

NORGE

[B]. (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131681



(51) Int. Cl. ² C 08 L 67/06

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr.	169.108
(22) Inngitt	19.07.67
(23) Løpedag	19.07.67
(41) Søknaden ålment tilgjengelig fra	01.07.68
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	01.04.75
(30) Prioritet begjært fra:	20.07.66 USA, nr. 566580

-
- (71)(73) ROHM AND HAAS COMPANY,
Independence Mall West,
Philadelphia, Pa. 19105, USA.
- (72) KROEKEL, Charles Henry,
Chruchville, Pa., USA.
- (74) Dr. ing. K. O. Berg.
- (54) Fremgangsmåte og middel for fremstilling av et optisk,
heterogent herdet produkt.

Nærværende oppfinnelse vedrører en flytende polymeriserbar blanding for fremstilling av opake produkter som omfatter en etylenumettet polyester, en etylenumettet monomer og en termoplastisk polymer. Blandinger av denne art viser liten eller ingen volumkrympning ved herdning og kan, som et resultat, anvendes for å gi glassfiberforsterkede eller andre fiberforsterkede artikler usedvanlig glatte overflater når de herdes under vanlige varme- og trykkbetingelser.

Umettede polyesterharpikser har bred anvendelse ved støpning av glassfiberforsterkede eller andre fiberforsterkede produkter, som automobil-karosserier, stoler, varmeovnkapsler og kartotekskap. Noen av fordelene ved slike produkter i forhold til metaller omfatter lett vekt, høyt forhold styrke til vekt, motstand overfor korrosjon og delvis formgivingselastisitet. En betydningsfull ulempe ved tidligere kjente produkter er at de har ru og bølgede overflater som viser det karakteristiske mønster av de forsterkede fibre. De ru overflatene må tilskrives, i det minste delvis, krympning i volumet som opptrer når harpiksen polymeriserer. Mens dette ikke er den eneste medvirkende faktor til den dårlige overflateglattheten på støpestykkene, synes det å være en fremherskende faktor.

Ved mange anvendelser av fiberforsterkede harpiksholdige laminater er overflateglattheten ikke avgjørende, men i visse anvendelser, f.eks. automobiloverflatedeler, er den karakteristiske ru overflaten forkastelig. Teknikken anvendelig for forbedring av glattheten av de glassfiberforsterkede støpestykker, hvilke finner begrenset anvendelighet, omfatter bruken av harpiksrike gelovertrekk eller slørlignende glassfiberoverflateunderlag. I begge tilfeller er en harpiksrik overflate oppnådd som tjener til å nedsenke de forsterkede glasstråder og gjøre dem mindre synlige. Denne teknikk tilføyer fremgangsmåte-trinn og/eller omkostninger til produksjonen av artiklene.

Ofte er det ønskelig å male støpestykker brukt i kjøretøyer, f.eks. for å oppnå et glatt, metall-lignende høy-glansutseende. For å fullføre dette er det vanlig praksis å ta sin tilflukt til slipeoperasjoner med sandpapir for å forbedre overflateglattheten for påføringen av det avsluttende overtrekk. En slik overflateforbedringsteknikk er for tiden anvendt i produksjonen av glassfiberforsterkede polyester-automobilkarosserier. I denne behandling er omkostningene ved tørrslipping med sandpapir en vesentlig faktor i den totale omkostning ved sluttbehandlingen av automobilkarosserier.

Oppfinnelsen muliggjør å fremskaffe polymeriserbare blandinger som kan gi herdede fiberforsterkede polymerer som har jevn overflate uten sliping.

Oppfinnelsen fremskaffer en fremgangsmåte for fremstilling av et optisk heterogent, herdet produkt i hvilket visse polymeriserbare blandinger støpes ved polymerisasjon under innvirkning av varme og trykk. Disse polymeriserbare blandinger omfatter I etylenisk umettet fornettbar polyester, II termoplastisk polymer og III etylenisk umettet monomer kopolymeriserbar med polyester I for å forårsake kryssbinding av denne og som er et oppløsningsmiddel for polymer II, og karakteristisk er at polyestern I har en molekylvekt pr. dobbeltbindingsfaktor på fra 150 til 186, at blandingen pr. 100 vektdeler av komponentene I, II og III inneholder fra 20 til 70 vektdeler av komponent I, fra 1 til 25 vektdeler av komponent II og fra 25 til 75 vektdeler av komponent III. Blandingene inneholder eventuelt også fibröst forsterkende materiale.

De to polymere komponenter I og III kan være eller behøver ikke være forenbare når de er oppløst i den flytende monomer og blandet. Imidlertid må blandingen være slik at det ved kryssbinding under vanlige betingelser for varme og trykk dannes en optisk heterogen, herdet blanding.

Den volumetriske krympning for blandingen ifølge oppfinnelsen under herdning er meget liten. Mange av blandingene etter oppfinnelsen krymper høyst ca. 5 volumprosent, mens i mange tilfeller ekspansjoner på opp til 10% kan finne sted etter herdning. Vanlige umettede polyester/monomer-harpikser oppviser ca. 7 til 10 volumprosent krympning under herdning.

Blandingene ifølge oppfinnelsen kan anvendes på vanlig måte i forblandinger, ved for-forming eller mattestøpning. Ved

tillaging av forblandinger for støping blandes vanligvis flytende harpiks intimt med inert partikkelformet fyllstoff, opphakkete glassfiber eller andre fiberstoffer, fargestoffer eller pigmenter, befriende stoffer og polymerisasjonsinitiatorer i en intensiv blander. Den resulterende deiglignende masse er lett å håndtere og kan bli påfylt i veide kvanta til en passende metallstøpeform som holdes ved en forhøyet temperatur ($100 - 177^{\circ}\text{C}$) og anvendt trykk ($7 - 105 \text{ kg/cm}^2$) i en periode på 15 sekunder til 15 minutter for å bevirke kryssbinding av harpiksen for å danne et stivt, herdet produkt som vanligvis utstøtes varmt fra støpeformen. I forforming eller mattestøping kan harpiksen anvendes i ren form eller blandet med spesielle innførte fyllstoffer (opprettholdende en flytende konsistens). Glassfibertekstiler kan også anvendes enten alene eller i forbindelse med glassfibermatter. Fargestoffer, pigmenter, formslippmidler og polymerisasjons-initiatorer kan også innarbeides i blandingen. Den flytende blanding kan helles over på forhånd dannede opphakkete glassfibere eller opphakkete eller kontinuerlige glassfibermatter, hvor hver av dem kan inneholde et polymert bindemiddel og være anbragt i en passende metallmatrisestøpeform hvor strøm av harpiks-blanding er oppnådd og kryssbindingsreaksjonen utført under betingelser av moderat varme og trykk som ved forblandemetoden.

Vanlige forblandinger kan dekke et stort område av blandinger som følger:

	<u>Vektdeler</u>
Harpiks	20-60
Fyllstoffer	20-60
Forsterkende fibre	5-40

Ved for-forming kan blandingen anvendes i ren form eller blandes med fyllstoffer (opp til 70 vektprosent av fyllstoffet). Det forsterkende fiberinnhold i støpestykkene kan variere fra 5 til 60 vekt-% av det herdede produkt.

Polyesteren anvendes i en mengde fra 20 til 70 vektdeler pr. 100 vektdeler av komponenter I, II og III og er fortrinnsvis tilstede i en mengde fra 30-50 vektdeler. De umettede polyestere selv er ikke nye og metodene for fremstilling av dem er vel kjente. Egnede polyestere kan fremstilles ved kondensering av en α,β -etylenisk umettet dikarboksylsyre eller anhydrid eller andre ester-dannende derivater derav eller en blanding derav med en dihydrisk alkohol eller esterdannende derivat derav eller blandinger derav. Foretrukne eksempler på egnede umettede dikarboksylsyrer er malein- eller fumarsyre. Imidlertid kan citracon-klormaleinsyrer og lignende også anvendes. Opp til 25 molprosent av den umettede syre kan erstattes av mettet dikarboksylsyre, som o-ftal-, isoftal-, tereftal-, rav-, adipin-, sebacin- og metylravsyre. Det er foretrukket at karboksylsyreenhetene tilstede i polyesteren utelukkende er fra umettet monomer for å oppnå det maksimale kryssbindingspotensial fra polyesterner. Dihydroksyalkoholer som er anvendelige ved fremstillingen av polyesterner omfatter 1,2-propandiol (heretter henvist til som propylenglykol), dipropylenglykol, dietylenglykol og 1,3-butandiol.

Reaksjonsevnen av de umettede polyestere anvendelige i blandingene ifølge oppfinnelsen er viktige og polyesterner må ha en polyesterkjedemolekylvekt pr. dobbeltbindingsfaktor fra 150 - 186. Polyestere basert på fumar- eller maleinsyre er foretrukket. Eksempler på egnede umettede polyestere er poly-kondensasjonsprodukter av (1) propylenglykol og malein- eller fumarsyre: (2) 1,3-butandiol og malein- eller fumarsyre: (3) kombinasjoner av etylen- og propylenglykol (50 molprosent eller mindre etylenglykol) med malein- eller fumarsyre: (4) kombinasjoner av propylenglykol og dipropylenglykol (50 molprosent eller mindre av den sistnevnte) med malein- eller fumar-syre og (5) dietylenglykol og malein- eller fumar-syre. Som det vil være klart for fagmannen på området kan i alle tilfellene de esterdannende derivater av de nevnte syrer og/eller alkoholer anvendes i stedet for syrene og/eller alkoholene selv.

131681

Syretallet i hvilket de polymeriserbare, umettede polyestere er kondensert er ikke spesielt kritisk. Polyestere kondensert til syretall mindre enn 100 er foretrukket, mens syretall mindre enn 70 er mer foretrukket. Molekylvekten av den polymeriserbare umettede polyester kan variere over et betydelig område, men passende polyestere anvendelige i blandingene ifølge oppfinnelsen kan ha en molekylvekt fra 500 til 5000 og mer spesielt fra 700 til 2000.

Den termoplastiske polymer er fortrinnsvis en polymer av en substans eller blanding av monomerer med en polymeriserbar reaktiv $\text{CH}_2=\text{C}<$ gruppe. Som foran nevnt kan eller kan ikke de anvendte polymerer gi flytende forenelige blandinger når de forenes med de umettede polyestere i monomeroppløsning. Disse blandinger som har tendens til å skille seg i to flytende lag ved lang henstand er virkningsfulle hvis fasene er blandet fullkomment like før harpiksen anvendes, f.eks., i forblandings- eller for-formings-støpeprosesser. Den store uforenelighet av de herdede sammensetninger kan sees når prøvene undersøkes mikroskopisk med reflektert lys, f.eks. ved 40 - 60X, eller ved større forstørrelse, når sammensetningen har form av en utpreget to-fasestruktur bestående typisk av hvite eller grålig-hvite sfærer dispergert i en matrise. Termoplastisk polymerer anvendelige i nærværende sammenheng omfatter f.eks. homopolymerer av metylmetakrylat, etylmetakrylat, butylmetakrylat, metylakrylat, etylakrylat, kopolymerer av metylmetakrylat og lavere alkylestere av akryl- og metakrylsyrer, og kopolymerer av metylmetakrylat med små mengder av en eller flere av de følgende: Lauryl-metakrylat, isobornylmetakrylat, akrylamid, hydroksyetylmetakrylat, 2-etylheksylakrylat, akrylonitril, metakrylsyre, metakrylamid, metylol-akrylamid og cetylstearyl-metakrylat. Andre anvendelige eksempler på termoplastisk polymer er celluloseacetat-butyrat og celluloseacetat-propionat.

Molekylvekten av de vanlige termoplastiske polymerer anvendelig i nærværende oppfinnelse kan være fra 10,000 til 10,000,000. Det foretrukne molekylvektområdet er 25,000 til 500,000.

Den termoplastiske polymer er tilstede i en mengde fra 1 til 25 vektdeler pr. 100 vektdeler av det totale tre-komponent harpiksholdige system. Foretrukne konsentrasjoner av termoplastisk polymer ligger innen området 5 til 20 vektdeler.

Den monomere komponent i blandingene ifølge oppfinnelsen har fortrinnsvis i det minste en polymeriserbar reaktiv $\text{CH}_2=\text{C} <$ gruppe pr. molekyl. Monomeren er kopolymeriserbar med den umettede polyester og utvikler derved en kryssbundet eller varmeherdet struktur. Den har også evnen til å oppløse både den umettede polyester og den termoplastiske polymer over et stort konsentrasjonsområde. Eksempler er styren og vinyltoluen enten som eneste monomer eller i kombinasjon med små mengder (50 vektprosent) av andre monomere substanser, som lavere alkylestere av akryl- eller metakryl-syrer, klorstyren, 1,3-butandioldimetakrylat, diallylftalat og lignende.

Monomeren er til stede i en mengde fra 25 til 70 vektdeler pr. 100 vektdeler av den totale trekomponent harpiksholdige blanding og fortrinnsvis mellom 40 og 60 vektdeler.

Partikkelformede fyllstoffer, vanligvis inert og uorganisk materiale anvendelige ved blandinger ifølge nærværende oppfinnelse for dannelse av støpeforbindelser omfatter f.eks. leire, talkum, kalsiumkarbonat, silisiumoksyd og kalsiumsilikat. "Forsterkende fibröst materiale" eller "fibrøs forsterkning" som anvendt i nærværende beskrivelse og krav, menes slikt forsterkende materiale som glassfibre i en eller annen form, f.eks. glassammensetninger, knuste glass-strenger, knust eller kontinuerlig glass-strengerfiberunderlag. Imidlertid omfatter uttrykket også forsterkende fibrøse midler forskjellig fra glass som, mens mindre effektive, også kan anvendes hvis ønsket, f.eks. asbest, bomull, syntetisk-organiske fibre og metaller.

Når de harpiksholdige blandinger ifølge oppfinnelsen skal herdet, kan peroksyd eller andre vanlige initiatorer innarbeides. Anvendelige initiatorer omfatter benzoylperoksyd, t-butylperoctoat, di-t-butylperoctoat, t-butylperbenzoat, cykloheksanon-

131681

peroksyd, di-t-butylperoksyd og lignende. Initiatorene kan tilsettes til harpikssystemet like før bearbeidelsen i en slik mengde at blandingen vil vedbli flytende for den tidsperiode som kreves for bearbeidelsen. Anvendelige initiatorkonsentrasjoner strekker seg fra 0,1% til 3% beregnet på den tre-komponent harpiksholdige blanding. Herdningen av blandingen kan utføres under varme og trykk, som tidligere fremhevet, karakteristisk i lukkede, fortrinnsvis positive former for støping under trykk. Polymerisasjonshemmere og akseleratorer og form-slipp-midler kan tilsettes til blandingene for å utføre deres normale funksjon, vel kjent på området.

Oppfinnelsen beskrives nå mere spesielt ved hjelp av følgende eksempler, i hvilke alle deler og prosenter er ved vekt om intet annet er fremhevet.

EKSEMPEL 1

(a) En tre-komponent harpiksholdig blanding fremstilles som følger: En umettet polyester, her betegnet som (I) (fremstilt ved forestring av 1,05 mol propylenglykol med 1,0 mol maleinsyreanhydrid til et syretall på 52), oppløses i styren til 62,5% faste stoffer. Denne umettede polyester har en M.W./-C=C- faktor på 156. En termoplastisk kopolymer, her betegnet som (II), av metylmetakrylat og etylakrylat (87/13 vektforhold) med en molekylvekt på ca. 150,000 oppløses i styren til 31,3% faste stoffer. 60 deler av styrenoppløsningen av (I) blandes med 40 deler av styrenoppløsningen av (II) for å gi en flytende harpiksholdig blanding som viser uforenelighet, d.v.s. at den ved lang henstand skilles i to flytende lag. Det er viktig at den flytende harpiksholdige blanding blandes omhyggelig før bruk for å garantere fullstendig fordeling av fasene. Den totale sammensetning av harpiksen er følgende:

	<u>Deler</u>	
Umettet polyester (I)	37,5)	
Termoplastisk polymer (II)	12,5)	(III)
Styren	50,0)	

(b) En harpiksholdig blanding fremstilles som i (a) med unntagelse av at den termoplastiske kopolymer utelates. Sammensetning av denne harpiks er:

	<u>Deler</u>	
Umettet polyester (I)	37,5)	
Styren	50,0)	(IV)

(c) For kontrollformål er en vanlig umettet polyesterstyren-harpiks valgt, her betegnet som (V). Det er polykondensasjonsproduktet av dipropylenglykol og maleinsyreanhydrid (1,05/1,0 molforhold) med et syretall på 20 og det er oppløst i styren til 75% faste stoffer.

(d) Deler av harpikser (III), (IV) og (V) herdes i ren form ved å anvende 1 vektprosent t-butylperoktoat som initiator, under positivt trykk på 28 kg/cm² ved 121°C i en presse. Herdet harpiks (III) har et hvitt, nesten ugjennomsiktig utseende for det blotte øye, og mikroskopisk undersøkelse (40 X forstørrelse) viser klart at den har en tofase, uforenbar struktur bestående av en klar, kontinuerlig matrise, i hvilken er dispergert ugjennomsiktige sfærer. Herdede harpikser (IV) og (V) er vesentlig transparente, et utseende typisk for herdede umettede polyester/monomerharpikser kjent på området. Volumforandringer som opptrer som et resultat av polymerisasjonen bestemmes ved måling av de spesifikke vekter av de flytende og herdede harpikser og anvendelse av ligningen:

$$\% \text{ Volum krympning} = \frac{\text{sps. vekt herdet} - \text{sps. vekt flytende}}{\text{sps. vekt herdet}} \times 100.$$

<u>Harpiks</u>	<u>% Volum krympning</u>
(III)	-2.9 (2.9% utvidelse)
(IV)	10.6
(V)	7.6

Den uvanlige oppførsel av (III) er typisk for blandingene ifølge nærværende oppfinnelse og sammenligning av (III) med (IV) og (V) viser klart den tydelige fordel ved blandingen ifølge oppfinnelsen.

(e) 35 deler uherdet (III), (IV) og (V) innarbeides adskilt i forblandinger med andre følgende ingredienser:

	<u>Deler</u>
Leirefyllstoffer	35
Asbest	5
1/4" glassfibre	25

Slippmiddelet "Zelec UN" (DuPont varemerke) tilsettes til 0.5% beregnet på den totale vekt av forblandingen, og t-butylperoktoat tilsettes til hver harpiksholdig blanding til 1 vektprosent.

De katalyserte harpiksholdige blandinger, sammen med leire, asbest og slippmiddel, blandes i en sigmabladblander i tre minutter for å danne en glatt, pastalignende konsistens. Glassfibrene tilsettes så og blandingen fortsettes ytterligere fem minutter. Forblandingene fjernes fra blanderen og har et dunaktig deigliggende utseende og meget svak bindeevne. Veide porsjoner av hver av forblandingene basert på (III), (IV) og (V) tilføres en transportbeholderform fastgjort i en 50-tonn formingspresse og herdes i et minutt ved 149°C ved anvendelse av et trykk på 35 kg/cm². Den herdete transportbeholder utstøtes fra formen ved formingstemperatur.

Transportbeholderen basert på (III) har temmelig glatte overflater mens beholderen basert på (IV) og (V) har grove bølgede overflater typisk for forblandings-støpestykker fremstilt av umettet polyester/monomerharpikser av kjent type. Målinger av overflateprofilen (glattheten oppnås ved å avsøke overflatene av transportbeholderne med en spesiell modifisert lineær differensial-transformator og kontinuerlig opptegnelse av svingningene. Overflateruhet uttrykkes som millimeter av bølgetettheten i en 5 cm overflate scan (gjennomsnitt av minst 5 cm scan). I resultatene som er vist i tabellen nedenfor varierer overflateruheten direkte med verdien av avlesningen, d.v.s. jo større den tallmessige verdi er, desto mer overflateruhet.

<u>På forhånd blandet transport-</u> <u>beholder</u>	<u>Gjennomsnittlig overflate-</u> <u>ruhet</u> (millimeter i 5 cm scan)
Basert på (III)	900
" " (IV)	3400
" " (V)	4880

Disse resultater illustrerer den utpregede forbedring i overflateglattheten oppnådd ved anvendelse av blandingene ifølge oppfinnelsen. De mekaniske egenskaper av den forblandede støpegjenstand basert på harpiks (III) er funnet å være et kommersielt akseptabelt område.

EKSEMPEL 2

(a) En harpiksholdig blanding fremstilles som følger: Den umettede polyester (I) i eksempel 1, del (a), oppløses i styren til 62.5% faste stoffer. Den termoplastiske kopolymer, heri betegnet som (VI), av metylmetakrylat og etylakrylat (87/13 vektforhold) med molekylvekt på ca. 100,000 oppløses i styren til 27.8% faste stoffer. 64 deler av styren-oppløsningen av (I) blandes med 36 deler av styren-oppløsningen av (VI) for å gi en flytende harpiks visende uforenbarhet meget lik harpiksen (III) i eksempel 1. Den totale blanding av denne harpiks er som følger:

131681

	<u>Deler</u>
Umettet polyester (I)	40)
Termoplastisk polymer (VI)	10) (VII)
Styren	50)

(b) En harpiks fremstilles som i (a) med unntagelse av at den termoplastiske kopolymer utelates. Blandingen av denne harpiks er:

	<u>Deler</u>
Umettet polyester (I)	40)
Styren	50) (VIII)

(c) For kontrollformål er en vanlig harpiks ((V)/eksempel 1) valgt.

(d) Porsjoner av harpikser (VII), (VIII) og (V) herdes i ren form som i eksempel 1 (d). Herdet harpiks (VII) har et hvitt, vesentlig ugjennomsiktig utseende som indikerer uforenbarhet. Mikroskopisk undersøkelse viser den karakteristiske to-fase-struktur. Herdede harpikser (VIII) og (V) er transparente. Volumforandringer ved herdning bestemmes som i eksempel 1 (d).

<u>Harpiks</u>	<u>% Volum krympning</u>
(VII)	-2.5 (2.5% utvidelse)
(VIII)	10.5
(V)	7.6

Den uvanlige og uventede oppførsel av harpiks (VII) er åpenbar.

(e) De samme tre harpikser, d.v.s. (VII), (VIII) og (V) er anvendt for å fremstille laminater inneholdende glassfiberforsterkning. Glassforsterkningen er i form av en sammensatt konstruksjon bestående av et lag av 6.1 g/dm^2 kontinuerlig strengforsterket underlag mellom to lag av en ruvende, firkantet vevet glassduk, slik at den gove vevning av duken kan reflekteres i overflatekvaliteten av det herdede laminat som

er ca. 0,254 cm tykk. Laminatene fremstilles ved positiv trykkform ved 121°C ved anvendelse av trykk på 14 kg/cm² og herdes i ti minutter (1% t-butylperoctoat som initiator). De glassforsterkede materialer er anbragt i formhulrommet, harpiksen helles over dem og trykket påføres. De herdede laminater utstøtes varmt fra formen.

Laminater basert på (VII) har glattere overflate enn (VIII)- og (V)-laminatene. Målinger av overflateprofilen er gjort.

<u>Glassforsterket laminat</u>		<u>Gjennomsnittlig overflateruhet</u> (millimeter i 1,25 cm scan)
Basert på	(VII)	0.135
" "	(VIII)	0.224
" "	(V)	0.279

(f) De samme tre harpikser er anvendt for å fremstille laminater med den samme glassforsterkningsform som i (e) foran, men i dette tilfelle er harpiksene blandet med et typisk leirefyllstoff (60/40-harpiks/leireforhold) for å etterligne blandinger i stor utstrekning brukt i kommersielle anvendelser. Laminatene formes ved å anvende forholdene som i (e) foran. Overflateprofilmålinger gjøres.

<u>Glassforsterket laminat</u> (60/40 harpiks/leire)		<u>Gjennomsnittlig overflateruhet</u> (millimeter i 1.25 cm scan)
Basert på	(VII)	0.033
" "	(VIII)	0.126
" "	(V)	0.122

Igjen er fordelene av tre-komponent harpiksblandingen ifølge oppfinnelsen bevist.

(g) Glassfiberunderlagstøpestykker fremstilles ved å anvende (VII) og (V) og følge metoder vel kjente på området. Transportbeholderstøpestykker 2 mm tykke fremstilles ved å anvende to lag av 6.19 g/dm² kontinuerlig glasstrengforsterket

131681

14

underlag og et lag av 0.254 mm glassoverflatematte på hver overflate. Det følgende middel er anvendt:

De glassoverflatematerier er anbragt i form av en Deler

Harpiks

Leirefyllstoff

40

En initiator, 1-butylperoksyd, tilsettes til 0.5% beregnet på

på harpiksen, og et frigjørende middel ("Zelec UN," DuPont varemerke) tilsettes til 0.5% beregnet på den totale blanding.

Transportbeholderstøpestykkene fremstilles i en passende matrisestøpeform ved å anvende positivt trykk (21 kg/cm^2),

ved 121°C og herdes i tre minutter. Transportbeholderen

fremstilt med (VII) har temmelig glatte overflater fri for det karakteristiske fiberfremspring som vises ved transport-

beholderen fremstilt med (V). Overflateprofilmålinger gjøres.

(e) i form av overflateprofilmålinger gjøres.

Forformet type støpestykker Gjennomsnittlig overflateruhet

(millimeter i 1.25 cm scan)

basert på (VII) 0.073

basert på (V) 0.223

akseptable glatte malte overflater på (VII) basert støpestykke

kan oppnås ved anvendelse av noen overflateforberedelse

mens på (V) basert støpestykke kreves utstrakt korrigerende

tørreslipning med sandpapir for maling for å oppnå en akseptabel

finish.

Basert på (IIIV) 0.033

Basert på (IIIIV) 0.132

Basert på (V) 0.132

EKSEMPEL 3

En umettet polyester (fremstilt ved forestring av 1.05 mol

1,3 butandiol med 1.0 mol maleinsyreanhydrid til et syretall

på 22.3) oppløses i styren til 62.5% faste stoffer. Denne

polyester har et M.W./C=C-forhold på 170, svarende til en

umettet grad innen det foretrukne området skissert foran.

En termoplastisk kopolymer (II) som beskrevet i eksempel 1

oppløses i styren i 31.3% faste stoffer. 60 deler av

polyester/styrenoppløsningen blandes med 40 deler av den

131681

termodplastiske kopolymer/styrenopløsningen for å gi et uforenbart flytende harpiksholdig system. Blanding for bruk er igjen nødvendig. Den totale blanding av det harpiksholdige system, her betegnet som (IX) er: umettet polyester/termoplastisk kopolymer/styren - 37.5/12.5/50.0 deler.

En del av den rene harpiks (IX) herdes som beskrevet i eksempel 1 (d) og krympning ved herdning er beregnet til å være bare 1.0 volumprosent. Den herdede harpiks er hvit og den dispergerte fase er vesentlig ugjennomsiktig, mikroskopiske undersøkelser åpenbarer den karakteristiske to-fase struktur.

En del av (IX) anvendes for å fremstille et glassfiberforsterket laminat som beskrevet i eksempel 2 (e). Laminatet har gjennomsnitts-overflate-ruhet (i en 1.25 cm scan) på 0.158 mm. Et lignende laminat basert på en vanlig kontrollharpiks har en ruhetsverdi på 0.279 mm (se eksempel 2 (e), laminat basert på (V)).

EKSEMPEL 4

Den følgende harpiks fremstilles for å illustrere en tre-komponent sammensetning basert på en umettet polyester som faller på utsiden av rammen fastsatt i beskrivelsen. En umettet polyester (fremstilt ved forestring av 2.1 mol propylenglykol med 1.0 mol ftalsyreanhydrid og 1.0 mol maleinsyreanhydrid til et syretall på 48) oppløses i styren til 62.5% faste stoffer. Denne polyester har et M.W./-C=C-forhold på 362. En termoplastisk kopolymer (II) beskrevet i eksempel 1 oppløses i styren til 31.3% faste stoffer. 60 deler av polyester/styrenopløsningen blandes med 40 deler av termoplastisk kopolymer/styrenopløsning for å gi en uforenbar flytende harpiks med den følgende totale sammensetning (X): umettet polyester/termoplastisk kopolymer/styren - 37.5/12.5/50.0 deler.

En del ren harpiks (X) herdes som i eksempel 1 (d) og volumkrympningen ved herdning er beregnet til å være 8.8%.

131681

16

En del harpiks (X) anvendes for å fremstille et glassfiberforsterket laminat ved hjelp av metoden beskrevet i eksempel 2 (e). Laminatet har gjennomsnittlig overflateruhet (1.25 cm scan) på 0.295 mm.

EKSEMPEL 5

En umettet polyester (I) som beskrevet i eksempel 1 oppløses i styren 62.5% faste stoffer. En termoplastisk kopolymer (II), også beskrevet i eksempel 1, oppløses til 31,3% faste stoffer en en metylmetakrylat-styrenmonomerblanding (45.5/54.5-forhold). 60 deler av polyester/styrenoppløsningen blandes med 40 deler av styren-metylmetakrylatoppløsning av den termoplastiske kopolymer for å gi en uforenbar harpiks med en total sammensetning, heri betegnet som (XI), som følger: umettet polyester/termoplastisk polymer/styren/metylmetakrylat - 37.5/12.5/37.5/12.5 deler.

En del ren harpiks (XI) herdes som beskrevet i eksempel 1 (d) og krympning ved herdning er beregnet til å være 3.6 volumprosent, vesentlig lavere enn den som er vist ved vanlige harpikser av tidligere kjent type. Det herdede produkt er hvitt og ugjennomsiktig, tydende på uforenbarhet.

En videre harpiksdel (XI) er anvendt for å fremstille et glassfiberforsterket laminat ved den metode beskrevet i eksempel 2 (e). Gjennomsnittlig overflateruhet (i 1.25 cm scan) av laminatet er 0.143 mm, en overflateglatthetsgrad meget forbedret overfor den oppnådde med vanlig harpiks.

EKSEMPEL 6

Harpiks (III) beskrevet i eksempel 1 fremstilles ved å anvende vinyltoluen i stedet for styren. Denne harpiks, heri betegnet som (XII), viser uforenbarhet i den flytende tilstand og har tendens til å skille de to flytende lag ved lang henstand. En del nylig blandet (XII) herdes i den rene form som beskrevet i eksempel 1 (d) og beregninger viser at en volumekspansjon på 0.3 % opptrer. Det herdede

produkt er typisk hvitt og ugjennomsiktig og det fremviser en karakteristisk to-fase struktur ved produktene ifølge oppfinnelsen.

En annen del av (XII) anvendes for å fremstille et glassfiberforsterket laminat ved hjelp av metoden beskrevet i eksempel 2 (d). Overflateprofilen av laminatet bestemmes til å være 0.114 mm, gjennomsnittlig ruhet i 1.25 cm scan, igjen en indikasjon på en glatt overflate ved sammenligning med den vanlige harpikskontroll (0.279 mm).

EKSEMPEL 7

En polyester (I) beskrevet i eksempel 1 oppløses i styren til 62.5% faste stoffer. Et termoplastisk kopolymer av metylmetakrylat og styren (65/35 vektforhold) med en molekylvekt på ca. 100,000, her betegnet som (XIII), oppløses i styren til 31.3% faste stoffer. 60 deler av polyester/styren-oppløsningen blandes med 40 deler av styren-oppløsning av termoplastisk kopolymer (XIII) for å gi en uforenbar flytende harpiks med begrenset fasefordelingsstabilitet, her betegnet som (XIV). Den totale sammensetning av harpiks (XIV) er: umettet polyester (I) termoplastisk kopolymer (XIII)/styren - 37.5/12.5/50 vektforhold.

Harpiks (XIV) herdes i den rene form som i eksempel 1 (d), beregninger basert på de spesifikke vektorer av væsken og herdet harpiks viser at blandingen utvider seg 5.3 volumprosent under herdning. Det herdede materiale har den karakteristiske to-fasestruktur ved produktene ifølge oppfinnelsen.

En del harpiks (XIV) anvendes for å fremstille et glassfiberforsterket laminat ved hjelp av metoden beskrevet i eksempel 2 (e). Laminatene har gjennomsnittlig overflateruhet (1.25 cm scan) på 0.053 mm, som viser en fremragende glatt overflate.

131681

EKSEMPEL 8

En polyester (I) som beskrevet i eksempel 1 oppløses i styren til 62.5% faste stoffer. En termoplastisk kopolymer, her betegnet som (XV), av metylmetakrylat med hydroksyetylmetakrylat (85/15 vektforhold) med en molekylvekt på ca. 50.000 oppløses i styren til 27.8% faste stoffer. 64 deler av styrenoppløsningen av polyester (I) blandes med 36 deler av styrenoppløsningen av termoplastisk kopolymer (XV) for å gi en forenbar, klar flytende harpiks, her betegnet som (XVI). Harpiksen viser ingen tendens til å skille seg i to lag ved henstand i to måneder ved romtemperatur. Sammensetningen av denne harpiks (XVI) er umettet polyester (I)/termoplastisk kopolymer (XV)/styren - 40/10/50 vektforhold.

En del harpiks (XVI) herdes i ren form som beskrevet i eksempel 1 (d). Den herdede harpiks oppviser den karakteristiske to-fasestruktur av produktene ifølge oppfinnelsen under forstørrelse. Volumkrympning ved herdning av denne harpiks er 3.0%.

En del harpiks (XVI) blandes med leirefyllstoff (60/40 harpiks/fyllstoff vektforhold) og anvendes ved fremstilling av et glassfiberforsterket laminat ved den metode beskrevet i eksempel 2 (f). Gjennomsnittlig overflateruhet (1.25 cm scan) av laminatet er 0.0033 mm, en grad av overflateglatthet som er uoppnåelig i lignende laminater fremstilt fra vanlige polyesterstyrenharpikser.

EKSEMPEL 9

Den følgende blanding ble fremstilt under anvendelse av en omrører med luftdrevet propellblad:

Poly (propylenfumarat)	27.5
poly (stearylmetakrylat)	9
styren	35.5

Blandingen ble herdet i 5 minutter ved 121°C ved 28 kg/cm^2 trykk. Det visuelle utseendet av den herdede harpiks var opakt hvit; den mikroskopiske undersøkelse viste et to-fasesystem av kuler fordelt over hele den kontinuerlige fase. Den prosentuelle volumkrympning under herdningen viste seg å være ca. 1%.

EKSEMPEL 10

Den følgende flytende formulering ble laget:

50% styren, 45% poly (propylenfumarat),
5% av en 50/50 metylmetakrylat/lauryl-metakrylat-
kopolymer.

Blandingen ble herdet i 5 minutter ved 121°C ved 28 kg/cm^2 trykk. Det visuelle utseende av den herdede harpiks var opakt hvitt; mikroskopisk undersøkelse viste et to-fase-system av kuler over hele den kontinuerlige fase. Den flytende harpiks hadde en densitet på 1.050 g pr. cm^3 som representerer et volumtap på 1.1%.

EKSEMPEL 11

Den følgende blanding ble fremstilt under bruk av en omrører med luftdrevet propellblad:

poly (propylenfumarat)	27.5
poly (stearylmetakrylat)	9
styren	35.5
leire-fyllstoff	48.0
pigment	1.8
t-butyl-perbenzoat	0.72
"Zelec UN" (slippmiddel)	0.3
dispergeringshjelpemiddel	0.72
"Triton GR-7"	

131681

Denne blanding ble helt over "Owen-Corning Fiberglas' M-8601" kontinuerlig strandglassmatte ($12,2 \text{ g/dm}^2$) med en 0,125 mm tykk glassoverflatematte på begge de ytre overflater og støpt i et flatt lag under bruk av en neopren gummipakning for å beholde den flytende blanding under polymerisasjonen. Pakningen var 3,2 mm tykk og hadde en åpning på 13,8 x 22,5 cm. Støpebetingelser - pressplatetemperatur 150°C trykk på materialet $19,6 \text{ kg/cm}^2$, herdetid - 2 minutter.

Det resulterende herdede laminat hadde jevne overflater uten det "fibermønster" som er karakteristisk for laminater fremstilt med vanlige umettede polyesterharpikser. Overflateruhet ble målt ved bruk av en "Microcorder"; resultater - 0,0060 mm ruhet pr. 1,25 cm scan. Til sammenligning viser lignende laminater laget med vanlige umettede polyesterharpikser overflateprofiler på ca. 0,0200 - 0,0300 mm ruhet pr. 1,25 cm scan. Den herdede harpiks hadde et hvitt, i det vesentlige opakt utseende som er kjennetegnet for forenbarhet.

Mikroskopisk undersøkelse viste en flerfasestruktur med en opak perlelignende ikke-kontinuerlig fase fordelt over hele den kontinuerlige fase.

EKSEMPEL 12

Den følgende flytende formulering ble fremstilt:

50% styren, 45% poly (propylenfumarat),
5% av en 50/50 metyl-metakrylat/lauryl-metakrylat-kopolymer.

Harpiksblandingen ble formulert på samme måte som harpiksblandingen i eksempel 11, den resulterende blanding ble deretter helt over fiberglassmatten som i eksempel 11 og herdet. Det resulterende herdede laminat hadde karakteristika nøyaktig lik de i det herdede laminat i eksempel 11 og hadde en overflateprofil på 0,0070 mm ruhet pr. 1,25 cm scan.

EKSEMPEL 13

En polyester fremstilt ved å forestre 1.1 mol propylenglykol med 1.0 mol maleinsyreanhydrid til et syrenummer på 30 oppløses i styren ved 65% faste stoffer. En generell polystyren ("Styron 666U," Dow Chemical) oppløses i styren med 31.3 % fast stoff. 60 deler av polyesteren blandes med 40 deler polystyrenoppløsning for å gi en harpiks med den følgende sammensetning:

	<u>Vektsdeler</u>
Polyester	39
Polystyren	12.5
Styren	48.5

Glassfibermatte-forsterkede stöpelegemer ble fremstilt med denne harpiks ved bruk av følgende formulering:

	<u>Vektdeler</u>
Harpiks	55
CaCO ₃ fyllmiddel	40
Grønn pigmentdispersjon	5
t-butyl-perbenzoat	0.55 (initiator)
"Zelec UN" (duPont)	0.28 (stöpe-slipe-middel)
Overflateaktivt middel	1.10 (pigment-dispergerende hjelpemiddel)

Glassfiberforsterkningen bestod av to lag kontinuerlige strandmatter på 6.1 g/dm² og 2 lag overflatenett på 0.375 mm. Plane paneler 300 x 300 cm og 2,5 mm tykke ble fremstilt i en tilpasset metallstöpeform under bruk av positivt trykk (56 kg/cm²) ved 150°C og ble herdet i to minutter.

De resulterende stöpelegemer hadde en meget varm overflate og var fri for varpning. Ved bruk av en Microcorder (Bendix Corporation, Industrial Metrology Div.), ble overflateruheten for stöpelegemene bestemt til 0,0030 mm pr. 1,25 cm scan. Et stöpelegeme fremstilt på samme måte bortsett fra at en vanlig

131681

polyesterstøpeharpiks (Paraplex P-49, Rohm and Haas Co.,) erstattet harpiksen beskrevet foran, viste fremstående fibre og varpning. Overflateruheten for dette støpelegemet ble bestemt til 0,0212 mm pr. 1,25 cm scan.

EKSEMPEL 14

En tre-komponent harpiksblanding fremstilles ved å blande (a) 37.5 deler umettet polyester, fremstilt ved å forestre 1.05 mol propylenglykol med 1.0 mol maleinsyreanhydrid til et syretall på 52 og oppløses i styren med 62.5% faststoff, (denne umettede polyester hadde en M.W./-C=C- faktor på 156), (b) 12.5 deler celluloseacetat-butyrat [butyrylinnhold 38 %, 1/2 sekund (ASTM D-1343-54T prosent)], og (c) styrenmonomer for å gi et total på 50 deler styrenmonomer i hele blandingen. En del av denne harpiks herdes i ren form ved bruk av 1 vekts% t-butylperbenzoat som initiator under positivt trykk på 28 kg/cm² ved 150°C i en presse. Harpiksenooppviser 0,5% volumekspansjon under herdningen og støpningen er hvit. En oppløsning av polymeren i styren med 31.3 % faststoff-innhold polymerisert med varme og fri-radikal-katalysator gir 3,2 mm støpelegeme med 12.5 % TWLT.

60 deler av denne harpiks blandes med 40 deler leirefyllstoff og egnede additiver og brukes til å fremstille et glassfiber-forsterket laminat med følgende metode: Transportkasse-støpelegemer 2 mm tykke ble fremstilt ved å bruke 2 lag kontinuerlige strandglass-forsterkede matter 6.1 g/dm² og et lag av en 0.25 mm tykk overflatematt på hver overflate. Den følgende formulering brukes:

	<u>Deler</u>
Harpiks	60
Leirefyllstoff	40

En initiator, t-butylperbenzoat, tilsettes med 0.5% basert på harpiksen, og et glidemiddel ("Zelec UN" duPont varemerke) tilsettes med 0,5% basert på ddn totale blanding. Støpningene utføres i en metallform under bruk av et trykk på 28 kg/cm²

og ved 148°C og herdes i 90 sekunder. En usedvanlig jevn overflate oppnås med en microcorder overflateruhet på $0,0032 \text{ mm}/1,25 \text{ cm scan}$. Lignende resultater oppnås ved bruk av celluloseacetatpropionat (CAP) i stedet for CAB.

Uttrykket "optisk heterogen", som anvendt i beskrivelsen og kravet, vedrører utseendet av den herdete blanding. Uten forstørrelse, det vil si for det blotte øye, viser utseendet av den herdete, rene (dvs. ufylt og uforsterket) blanding generelt hvite, grålig hvite eller hvite med grå flater.

Under forstørrelse viser de optisk heterogene herdete blandinger som fremstilles etter oppfinnelsen seg som distingte tofase-systemer eller strukturer hver karakterisert ved opake eller nesten opake kuler dispergert i en klar matrise.

Det er blitt bestemt at sfærene som er dispergert i den klare matrise i figurene inneholder den termoplastiske polymer, mens matrisen er vesentlig den kryssbundene kopolymer.

Beregning av molekylvekten pr. dobbeltbindingsfaktor ($M.W./-C=C-$), vist i beskrivelsen og kravet illustreres nedenfor for den umettede polyester i eksempel 1(a), dvs. basert på maleinsyreanhydrid og propylenglykol. Molekylvekten for maleinsyreanhydrid er 98, molekylvekten for propylenglykol er 76, summen av disse to ledd er 174 og ved å subtrahere derfra molekylvekten ($m.w.=18$) av et mol vann som er spaltet av under kondensasjonsreaksjonen gir verdien 156 for faktoren.

131681

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et optisk heterogent herdet produkt omfattende stöping av en blanding bestående av I etylenisk umettet polyester, II termoplastisk polymer og III etylenisk umettet monomer kopolymeriserbar med polyester I for å forårsake kryssbinding av denne og som er et opplösningssmiddel for II, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyesteren I har en molekylvekt pr. dobbeltbindingsfaktor på fra 150 til 186, at blandingen pr. 100 vektdeler av komponentene I, II og III inneholder fra 20 til 70 vektdeler av komponent I, fra 1 til 25 vektdeler av komponent II, og fra 25 til 75 vektdeler av komponent III, at stöpingen utföres ved polymerisering under innvirkning av varme og trykk, og at blandingen eventuelt også inneholder fibröst forsterkende materiale.

2. Polymeriserbar blanding for anvendelse ved fremgangsmåten ifölge krav 1 omfattende I etylenisk umettet polyester med evne til kryssbinding, II termoplastisk polymer og III etylenisk umettet monomer kopolymeriserbar med polyester I for å forårsake kryssbinding av denne, og som er et opplösningssmiddel for polymer II, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyesteren I har en molekylvekt pr. dobbeltbindingsfaktor på fra 150 til 186, at blandingen pr. 100 vektdeler av komponentene I, II og III inneholder fra 20 til 70 vektdeler av komponent I, fra 1 til 25 vektdeler av komponent II og fra 25 til 75 vektdeler av komponent III, hvilken blanding er polymeriserbar for å gi et optisk heterogent herdet produkt, og som eventuelt også inneholder fibröst forsterkende materiale.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 936351, 1000653
Fransk patent nr. 1174388, 1078565
BRD utl. skrift nr. 1029148
US patent nr. 3261886, 2757160

131681

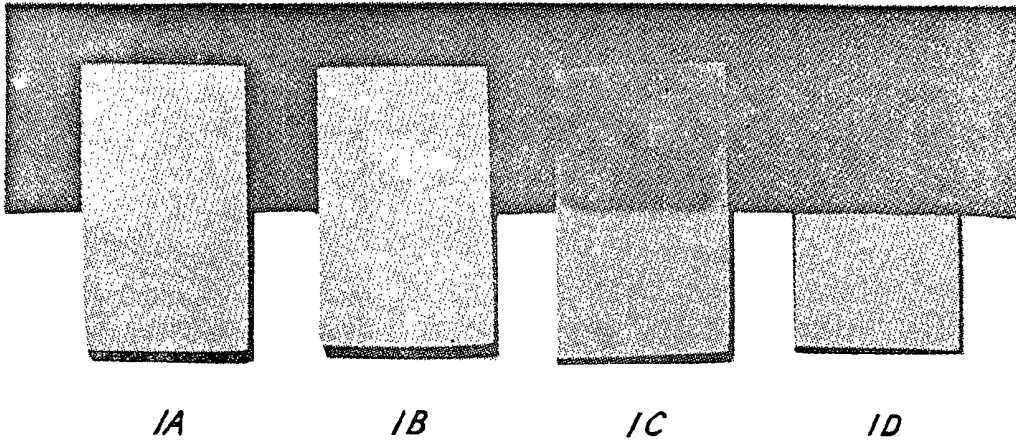


FIG. 1.

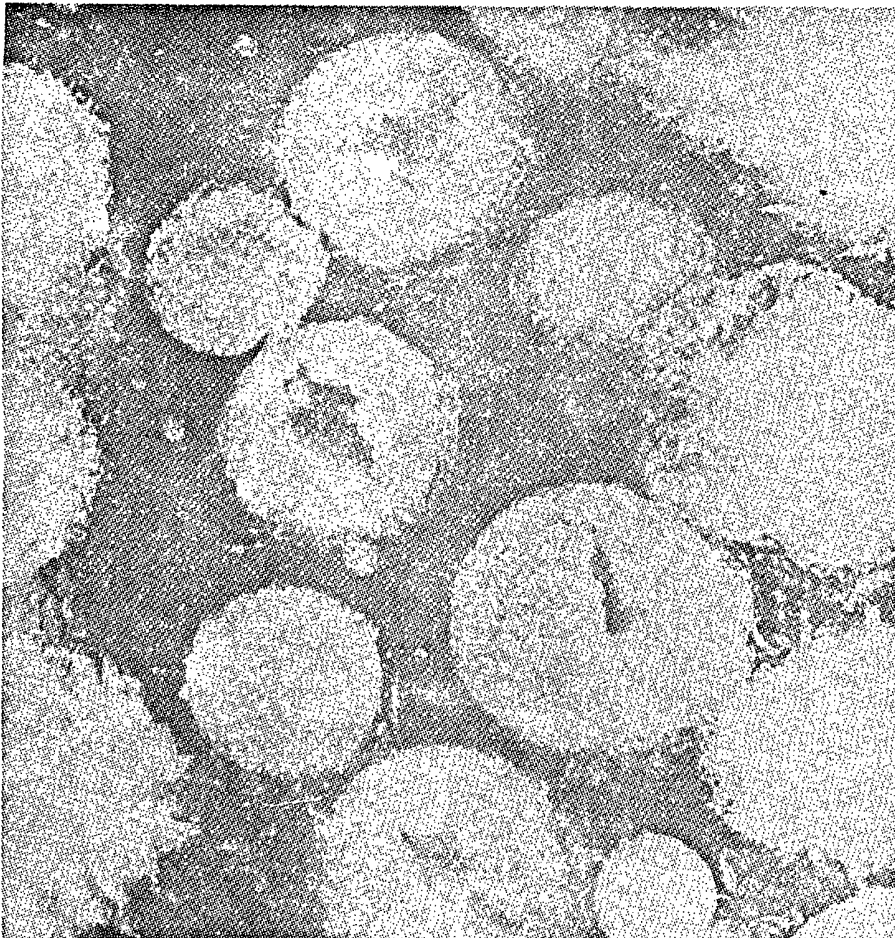


FIG. 2.