

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129798



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 08 g 39/06

(52) Kl. 39b⁵-39/06

(21) Patentsøknad nr. 3112/70

(22) Inngitt 14.8.1970

(23) Løpedag 14.8.1970

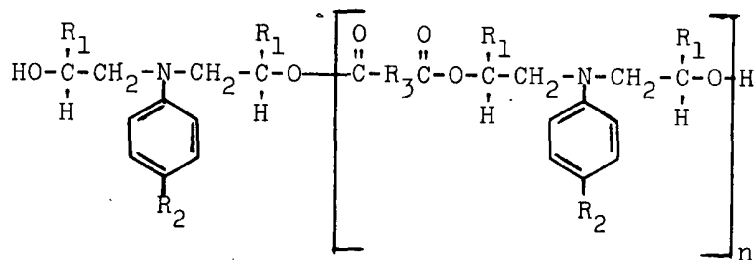
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 2.3.1971

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 27.5.1974

(30) Prioritet begjært fra: 29.8.1969 Forbundsrepublik-
ken Tyskland, nr. P 19 43 954

- 71(73) BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT,
509 Leverkusen - Bayerwerk,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- 72) Erich Eimers, Kreuzbergstrasse 136, Krefeld,
Hans Rudolph, Scheiblerstrasse 81, Krefeld-Bockum og
Werner Klöcker, Bethelstrasse 24, Krefeld-Bockum,
alle: Forbundsrepublikken Tyskland.
- 74) Bryns Patentkontor A/S
- 54) Anvendelse av tertiære nitrogenatomholdige
polyestere som herdingsakseleratorer.

Oppfinnelsens gjenstand er anvendelse av tertiære nitro-
genatomholdige polyestere med formel



hvor R_1 betyr metyl- eller etylgruppen,

R_2 betyr en lavere alkylgruppe med 1 til 6 karbon-
atomer,

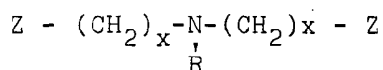
129798

2

R_3 betyr en mettet, rettlinjet eller forgrenet alkylen-
gruppe med 4 til 12 karbonatomer eller en mettet cykloalkylen- eller
en arylengruppe, hvis dikarboksylysyrer ikke danner indre anhydrider,
og

n betyr et helt tall fra 1 til 100,
som tilsetning til oppløsninger av umettede polyesterharpikser i
påpolymeriserbare monomere, idet de, i anvendte mengder fra 0,1 til
5 vekt%, virker som herdningsakseleratorer etter en ytterligere til-
setning av et diacylperoksyd.

Fra tysk patent nr. 919.431 er det riktignok allerede
kjent å omsette tertiære aminer med formel



hvor R betyr en eventuelt i p -stilling alkyl-, fortrinnsvis metyl-
substituert fenylene, rest,

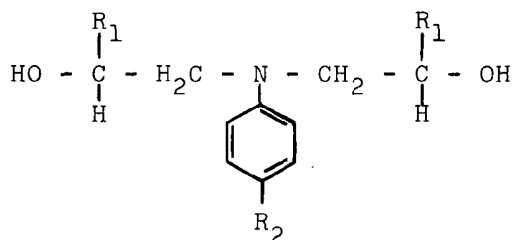
Z betyr eventuelt en hydroksylgruppe og

x betyr et helt tall fra 1 til 6, fortrinnsvis 2,
med en dikarboksylsyre, fortrinnsvis ftalsyreanhydrid, til en poly-
ester og å tilsette disse eventuelt som herdningsakseleratorer til
umettede polyesterharpiksmasser. Fra disse ifølge patentet oppnåe-
lige polyestere adskiller de ifølge oppfinnelsen anvendte polyestrene
seg i mengde henseende:

Sluttgruppene må være hydroksylgrupper,
alkylgruppene ved nitrogen bærer i β -stilling til aminogruppene en
sekundær hydroksylgruppe,
de i p -stilling til nitrogenatomet befinnende substituenten av
fenylene, restene er begrenset til lavere alkylrester, og de for frem-
stilling av polyestrene anvendte dikarboksylysyrer er begrenset til
slike hvor den rest som forbinder de to karboksylgrupper med hver-
andre tilsvarer resten R_3 av ovennevnte formel, idet det er fore-
trukket rettlinjede eller forgrenede alkylengrupper med 4 til 12
karbonatomer.

De ifølge oppfinnelsen anvendte polyestere har i forhold
til de fra det nevnte patentskrift kjente den fordel at de, tilsatt
som herdningsakseleratorer til umettede polyesterharpiksblandinger,
etter tilsetning av et diacylperoksyd gir polyestermassen en høy
reaktivitet som også bibeholdes sterkt konstant etter lengere lagring
av blandingen før tilsetning av peroksydet, fremfor alt imidlertid at

de knapt misfarger herdningsproduktene, spesielt også ved disses aldring. De ifølge oppfinnelsen anvendte polyestere kan fremstilles på i og for seg kjent måte ved polykondensering av egnede dikarboksylsyrer med et større eller mindre overskudd av et tertiært amin med formel



i varmen, eventuelt under tilsetning av forestringskatalysatorer og under gjennomføring av inertgass.

Aminer som tilsvarende ovennevnte formel er f.eks.

N-bis-(β -hydroksypropyl)-p-toluidin, N-bis-(β -hydroksypropyl)-p-tert.-butylanilin og N-bis-(β -hydroksybutyl)-p-etylanilin.

Egnede dikarboksylsyrer er f.eks. adipinsyre, pimelinsyre, sebacinsyre, cykloheksan-1,4-dikarboksylsyre, cykloheksan-1,2-transdikarboksylsyre, isoftalsyre og tereftalsyre.

I følgende tabell er det angitt virkningen av tilsetningen av forskjellige nitrogenholdige polyestere (1,2,3 og 4) til to forskjellige polyesterstøpeharpikser etter tilsetning av hver gang 3% benzoylperoksydpasta. Akseleratoren 1 betyr det i og for seg kjente polykondensasjonsprodukt av 0,78 mol-ekvivalenter ftalsyreanhydrid og 1 molekvivalent N-bis-(β -hydroksyetyl)-p-toluidin, akselerator 2 betyr polykondensasjonsproduktet av 0,78 mol-ekvivalenter adipinsyre og igjen 1 molekvivalent N-bis-(β -hydroksyetyl)-p-toluidin, akselerator 3 betyr polykondensasjonsproduktet av 1 molekvivalent adipinsyre og likeledes 1 molekvivalent N-bis-(β -hydroksyetyl)-p-toluidin. Disse akseleratorer omfattes ikke av oppfinnelsen, bare akselerator 4 omfattes av oppfinnelsen, det er polykondensasjonsproduktet av 0,78 molekvivalenter adipinsyre og 1 molekvivalent N-bis-(β -hydroksypropyl)-p-toluidin. Hver av disse polyestere har et syretall på ca. 10, er stabilisert ved tilsetning av 0,1 vekt% hydrochinon og oppløst ved 90 til 100°C i styren til en oppløsning av 70 vekt% faststoffinnhold.

Polyesterstøpeharpiks A er en 69 vekt%-ig oppløsning av en polyester med syretall 32 av 5421 vektdeler ftalsyreanhydrid, 3210 vektdeler maleinsyreanhydrid og 5616 vektdeler 1,2-propylen-

129798

glykol i styren med en viskositet på 3000 cP ved 20°C, stabilisert ved tilsetning av 0,009 vekt% toluhydrochinon og 20 ppm koppernaftenat.

Polyesterstøpeharpiks B er en 65 vekt%-ig oppløsning av en polyester av syretall 23 av 3292 vektdeler ftalsyreanhydrid, 3270 vektdeler maleinsyreanhydrid og 4438 vektdeler 1,2-propylen-glykol i styren med viskositet på 1100 cP ved 20°C, stabilisert ved tilsetning av 0,025 vekt% hydrochinon.

Etter klimapåkjønning av herdningsproduktet i weatherometer var prøvene med akseleratoren 1 og 2 etter 100 timer lysebrune, etter 250 timer rødbrune, prøvene med akselerator 4 derimot var knapt gulfarget etter 100 timer, og etter 250 timer bare svakt gulaktig farget.

Støpeharpiks A.

Akse- Tilsatt lera- mengde av tor 70%-ig harpiks- styrenoppl. oppl. %	%N i	Gel- Herde- tid tid	Med en gang	Gel- Herde- tid tid Etter 1 uke	Gel- Herde- tid tid Etter 2 uker	Gel- Herde- tid tid Etter 4 uker	Fargetall av det utherdede form- legeme (jodfargetall)
---	------	---------------------	-------------	---------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	--

1	2,5	0,0812	4,5' 8,75'	5,5' 6,5'	6,5' 11,25'	6,5' 11,25'	130 - 160
2	1,2	0,0419	6,25' 12'	11' 18'	12' 16,5'	12' 16,0'	60 - 80
3	5	0,160	9,25' 18'	ikke målt		9,5' 18,5'	ca. 100
4	1,2	0,0386	5,25' 10,5'	6' 11,75'	6,75' 12,75'	7' 12,75'	60 - 80

Støpeharpiks B.

1	2,5	0,0812	5,25' 10'	ikke målt		8,5' 13,0'	130 - 160
2	1,5	0,0525	7,0' 11,5'	8,5' 13'	9,75' 15,3'	10,25' 16,0'	80 - 130
4	1,5	0,0483	5,5' 10,0'	5,5' 10,75'	6,0' 11,0'	6,0' 11,0'	60 - 80

129798

129798

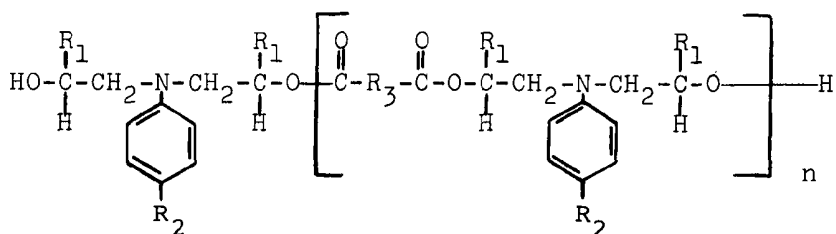
Eksempel.

Fremstilling av det ifølge oppfinnelsen anvendbare produkt:

1368 deler adipinsyre og 2700 deler N-bis-(β -hydrokso-
propyl)-p-toluidin oppvarmes i løpet av 15 minutter under overføring
av 20.000 volumdeler nitrogen i et rørekar til 100°C. Deretter
strupes nitrogenstrømmen til 3000 - 4000 volumdeler og temperaturen
økes etterhvert i løpet av 1 time til 170°C. Denne temperatur
holdes i 2 timer. Deretter økes nitrogenstrømmen til maksimalt
30.000 volumdeler, mens temperaturen videre beholdes ved 170°C inntil
polyesterens syretall er sunket til under 10. Deretter avkjøles
reaksjonsproduktet til 150°C og tilsettes 2,37 g hydrochinon. Etter
ytterligere avkjøling til 100°C oppløses den dannede harpiks med
styren til en oppløsning av 70% faststoffinnhold. De andre i ek-
sempelene anvendte aminholdige polyestere ble fremstillet på samme
måte.

P a t e n t k r a v :

Anvendelse av tertiære nitrogenatomholdige polyestere
med formel



hvor

R₁ betyr metyl- eller etylgruppe,

R₂ betyr en lavere alkylgruppe med 1 til 6 karbon-
atomer,

R₃ betyr en mettet, rettlinjert eller forgrenet alkyl-
gruppe med 4-12 karbonatomer eller en mettet cykloalkyl- eller en
arylgengruppe hvis dikarboksylsyrer ikke danner noen indre anhydrid,
og

n betyr et helt tall fra 1 til 100,

i mengder på 0,1-5 vekt% sammen med diacylperoksyder som herdnings-
akseleratorer for oppløsninger av umettede polyesterharpikser i på-
polymeriserbare monomere.