



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer : **0 079 014 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift :
05.03.86

51 Int. Cl.⁴ : **D 06 N 5/00, E 04 D 11/02,
B 32 B 5/00**

21 Anmeldenummer : **82110033.6**

22 Anmeldetag : **29.10.82**

54 **Verbundmaterial, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.**

30 Priorität : **02.11.81 DE 3143414**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.05.83 Patentblatt 83/20

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **05.03.86 Patentblatt 86/10**

84 Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

56 Entgegenhaltungen :
**DE-A- 2 213 939
FR-A- 2 336 527
GB-A- 1 059 469
GB-A- 1 251 494
GB-A- 1 271 233
US-A- 3 302 362**

73 Patentinhaber : **Kunststoff- & Lackfabrik Kemper
Schöne Aussicht 6-10
D-3502 Vellmar/Obervellmar (DE)**

72 Erfinder : **Kemper, Heinz B., Dr.rer.nat., Dipl.-chem.
Wigandstrasse 15a
D-3500 Kassel-Wilhelmshöhe (DE)**

74 Vertreter : **von der Bey, Gerhard
Auenstrasse 31a
D-8012 Ottobrunn (DE)**

EP 0 079 014 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

In der DE-A-24 04 781.2 ist ein Verfahren zur Herstellung von elastischen modifizierten Polyesterharzen und ihre Verwendung beschrieben. Diese Polyesterharze werden durch Umsetzen eines Gemisches aus einem durch Polykondensieren von gesättigten und ungesättigten Polycarbonsäuren mit Polyolen erhaltenen Polyester und einem freie Isocyanatgruppen aufweisenden, durch Additionsreaktion einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung an ein Polyisocyanat erhaltenen Prepolymerisat in Gegenwart von Styrol und Katalysatoren hergestellt. Bei diesem Verfahren wird der Polyester derart kondensiert, daß die Säurezahl unter 20 mg KOH/g liegt. Zur Umsetzung eines derartig erhaltenen Polyesters wird dieser in Styrol gelöst und dann mit einer Lösung des Prepolymerisats in Styrol vermischt und danach die Umsetzung des Prepolymerisats mit dem Polyester in Gegenwart von Styrol durchgeführt.

Die erhaltenen elastisch modifizierten Polyesterharze können als Beschichtungsmassen zur Abdichtung von Flachdächern, Terrassen und Balkons verwendet werden. Hierbei hat es sich auch als vorteilhaft gezeigt, diese elastischen modifizierten Polyesterharze als Beschichtungsmassen in Verbindung mit Vliesen aus synthetischen Fasern zur Abdichtung von Flachdächern, Terrassen und Balkons einzusetzen.

Die elastisch modifizierten Polyesterharze gehören aufgrund ihres Gehaltes an ungesättigten Dicarbonsäuren zu den sogenannten ungesättigten Polyesterharzen. Diese ungesättigten Polyesterharze besitzen eine niedrige Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ von 5 000 bis 6 000. Bei einer Schichtdicke d von 2 mm ergibt dies durch Multiplikation der Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ mit der Schichtdicke d einen Wert von 10 - 12 000, also eine große Durchlässigkeit von Wasserdampf. Aus diesem Grund ist es möglich, die elastisch modifizierten Polyesterharze vollflächig haftend auf einem Substrat, wie Dächern, Terrassen und Balkons, aufzubringen.

Ein weiterer Vorteil bei derartigen Polyesterharzen besteht darin, daß sie bei Temperaturen unter 0 °C ihre Elastizität beibehalten und daß sie noch bei Temperaturen von - 35 °C elastisch bleiben.

Es ist weiter bekannt, bei Beschichtungsmassen, die ungesättigte Polyesterharze enthalten, zur oberflächlichen Hautbildung Paraffine und Stearine mit einem Schmelzpunkt von 40-60 °C zuzusetzen. Bei der Verarbeitung der nach dem in der DE-A-24 04 781.2 beschriebenen Verfahren erhältlichen elastischen modifizierten ungesättigten Polyesterharze in Verbindung mit hautbildenden Substanzen, die ein Verdunsten des in dem ungesättigten Polyesterharz enthaltenen Styrols verhindern sollen, haben sich inso-

fern Schwierigkeiten gezeigt, als ein Abdichten auf Dächern bei einer direkten Sonneneinstrahlung in den Sommermonaten erschwert wird, da sich bei den relativ hohen Oberflächentemperaturen keine Paraffin- bzw. Stearinhaut bildet, so daß dadurch eine erhöhte Verdunstung des Styrols eintritt und durch Zutritt von Sauerstoff klebrige, nicht völlig ausgehärtete Oberflächen entstehen.

Vorliegender Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein geeignetes Verbundmaterial zur Verfügung zu stellen, das vollflächig auf einem Substrat haftet, eine niedrige Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl bei einer Schichtdicke bis zu etwa 3 mm aufweist und sich auch bei erhöhten Temperaturen unter Ausbildung einer völlig ausgehärteten Oberflächenschicht verarbeiten läßt, also ein Verdunsten des in dem ungesättigten Polyesterharz enthaltenen Monomeren verhindert und Zutritt von Luftsauerstoff unterbindet.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verbundmaterial bestehend aus einer Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor, einem Wirrfaservlies und elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharzen auf der Oberfläche eines Substrats.

Folien aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Chlorgehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent, die als Abdichtungsbahnen verwendet werden können, sind an sich bekannt. Sie können mit oder ohne Verstärkung in Form eines Gewebes, Gewirks oder Geleges in Schichtdicken von 1,2 bis 1,5 mm zur Loseverlegung oder auch Teilverklebung auf Substraten als Abdichtung aufgebracht werden. Jedoch ist eine vollflächige Verklebung nicht möglich, da die relativ große Undurchlässigkeit gegenüber Wasserdampf zu Blasenbildung führt. Beispielsweise ist die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ von derartig chlorierten Polyäthylen-Elastomeren 50 000. Bei einer Schichtdicke d von 1,5 mm ergibt dies durch Multiplizieren der Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl μ mit der Schichtdicke d einen Wert von 75 000. Somit ist die technische Durchlässigkeit bei diesem Wert relativ niedrig, so daß auftretender Wasserdampf unter der Folie zu Blasenbildungen führt. Aus diesem Grund läßt sich nur eine teilweise Verklebung auf dem Substrat erreichen, so daß man bevorzugt eine Loseverlegung mit derartigen Folien aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren durchführt. Überraschenderweise ist nun gefunden worden, daß sich die bekannten Folien aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren vollflächig haftend auf Substraten aufbringen lassen, wenn sie zusammen mit elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharzen auf ein Substrat aufgebracht werden. Des weiteren war nicht vorzusehen, daß durch diese Maßnahme bereits dünnere Folien aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren zum Einsatz gelangen können, die eine Dicke von 0,2 bis 3 mm, vorzugsweise 0,2 bis

1 mm, aufweisen ; denn bisher war es aus mechanischen Gründen erforderlich, derartige Folien in einer Schichtdicke von mindestens 1,2 mm einzusetzen.

Als weiterhin überraschend ist es anzusehen, daß sich durch die Verwendung von elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharzen auch dann noch vollflächig haftende Abdichtungen erzielen lassen, wenn Folien aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren größerer Dicke bis zu 3 mm verwendet werden. Hierbei erhält man Abdichtungen, die eine geringe Wasserdampfdurchlässigkeit bis zu einer völligen Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen, so daß derartige Abdichtungen im Tiefbau, Brückenbau und zur Abdichtung von Gruben und Deponien, einsetzbar sind.

Durch die Verwendung von elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharzen als Zwischenschicht zwischen der Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren und dem Substrat erzielt man nicht nur eine vollflächige Haftung der Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren auf dem Substrat, sondern auch eine einstellbare Wasserdampfdurchlässigkeit bis zur Wasserdampfdurchlässigkeit. Darüber hinaus lassen sich die Verbundmaterialien nach vorliegender Erfindung auch bei höheren Temperaturen anwenden, ohne daß es einer Mitverwendung hautbildender Substanzen, wie Paraffinen und Stearinen, bedarf. Die Folien aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren verhindern außerdem ein Verdunsten der im elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharz enthaltenen Monomeren, insbesondere Styrol, so daß eine Vernetzung des Polyesters und des Prepolymerisats mit den Monomeren zu dem Polyesterharz eintreten kann. Ferner verhindert die Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren den Zutritt von Luftsauerstoff.

Besonders vorteilhaft ist die hohe Dehnfähigkeit und Zugfestigkeit des Verbundmaterials nach vorliegender Erfindung aus einer Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren, einem Wirrfaservlies und einem elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharz. Beispielsweise liegt die Zugfestigkeit überraschenderweise weitaus höher, als sie mit den bekannten elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharzen als Abdichtungen erreicht werden kann.

Die als Oberschicht bei den Verbundmaterialien vorliegender Erfindung einzusetzenden Folien aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Chlorgehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent sind an sich bekannt. Durch Chlorieren wäßriger Aufschlämmungen von Polyäthylenen hoher Dichte werden amorphe Pulver mit Molekulargewichten zwischen 10^5 und 10^6 g/Mol erhalten. Die Dichte beträgt 1,16 bis 1,32 g/cm³. Die im Handel erhältlichen chlorierten Polyäthylen-Elastomere sind freifließende Pulver mit Korngrößen zwischen 300 und 500 µm und werden nach Zugabe von 5 bis 10 % Stabilisatoren, Gleitmitteln, Chlorakzeptoren, UV-Stabilisatoren, Farbstoffen bzw. Pigmenten und/oder Vulkanisa-

tionsmitteln, auf üblichen Gummiverarbeitungsmaschinen zu Folien verarbeitet. Hierbei lassen sich auch mit Geweben, Gewirken oder Gelegen verstärkte Folien herstellen, wobei man es in der Hand hat, durch die Wahl mitverwendeter Farbstoffe und/oder Pigmente verschieden eingefärbte Ober- und Unterschichten der Folie zu erzielen. Zur Herstellung der Verbundmaterialien nach vorliegender Erfindung werden Folien in einer Dicke von mindestens 0,2 mm eingesetzt. Je nach dem Verwendungszweck des Verbundmaterials beträgt die Foliendicke, insbesondere bei wasserdampfdurchlässigen Verbundmaterialien, vorzugsweise 0,2 bis 1 mm und bei wasserdampfdurchlässigen Verbundmaterialien vorzugsweise 1 bis 3 mm.

Für die Verstärkungen der chlorierten Polyäthylen-Elastomeren eignen sich Gewebe, Gewirke oder Gelege aus natürlichen, halbsynthetischen und/oder synthetischen Fasern, wobei Fasern aus Polyestern und Glas bevorzugt sind.

Die bei den Verbundmaterialien vorliegender Erfindung verwendeten Wirrfaservliese können aus Stapelfasern oder Endlosfäden gebildet sein, die auch genadelt und/oder an einzelnen Kreuzungspunkten der Fasern oder Fäden thermisch und/oder durch einen Klebstoff miteinander verbunden sind. Bevorzugt werden Wirrfaservliese aus Polyester, insbesondere Polyäthylen-terephthalat. Die Wirrfaservliese weisen ein Gewicht von 80 bis 250 g/m² auf.

Die für die Verbundmaterialien nach vorliegender Erfindung verwendeten elastisch modifizierten ungesättigten Polyesterharze sind ebenfalls an sich bekannt. Es eignen sich im Handel erhältliche ungesättigte Polyesterharze, die durch Zusatz von kältefesten Weichmachern elastisch modifiziert worden sind. Der Einsatz derartiger, mit kältefesten Weichmachern versetzten ungesättigten Polyesterharze ist dann geeignet, wenn die Substrate, auf die diese weichmacherhaltigen ungesättigten Polyesterharze aufgebracht werden, keine Weichmacherwanderung ermöglichen oder begünstigen.

Bei Verwendung der im Handel erhältlichen ungesättigten Polyesterharze kommt bevorzugt ein ungesättigter Polyester auf der Basis von Phthalsäure, Adipinsäure und Neopentylglycol in Betracht, dessen Säurezahl etwa 15 bis 19 mg KOH/g beträgt. Derartige Polyester sind relativ elastisch und auch hydrolysestabil. Diese Polyester werden in Styrol gelöst, so daß der Anteil 33 bis 37 Gewichtsprozent Styrol beträgt. Durch Zusatz von 10 bis 20 Gewichtsteilen Weichmachern, zum Beispiel auf Basis von Dialkylestern der Phthalsäure, Adipinsäure und/oder Sebacinsäure, chlorierten Paraffinen, Vinylacetat-Äthylen-Mischpolymerisaten oder Phosphaten, wie Diphenyl-cresyl-phosphat, oder Mischungen aus diesen Weichmachern, wird die gewünschte Elastifizierung erzielt.

Eine zusätzliche Verbesserung des Brandverhaltens kann durch den Zusatz von Antimontrioxid, Brom- oder Chloradditiven, erreicht werden,

die neben Füll- und Farbstoffen sowie Thixotropiemitteln in üblichen Mengen zugesetzt werden können.

Besonders vorteilhaft sind jedoch weichmacherfreie elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharze, wie sie aus der DE-OS 24 04 781.2 bekannt sind. Derartige elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharze werden dadurch hergestellt, daß man ein Gemisch von 70 bis 80 Gewichtsprozent gesättigter Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure und/oder Sebacinsäure, und 30 bis 20 Gewichtsprozent an ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure und/oder Terephthalsäure, mit einem Glycol mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, wie Neopentylglycol, zu einem Polyester derart kondensiert, daß die Säurezahl unter 20 mg KOH/g liegt. Der erhaltene Polyester wird dann mit Styrol vermischt. Zu diesem Gemisch wird ein in Styrol gelöstes, freie Isocyanatgruppen aufweisendes Prepolymerisat, das aus einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat, insbesondere Diisocyanat, und einem freie Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester, beispielsweise auf Basis von Adipinsäure, 1,3-Butylenglycol und 1,2,4-Hexantriol mit einer Hydroxylzahl von 6,5 Prozent, oder Polyäther, beispielsweise Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid und/oder Propylenoxid an mehrwertige Alkohole, wie 1,2,4-Hexantriol, und/oder Polypropylenäther, hergestellt worden ist, gegeben. Zu den erhaltenen Gemisch werden an sich bekannte Katalysatoren, wie Peroxide, beispielsweise Benzoylperoxid oder Cyclohexanonperoxid, Beschleuniger, wie Amine, zum Beispiel Dimethylanilin, oder Kobalt-naphtenat oder -octoat, ferner Farbstoffe, Pigmente, wie Titandioxid, Eisenoxidschwarz oder Chromoxidgrün, des weiteren Füllstoffe, wie Aluminiumhydroxide, und/oder Thixotropiemittel, wie hochdisperse Kieselsäure, zugegeben.

Das mitverwendete Styrol dient als weiteres Vernetzungsmittel neben dem bereits als Vernetzungsmittel dienenden, freie Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymerisat. Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, wenn das zugegebene Styrol stabilisiert ist, um dadurch eine Lagerstabilität der Substanzen zu erreichen. Die Gesamtmenge an zugegebenem Styrol beträgt vorzugsweise 30 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf die übrigen Harzkomponenten.

Je nach der Art des verwendeten Wirrfaservlieses, das als Verstärkungseinlage dient, und je nach dem Flächengewicht des Wirrfaservlieses hat man es in der Hand, die Dicke, die Dehnfähigkeit und die Reißfestigkeit des Verbundmaterials zu beeinflussen.

Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung des Verbundmaterials nach vorliegender Erfindung mit den kennzeichnenden Merkmalen, daß man entweder

a) auf eine Substratoberfläche elastisch modifiziertes, ungesättigtes Polyesterharz in flüssigem Zustand zusammen mit Katalysator, Beschleunigungsmittel und/oder anderen üblichen Zusatzstoffen aufbringt, ein Wirrfaservlies auf- bzw. in

das flüssige elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz einbringt, darüber eine Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor legt und das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz aushärten läßt oder

b) eine Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor mit einem Wirrfaservlies kaschiert, die kaschierte Folie von der Vliesseite her mit elastisch modifiziertem, ungesättigtem Polyesterharz in flüssigem Zustand zusammen mit Katalysator, Beschleunigungsmittel und/oder üblichen Zusatzstoffen tränkt, gegebenenfalls auch die Substratoberfläche mit elastisch modifiziertem, ungesättigtem Polyesterharz in flüssigem Zustand zusammen mit Katalysator, Beschleunigungsmittel und bzw. oder anderen üblichen Zusatzstoffen versieht, die kaschierte und mit dem flüssigen elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharz getränkte Folie mit der Vliesseite auf die mit elastisch modifiziertem, ungesättigten Polyesterharz versehene Substratoberfläche legt und das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz aushärten läßt oder

c) die Arbeitsweisen a) und b) derart kombiniert, daß eine mit einem Wirrfaservlies kaschierte Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor nach der Tränkung des Wirrfaservlieses auf eine mit einem Wirrfaservlies verstärkte, elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharzschicht versehene Substratoberfläche gelegt wird und anschließend das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz ausgehärtet wird, wobei die Summe der Flächengewichte beider Wirrfaservliese 80 bis 250 g/m² beträgt, oder

d) eine Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor — wie unter b) angegeben — mit einem Wirrfaservlies kaschiert und mit einem flüssigen, elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharz tränkt und das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz aushärten läßt, die erhaltene Verbundfolie gegebenenfalls lagert und dann zeitlich versetzt auf eine mit elastisch modifiziertem, ungesättigten Polyesterharz in flüssigem Zustand zumindest teilweise versehene Substratoberfläche aufbringt, wobei die flüssige, elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharzschicht gegebenenfalls eine Verstärkung in Form eines Wirrfaservlieses aufweist, und das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz aushärten läßt.

Die Kaschierung nach b) und nach d) kann derart durchgeführt werden, daß man das Wirrfaservlies mit der Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren thermisch verbindet, beispielsweise durch Zusammenführen beider Bahnen in einem Kalandrier, der auf erhöhte Temperaturen, beispielsweise 150 bis 250 °C, erhitzt ist. Man kann auch die beiden Bahnen miteinander verkleben. Als Klebemittel hat sich eine 8- bis 10-prozentige Lösung von chloriertem Polyäthylen mit einem

Chlorgehalt von 42 Gewichtsprozent in Ketonen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen als besonders vorteilhaft erwiesen. Als Lösungsmittel werden Gemische aus Methyl-isobutyl-keton und Xylol oder aus Cyclohexanon und Xylol besonders bevorzugt.

Die Aushärtungszeit des flüssigen elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharzes beträgt etwa 2 bis 60 Minuten, je nach dem verwendeten Katalysator und/oder Beschleuniger. Die Haftung des elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharzes ist sowohl am Substrat als auch an der Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren vollflächig. Die Zugfestigkeit der auf dem Substrat aufgetragenen Beschichtung aus der Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren und den Polyesterharzen ist stets höher als die maximale Haftung auf dem Untergrund. Dies hat den Vorteil, daß bei einer Dehnbeanspruchung der Abdichtung, beispielsweise durch sogenanntes Arbeiten eines Bauwerks (Vergrößerung von Fugen, Rissen und/oder Hohlräumen), die aufgetragene Verbundfolie einen Dehnausgleich schafft und nicht reißt. Der Dehnausgleich kann auch aus einem teilweisen Ablösen der Verbundfolie von der Substratoberfläche resultieren.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung ist die Verwendung der Verbundmaterialien an Bauwerken, Bauteilen und Deponien. Hierunter sind in erster Linie Dächer, insbesondere Flachdächer, Terrassen und Balkons zu verstehen. Des weiteren können die Verbundmaterialien auch an senkrechten Flächen, wie Wänden, angebracht werden, wobei eine Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren, die gegebenenfalls durch Gewebe, Gewirk oder Gelege verstärkt ist, mit dem Wirrfaservlies belegt und mit dem flüssigen elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharz von der Vliesseite her versehen und das Wirrfaservlies durchtränkt wird und dann auf die senkrechte Fläche wie bei einer Tapete aufgelegt und das Polyesterharz ausgehärtet wird. Auf diese Weise lassen sich auch Abdichtungen im Tiefbau- und Brückenbaubereich und bei Deponien, insbesondere Chemikalien, und Gruben erzielen. Insbesondere hat sich bei Abdichtungen von Deponien und Gruben die Arbeitsweise nach d) als vorteilhaft erwiesen. In diesem Falle wird am Anwendungsort die Verbundfolie ausgelegt, dann teilweise, insbesondere an den Rändern bzw. an einem Rand auf der Oberseite der Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit dem flüssigen elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharz versehen, anschließend eine weitere Verbundfolie überlappend mit der ausgehärteten Polyesterharzschicht auf die flüssige Polyesterharzschicht gelegt und das flüssige Polyesterharz aushärten gelassen.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Auf ein Flachdach wird eine Schicht aus flüssi-

gem, elastisch modifiziertem, ungesättigten Polyesterharz in Styrol aufgebracht. Darauf wird ein Wirrfaservlies aus Polyesterfasern mit einem Flächengewicht von 150 g/m² aufgelegt. Anschließend wird dieses Wirrfaservlies mit einer weiteren Menge des flüssigen, elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharz in Styrol durchtränkt. Dann wird eine Folie aus chloriertem Polyäthylen-Elastomeren mit einem Chlorgehalt von 35 bis 36 Gewichtsprozent und in einer Dicke von 0,2 mm aufgelegt und das Polyesterharz aushärten gelassen.

Das verwendete flüssige, elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz in Styrol wird wie folgt hergestellt:

Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Mol Neopentylglycol, 0,25 Mol Fumarsäure und 0,75 Mol Adipinsäure solange auf 190 °C, bis die Säurezahl — gemessen an einer Probe — 12 mg KOH/g erreicht hat. Nach dem Abkühlen wird der gebildete Polyester mit Styrol versetzt. Es ist vorteilhaft, wenn das Styrol einen Stabilisator enthält. Bei einem Gehalt von beispielsweise 0,02 Gewichtsprozent tert.-Butyl-brenzcatechin weist das Polyester-Styrol-Gemisch eine Lagerbeständigkeit von 10 bis 12 Monaten auf.

Zu einem Gemisch von 320 Gewichtsteilen Styrol, das wie vorstehend beschrieben stabilisiert ist, 56 Gewichtsteilen eines aus Propylenoxid und 1,2,4-Hexantriol hergestellten Polyäthers vom Molgewicht 450 und mit einem Hydroxylgehalt von 11,5 Prozent und 112 Gewichtsteilen eines linearen Polypropylenglycoläthers mit einem Hydroxylgehalt von 3,5 Prozent wird unter starkem Rühren Diphenylmethan-4,4-diisocyanat (technisch, mit einem NCO-Gehalt von 30 Prozent) in einer Menge von 276 Gewichtsteilen zugegeben. Man erhält eine Lösung eines Prepolymerisats in Styrol. Durch Vermischen von 420 Gewichtsteilen des Polyesters in Styrol mit 8,4 Gewichtsteilen der Lösung des Prepolymerisats in Styrol erhält man das flüssige elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz, das vor dem Aufbringen auf das Substrat (Flachdach) mit 4 Gewichtsprozent Benzoylperoxid (50-prozentig) und 3 Gewichtsprozent Dimethyl-p-toluidin (10-prozentig in Styrol) versetzt wird.

Die Härungszeit dieses Polyesterharzes beträgt 10 Minuten. Wird eine längere Topfzeit gewünscht, kann man anstelle des vorgenannten Prepolymerisats das nachstehend beschriebene Prepolymerisat einsetzen:

Zu einem Gemisch von 508 Gewichtsteilen Styrol, das wie vorstehend beschrieben stabilisiert ist, und 26,8 Gewichtsteilen eines Polyesters auf Basis von Adipinsäure, 1,3-Butylenglycol und 1,2,4-Hexantriol mit einem Hydroxylgehalt von 6,5 Prozent werden 240 Gewichtsteile Isophoron-diisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 37,5 Prozent gegeben und eine Lösung des Prepolymerisats in Styrol erhalten.

Durch Vermischen von 420 Gewichtsteilen des Polyesters in Styrol mit 15,2 Gewichtsteilen der Lösung des Prepolymerisats auf Basis von Isophoron-diisocyanat in Styrol erhält man ein

flüssiges elastisch modifiziertes, ungesättigtes Polyesterharz mit einer Topfzeit von 30 Minuten, wenn 4 Gewichtsprozent Methyläthylketonperoxid (50-prozentig) und 2 Gewichtsprozent Kobalnaphthenat mit 1 Gewichtsprozent Kobalt zugesetzt worden sind.

Beispiel 2

Auf eine Folie von chlorierten Polyäthylen-Elastomeren in einer Dicke von 0,2 mm und mit einem Chlorgehalt von 35 bis 36 Gewichtsprozent Chlor wird eine Schicht des in Beispiel 1 beschriebenen Polyesterharzes aufgebracht. Darauf wird ein Wirrfaservlies aus Polyesterfasern mit einem Flächengewicht von 150 g/m² aufgelegt und mit weiterem flüssigem Polyesterharz durchtränkt. Die Dicke der Polyesterharzschicht beträgt nach dem Aushärten 2,0 mm. Man erhält eine Verbundfolie.

Wenn man diese Verbundfolie aushärtet, weist sie eine Dehnfähigkeit von 80-100 % und eine Zugfestigkeit von 8,5 N/mm² auf. Die Durchlässigkeit für Wasserdampf beträgt 22 000, die sich, wie folgt, berechnet:

Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl

$\mu \cdot \text{Dicke } d \text{ der Folie:}$

$$\begin{array}{rcl} 50\,000 \cdot 0,2 & = & 10\,000 \\ \mu \cdot d \text{ des Polyesters } 6\,000 \cdot 2,0 & = & \frac{12\,000}{22\,000} \end{array}$$

Zur Herstellung eines Verbundmaterials wird die Verbundfolie in geeigneten Abmessungen ausgelegt und an einem Rand auf der Oberseite der Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren eine 10-prozentige Lösung von chloriertem Polyäthylen mit einem Chlorgehalt von 42 Prozent in einem Gemisch aus Cyclohexanon und Xylol aufgetragen. Auf den bestrichenen Rand legt man überlappend eine weitere Verbundfolie derart, daß die Polyesterharzschicht auf dem bestrichenen Rand aufliegt. Auf diese Weise lassen sich Gruben oder Deponien auskleiden.

Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 2 wird mit der Maßgabe wiederholt, daß eine Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren in einer Dicke von 2 mm verwendet wird. Es wird, wie in Beispiel 2 angegeben, der $\mu \cdot d$ -Wert der Verbundfolie bestimmt. Er beträgt 112 000.

In der Technik gelten $\mu \cdot d$ -Werte über 100 000 als wasserdampfdicht. Ein derartiger Verbund eignet sich als Abdichtung im Tiefbau- und Brückenbaubereich, wobei ein fest haftender Verbund auf dem Bauwerk hergestellt wird, wie dies im Beispiel 1 angegeben ist. Trotz der dickeren Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren wird eine sehr hohe Reißfestigkeit erzielt. Auch die Dehnfähigkeit ist noch so hoch, daß eine Rissebildung vermieden wird.

In der Zeichnung ist in schematischer Ansicht ein Querschnitt durch ein Verbundmaterial nach

vorliegender Erfindung gezeigt. Eine Folie 1 aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren ist mittels einer Schicht 2 aus elastisch modifiziertem, ungesättigten Polyesterharz, in das ein Wirrfaservlies 3 eingebettet ist, auf ein Substrat 4 aufgebracht. Die Herstellung eines derartigen Verbundmaterials erfolgt nach der Verfahrensausführung a).

Patentansprüche

1. Verbundmaterial bestehend aus einer Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor, einem Wirrfaservlies und elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharzen auf der Oberfläche eines Substrats.

2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor eine Dicke von 0,2 bis 3 mm aufweist.

3. Verbundmaterial nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor eine Dicke von 0,2 bis 1 mm aufweist.

4. Verbundmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor durch ein Gewebe, Gewirk oder Gelege verstärkt ist.

5. Verbundmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirrfaservlies aus Polyesterfasern besteht.

6. Verbundmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirrfaservlies genadelt ist.

7. Verbundmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern des Wirrfaservlieses an einigen Kreuzungspunkten fest verbunden sind.

8. Verbundmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirrfaservlies ein Gewicht von 80 bis 250 g/m² besitzt.

9. Verbundmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz hergestellt wird durch Umsetzen eines Gemisches aus

a) einem ungesättigten Polyester mit einer Säurezahl unter 20 mg KOH/g, der durch Kondensation eines Gemisches von 70 bis 80 Gewichtsprozent gesättigter Dicarbonsäuren und 30 bis 20 Gewichtsprozent ungesättigter Dicarbonsäuren mit einem Glycol mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen erhalten worden ist, und Styrol und

b) aus einer Lösung aus einem freie Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymerisat, das durch Additionsreaktion eines Polyisocyanats und eines freie Hydroxylgruppen aufweisenden

Polyesters und/oder Polyäthers erhalten worden ist, in Styrol.

10. Verfahren zur Herstellung des Verbundmaterials nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder

a) auf eine Substratoberfläche elastisch modifiziertes, ungesättigtes Polyesterharz in flüssigem Zustand zusammen mit Katalysator, Beschleunigungsmittel und/oder anderen üblichen Zusatzstoffen aufbringt, ein Wirrfaservlies auf bzw. in das flüssige elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz einbringt, darüber eine Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor legt und das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz aushärten läßt oder

b) eine Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor mit einem Wirrfaservlies kaschiert, die kaschierte Folie von der Vliesseite her mit elastisch modifiziertem, ungesättigtem Polyesterharz in flüssigem Zustand zusammen mit Katalysator, Beschleunigungsmittel und/oder üblichen Zusatzstoffen tränkt, gegebenenfalls auch die Substratoberfläche mit elastisch modifiziertem, ungesättigten Polyesterharz in flüssigem Zustand zusammen mit Katalysator, Beschleunigungsmittel und bzw. oder anderen üblichen Zusatzstoffen versieht, die kaschierte und mit dem flüssigen elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharz getränkte Folie mit der Vliesseite auf die mit elastisch modifiziertem, ungesättigtem Polyesterharz versehene Substratoberfläche legt und das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz aushärten läßt oder

c) die Arbeitsweisen a) und b) derart kombiniert, daß eine mit einem Wirrfaservlies kaschierte Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor nach der Tränkung des Wirrfaservlieses auf eine mit einem Wirrfaservlies verstärkte, elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharzschicht versehene Substratoberfläche gelegt wird und anschließend das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz ausgehärtet wird, wobei die Summe der Flächengewichte beider Wirrfaservliese 80 bis 250 g/m² beträgt, oder

d) eine Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor — wie unter b) angegeben — mit einem Wirrfaservlies kaschiert und mit einem flüssigen, elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharz tränkt und das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz aushärten läßt, die erhaltene Verbundfolie gegebenenfalls lagert und dann zeitlich versetzt auf eine mit elastisch modifiziertem, ungesättigtem Polyesterharz in flüssigem Zustand zumindest teilweise versehene Substratoberfläche aufbringt, wobei die flüssige, elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharzschicht gegebenenfalls eine Verstärkung in Form eines Wirrfaservlieses aufweist, und das elastisch modifizierte, ungesättigte Polyesterharz aushärten läßt.

11. Verwendung der Verbundmaterialien nach den Ansprüchen 1 bis 9 als Oberflächenbeschichtungen an Bauwerken, Bauteilen und bei Depo-

12. Verbundfolie bestehend aus einer Folie aus chlorierten Polyäthylen-Elastomeren mit einem Gehalt von 36 bis 48 Gewichtsprozent Chlor, einem Wirrfaservlies und elastisch modifizierten, ungesättigten Polyesterharzen.

Claims

1. A composite material consisting of a film of chlorinated polyethylene elastomers with a content of from 36 to 48 % by weight of chlorine, a tangled fibre web and elastically modified, unsaturated polyester resins on the surface of a substrate.

2. A composite material according to claim 1, characterised in that the film of chlorinated polyethylene elastomers with a content of from 36 to 48 % by weight of chlorine has a thickness of from 0.2 to 3 mm.

3. A composite material according to claims 1 or 2, characterised in that the film of chlorinated polyethylene elastomers with a content of from 36 to 48 % by weight of chlorine has a thickness of from 0.2 to 1 mm.

4. A composite material according to at least one of claims 1 to 3, characterised in that the film of chlorinated polyethylene elastomers with a content of from 36 to 48 % by weight of chlorine is reinforced by a woven, worked or plaited fabric.

5. A composite material according to at least one of claims 1 to 4, characterised in that the tangled fibre web consists of polyester fibres.

6. A composite material according to at least one of claims 1 to 5, characterised in that the tangled fibre web is needed.

7. A composite material according to at least one of claims 1 to 6, characterised in that the fibres of the tangled fibre web are firmly bound at some points of intersection.

8. A composite material according to at least one of claims 1 to 7, characterised in that the tangled fibre web has a weight of from 80 to 250 g/m².

9. A composite material according to at least one of claims 1 to 8, characterised in that the elastically modified, unsaturated polyester resin is produced by reacting a mixture of

a) an unsaturated polyester with an acid number below 20 mg KOH/g, which is obtained by condensing a mixture of from 70 to 80 % by weight of saturated dicarboxylic acids and from 30 to 20 % by weight of unsaturated dicarboxylic acids with a glycol having at least 5 carbon atoms, and styrene and

b) a solution of a free isocyanate group-containing prepolymer, which is obtained by addition reaction of a polyisocyanate and a free hydroxyl group-containing polyester and/or polyether, in styrene.

10. A process for the production of the composite material according to claims 1 to 9, characterised in that either

a) an elastically modified, unsaturated polyester resin in a liquid state is applied together with a catalyst, accelerator and/or other conventional additives to a substrate surface, a tangled fibre web is applied to or incorporated in the liquid, elastically modified, unsaturated polyester resin, a film of chlorinated polyethylene elastomers with a content of from 36 to 48 % by weight of chlorine is placed thereon and the elastically modified, unsaturated polyester resin is allowed to harden or

b) a film of chlorinated polyethylene elastomers with a content of from 36 to 48 % by weight of chlorine is laminated with a tangled fibre web, the laminated film is impregnated on the web side with elastically modified, unsaturated polyester resin in a liquid condition together with a catalyst, accelerator and/or conventional additives, the substrate surface is optionally also provided with elastically modified, unsaturated polyester resin in a liquid state together with a catalyst, accelerator and/or other conventional additives, the laminated film, impregnated with the liquid, elastically modified, unsaturated polyester resin is placed with the web side on the substrate surface provided with elastically modified, unsaturated polyester resin and the elastically modified, unsaturated polyester resin is allowed to harden or

c) the methods a) and b) are combined such that a film of chlorinated polyethylene elastomers with a content of from 36 to 48 % by weight of chlorine, laminated with a tangled fibre web, is placed after impregnating the tangled fibre web, on a substrate surface provided with an elastically modified, unsaturated polyester resin layer, reinforced with a tangled fibre web, and the elastically modified, unsaturated polyester resin is subsequently hardened, the sum of the basis weights of the two tangled fibre webs being from 80 to 250 g/m², or

d) a film of chlorinated polyethylene elastomers with a content of from 36 to 48 % by weight of chlorine, as given in b), is laminated with a tangled fibre web and impregnated with a liquid, elastically modified, unsaturated polyester resin, and the elastically modified, unsaturated polyester resin is allowed to harden, the composite film obtained is optionally stored and then applied at intervals to a substrate surface at least partially provided with elastically modified, unsaturated polyester resin in a liquid state, the liquid, elastically modified, unsaturated polyester resin optionally having a reinforcement in the form of a tangled fibre web, and the elastically modified, unsaturated polyester resin is allowed to harden.

11. Use of the composite materials according to claims 1 to 9 as surface coatings on constructions, building parts and at rubbish dumps.

12. A composite film consisting of a film of chlorinated polyethylene elastomers with a content of from 36 to 48 % by weight of chlorine, a tangled fibre web and elastically modified, un-

saturated polyester resins.

Revendications

1. Matériau à couches multiples, constitué d'une feuille en élastomères de polyéthylène chlorés présentant une teneur de 36 à 48 % en poids de chlore, d'une nappe de fibres entremêlées et de résines de polyester insaturées, élastiquement modifiées, sur la surface d'un substrat.

2. Matériau à couches multiples suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la feuille en élastomères de polyéthylène chlorés présentant une teneur de 36 à 48 % en poids de chlore a une épaisseur de 0,2 à 3 mm.

3. Matériau à couches multiples suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la feuille en élastomères de polyéthylène chlorés présentant une teneur de 36 à 48 % en poids de chlore a une épaisseur de 0,2 à 1 mm.

4. Matériau à couches multiples suivant au moins l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la feuille en élastomères de polyéthylène chlorés présentant une teneur de 36 à 48 % en poids de chlore est renforcée par une matière tissée, tricotée ou appliquée.

5. Matériau à couches multiples suivant au moins une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la nappe de fibres entremêlées est constituée de fibres de polyester.

6. Matériau à couches multiples suivant au moins une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la nappe de fibres entremêlées est aiguilletée.

7. Matériau à couches multiples suivant au moins une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les fibres de la nappe de fibres entremêlées sont reliées de manière fixe en certains points de croisement.

8. Matériau à couches multiples suivant au moins une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la nappe de fibres entremêlées présente un poids de 80 à 250 g/m².

9. Matériau à couches multiples suivant au moins une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, est préparée par réaction d'un mélange

a) d'un polyester insaturé présentant un indice d'acide inférieur à 20 mg de KOH/g, qui a été obtenu par condensation d'un mélange de 70 à 80 % en poids d'acides dicarboxyliques saturés et de 30 à 20 % en poids d'acides dicarboxyliques insaturés avec un glycol comprenant au moins 5 atomes de carbone, et de styrène, et

b) d'une solution dans du styrène d'un prépolymère qui présente des groupes isocyanate libres et qui a été obtenu par une réaction d'addition d'un polyisocyanate et d'un polyéther et/ou d'un polyester présentant des groupes hydroxyle libres.

10. Procédé de préparation du matériau à couches multiples suivant les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que

a) sur une surface de substrat on applique à l'état fluide une résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, conjointement avec un catalyseur, un accélérateur et/ou d'autres additifs courants, on introduit une nappe de fibres entremêlées sur ou respectivement dans la résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, fluide, on pose dessus une feuille en élastomères de polyéthylène chlorés présentant une teneur de 36 à 48 % en poids de chlore et on laisse durcir la résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, ou

b) on double une feuille en élastomères de polyéthylène chlorés présentant une teneur de 36 à 48 % en poids de chlore par une nappe de fibres entremêlées, on imprègne la feuille doublée, du côté nappe, par une résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, à l'état fluide, conjointement avec un catalyseur, un accélérateur et/ou des additifs courants, on pourvoit éventuellement également la surface de substrat de résines de polyester insaturées, élastiquement modifiées, à l'état fluide, conjointement avec un catalyseur, un accélérateur et/ou d'autres additifs courants, on place la feuille doublée et imprégnée par la résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, fluide, avec le côté nappe sur la surface du substrat pourvue de résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée et on laisse durcir la résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, ou

c) on combine les modes opératoires a) et b) de telle sorte qu'une feuille en élastomères de polyéthylène chlorés présentant une teneur de 36 à 48 % en poids de chlore, qui est doublée par une nappe de fibres entremêlées, est posée, après l'imprégnation de la nappe de fibres entremêlées,

sur une surface de substrat pourvue d'une couche de résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, renforcée par une nappe de fibres entremêlées, et ensuite la résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, est durcie, la somme des poids par unité de surface des deux nappes de fibres entremêlées étant de 80 à 250 g/m², ou

d) on double une feuille en élastomères de polyéthylène chlorés présentant une teneur de 36 à 48 % en poids de chlore, comme indiqué sous b), d'une nappe de fibres entremêlées et on l'imprègne avec une résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, fluide, et on laisse durcir la résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, on entrepose éventuellement la feuille à couches multiples obtenue et ensuite, d'une manière décalée dans le temps, on l'applique sur une surface de substrat au moins partiellement pourvue de résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, à l'état fluide, la couche de résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée, fluide, présentant éventuellement un renforcement sous la forme d'une nappe de fibres entremêlées, et on laisse durcir la résine de polyester insaturée, élastiquement modifiée.

11. Utilisation des matériaux à couches multiples suivant les revendications 1 à 9 comme revêtements de surface de constructions, d'éléments préfabriqués et dans le cas de décharges pour déchets.

12. Feuille à couches multiples constituée d'une feuille en élastomères de polyéthylène chlorés présentant une teneur de 36 à 48 % en poids de chlore, d'une nappe de fibres entremêlées et de résines de polyester insaturées, élastiquement modifiées.

40

45

50

55

60

65

9

