DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 200 136 B1

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 08 L 67/06
C 08 K 5/52
C 08 K 5/09

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 L / 232 293 5	(22)	03.08.81	(45)	18.12.85
				(44)	23.03.83

(71) VEB Sprela-Werke Spremberg, BT Plasta Erkner, 1250 Erkner, Berliner Straße 3–8, DD
(72) Fielitz, Bernd, Dipl.-Chem.; Schurig, Karla; Frommelt, Wally, Dipl.-Chem.; Hitzer, Hannelore, Dr. rer. nat., DD

(54) **Wärmehärtbare UP-Formmassen mit verbesserter Lagerfähigkeit**

ISSN 0433-6461

÷ Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Wärmehärtbare UP-Formmassen mit verbesserter Lagerfähigkeit, **dadurch gekennzeichnet,** daß bezogen auf das ungesättigte Polyesterharz
   0,015–1 Ma.-% phenolische Inhibitoren und
   0,4 –5 Ma.-% Ester der phosphorigen
   Säure und 3–15 Ma.-% langkettiger Karbonsäuren zugegeben werden.
2. UP-Formmassen nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß als phenolische Inhibitoren Dihydroxybenzole und/oder deren Alkylderivate eingesetzt werden.
3. UP-Formmassen nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Ester der phosphorigen Säure Tris-(nonylphenyl)-phosphit und/oder zyklisches Pentaerythritmischphosphit und/oder neutraler Phenylester der phosphorigen Säure eingesetzt werden.
4. UP-Formmassen nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß als langkettige Karbonsäure Stearinsäure eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Formmassen aus ungesättigten Polyesterharzen, faserförmigen Verstärkungsmaterialien sowie pulverförmigen Füllstoffen, Zusätzen zur Verringerung der Schwindung, Härtungsinitiatoren, Inhibitoren, Gleitmitteln, Eindickungsmitteln und anderen Zusatzstoffen. Die Herstellung der UP-Formmassen erfolgt in kittartiger und flächiger Form und unterscheidet sich wesentlich in der Wahl des Imprägnierprozesses für das faserförmige Verstärkungsmaterial.
UP-Formmassen werden im Preß-, Spritzpreß- und Spritzgußverfahren zu Formteilen verarbeitet, die hohe Festigkeit und ausgezeichnete elektrische Eigenschaften aufweisen. Sie werden deshallb vorrangig in der Elektroindustrie eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Vernetzung von UP-Formmassen erfolgt üblicherweise mit Hilfe organischer Peroxide als Härtungsinitiatoren, die den UP-Formmassen bereits bei der Herstellung zugesetzt werden. Unter Wärmeeinwirkung zerfällt das Peroxid in Radikale und leitet so die Polymerisation ein. Obwohl eine ausreichende Vernetzungsreaktion erst im Bereich der Verarbeitungstemperaturen zwischen 120 °C im 150 °C stattfindet, erfolgt eine langsame Zersetzung des Peroxids auch bei Raumtemperatur von 20–30 °C. Bei UP-Formmassen wird dieser Peroxidzerfall noch durch die in Füllstoffen und Pigmenten enthaltenen Metallionen unterstützt. Die durch den Peroxidzerfall eingeleitete Polymerisation führt zum Gelieren des Harzes, zu einer Veränderung seiner Reaktivität und damit zu einer ständigen Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften während der Lagerung.
Ungesättigte Polyesterharze für Formmassen werden üblicherweise als Lösung in Styren eingesetzt. Auf Grund seines Dampfdruckes neigt das Styren dazu, während der Lagerung der Formmasse, insbesondere in den Sommermonaten bei höheren Lagerungstemperaturen, zu verdunsten. Dies führt zum Austrocknen der Formmasse, zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften und der Aushärtung. Die Verpackung in undurchlässigem Material ist außerordentlich kostenaufwendig. Styrenverdunstung führt außerdem zu einer erheblichen Umweltbelästigung.
Es ist bereits bekannt, ungesättigten Polyesterharzen zur Vermeidung der Bildung von Radikalen phenolische Inhibitoren zuzusetzen. Diese verlängern jedoch, wenn sie in einer wirksamen Konzentration eingesetzt werden, nicht nur die Gelierzeit bei Raumtemperatur, sondern auch die Härtungszeit bei der Verarbeitung selbst.
In der AS 1098712 wird die Lagerbeständigkeit peroxidfreier Polyesterharzmassen dadurch verbessert, daß man den Polyesterharzmassen phosphorige Säure und/oder Phosphorigsäureester in gelöster Form zusetzt. Nach diesem Verfahren wird das reine ungesättigte Polyesterharz stabilisiert. Die Polyesterharze enthalten noch keine Peroxide als Härtungskatalysator und keine Füllstoffe mit den die Radikalbildung begünstigenden Metallionen. Reine ungesättigte Polyesterharze werden üblicherweise in gut verschließbaren Fässern oder Tanks gelagert, so daß eine unerwünschte Styrenverdunstung vermieden wird.
Nach der OS 2246819 werden Formmassen dadurch vor vorzeitiger Gliederung stabilisiert, daß ein Gemisch aus einem phenolischen Inhibitor wie z. B. Hydrochinon oder p-Chinon und Hexamethylphosphorsäuretriamid eingesetzt wird. Obwohl damit die Lagerfähigkeit der UP-Formmassen unter Beibehaltung niedriger Verarbeitungszeiten verbessert wird, hat das Verfahren den Nachteil, daß eine dicht schließende, für das eingesetzte Vinylmonomer undurchlässige Verpackung gewählt werden muß, um eine Beeinträchtigung der Verarbeitungseigenschaften zu vermeiden. Das als Costabilisator eingesetzte Hexamethylphosphorsäuretriamid ist außerdem eine kanzerogene Verbindung, deren Einsatz in der Produktion erhebliche Risiken mit sich bringt.
Es ist auch bereits bekannt, verdunstungsarme, in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren härtbare ungesättigte Polyesterharze herzustellen. Nach OS 2738805 wird die Monomerverdunstung durch Zusatz einer Paraffinmischung, die im wesentlichen aus mindestens einem Paraffin mit einem Schmelzpunkt zwischen 25 °C und 50 °C und mindestens einem Paraffin mit einem Schmelzpunkt zwischen 51 °C und 100 °C besteht, verhindert. Der Zusatz der Paraffine führt zwar bei Laminierharzen zu einer beträchtlichen Senkung der Styrenverluste beim Lackieren, hat jedoch den Nachteil, daß diese als Trennmittel wirken, wodurch die Lackierbarkeit von Formteilen aus Formmassen mit Paraffinzusatz erheblich erschwert wird. Durch den Paraffinzusatz wird zudem die Bildung von Peroxidradikalen bei der Lagerung nicht verhindert.

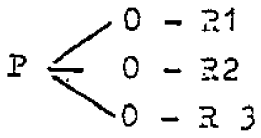
Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, UP-Formmassen mit verbesserter Lagerfähigkeit herzustellen, die insbesondere bei höheren Lagerungstemperaturen in den Sommermonaten gleichbleibende Verarbeitungseigenschaften über einen längeren Zeitraum aufweisen. Dabei sollen die UP-Formmassen mit verbesserter Lagerfähigkeit unter Verwendung leicht verfügbarer, nichttoxischer einheimischer Rohstoffe hergestellt werden.

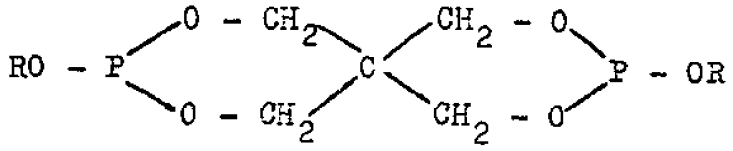
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die während der Lagerung bei Raumtemperatur einsetzende Bildung freier Radikale zu vermeiden und die Styrenverdunstung in den Formmassen auf ein Minimum zu reduzieren.
Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß die gemeinsame Verwendung von phenolischen Inhibitoren, von Estern der phosphorigen Säure und von langkettigen Karbonsäuren zu einer besonders wirksamen Beseitigung der freien Radikale während der Lagerung führt, sowie die Styrenverdunstung verhindert bzw. auf ein Minimum reduziert.
Die erfindungsgemäßen phenolischen Inhibitoren umfassen Dihydroxybenzole sowie deren Alkylderivate. Sie werden in

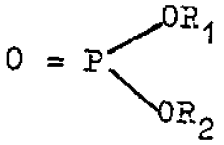
Mengen von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,03 bis 0,2 Gew.-%, eingesetzt. Die phenolischen Inhibitoren werden als Lösung in Aceton oder Alkohol verwendet. Bevorzugt verwendet wird Hydrochinon.
Die erfindungsgemäßen Ester der phosphorigen Säure umfassen
a) tertiare Phosphorigsaureester der Formel



wobei R1, R2, R3 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkyl-Reste sein können,
b) cyclische Phosphorigsäureester der Formel



wobei R = Aralkylreste sind,
c) neutrale Ester der phosphorigen Säure der Formel



wobei R1, R2 gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkyl-Reste sein können.
Vorrangig werden die tertiären Phosphorigsaureester verwendet, besonders bevorzugt aus dieser Gruppe werden Aralkylphosphite, z. B. Tris- (nonylphenyl)phosphit.
Die Phosphorigsäureester gemäß der Erfindung werden in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,3 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das ungesättigte Polyesterharz, eingesetzt. Sie werden entweder direkt im ungesättigten Polyesterharz gelöst oder in Lösung dem ungesättigten Polyesterharz zugemischt. Eine bevorzugte Ausführungsform ist die Verwendung einer Lösung beider Stabilisatoren in Aceton oder Alkohol.
Als langkettige Karbonsäure zur Verhinderung der Styrolverdunstung werden gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit vornehmlich 16-18 Kohlenstoffatomen oder Gemische aus diesen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren verwendet.
Da die langkettigen Fettsäuren gleichzeitig eine ausgezeichnete Gleitmittelwirkung aufweisen, können sie anstelle anderer Gleitmittel oder im Gemisch mit anderen Gleitmitteln eingesetzt werden.
Die Einsatzmenge zur Erzielung der erfindungsgemäßen Vorteile beträgt, bezogen auf das ungesättigte Polyesterharz, 3,0–15,0, vorzugsweise 5,0–9,0 Gew.-%.
Die anderen Komponenten der UP-Formmassen, wie ungesättigte Polyesterharze, die anpolymerisierbaren Monomeren, Hartungsinitiatoren, Füllstoffe, Verstärkungsmaterialien, Eindickungsmittel, Gleitmittel, Zusätze zur Verringerung der Schrumpfung sind bekannter Art.
Die erfindungsgemäßen Polyesterharzformmassen werden nach bekannten Verfahren hergestellt. Die Herstellung von flächigen Formmassen erfolgt durch Vermischen des ungesättigten Polyesterharzes, ggf. Zusätze zur Verringerung der Schwindung sowie der Härtungsinitiatoren, Stabilisatoren, Monomeren, Füllstoffe, Gleitmittel in einem Intensivmischer.
Nach Zugabe des Eindickungsmittels erfolgt die Imprägnierung einer Glasfasermatte. Die Herstellung von kittförmigen Formmassen erfolgt in Sigmaschaufelknetern oder in Wirbelschnellknetern.
Unter Beibehaltung der bisherigen Kennwerte der UP-Formmassen haben die erfindungsgemäßen Formmassen darüber hinaus den Vorteil, daß

1. die Reaktivität der Formmasse nicht abnimmmt,
2. die Lagerzeit der Formmasse auch bei Temperaturen bis zu 30°C ausreichend lang ist,
3. die Verarbeitbarkeit über den garantierten Lagerzeitraum gleichbleibend ist, und
4. billige, nichttoxische Rohstoffe eingesetzt werden können und auf eine aufwendige Verpackung verzichtet werden kann.

Aufführungsbeispiele

Zur Durchsetzung der Versuche wird ein handelsübliches Polyesterharz, mit einer Säurezahl von ca. 28 und einem Styrolgehalt von ca. 35 % verwendet. Das Polyesterharz ist gegen vorzeitiges Gelieren vorstabilisiert.

Beispiel 1

Zur Prüfung der Lagerstabilität wurden 100 Gewichtsteile des Polyesterharzes mit 2 Gewichtsteilen tertiär-Butylperbenzoat gemischt und die in der Tabelle I angegebenen Inhibitoren zugesetzt. Die Inhibitoren wurden dabei in Aceton gelöst. Diese Proben wurden bei 70°C im Trockenschrank gelagert und die Zeit bis zum Beginn der Gliederung bestimmt. Die Reaktivität der Proben wurde durch Bestimmen des Temperaturanstiegs bei 120°C ermittelt. In der Tabelle I ist angegeben die Zeit des Temperaturanstiegs von 90–120°C.

Tabelle I

Hydrochinon Gewichtsteile	Phosphit TNPP (Gewichtstl.)	Gliederung bei 70 °C (h)	Temperaturanstieg bei 120 °C t 90–120 (sec)
	—	2	85
0,01	—	4	86
0,02	—	9	128
0,05	—	40	168
0,1	—	80	316
0,05	0,1	60	87
0,05	0,3	72	98
0,05	1,0	72	122

Eine spürbare Verbesserung der Lagerfähigkeit wird bei Hydrochinon allein ab 0,05 Gew.-% erreicht. Das ist aber mit einer erheblichen Verlängerung der Reaktionszeit verbunden. Erfindungsgemäße Kombinationen haben längere Gelierzeiten und kürzere Reaktionszeiten.

Beispiel 2

Zur Prüfung der Styrenverdunstung wurden Proben aus 100 Gewichtsteilen Polyesterharz und 7 Gewichtsteilen Stearinsäure gemischt, in eine Petrischale gegeben und die Styrenverdunstung in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt. Zum Vergleich wurde das Polyesterharz ohne Zusatz und mit Zinkstearat untersucht.

Tabelle II

Styrenverlust (g/m^2) bei 30 °C

Zeit (h)	ohne Zusatz	Stearinsäure	Zinkstearat
0,5	359	19,5	26,0
1,0	455	26,0	43,0
1,5	465	28,5	68,0
2,0	480	30,0	82,0
3,0	485	31,0	107,0
4,0	490	35,5	128,5

Beispiel 3

In einem Sigmaschaufelkneter wurde eine kittförmige Polyesterharzformmasse nach folgender Rezeptur hergestellt:

UP-Harz	1 000 Gewichtsteile
tert. Butylperbenzoat	20 Gewichtsteile
Hydrochinon	2,5 Gewichtsteile
Phosphit TNPP	20 Gewichtsteile
Stearinsaure	38 Gewichtsteile
Kalziumkarbonat	2 390 Gewichtsteile
Styren	350 Gewichtsteile
Polystyren	100 Gewichtsteile
Glasseidenstapel 6 mm	1 100 Gewichtsteile

Die Formmasse wurde sowohl in PE-Säcken/Blechtrommeln als auch in Polyamidfolie verschweißt und bei 30 °C gelagert. Als Maß für die Lagerfähigkeit wurden gewählt:

- Kugeldruckhärte
- Wasseraufnahme
- Verarbeitungseigenschaften

Für die Formmasse wurde folgende Lagerfähigkeit ermittelt:

Lagerfähigkeit (Wochen)

PE-Sacke	PA-Sacke
16	24

Das Lagerungsergebnis unterstreicht die erfindungsgemäßen Vorteile. Während in styroldichter Folie auch Formmassen ohne Stearinsäure länger lagerfähig sind, ist ohne Stearinsäure und ohne Phosphit auch in dieser Verpackung keine ausreichende Stabilität zu erreichen.

Aus der Formmasse wurden mit den üblichen Verarbeitungsparametern Prüfkörper und Formteile ohne Entformungsschwierigkeiten hergestellt. Die Formteile zeigten glatte Oberflächen, keine Belagbildung.

In Tabelle III sind die Kennwerte erfaßt:

Kerbschlagbiegefestigkeit k_v/m^2	18,7
Biegefestigkeit (MPa)	82
Schwindung %	0,16
Wasseraufnahme mg	10
Kugeldruckharte MPa	215
Durchschlagfestigkeit KV/mm	11,2