

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 122893

Int. Cl. C 08 g 20/32 kl. 39b⁵-20/32
C 09 d 11/10 22g-11/10

Patentsøknad nr. 169.508 Inngitt 25.VIII 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 30.VIII 1971

Prioritet begjært fra: 26.VIII 1966 USA,
nr. 575.261

General Mills, Inc. (a Corporation of Delaware),
General Offices, 9200 Wayzata Boulevard Minneapolis, Minn. 55440, USA.

Oppfinner: David W. Glaser,
2400 Bourne Avenue, City of St. Paul, County of Ramsey,
Minn., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Karsten B. Halvorsen.

Fremgangsmåte for fremstilling av en polyamid-polyimidplast.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av en polyamid-polyimidplast, som er særlig egnet for anvendelse som bindemiddel for fleksografiske trykkfarver, hvor et alkylendiamin, hvor alkylengruppen inneholder 2-8 karbonatomer, fortrinnsvis etylendiamin, kondenseres med en karboksylkomponent, som omfatter polymere fettsyrer, fortrinnsvis polymeriserte talloljefettsyrer, en monokarboksylysyre og et karboksylsyreanhydrid, fortrinnsvis heksahydroftalsyreanhydrid, samt eventuelt mindre mengder av andre syrekomponenter, og hvor antallet ekvivalenter av aminogrupeer i diaminet omtrent tilsvarer antallet karboksylgrupper i karboksylkomponenten. Det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at det som monokarboksylysyre anvendes isosmørsyre,

122893

2

2-etylheksansyre, 2-etyl smørsyre eller blandinger av disse. Andre trekk ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Plaster som egner seg for bruk som bindemiddel for fleksografiske trykkfarger bør oppvise en ønsket kombinasjon av egenskaper, som:

- (1) lav viskositet
- (2) god løsningsstabilitet i isopropanol
- (3) god "kortningsevne" med isopropanol og denaturert etanol
- (4) god forenbarhet med nitrocellulose
- (5) god strekkbarhet
- (6) god glans
- (7) god adhesjon til polyetylen og polydiolefiner etter neddypping i isvann, og
- (8) liten lukt

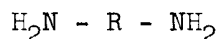
Polyamid-polyimidplastene som kan fremstilles ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse er funnet i særegen grad å besitte kombinasjonen av nevnte egenskaper. Plastene kan imidlertid også anvendes i rotogravyrtrykkfarger.

Det er fra tidligere kjent en rekke liknende produkter for liknende formål, for eksempel fra britisk patentskrift nr. 993.286, hvor minst halvparten av den anvendte monobasiske syre skal utgjøres av bisfenol-pentansyre. Ved anvendelse av i handelen lett tilgjengelige syrer som isosmørsyre, 2-etylheksansyre eller 2-etylsmørsyre, sammen med karboksylsyreanhydridet, oppnås kombinasjonen av de ønskede, nevnte egenskaper, lettere tilgjengelighet av utgangsmaterialer, greit forløpende kondensasjon samt lite generende lukt under kondensasjonen.

I alminnelighet fremstilles plastene ved omsetningen i temperaturområdet 100-300°C etterfulgt av fjerning av eventuelt dannet kondensasjonsvann. Omsetningen utføres fortrinnsvis i to temperaturtrinn for dannelselse av polyamid under anvendelse av syrer og diamin ved en temperatur som holdes på 140-160°C i omkring 1/4 til 1 time, fulgt av en temperaturhevning til omkring 200-250°C i fra 1 til 2 timer. Den totale reaksjonstid er ikke kritisk og det kreves bare at tiden er tilstrekkelig lang til å tilveiebringe en polyamid-polyimidplast.

Vanligvis vil den totale reaksjonstid være omkring 2 til 8 timer. Lengere reaksjonstider kan anvendes, men er vanligvis ikke nødvendig.

De foretrukne anvendte alkylendiaminer er slike med formelen



hvor R er et alkylenradikal med fra 2 til 8 karbonatomer, slik som etylendiamin, propylendiamin, butylendiamin og heksanetylendiamin. R kan være rett eller forgrenet, idet rettkjedede radikaler er de mest foretrukne.

Polymere fettsyrer er kommersielt tilgjengelige produkter. En beskrivelse av disse syrer og fremgangsmåte for deres fremstilling kan finnes i U.S.-patentskrift nr. 3.201.471. Som nevnt i dette patentskrift fremstilles polymere fettsyrer ved polymerisering av mettede, etylenumettede eller acetylenumettede, naturlig forekommende eller syntetiske, slifatiske monokarboksylysyrer inneholdende fra 8 til 18 karbonatomer. Kommersielt anvendes monokarboksylysyrer med 18 karbonatomer, slik som olein-, linol-, linolen- og eleostearinsyrer som utgangsmaterialer for fremstillingen av polymere fettsyrer. Talloljefettsyrer som i det vesentlige er en blanding av olein- og linolsyrer, er det mest vanlig anvendte utgangsmaterial.

Etter polymerisering med eller uten katalysator er det resulterende produkt en blanding av i det vesentlige dimere fettsyrer, noen trimere og noen høyere polymere fettsyrer samt noen ikke polymeriserte monomere fettsyrer. Kommersielt tilgjengelige polymere fettsyrer vil ha et innhold av dimere fettsyrer på omkring 60-80 vektprosent, et innhold av trimere og høyere polymere på omkring 10-35 vektprosent og et innhold av monomere fettsyrer på omkring 5 til 15 vektprosent. For den foreliggende oppfinnelses formål er det fordelaktig at innholdet av dimere fettsyrer ikke overskrider 85 vektprosent og at innholdet av monomere fettsyrer ikke overskrider 5 vektprosent.

I ovenstående er det referert til monomere, dimere og trimere fettsyrer tilstede i polymere fettsyrer. Mengdene av monomere fettsyrer, ofte referert til som monomer (M), dimere fettsyrer, ofte referert til som dimer (D), og trimere eller høyere polymere fettsyrer, ofte referert til som trimer (T), kan bestemmes ved den analytiske mikro-

molekylardestillasjonsmetode referert av R.F. Paschke og medarbeidere J.Am.Oil.Chem.Soc., XXXI (nr. 1), 5, (1954), hvori destillasjonen utføres under høyvakuum (under 5 mikron) og den monomere fraksjon beregnes ut fra vekten av produktet som destillerer ved opp til 155°C, den dimere fraksjon beregnes fra det som destillerer mellom 155 og 250°C, og den trimere (eller høyere) fraksjon baseres på residuet. Hvis ikke annet er nevnt, ble denne metode anvendt ved de her refererte analyser av polymere fettsyrer.

De polymere fettsyrer kan fraksjoneres for tilveiebringelse av produkter med høyere innhold av dimere syrer ved vanlig destillasjon eller ved løsningsmidelekstraksjon. De kan også hydreres (før eller etter destillasjon), for å redusere innholdet av umettede syrer under hydrogentrykk i nærvær av en hydreringskatalysator. Det skal også forstås at andre derivater av polymere fettsyrer som er istand til å danne amider ved omsetning av et diamin, for eksempel estere av lavere alkoholer (1-8 karbonatomer) med polymere fettsyrer, kan anvendes istedenfor selve syrene, i hvilket tilfelle biproduktene blir lavere alkoholer istedenfor vann.

De monokarboksylysyrer som anvendes i blanding med de polymere fettsyrer, er som nevnt isosmørsyre, 2-etylsmørsyre eller 2-etylheksansyre. Disse kan brukes enten alene eller i blanding med hverandre, idet blandinger er mest foretrukket.

Det foretrukne anhydrid er heksahydroftalsyreanhydrid. Ved kombinasjonen av dette anhydrid og de foretrukne monokarboksylysyrer som ovenfor nevnt, får man en klar forbedring eller minskning av lukten. Andre anhydrider som kan brukes istedenfor heksahydroftalsyreanhydrid, er ftalsyreanhydrid, glutarsyreanhydrid, decenylravsyreanhydrid, dodecenylravsyreanhydrid, itakonsyreanhydrid og tetrahydroftalsyreanhydrid.

Det er foretrukket at den polymere fettsyre utgjør fra 70 til 75 ekvivalentprosent av den anvendte syrekomponent (inklusive anhydridet). Monokarboksylsyren (alene eller blandinger derav) utgjør fortrinnsvis fra 10 til 22 ekvivalentprosent, idet den resterende ekvivalentprosent tilveiebringes av syreanhydridet (8 til 15 karboksyl-ekvivalentprosent).

Hvor spesielle egenskaper er ønsket for å modifisere noen av egenskapene, slik som mykningspunkt og alkoholløselighet, kan det anvendes en sam-modifiserende syrekomponent i tillegg til syreanhydridet eller monokarboksytsyren som beskrevet ovenfor. I tilfelle slik sam-modifiserende syrekomponent anvendes, kan det være i mengder opp til 25 ekvivalentprosent på basis av det totale innhold av anhydrid og monokarboksytsyre som ovenfor beskrevet. Illustrerende for slike syrer er lavere alifatiske monokarboksytsyrer som eddiksyre og propionsyre, hydroksymonokarboksytsyrer som melkesyre, glykolsyre, β -hydrokxypropionsyre, α -hydrokxy-n-kapronsyre, β -metylpropylhydrakrylsyre, tetrametylhydrakrylsyre, β -hydrokxy- α -dietylsmørsyre, salicylsyre, fenylglykolsyre og fenyleddiksyre og relativt lavmolekyære dikarboksytsyrer som ravsyre eller ftalsyre.

Total karboksylekvivalenter (stammende fra den polymere fettsyre, monokarboksytsyren og syreanhydridet) avbalanseres med et slikt antall aminoekvivalenter at det tilveiebringes et polyamid-polyimidprodukt som har omtrent like samt lave amin- og syretall (under 25 og fortrinnsvis under 10). Det er foretrukket at aminoekvivalentene utgjør minst 90% av de anvendte karboksylekvivalenter (inklusive anhydrid). Uttrykt i tallmessig forhold blir utgangsforholdet mellom aminogruppene og karboksylgruppene fortrinnsvis 0,9:1 til 1:1.

De anvendte komponentmengder kan også uttrykkes som følger:

<u>Reaksjonskomponent</u>	<u>Ekvivalentprosent</u>
Total karboksylkomponent	100
(a) polymere fettsyrer	70 - 75
(b) heksahydroftalsyreanhydrid	8 - 15
(c) monokarboksytsyrer	10 - 22
Diaminkomponent	90 - 100

Oppfinnelsen kan best illustreres ved hjelp av de følgende utførelseseksempler.

Plast-fremstilling.

Reaksjonkomponentene med unntakelse av heksahydroftalsyoreanhydridet (se tabell 1 for komponentene) ble innført i en rundbunnet, 3-halset kolbe forsynt med termometer, mekanisk rører og destillasjonskolonne. Blandingen ble omrørt og oppvarmet til 140°C og holdt på denne temperatur i omkring en halv time, ved hvilket tidspunkt biproduktet, kondensasjonsvannet, begynte å destillere av. Temperaturen ble så øket til omkring 225°C og holdt på denne temperatur i omkring to timer. Ved dette tidspunkt tilsettes heksahydroftalsyoreanhydridet i smeltet form. Omsetningen fortsettes ved omkring 225°C i ytterligere en time og så under vakuum i en time ved 225°C . (Anhydridet tilsettes ved det angitte tidspunkt for å minske mulig tap av de mer flyktige og langsomtreagerende syrer og for å fremme dannelsen av imid). Vakuomet ble deretter opphevet og produktet fjernet fra flasken.

Det fremstilles et bindemiddel for fleksografisk trykkfarge ved å løse polyamidplasten som 35% fast-stoff i isopropanol (99%).

Det ble fremstilt flere plastprodukter under anvendelse av heksahydroftalsyoreanhydrid og polymeriserte talloljefettsyrer ved hjelp av ovennevnte fremgangsmåte og beregnet for bruk som bindemiddel for fleksografisk trykkfarge. Reaksjonskomponentene, mengdene og bedømmelsen av egenskapene kan sees av den følgende tabell 1.

TABELL 1

Eksempel nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Sammensetning-Ekivalent-%															
Polymer talloljefettsyre ¹	73,0	73,7	73,7	72,8	73,2	73,5	74,7	73,8	74,3	71,8	71,9	-	-	-	-
Polymer talloljefettsyre ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	71,3	71,7	72,0	72,0
Heksahydroftalsyreanhydrid	6,6	6,6	6,7	8,2	9,9	11,7	13,5	13,4	13,4	9,8	9,7	6,4	6,5	10,0	10,0
Isosmørsyre	10,2	7,0	6,8	12,0	10,7	9,4	5,5	8,1	-	8,0	10,4	10,4	7,9	10,0	10,0
2-etylheksansyre	10,2	-	-	-	-	-	-	-	12,3	10,4	8,0	11,9	13,9	8,0	8,0
2-etylsmørsyre	-	10,2	8,7	7,0	6,2	5,4	6,3	4,7	-	-	-	-	-	-	-
Ravsyreanhydrid	-	-	4,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Etylendiamin	98,4	99,3	97,3	97,0	95,5	93,7	97,5	93,3	93,6	95,7	95,7	98,0	98,0	96,5	96,5

Syrekomponentene er angitt som % av total karboksylekivalent prosent, som er satt til 100%

¹Typisk analyse: %M=1; %D=79; %T=20; Syretall=191; Forsepningstall=199

²Typisk analyse: %M=3; %D=76; %T=21; Syretall=191; Forsepningstall=199

122893

122893

arts.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
...astegenskaper															
Mykningspkt. BAROC	105	103	102	109	102	105	99	103	94	103	105	102	101	103	106
Amintall	5,1	9,3	7,3	5,1	4,6	2,0	7,0	2,6	5,0	5,1	4,3	5,0	6,9	4,4	4,6
Syretall	3,6	1,7	1,4	3,1	4,1	5,1	1,7	4,3	4,5	5,0	6,0	3,4	7,7	3,6	4,7
Egenskaper som 35% fast-stoff i IPAS															
Farge-Gardner	8+	11+	10+	8+	8+	8+	8+	8+	8+	7+	8+	9	7+	7+	7+
Viskositet-Gardner-Holdt	B+	B+	C+	B+	B+	B+	B+	C+	C+	B+	B+	B	B	B	B
Stabilitet ved 23°C-dögn	34+	27+	27+	27+	49+	57+	27+	51+	51+	38+ delv.	35+ delv.	30+ delv.	30+	24+ delv.	24+ delv.
Gel-dannelse ved 5°C-min.	45	70	70	120	140	170	70	140	55	130	85	90	75	105	140
Reducerbarhet med IPA % faststoff ved blakningspunkt	1-	1-	1-	1-	-	1-	1-	1-	1-	-	-	-	-	1-	1-
Reducerbarhet med "Filmex Al" 4 (% faststoff ved blakningspunkt)	16,6	18	20	18	17,6	21	20	21	22	-	17,6	15,8	16,1	16,6	16,8
Nitrocellulose forenlighet % 50-1/4 N.C. faststoff	-	-	-	-	40-80	-	-	-	-	-	-	-	-	60-80	60-80

∞

forts.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Belegnings-egenskaper	15	15	15	16	15	15	13	15	-	16	16	15	14	15	15
Hardhet-Sward	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60+	60+
Strekbarhet, %-G.E.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30%	30%
Klebefri, tid-min.	-	-	-	-	3,75	-	-	-	-	-	-	-	-	3,75	3,75
Blokkering 490C, 0,07 kg/cm ² , høy fuktighet - overflate mot overflate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30%	30%
Hvit trykkfarge på polyetylen	73	70	68	70	73	69	72	67	-	71	71	69	70	68	65
Glans - 4 valsninger	6	2	2	2	2	2	8	4	8	4	4	4	4	6	6

3 IPA = isopropyl-alkohol (99%)

4 "Filmex Al" = vannfri denaturert etanol. S0 = spritopløselig

NC = nitrocellulose.

122893

122893

10

Det ble fremstilt flere plastmaterialer under anvendelse av andre anhydrider enn heksahydroftalsyreanhydrid ved hjelp av den tidligere beskrevne fremgangsmåte. Sammensetningene og resultatene vil sees av den følgende tabell II.

TABELL II

Eksempel nr.	16	17	18	19	20	21	22	23
Sammensetning - Ekv.-%								
Polymer fettsyre	72	72	72	72	72	72	72	72
Ftalsyreanhydrid	10	10						
Glutarsyreanhydrid			10					
Decenylravsyreanhydrid				10				
Dodecenylravsyreanhydrid					10			
Itaconsyreanhydrid						10		
Trimellitsyreanhydrid							10	
Tetrahydroftalsyreanhydrid								10
2-etyl-heksansyre	8	8	8	8	8	8	8	8
Isosmørsyre	10	10	10	10	10	10	10	10
Etylendiamin	96,5	96,5	96,5	93,5	96,5	96,5	96,5	96,5
Plastegenskaper:								
Mykningspunkt B&R°C	103	103	115	105	103	105	110	104
Amin-tall	5,3	6,4	2,3	4,0	5,5	5,2	5,7	6,2
Syre-tall	4,0	3,1	3,7	4,0	3,0	3,9	7,0	4,4
Egenskaper som 35% faststoff i IPA:								
Farge-Gardner	8+	8+	6+	6+	7	12+	13-	6+
Viskositet-Gardner-Holdt	B	B-	B-	A	A	C	C	B-
Stabilitet ved 23°C-dögn	58+	22+	23+	23+	32+	32+	29+	29+
	delv.				delv.	delv.		
Gel-dannelse ved 5°C-min.	105	delv.	intet	delv.	140	140	75	75
Reduserbarhet med IPA, %								
faststoffer ved blakningspunkt	-	-	-	-	-	-	-	-
Reduserbarhet med "Filmex Al"								
% faststoffer ved blakningspunkt	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitrocellulose-forenbarhet %								
SO-1/4 N.C. Faststoffer	-	-	-	-	-	-	-	-
Belegningsegenskaper:								
Hardhet - Sward	15	-	-	-	-	-	-	-
Strekbarhet, %-G.E.	60+	-	-	-	-	-	-	-
Klebefri, tid i min.	-	-	-	-	-	-	-	-
Blokkering 49°C, 0,07 kg/cm ² , höy fuktighet-flate mot flate	65	-	-	-	-	-	-	-
Hvit trykkfarge på polyetylen:								
Glans - 4 valsninger	74	62	-	-	64	63	62	63
Is-rynkepröve 2 valsninger	6	2	4	9	9	6	2	0

Polymeriserte talloljefettsyrer.
 %M = 3. %D = 76. %T = 21.

122893

12

En typisk sammensetning av trykkfarge består i det vesentlige av platen som bindemiddel, et oppløsningsmiddel herfor og et pigment. Andre eventuelle bestanddeler er modifieringsmidler for tilveiebringelse av eventuelle egenskaper. En trykkfargesammensetning vil da fortrinnsvis være som følger:

<u>Komponent</u>	<u>Mengde</u>
Polyamid-polyimidplast	20-30 vekt-%
Løsningsmiddel	50-70 "
Pigment	10-20 "

Når modifieringsmidler anvendes, vil det fortrinnsvis være i en mengde av omkring 3-7 vektprosent på basis av den totale blanding.

Løsningsmidlene er fortrinnsvis alkoholer som isopropanol eller n-propanol. Vann kan også være tilstede i relativt små mengder, opp til 10 vektprosent. Umettede alkoholer slik som metylbutynol kan også anvendes. Blandinger av løsningsmidler kan også anvendes slik som blandinger av isopropanol og isopropylacetat. Alkohol-løsningsmidlene kan også være oppblandet med hydrokarboner som heksan eller lavtkokende nafta.

Pigmentene er vanlige trykkfargepigmenter, idet det spesielt anvendte pigment er avhengig av den spesielle opacitet, fargestyrke og ønsket farge. Illustrerende for noen egnede pigmenter er rutil-titandioksyd, kjönrök, jernoksyd, kromgult, ftalocyaninblått, ftalocyaningrönt, kromrött, molybdengult og toluidinrött.

Illustrerende for noen modifieringsmidler er visse naturharpiks-derivater slik som kolofonium-estere og modifiserte kolofonium-estere, maleinplaster, harpiks-maleinkondensasjons-produkter, fenolplaster, enkelte voksarter og nitrocellulose.

En typisk sammensetning for en fleksografisk trykkfarge er som følger:

Polyamid-polyimidplast fremstilt i henhold til oppfinnelsen	25 vektdeler
Løsningsmiddel (isopropanol 99%)	55 "

Pigment (rutil-titandioksyd)	15 vektdeler
Modifiseringsmiddel (nitrocellulose)	5 "

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en polyamid-polyimidplast, særlig egnet for anvendelse som bindemiddel i fleksografiske trykkfarver, hvor et alkylendiamin, hvor alkylengruppen inneholder 2-8 karbonatomer, fortrinnsvis etylendiamin, kondenseres med en karboksylkomponent som omfatter polymere fettsyrer, fortrinnsvis polymeriserte talloljefettsyrer, en monokarboksylsyre og et karboksylsyreanhydrid, fortrinnsvis heksahydroftalsyreanhydrid, samt eventuelt mindre mengder av andre syrekomponenter, og hvor antallet ekvivalenter av aminogrupper i diaminet omtrent tilsvarer antallet av karboksylgrupper i karboksylkomponenten, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som monokarboksylsyre anvendes **isosmørsyre, 2-etylheksansyre, 2-etylsmørsyre** eller blandinger av disse.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonskomponentene anvendes i følgende mengder:

<u>Reaksjonkomponent</u>	<u>Ekvivalentprosent</u>
Karboksylkomponent (total)	100
(a) polymer fettsyre	70-75
(b) karboksylsyreanhydrid	8-15
(c) monokarboksylsyre	10-22
Diaminkomponent	90-100.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at diaminet, den polymere fettsyre og monokarboksylsyren først oppvarmes til en temperatur på 140-160°C og holdes ved denne temperatur i 15-60 min., hvorefter temperaturen heves til 200-250°C og holdes der i 1 til 2 timer, hvorpå reaksjonsblandingen tilsettes anhydridet og holdes ved en temperatur på 200-250°C i 1 til 2 timer.

Anførte publikasjoner:
 Britisk patent nr. 845.560, 885.614, 904.559, 993.286
 Fransk patent nr. 1.216.834