

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129404



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 08 g 39/06
C 09 d 5/34

(52) Kl. 39b⁵-39/06
22g -5/34

(21) Patentsøknad nr. 2216/69

(22) Inngitt 29.5.1969

(23) Løpedag 29.5.1969

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 30.12.1969

(44) Søknaden utlagt og
utlegningskrift utgitt 8.4.1974

(30) Prioritet begjært fra: 29.6.1968 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 17 69 701

(71)(73) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
509 Leverkusen-Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Erich Eimers, Kreuzbergstr. 136, Krefeld,
Wolfgang Deninger, Scheiblerstr. 81, Krefeld-Bockum og
Bernhard Alt, Buschstr. 171, Krefeld-Bockum, alle:
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Bryns Patentkontor A/S

(54) Til fremstilling av sparkelmasser egnede
polyesterblandinger.

Det er kjent at man kan anvende umettede polyesterstøpe-
harpikser også som sparkelmasser. For dette formål skal de raskt
utherdne ved lave temperaturer. De utherdede masser skal være godt
slipbare og ha en tørr, hård overflate. Ved passende valg av kompo-
mentene ved polyesterens oppbygning lar disse egenskaper seg oppnå.

Polyestere som dikarboksylysyrekomponenter utelukkende
inneholder en α, β -etylendikarboksylysyre, har riktignok en høy reakti-
vitethet ved utherdningen, herdningsproduktene er imidlertid lite elastis-
ke, kleber dårlig til underlagene og tenderer til revnedannelse. Der-
for er det vanlig å modifisere polyestrene med en ikke blandingspoly-
meriserbar dikarboksylysyre. Hittil har det vist seg spesielt egnet o-
ftalsyre resp. dens anhydrid. Ftalsyreanhydridet lar seg lett hånd-

129404

tere som råstoff og ved forarbeidelse, da den kan anvendes i flytende form. De hermed fremstilte polyestere gir formmasser med fremragende mekaniske egenskaper, spesielt høy hardhet og god slipbarhet.

Polyesterharpiksens egenskaper er videre bestemt ved typen av dens glykolkomponenter. Langkjedede alifatiske glykoler fører til elastiske, imidlertid relativt myke produkter. Produkter med høy overflatehardhet får man derimot ved innbygning av kortkjedede glykoler som etylenglykol eller 1,2-propylenglykol. 1,2-propylenglykol har overfor etylenglykol den fordel at de herav fremstilte polyestere er bedre forenelig med polymerisasjonsdyktige vinylmonomere. Eventuelt kan det tilblandes slike lavmolekylære glykoler med langkjedede glykoler. Hertil kommer fremfor alt på tale dipropylenglykol. Utherdede formmasser av dipropylenglykol-holdige polyestere har i forhold til utelykkende propylenholdige produkter en forbedret elastisitet ved siden av god slipbarhet og hardhet.

De av de ovennevnte polyestere ved tilblending med polymerisasjonsdyktige vinylmonomere fremstilte støpeharpikser lar seg utherdne ved peroksydiske initiatorer. Når man foruten peroksydinitiatoren dessuten tilsetter en aksellerator, kan man oppnå en utherdning kaldt uten ytre varmetilførsel. Som herdningsaksellerator har det spesielt vist seg egnet aryl-N,N-dialkylaminer (DAS 1.164.084). Lavmolekylære forbindelser av denne type, f.eks. dimetylanilin har imidlertid en uheldig lukt som forstyrrer ved forarbeidelsen og også henger ved de utherdede formlegemer. Videre bevirker lavmolekylære aminer delvis en dårligere lagringsbestandighet av den dermed blandede støpeharpiks. Dessuten iakttas ofte en misfargning av støpeharpiksoppløsninger ved lagring. Tilsetningen av aksellerator kort før herdning, som ville være å foreta av sluttforbrukeren, er uhensiktsmessig, spesielt når det da dreier seg om høyfylte støpeharpikser av pastøs konsistens, slik den f.eks. foreligger i sparkelmasser, fordi det der ved består en fare for ufullstendig eller ujevn herdning på grunn av ujevn iblanding av akselleratoren.

Disse ulemper unngås når N,N-bis-bis-(hydroksyalkyl)-arylaminer innkondenseres i den umettede polyester (sml. tysk patent nr. 919.431). Også blandinger av umettede polyestere, mettede polyestere, som inneholder de nevnte aminer innkondensert og polymerisasjonsdyktige monomere kan anvendes. Slike kaldherdende polyesterstøpeharpikser har allerede i lang tid funnet en bred anvendelse i teknikken. De herav fremstilte produkter

129404

hvis herdning kan foretas av sluttforbrukeren på enkel måte ved tilsetning av en peroksydisk initiator, viser en høy reaktivitet ved relativt liten misfargning under herdningen, såvel som en god lagringsstabilitet. Da aminet er innbygget i en polyester består heller ikke den fare ved utdiffundering av de for det meste oksiske aminer, således at kaldherdende støpeharpikser av denne type også kan anvendes uten betenkelighet til fremstilling av lagringstanker for næringsmiddelindustrien og lignende.

Disse kaldherdende polyesterstøpeharpikser og sparkelmasser har imidlertid en tungtveiende ulempe. Deres herdningshatsighet avtar ved lagring. Dette virker spesielt uheldig når det kreves hurtig gjennomherdning ved lave temperaturer, f.eks. ved fremstilling og reparatur av gatebelegg, såvel som ved fremstilling av flekksparkler.

Overraskende ble det nå funnet at denne ulempe kan unngås når man går frem ved fremgangsmåten ifølge tysk patent nr. 919.431, imidlertid ved fremstillingen av de umettede polyestere istedenfor ftalsyre anvender en delvis eller helt hydrogenert ftalsyre. Spesielt fordelaktig er anvendelsen av tetrahydro-ftalsyre i form av dets anhydrid, fordi denne likeledes kan forarbeides i flytende form - som ftalsyreanhydrid. Sparkelmasser som inneholder slike polyestere, utmerker seg også etter lengere lagring ved en rask herdning og en god slipbarhet allerede kort etter herdningen.

Oppfinnelsen vedrører lagringsdyktige støpeharpikser som egner seg til fremstilling av sparkelmasser og som kan herdnes kaldt etter tilsetning av en peroksydisk initiator og som i det vesentlige inneholder

- a) en polyester, som inneholder resten av en α, β -etylendikarboksylsyre, en ftalsyre samt av 1,2-propylenglykol og eventuelt av dipropylenglykol, eventuelt ved siden av andre alifatiske eller cykloalifatiske glykoler i mindre mengder,
- b) en kopolymeriserbar vinylforbindelse, samt
- c) et i en mettet eller umettet polyester innbygget N,N-bis-(hydroksyalkyl)arylaminn som herdningsakselerator, idet støpeharpiksen er karakterisert ved at den under punkt a) nevnte ftalsyre er en helt eller partielt hydrogenert o-ftalsyre, fortrinnsvis tetrahydroftalsyre.

For fremstilling av de forskjellige polyestere kan det anvendes:

som etylendikarboksylyrer:

f.eks. maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, sitrakonsyre, mesakonsyre, eventuelt også de tilsvarende anhydrider,

129404

som hydrogenerte eller delvis hydrogenerte ftalsyrer:

f.eks. tetrahydroftalsyre, tetrahydroendometylenftalsyre, heksakloroendometylenftalsyre, heksahydroftalsyre (cis- og trans-form), som glykoler:

f.eks. 1,2-propylenglykol, dipropylenglykol og andre glykoler i mindre mengder, som dietylenglykol, etylenglykol og 1,3-butandiol, som aminer med foresterbare grupper:

f.eks. N,N-bis-(β -hydroksyetyl)-anilin, N-metyl-N- β -hydroksypropyl-anilin, N,N-bis-(β -hydroksyetyl)-toluidin og N,N-bis-(γ -hydroksypropyl)-anilin.

Disse aminer kan innkondenseres i de umettede polyestere eller forestres med mettede dikarboksylsyrer. I sistnevnte tilfelle tilblandes de mettede aminholdige polyestere til den umettede polyester i mengder inntil 10%. Innholdet av aktivt nitrogen i form av de for herdningsaksellereringen ansvarlige aminogrupper i den ferdige polyesterstøpeharpiks skal utgjøre 0,01 - 1%. Da de aminholdige, mettede polyestere bare tilsettes i begrensede mengder kan det til oppbygning av disse estere som mettede dikarboksylsyrer også anvendes o-ftalsyre resp. dens anhydrid uten at det foregår en innvirkning av reaktivitetskonstanten.

De aminholdige polyestere oppløses under tilsetning av de kjente inhibitorer i polymerisasjonsdyktige vinylmonomere. Som inhibitorer til forbedring og holdbarheten kommer det på tale: f.eks. hydrokinon, 2,5-diklorhydrokinon, 2,5-di-tert.-butylhydrokinon, toluhydrokinon, benzokinon, di-tert.-butylbenzokinon, kloranil, 2,5-di-fenyl-benzokinon og kobbernaftenat.

Som polymerisasjonsdyktige vinylforbindelser er det egnet: f.eks. styren, α -metylstyren, p-klorstyren, vinyltoluen, akryl- og metakrylsyreester, akryl- og metakrylnitril og diallylftalat.

Ved sammenblanding med egnede fyllstoffer i mengder på 100 - 300 vekt%, referert til støpeharpiksoopløsningens vekt, f.eks. av høyreaktive kiselsyrer, bentoner, kaolin, asbest, tungspat og skifermel, kan det av støpeharpiksen fremstilles høyreaktive sparkler med god slipbarhet og holdbarhet.

De i eksemplene angitte deler er vektdeler.

Eksempel 1.

A) Av 1987 deler 1,2-propylenglykol, 1135 deler maleinsyreanhydrid, 1919 deler ftalsyreanhydrid fremstilles på kjent måte under tilsetning av 0,33 deler hydrokinon, innføring av nitrogen og opp-

129404

varmning ved 190°C en polyester med syretall 34,2. Denne polyester oppløses med styren til en oppløsning med 68,5% fast innhold. Til forbedring av lagringsbestandigheten tilsettes til denne oppløsning dessuten ytterligere hydrokinon, således at den samlede konsentrasjon utgjør 0,016 vekt%, samt 0,01 vekt% di-t-butylkinon og 22,5 ppm kobbernaftenat. Styrenoppløsningens viskositet utgjør 2900 cP. Oppløsningen sammenblandes deretter med 1,9 deler av en 70%-ig oppløsning av den aminholdige polyester, hvis fremstilling er omtalt nedenfor under punkt D, i styren.

B) På samme måte som omtalt under punkt A fremstilles en polyester av en blanding av 1987 deler 1,2-propylenglykol, 1135 deler maleinsyreanhydrid, 1970 deler tetrahydroftalsyreanhydrid og 0,33 deler hydrokinon, som på samme måte som omtalt ovenfor under tilsetning av de ovennevnte inhibitorer i samme konsentrasjoner oppløses i styren til en oppløsning med 70% fast innhold og en viskositet på 2900 cP. Til denne oppløsning has 1,9 deler av den 70%-ige styrenoppløsning av aminakselleratoren (D) og blandes med oppløsningen av den umettede polyester.

C) På samme måte som omtalt under punkt A fremstilles av 1781 deler 1,2-propylenglykol, 1019 deler maleinsyreanhydrid og 2000 deler cykloheksan-1,2-trans-dikarboksylysyre (heksahydroftalsyre) en polyester, som 71%-ig i styren under tilsetning av de ovennevnte inhibitorer i samme konsentrasjon viser en viskositet på 2920 cP. Oppløsningen blandes med 1,9 vekt% av akselleratoren (D) (70%-ig i styren).

D) Aminakselleratorens fremstilling:

En blanding av 2483 deler N-bis-(β -hydroksyetyl)-p-toluidin og 1460 deler ftalsyreanhydrid oppsmeltes under gjennomføring av nitrogen og oppvarmet så lenge ved 170°C, inntil det er oppnådd et syretall på 6. Den dannede polyesterharpiks blandes med 5,34 deler hydrokinon og oppløses med styren til en oppløsning med 70% faststoffinnhold.

De aminholdige støpeharpiksolpløsninger herdnes ved 20°C ved tilsetning av 3 vekt% handelsvanlig benzoylperoksydpasta. Innvirkning av den aminholdige sparkelharpiksolpløsnings lagringstid på herdetiden er angitt i følgende tabell:

129404

Tabell 1.

Harpiks- oppløsning	Tid til oppløsningens gelédannelse					x)
	Med en gang	etter 3 dager	etter 7 dager	etter 14 dager	etter 6 uker	
A	8 min. 15 sek.	11 min. 35 sek.	14 min. 25 sek.	15 min. 25 sek.	17 min. 15 sek.	
B	8 min. 40 sek.	9 min. 15 sek.	9 min. 25 sek.	9 min. 30 sek.	9 min. 35 sek.	
C	9 min. 25 sek.	-	10 min. 5 sek.	10 min. 40 sek.	9 min. 40 sek.	

x) Etter ferdiggjøring av den aminholdige støpesharpiksolpløsning.

Eksempel 2.

A) Av en blanding av 2000 deler 1,2-propylenglykol, 1550 deler maleinsyreanhydrid og 1470 deler tetrahydroftalsyreanhydrid fremstilles på kjent måte under innføring av nitrogen og oppvarming ved 190°C en polyester med syretall 49. Polyesterens oppløses under tilsetning av hydrokinon, 2,5-dibutylkinon og kobbernaftenat med styren til en oppløsning med en viskositet på 1320 cP, således at oppløsningen inneholder 0,016 vekt% hydrokinon, 0,0112 vekt% dibutylkinon og 10 ppm kobbernaftenat. Oppløsningen blandes med 2,5 vekt% av den 70%-ige oppløsning av den ovenfor omtalte aminholdige polyester (D).

B) På samme måte fremstilles en polyester av 2020 deler 1,2-propylenglykol, 1550 deler maleinsyreanhydrid og 1432 deler ftalsyreanhydrid, som tilsvarende eksempel 2 A) overføres i en støpesharpiks med samme inhibitorinnhold.

Oppløsningens faststoffinnhold utgjør 64,5 vekt%, viskositeten 1370 cP. Oppløsningen blandes med 2,5 vekt% av den ovenfor omtalte aminakseleratoroppløsning (D).

De aminholdige sparkelsharpiksolpløsninger A og B herdes med 3 vekt% benzoylperoksydpasta ved 20°C.

Tabell 2.

Harpiks	Tid til oppløsningens gelédannelse.		
	Med en gang	Etter 4 uker	Etter 8 uker x)
A	6 min.	-	7 min.
B	6 min.	9 min.	11 min.

x) Etter ferdiggjøring av den aminholdige støpesharpiksolpløsning.

Eksempel 3.

A) Av 1395 deler 1,2-propylenglykol, 789 deler dipropylenglykol, 1109 deler maleinsyreanhydrid og 1705 deler ftalsyreanhydrid fremstilles på kjent måte under tilsetning av 0,37 deler toluhydrokinon, innføring av nitrogen og oppvarming ved 190°C, en polyester med syretall 33,1. Denne polyester oppløses med styren til en oppløsning med 71% faststoffinnhold. For forbedring av lagringsstabiliteten tilsettes til denne oppløsning ytterligere toluhydrokinon, således at den samlede konsentrasjon utgjør 0,018 vekt%. Dessuten tilsettes 22,5 ppm kobbernaftenat. Oppløsningens viskositet utgjør 3290 cP. Oppløsningen blandes deretter med 1,9 deler (pr. 100 deler oppløsning) av en 70%-ig oppløsning av den aminholdige akselleratorer, hvis fremstilling er omtalt nedenfor under punkt C) i styren. Denne blandings lagringsbestandighet utgjør ved 80°C ca. 200 timer.

B) På samme måte som omtalt under punkt A) fremstilles en polyester av en blanding av 1395 deler 1,2-propylenglykol, 789 deler dipropylenglykol, 1109 deler maleinsyreanhydrid og 1751 deler tetrahydroftalsyreanhydrid samt 0,37 deler toluhydrokinon. Den resulterende harpiks oppløses på samme måte som omtalt ovenfor under tilsetning av overnevnte inhibitor i samme konsentrasjoner med styren, til en oppløsning med 69% faststoffinnhold og en viskositet på 3000 cP. Til denne oppløsning haes 1,9 deler av den 70%-ige styrenoppløsning av aminaksellerator C og blandes med oppløsningen av den umettede polyester. Blandings lagringsbestandighet utgjør ca. 200 timer ved 80°C.

C) Fremstilling av aminakselleratoren:

En blanding av 2840 deler N-bis-(β -hydroksypropyl)-p-toluidin og 1460 deler ftalsyreanhydrid oppsmeltes under gjennomføring av nitrogen og oppvarmes så lenge ved 170°C inntil det er nådd et syretall på 7. Den dannede polyesterharpiks blandes med 5,34 deler hydrokinon og oppløses med styren til en oppløsning med 70% faststoffinnhold.

De aminholdige støpeharpiksolpløsninger utherdnes ved 20°C ved tilsetning av 3% handelsvanlig benzoylperoksyd-pasta. Innvirkningen av lagringen av den aminholdige støpeharpiksolpløsning på herdetiden, er angitt i følgende tabell:

129404

Tabell 3.

Harpiks- opp- løsning	Geltid				
	Med en gang	3 dager	7 dager	14 dager	4 uker x)
A	12 min., 15 sek.	15 min., 15 sek.	18 min., 25 sek.	21 min., 40 sek.	22 min., 45 sek.
B	11 min., 30 sek	12 min., 15 sek.	12 min., 10 sek.	12 min., 20 sek.	12 min.

x) Etter fremstilling av den aminoholdige støpeharpiksoløsning A resp. B.

P a t e n t k r a v :

Til fremstilling av sparkelmasser egnede lagringsdyktige støpeharpikser, som kan herdnes kaldt etter tilsetning av en peroksyd-initiator og som i det vesentlige inneholder

- a) en polyester, som inneholder restene av en α, β -etylendikarboksylsyre, en ftalsyre samt av 1,2-propylenglykol og eventuelt av di-propylenglykol, eventuelt ved siden av andre alifatiske eller cyklo-alifatiske glykoler i mindre mengder,
 - b) en kopolymeriserbar vinylforbindelse, samt
 - c) et i en mettet eller umettet polyester innbygget N,N-bis(hydroksyalkyl)arylaminn som herdningsakselerator,
- k a r a k t e r i s e r t v e d at den under punkt a) nevnte ftalsyre er en helt eller partielt hydrogenert o-ftalsyre, fortrinnsvis tetra-hydroftalsyre.

(56) Anførte publikasjoner:

BRD patent nr. 919431 (39c-25/01)

BRD utl. skrift nr. 1164084 (39b-22/10)

Boening: "Unsaturated polyesters", Elsevier, New York 1964, p. 189