle	74,3%	43,3%

EXEMPLE G

On prépare le polyester oligomère linéaire théorique ci-après en 8 stades suivant le procédé de l'invention de la façon suivante.

On prépare un polyester oligomère succinate de propylène succinate de propylène phtalate de propylène succinate de propylène succinate de 1,6-hexanediol phtalate de propylène succinate de propylène succinate de propylène propylène à fonctions hydroxyle terminales en abrégé:

HO(PO.SA.PO.SA.PO.PA.PO.SA.1,6-HD.SA.PO.PA.PO.SA.PO.SA.PO)OH  
en 8 stades de la façon suivante. La longueur de chaîne est de 44 atomes de carbone et 16 atomes d'oxygène et le poids moléculaire théorique est de 1478.

On introduit dans un ballon de 5 litres 558 g (4,73 moles) de 1,6-hexanediol et 946 g (9,46 moles) d'anhydride succinique. On fait réagir ceci jusqu'au di-hémiester à 121°C (250°F) jusqu'à un indice d'acide de 356 (dans le DMF). On ajoute à ceci 20 g de triphénylphosphine, 548 g (9,46 moles) d'oxyde de propylène au reflux à 132°C (270°F) en 2 heures jusqu'à un indice d'acide de 6. On ajoute à ceci 1400 g (9,46 moles) d'anhydride phtalique et on fait réagir à 135°C (275°F) pendant 2 heures jusqu'à un indice d'acide de 173 (dans le DMF) pour former le di-hémiester. On ajoute à ceci ensuite 548 g (9,46 moles) d'oxyde de propylène jusqu'à un indice d'acide de 4 au reflux à 129°C (265°F) en une durée de 4 heures. A ce stade,

on transfère 2000 g (2,36 moles) de l'oligomère dans un autre ballon de 5 litres et on poursuit la réaction par addition de 473 g (4,73 moles) d'anhydride succinique qu'on fait réagir jusqu'au di-hémiester à 138°C (280°F) en 1,5 heure jusqu'à un indice d'acide de 103 dans le DMF. On ajoute à ceci 7,5 g de triphénylphosphine et 274 g (4,73 moles) d'oxyde de propylène au reflux à 132°C (270°F) en une durée de 3 heures jusqu'à un indice d'acide de 7. On ajoute à ceci ensuite 473 g (4,73 moles) d'anhydride succinique et on forme le di-hémiester à 138°C (280°F) jusqu'à un indice d'acide de 76 (dans le DMF). On ajoute à ceci 274 g (4,73 moles) d'oxyde de propylène en une durée de 4 heures au reflux à 129°C (265°F) jusqu'à un indice d'acide de 1. On coupe 900 g de l'oligomère résultant avec 100 g de solvant EEP jusqu'à une viscosité de  $2,3110^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (231 stokes) et une teneur en constituants non volatils déterminée de 89,5%.

Pour la comparaison, on prépare un oligomère de composition théoriquement identique (sauf pour le spectre de poids moléculaire) suivant des techniques de polyesterification classiques. On remplace l'oxyde de propylène par le propylèneglycol sur une base molaire.

On introduit dans un ballon de 5 litres muni d'une colonne garnie ensemble 305 g (2,58 moles) de 1,6-hexanediol, 1553 g (15,53 moles) d'anhydride succinique, 1574 g (20,71 moles) de propylèneglycol et 767 g (5,18 moles) d'anhydride phtalique. On les fait réagir à 227°C (440°F) au reflux pendant 12 heures jusqu'à un indice d'acide de 2 avec dégagement de 363 g d'eau. On ajoute à 900 g de cet oligomère 100 g de solvant EEP jusqu'à une concentration en oligomère de 90%, une viscosité de  $5,86 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (586 stokes) et une teneur en constituants non volatils déterminée de 89,4%.

On peut observer que cette viscosité est à peu près le double de celle de l'oligomère préparé conformément à l'invention.

A l'essai dans la peinture témoin, l'oligomère en stades a une teneur en COV calculée de 300 g/litre (2,5 livres/gallon) contre une teneur en COV calculée de 336 g/litre (2,8 livres/gallon) pour l'oligomère à charge unique. La dureté du crayon et la souplesse des films sont à peu près les mêmes (H et résistance à l'impact de 18,08 Nm (160 pouces-livres)).

<u>Propriété</u>	<u>en stades</u>
Polydispersité	1,64
Intervalle de $M_n$ préféré	
+ 50% $M_n$ 2214	42,1% au-dessus
- 50% $M_n$ 738	9,8% au-dessous
% en poids dans l'intervalle désiré	48,1%

#### EXEMPLE H

On prépare un polyester oligomère phtalate de propylène phtalate de propylène succinate de propylène succinate de 1,6-hexanediol phtalate de propylène phtalate de propylène propylène à fonctions hydroxyle terminales en abrégé

HO(PO.PA.PO.PA.PO.SA.1,6-HD.SA.PO.PA.PO.PA.PO)OH  
en 6 stades de la façon suivante. La longueur de chaîne est de 32 atomes de carbone et 12 atomes d'oxygène et le poids moléculaire est de 1258.

On introduit dans un ballon de 5 litres 2000 g (2,37 moles) de l'oligomère formé aux 4 premiers stades de l'exemple G. On poursuit la réaction avec 700 g d'anhydride phtalique qu'on fait réagir jusqu'au di-hémiester à 143°C (290°F) pendant 1,5 heure jusqu'à un indice d'acide de 103 (dans la pyridine). On ajoute à ceci 274 g d'oxyde de propylène au reflux en une durée de 3,5 heures jusqu'à un indice d'acide de 6 et un in-

dice d'hydroxyle de 83. En coupant 850 g de cet oligomère avec 150 g de solvant EEP jusqu'à une concentration en oligomère de 85%, on atteint une viscosité de  $1,49 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (149 stokes) et une teneur en constituants non volatils déterminée de 89,5%.

Pour la comparaison, on prépare un oligomère de composition théoriquement identique (sauf pour le spectre de poids moléculaire) suivant les techniques de polyestérification classiques. On remplace l'oxyde de propylène par le propylèneglycol sur une base molaire.

On introduit dans un ballon de 5 litres muni d'un condenseur à colonne garnie ensemble 346 g (2,93 moles) de 1,6-hexanediol, 586 g (5,86 moles) d'anhydride succinique, 1336 g (17,57 moles) de propylèneglycol et 1734 g (11,71 moles) d'anhydride phtalique. On estérifie ceci, avec 27 g de propylèneglycol pour la compensation des pertes, au reflux à 232°C (450°F) pendant 12 heures jusqu'à un indice d'acide de 4 et un indice d'hydroxyle de 70. En coupant 850 g de cet oligomère avec 150 g de solvant EEP jusqu'à une teneur en oligomère de 85%, on atteint une viscosité de  $3,66 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (366 stokes) et une teneur en constituants non volatils déterminée de 84,5%. Cette viscosité est supérieure à celle de l'oligomère obtenu par les procédés de l'invention.

On prépare comme décrit ci-dessus un second polyester synthétisé de façon classique, sauf qu'on augmente la quantité totale de propylèneglycol de 137 g (1,82 mole). L'indice d'acide final est de 3 et la viscosité est de  $1,40 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (140 stokes) après coupage jusqu'à une teneur en oligomère de 85% avec du solvant EEP comme ci-dessus. La polydispersité est de 1,81. Ce polyester classique présente un déplacement vers le bas de la répartition des poids moléculaires à la chromatographie de perméation de gel

au point qu'il y a une baisse de 46,9% jusqu'à 26% de la quantité au delà de la valeur théorique  $M_n + 50\%$  et une augmentation de 16,7% jusqu'à 30% de la quantité au-dessous de la valeur théorique  $M_n - 50\%$ . Ceci montre que les modifications de composition ne rendent pas le polyester préparé de façon classique meilleur que celui de la présente invention. Lorsque le poids moléculaire baisse, il apparaît davantage de constituants volatils que dans un produit préparé conformément à l'invention. Lorsque le poids moléculaire augmente, la viscosité et la quantité de composés à longue chaîne deviennent plus grandes que dans le produit préparé conformément à l'invention.

<u>Propriété</u>	<u>en stades</u>	<u>en charge unique</u>	<u>Excès de pro- pylèneglycol charge unique</u>
Polydispersité	1,19	1,87	1,81
Intervalle de $M_n$ préféré			
+ 50% $M_n$ 1887	24% au-dessus	46,9% au-dessus	26% au-dessus
- 50% $M_n$ 629	5% au-dessous	16,7% au-dessous	30% au-dessous
% en poids dans l'intervalle	71%	34,4%	44%

#### EXEMPLE I

Dans le présent exemple, on prépare un oligomère suivant le procédé décrit dans l'exemple 2 du brevet EUA 4.045.391.

On introduit dans un ballon de 3 litres 111,4 g (0,94 mole) de 1,6-hexanediol et 279,2 g (1,89 mole) d'anhydride phtalique qu'on fait réagir à 149°C (300°F) pendant 2 heures jusqu'à un indice d'acide de 276 (dans le DMF). On ajoute à ceci ensuite 462 g (1,89 mole) d'ester glycidylique d'acide carboxylique en  $C_{13}$  (Cardura E<sup>®</sup>, Shell) qu'on fait réagir à 149°C (300°F) pendant 3 heures jusqu'à un indice d'acide de 9,5. On ajoute à ceci 279 g d'anhydride phtalique qu'on fait

réagir à 149°C (300°F) pendant 1,5 heure jusqu'à un indice d'acide de 64 (dans le DMF). On ajoute à ceci 468 g d'éthylèneglycol (grand excès) et on fait baisser l'indice d'acide jusqu'à 10 en 6 heures à 193°C (380°F). Par distillation sous vide à 191°C (375°F), on chasse en 4 heures l'éthylèneglycol en excès.

On coupe 90 g de cet oligomère avec 10 g d'acétate de butyle jusqu'à une viscosité de  $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (29 stokes), une teneur en constituants non volatils déterminée de 87% et un indice d'hydroxyle de 150. Du fait que l'indice d'hydroxyle théorique est de 78, on pourrait tirer la conclusion que la distillation de l'éthylèneglycol est un procédé inopérant pour préparer le produit souhaité à cause de complications par des transestérifications possibles.

#### EXEMPLE J

Dans le présent exemple, on prépare un oligomère suivant le procédé décrit dans l'exemple 5 du brevet EUA 4.045.391, sauf qu'on remplace l'oxyde d'éthylène sur une base molaire par l'oxyde de propylène pour la commodité de la préparation.

On introduit dans un ballon de 3 litres muni d'un condenseur 127 g (0,87 mole) d'acide adipique et 427 g (1,74 mole) d'éther glycidylique d'acide carboxylique en  $\text{C}_{13}$  (Cardura E<sup>®</sup>). On les fait réagir à 154°C (310°F) pendant 4 heures jusqu'à un indice d'acide de 14. On ajoute à ceci 258 g (1,74 mole) d'anhydride phtalique et on fait réagir le mélange à 149°C (300°F) pendant 2 heures jusqu'à un indice d'acide de 125 (dans le DMF). On ajoute à ceci ensuite 427 g (1,74 mole) de Cardura E<sup>®</sup> et on fait réagir le mélange à 154°C (310°F) jusqu'à un indice d'acide de 13 en 2,5 heures. On ajoute à ceci ensuite 258 g (1,74 mole) d'anhydride phtalique qu'on fait réagir jusqu'à un indice d'acide de 94 (dans le DMF) en 2 heures. On ajoute à ceci

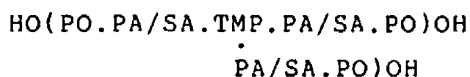
ensuite 101 g (1,74 mole) d'oxyde de propylène au reflux à 149°C (300°F) en une durée de 5 heures jusqu'à un indice d'acide de 32 et un indice d'hydroxyle de 57. On coupe 90 g de ce produit avec 10 g d'isobutyrate d'isobutyle jusqu'à une viscosité de  $1,43 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (143 stokes) et une teneur en constituants non volatils déterminée de 87%.

On évalue la solution de l'oligomère dans la peinture témoin blanche. On obtient une teneur en COV calculée de 300 g/litre (2,5 livres/gallon) et une teneur en COV déterminée de 336 g/litre (2,8 livres/gallon). Des films durcis par 20 minutes de vive cuisson à 177°C (350°F) n'atteignent que la dureté du crayon F et le revêtement est détruit par un impact sur l'envers à 1,13 Nm (10 livres-pouces), indiquant que le film est peu solide.

#### EXEMPLE K

On prépare un oligomère à trois fonctions hydroxyle terminales qui illustre une technique pour introduire une ramification dans l'oligomère. Le poids moléculaire et la longueur de chaîne peuvent être augmentés par des stades supplémentaires avec anhydride et oxirane comme décrit ici.

On prépare un oligomère phtalate succinate mixte de tripropylène sur triméthylolpropane en abrégé



de la façon suivante. La plus grande longueur de chaîne serait de 15 atomes de carbone et 6 atomes d'oxygène et le poids moléculaire théorique serait de 707.

On prépare l'oligomère en introduisant 268 g (2 moles) de TMP, 7 g de triphénylphosphine comme catalyseur, 592 g (4 moles) d'anhydride phtalique et 200 g (2 moles) d'anhydride succinique dans un ballon avec condenseur et en les faisant réagir à 138°C (280°F) pendant 1,5 heure jusqu'à un indice d'acide de 304 (dans le DMF). On ajoute à ceci ensuite 349 g

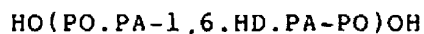
(6 moles) d'oxyde de propylène au reflux à 135°C (275°F) en une durée de 5 heures jusqu'à un indice d'acide de 9. Après coupage de 85 g de cet oligomère avec 15 g de solvant EEP, la viscosité est de  $2,37 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (237 stokes).

Pour la comparaison, on prépare un polyester suivant les techniques de polyestérification classiques de la façon suivante.

On introduit dans un ballon muni d'un condenseur à reflux avec colonne garnie ensemble 268 g (2 moles) de TMP, 592 g (4 moles) d'anhydride phtalique, 200 g (2 moles) d'anhydride succinique et 456 g (6 moles) de propylèneglycol. On les fait réagir au reflux à 232°C (450°F) pendant 6 heures jusqu'à un indice d'acide de 8 et un indice d'hydroxyle de 222. Après coupage de 85 g de cet oligomère avec 15 g de solvant EEP, on atteint une viscosité de  $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (400 stokes).

#### EXEMPLE L

On prépare un polyester oligomère phtalate de propylène phtalate de 1,6-hexanediol propylène à deux fonctions hydroxyle terminales en abrégé



en deux stades de la façon suivante. La longueur de chaîne est de 18 atomes de carbone et 6 atomes d'oxygène et le poids moléculaire théorique serait de 530.

On introduit dans un ballon de 5 litres muni d'un condenseur 890 g (7,54 moles) de 1,6-hexanediol et 2234 g (15,09 moles) d'anhydride phtalique. On les fait réagir à 141°C (285°F) (environ) pendant 40 minutes jusqu'à un indice d'acide de 288 dans le DMF. On ajoute à ceci 24 g de triphénylphosphine à 135°C (275°F), puis 876 g (15,1 moles) d'oxyde de propylène au reflux en une durée de 5 heures jusqu'à un indice d'acide de 4,3 et un indice d'hydroxyle de 203. On coupe 95 g de ce po-

lyester avec 5 g de solvant EEP pour atteindre une viscosité de  $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (98 stokes) et une teneur en constituants non volatils déterminée de 92,2%. La polydispersité déterminée est de 1,12.

Afin de comparer un oligomère de composition chimique théoriquement identique (sauf pour le spectre de poids moléculaire) obtenu par une réaction de polyestérification classique, on introduit les constituants ci-après tous ensemble dans un ballon de 5 litres muni d'un condenseur à colonne garnie. On remplace l'oxyde de propylène par le propylèneglycol sur une base molaire. Ceci met en jeu 890 g (7,54 moles) de 1,6-hexanediol, 2234 g (15,1 moles) d'anhydride phtalique et 1148 g (15,1 moles) de propylèneglycol qu'on chauffe à 218°C (425°F) et qu'on maintient au reflux en chassant l'eau de réaction pendant 7,5 heures jusqu'à un indice d'acide de 5,1 et un indice d'hydroxyle de 206. On coupe ensuite 95 g de ce polyester avec 5 g de solvant EEP jusqu'à une viscosité de  $3,34 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (334 stokes) et une teneur en constituants non volatils déterminée de 89,5%. La polydispersité déterminée est de 1,48.

Les propriétés du spectre de poids moléculaire sont les suivantes:

<u>Propriété</u>	<u>en stades</u>	<u>en charge unique</u>
Polydispersité	1,12	1,48
Intervalle de $M_n$ préféré		
+ 50% $M_n$ 795	15,2% au-dessus	56% au-dessus
- 50% $M_n$ 265	1,7% au-dessous	4% au-dessous
% en poids dans l'intervalle	83,1%	40%

#### EXEMPLE M

On prépare un polyester oligomère phtalate de propylène adipate de propylène, phtalate de propylène, propylène à deux fonctions hydroxyle terminales en abrégé

HO(PO.PA.PO.AdA.PO.PA.PO)OH

en trois stades de la façon suivante. La longueur de la chaîne de l'oligomère théorique est de 22 atomes de carbone et 8 atomes d'oxygène et le poids moléculaire théorique est de 672.

On introduit dans un ballon de 3 litres muni d'un condenseur à reflux 292 g (2,0 moles) d'acide adipique et 5,3 g de TMAB comme catalyseur. On ajoute à ceci 232 g d'oxyde de propylène en une durée de 18 heures à 107°C (225°F) jusqu'à un indice d'acide de 3. On ajoute à ceci 592 g (4,0 moles) d'anhydride phtalique en une durée de 1 heure à 135°C (275°F) jusqu'à un indice d'acide de 205 (dans le DMF). On ajoute à ceci 232 (4,0 moles) d'oxyde de propylène en une durée de 3 heures à 121°C (250°F) au reflux jusqu'à un indice d'acide de 7 et un indice d'hydroxyle de 148. On coupe 90 g de ce polyester avec de l'isobutyrate d'isobutyle (IBIB) jusqu'à une teneur en constituants non volatils déterminée de 88,1% et une viscosité de  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (75 stokes). La polydispersité déterminée est de 1,27.

Pour la comparaison, on prépare un oligomère chimiquement équivalent de composition théoriquement identique (sauf pour le spectre de poids moléculaire) suivant une technique de polyestérification classique en remplaçant l'oxyde de propylène par le propylèneglycol sur une base molaire.

On introduit dans un ballon de 5 litres muni d'un condenseur à colonne garnie ensemble 585 g (4,0 moles) d'acide adipique, 1216 g (8,0 moles) de propylèneglycol et 1184 g (8,0 moles) d'anhydride phtalique. On chauffe ceci ensuite à 238°C (460°F) pendant 6 heures au reflux jusqu'à un indice d'acide de 9 en éliminant 132 g d'eau. Après coupage (95 g) avec 5 g d'IBIB, la viscosité est de  $5,54 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (554 stokes) et la teneur en constituants non volatils déterminée

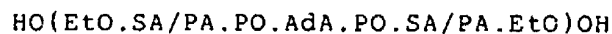
est de 92,3%. La polydispersité déterminée est de 1,56.

Les propriétés de distribution des poids moléculaires sont les suivantes:

<u>Propriété</u>	<u>en stades</u>	<u>en charge unique</u>
Polydispersité	1,27	1,56
Intervalle de $M_n$ préféré		
+ 50% $M_n$ 1008	23,7% au-dessus	49% au-dessus
- 50% $M_n$ 336	7,0% au-dessous	9% au-dessous
% en poids dans l'intervalle	69,3%	42%

#### EXEMPLE N

On prépare un polyester oligomère succinate-phtalate mixte d'éthylène adipate de propylène succinate-phtalate mixte de propylène éthylène à deux fonctions hydroxyle terminales en abrégé



en trois stades de la façon suivante. La longueur de la chaîne de l'oligomère théorique serait de 22 atomes de carbone et 8 atomes d'oxygène et le poids moléculaire serait de 634.

On introduit dans un ballon de 5 litres équipé d'un condenseur à reflux 879 g d'acide adipique et 20 g de triphénylphosphine comme catalyseur et on les chauffe à 138°C (280°F). On ajoute à ceci ensuite 698 g (12 moles) d'oxyde de propylène en 6 heures à 127°C (260°F) jusqu'à un indice d'acide de 1. On ajoute à ceci ensuite 1604 g (10,8 moles) d'anhydride phtalique et 120 g d'anhydride succinique qu'on fait réagir à 138°C (280°F) pendant 2 heures jusqu'à un indice d'acide de 196. On ajoute à ceci 528 g (12 moles) d'oxyde d'éthylène sous une pression de 3,5 bars (50 livres/pouce carré) à 121°C (250°F) en 3 heures jusqu'à un indice d'acide de 1,3 et un indice d'hydroxyle de 167. En coupant 85 parties de ce produit avec 5 parties de solvant EEP, on atteint une viscosité de 1,29  $10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (129 stokes) à une teneur en constituants non

volatils déterminée de 94,0%. La polydispersité déterminée est de 1,24.

Pour la comparaison, on prépare un polyester oligomère théoriquement et chimiquement identique (sauf pour le spectre de poids moléculaire) suivant les techniques de polyestérification classiques. On remplace l'oxyde d'éthylène par l'éthylène-glycol et l'oxyde de propylène par le propylène-glycol.

On introduit les constituants ci-après tous ensemble dans un ballon de cinq litres muni d'un condenseur à reflux avec colonne garnie. Cela met en jeu 692 g (4,74 moles) d'acide adipique, 720 g (9,48 moles) de propylène-glycol, 1262 g (8,53 moles) d'anhydride phtalique, 95 g (0,95 mole) d'anhydride succinique et 588 g d'éthylène-glycol. On chauffe ceci à 257°C (495°F) pendant 7 heures au reflux jusqu'à un indice d'acide de 6,7 et un indice d'hydroxyle de 167. En coupant 95 parties de ce produit avec 5 parties de solvant EEP, on atteint une viscosité de  $2,14 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (214 stokes) à une teneur en constituants non volatils déterminée de 93,0%. La polydispersité déterminée est de 1,56.

Les propriétés du spectre de poids moléculaire sont les suivantes:

<u>Propriété</u>	<u>en stades</u>	<u>en charge unique</u>
Polydispersité	1,24	1,56
Intervalle de $M_n$ préféré		
+ 50% $M_n$ 951	23,0% au-dessus	47,7% au-dessus
- 50% $M_n$ 317	5,8% au-dessous	10,6% au-dessous
% en poids dans l'intervalle	71,1%	41,7%

On prépare une peinture émail thermodurcissable blanche témoin à partir des deux oligomères ci-dessus. La peinture à base du polyester ci-dessus conforme à l'invention a une teneur en COV mesurée de 300 g/litre (2,50 livres/gallon) contre une teneur en

COV mesurée de 346,8 g/litre (2,89 livres/gallon) pour la peinture à base du polyester témoin ci-dessus préparé de façon classique. Les propriétés des films après durcissement comme dans l'exemple A sont sensiblement équivalentes, sauf que le polyester de la présente invention a une meilleure flexibilité (100%).

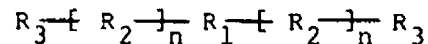
REVENDEICATIONS

1 - Composition de polyester, caractérisée en ce qu'elle a un poids moléculaire moyen supérieur à 500 et comprend un composé très prépondérant comprenant une chaîne de polyester principale contenant au moins 17 et moins de 52 atomes de carbone et au moins 6 et moins de 18 atomes d'oxygène, au moins 52% en poids des molécules de cette composition ayant un poids moléculaire dans les 50% de part et d'autre du poids moléculaire moyen de la composition, moins de 40% en poids des molécules de la composition ayant un poids moléculaire supérieur à 150% du poids moléculaire moyen de la composition et moins de 8% en poids des molécules de la composition ayant un poids moléculaire inférieur à 50% du poids moléculaire moyen de la composition, la composition de polyester contenant au moins 1,6 équivalent de radicaux hydroxyle qui n'ont pas réagi ou au moins 1,6 équivalent de radicaux carboxyle qui n'ont pas réagi par mole et la composition contenant au moins 4 équivalents de liaisons ester dans les chaînes principales des molécules par mole de composition, la composition contenant des radicaux latéraux choisis parmi les radicaux hydrogène et les radicaux halogénés et non halogénés unis à la chaîne principale par un atome de carbone, chacun de ces radicaux latéraux non halogénés ne comptant pas plus de 6 atomes de carbone et pas plus de 1 atome d'oxygène et chacun de ces radicaux latéraux halogénés ne comptant pas plus de 9 atomes de carbone, étant entendu que les chaînes principales des molécules des compositions ayant un poids moléculaire de 620 sinon moins passent par au moins 2 équivalents de radicaux aromatiques par mole de composition.

2 - Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a un poids moléculaire supé-

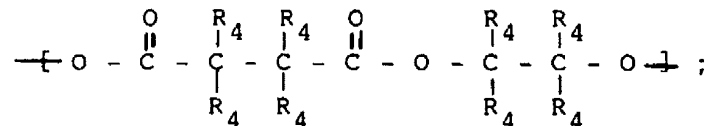
rieur à 620.

3 - Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé très prépondérant de la composition a un poids moléculaire dans les 25% de part et d'autre du poids moléculaire moyen de la composition et répond à la formule de structure:



où  $R_1$  représente indépendamment chaque fois un radical à terminaison carbonée qui peut contenir des liaisons ester et qui peut comprendre une chaîne principale passant par un cycle aromatique;

$R_2$  représente indépendamment chaque fois



$R_3$  représente H;

$R_4$  représente un radical hydrogène ou un radical pendent comptant jusqu'à 6 atomes de carbone, étant entendu que deux radicaux  $R_4$  sur des atomes de carbone adjacents peuvent être combinés pour former une structure cyclique et étant entendu de plus que  $R_4$  peut compter jusqu'à 9 atomes de carbone lorsque  $R_4$  est un radical haloalcoyle; et

$n$  représente indépendamment chaque fois un nombre entier de 1 à 4,

la composition contenant au moins 4 liaisons ester dans la chaîne principale.

4 - Composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'aucun radical latéral ne compte plus de 6 atomes de carbone.

5 - Procédé de préparation de la composition suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les stades:

- a) de faire réagir en substance complètement un composé A avec un composé B;
- b) de faire réagir en substance complètement le produit de réaction du stade a) avec un composé C, et
- c) de répéter le stade b) aussi souvent qu'il est nécessaire pour obtenir la longueur de chaîne principale, le poids moléculaire et les propriétés souhaités, en remplaçant le produit de réaction du stade a) par le produit de réaction du stade b) précédent;

où A est un diol ou triol comptant 2 à 10 atomes de carbone ou un acide dicarboxylique ou tricarboxylique comptant 4 à 10 atomes de carbone; B est un anhydride comptant jusqu'à 10 atomes de carbone ou un oxiranne comptant jusqu'à 10 atomes de carbone, étant entendu que lorsque A est un diol ou un triol, B est un anhydride et que lorsque A est un acide carboxylique, B est un oxiranne; C est un anhydride comptant jusqu'à 10 atomes de carbone ou un oxiranne comptant jusqu'à 10 atomes de carbone, étant entendu que lorsque le produit de réaction du stade précédent est à terminaison hydroxyle, C est un anhydride et que lorsque le produit de réaction du stade précédent est à terminaison carboxyle, C est un oxiranne.

6 - Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que A est un composé choisi dans la classe formée par l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,8-octanediol, le néopentylglycol, le 1,3-butanediol, le 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol, l'eau, l'acide maléique, l'acide succinique, l'acide malonique, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide hexahydrophthalique, l'acide tétrahydrophthalique, la glycérine, le triméthylolpropane, le triméthyloléthane, le

pentaérythritol, le cyclohexane-diméthanol, le di-triméthylolpropane, le dipropylèneglycol et l'acide triméllitique.

7 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que B est un composé choisi dans la classe formée par l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, l'anhydride phtalique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride hexahydrophthalique, l'anhydride butanesuccinique, l'anhydride triméllitique, l'anhydride glutarique, l'anhydride itaconique, l'anhydride chlorendique, l'anhydride méthylhexahydrophthalique, l'anhydride méthyltétrahydrophthalique, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, l'oxyde de cyclohexène, l'oxyde de styrène, l'éther butyl-glycidyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle et l'éther glycidyle.

8 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que C est un composé choisi dans la classe formée par l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, l'anhydride phtalique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride hexahydrophthalique, l'anhydride butanesuccinique, l'anhydride triméllitique, l'anhydride glutarique, l'anhydride itaconique, l'anhydride chlorendique, l'anhydride méthylhexahydrophthalique, l'anhydride méthyltétrahydrophthalique, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, l'oxyde de cyclohexène, l'oxyde de styrène, l'éther butyl-glycidyle, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle et l'éther glycidyle.

9 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que le stade a) est exécuté à une température inférieure à 150°C.

10 - Procédé suivant l'une quelconque des re-

revendications 5 à 9, caractérisé en ce que tous les stades sont exécutés à une température inférieure à 150°C.

11 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que le composé A est un diol et est mis à réagir avec 2 moles d'anhydride au stade a).

12 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que le composé A est un acide dicarboxylique et est mis à réagir avec 2 moles d'oxiranne au stade a).



Office européen  
des brevets

### RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BE 8700428  
BO 222

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	FR-A-2 283 165 (HOECHST) * Revendications 1-12 *	1-12	C 08 G 63/42 C 08 G 63/58
A	FR-A-2 112 463 (THE SHERWIN-WILLIAMS CO.) * Revendications 1-8 *	1-12	C 09 D 3/64
A	US-A-4 403 093 (HARTMAN et al.) * Revendications 1-18 *	1-12	
A	US-A-3 370 043 (J.G. MILLIGAN) * Revendications 1-4 *	1-12	
A	US-A-3 355 434 (J.G. MILLIGAN et al.) * Revendications 1-7 *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 08 G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19-04-1989		DECOCKER L.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (1/0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8700428

B0 222

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28/04/89

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A- 2283165	26-03-76	NL-A- 7510312	04-03-76
		BE-A- 833000	02-03-76
		DE-A- 2441921	11-03-76
		GB-A- 1528802	18-10-78
		SE-A- 7509707	03-03-76
		SE-B- 417722	06-04-81
		-----	-----
FR-A- 2112463	16-06-72	NL-A- 7114121	09-05-72
		DE-A- 2138193	22-06-72
		GB-A- 1356828	19-06-74
		CA-A- 962397	04-02-75
		US-A- 3912690	14-10-75
		BE-A- 774751	02-05-72
-----	-----		
US-A- 4403093	06-09-83	Aucun	
-----	-----	-----	-----
US-A- 3370043		Aucun	
-----	-----	-----	-----
US-A- 3355434		Aucun	
-----	-----	-----	-----