



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 66629**

C (45) Patentti myönnetty 10.11.1984
Patent meddelat

(51) Kv.kk.³/Int.Cl.³ C 08 G 63/52

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patentihakemus — Patentansökan 803847

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 10.12.80

(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 10.12.80

(41) Tulut julkisiksi — Blivit offentlig 15.06.81

(44) Nähtävölkäpönon ja kuuljulkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.07.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 14.12.79

Hollanti-Holland(NL) 7909040 Toteennäytetty-
Styrkt

(71) DSM Resins BV, Ceintuurbaan 5, 8000 AP Zwolle, Hollanti-Holland(NL)

(72) Jacob Jan Prooi, Zwolle, Waltherus Jacobus Sep, Doorn,
Wilhelmina Westerhof, Zwolle, Hollanti-Holland(NL)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Tyydyttämättömiä polyesteriseoksia, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä menetelmä elastisten polymeerien valmistamiseksi kovettamalla näitä seoksia - Omättade polyesterkompositioner, förfarande för framställning av dessa samt förfarande för framställning av elastiska polymerer genom att härda dessa kompositioner

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee tyydyttämättömiä polyesteriseoksia, jotka voidaan kovettaa joustaviksi tuotteiksi. Nämä seokset sisältävät pääteasemassa sijaitsevaa 1,2-alkeenidikarboksylihapoa 1-25, mielummin 3-15 mooli-% laskettuna dikarboksylihapon kokonaismäärästä. Polyesterin ketjussa olevista dikarboksylihapoista muodostuu 1-8, mielummin 2,5-6 mooli-% trans-1,2-alkeenidikarboksylihaposta.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser omättade polyesterblandningar, som kan härdas till elastiska produkter. Dessa blandningar innehåller i ändpositionen 1,2-alkendikarboxylsyra 1-25, företrädesvis 3-15 mol-% av den totala mängden dikarboxylsyra. Dikarboxylsyror i polyesterns ked består av 1-8, företrädesvis 2,5-6 mol-% trans-1,2-alkendikarboxylsyra.

66629

Tyydyttämättömiä polyesteriseoksia, menetelmä niiden valmistamiseksi sekä menetelmä elastisten polymeerien valmistamiseksi kovettamalla näitä seoksia

Tämä keksintö koskee tyydyttämättöntä polyesteriseosta, joka on käyttökelpoinen sellaisissa kohteissa kuten esimerkiksi sementeissä, sidosaineissa, päällystysseoksissa, erityisesti kattoja varten, eristysaineissa ja liukumisen estoaaineissa, ja joka muodostuu vinyylimonomeerista ja sellaisesta tyydyttämättömästä polyesteristä, jonka happoluku on 5-60 ja hydroksyylliluku 0-30 ja jonka molekyylit on muodostettu pääosaltaan ryhmistä, jotka ovat peräisin diolikomponenteista ja dikarboksylihappokomponenteista.

Tyydyttämättömien polyestereiden seoksia reaktiivisten monomeerien kanssa tiedetään voitavan kovettaa initiaattori/joudutin-, initiaattori/korkea lämpötila- tai initiaattori/valo-yhdistelmien vaikutuksen avulla. (Poly)hydroksyyliyhdisteiden ja/tai (poly)karboksylihappon, jotka ovat polyesterin raaka-aineita, tulisi kovettamisen aikaansaamiseksi sisältää kaksoissidoksia, esimerkiksi ryhmiä, jotka ovat peräisin maleiini- tai fumaarihaposta.

Muunmuassa patenttijulkaisuista US 2 801 945 ja US 3 153 005 tiedetään, että joustavampia kovetettuja polyesteriosia voidaan saada pienentämällä peruspolyesterin valmistuksen aikana lisätyn tyydyttämättömän komponentin (komponenttien) prosentuaalista moolimäärää.

Edelleen tiedetään, että hydroksyyliin päättyvien oligoestereiden (hollantilainen NL-patenttihakemus 7014514) tai hydroksyyliin päättyvien polyestereiden, jotka eivät sisällä tyydyttämättöntä dikarboksylihappoa ketjussa (Revue Generale Caoutchouc et Plastique, édition plastique 3, 41 (1966)), reaktio maleiinihappoanhydridin kanssa johtaa sellaisten tyydyttämättömien polyestereiden muodostumiseen,

jotka monomeerin läsnäollessa tapahtuneen kovettamisen jälkeen ovat laadultaan joustavampia.

Brittiläisessä patenttijulkaisussa GB 1 040 780 on lisäksi esitetty kovien esineiden valamiseen tarkoitettuja tyydyttämättömiä polyesteriseoksia, jotka dikarboksyylihappona osana sisältävät pääasiassa 1,2-alkeeni-dikarboksyylihappoa (maleiini- ja fumaariryhmiä). Esimerkkien perusteella käytetään alkeeni-dikarboksyylihappoa vähintään 80 mooli-% tai ei lainkaan.

Näillä alan polyestereillä on joukko haittoja, jotka käyvät ilmi edellä mainitusta kirjallisuudesta. Käytännön kannalta on erityisen tärkeää, että niiden laatu pysymisen kannalta (varastointikestävyys) näyttää olevan riittämätön ja että kovettuminen, myös läpikotaisin on ollut huono, samalla kun näiden polyestereiden geeliytymisaika on pitkä. Esimerkiksi käytännössä tuotteelta vaaditaan 6 kuukauden säilytysaikaa 20°C mikä vastaa noin vähintään 16 tunnin säilytysaikaa 80°C:ssa. Nämä haitat voidaan suurelta osalta välttää käyttämällä keksinnön mukaista tyydyttämätöntä polyesteriseosta, jolle on tunnusomaista se, että tyydyttämättömän polyesterin pääteasemassa sijaitseva 1,2-alkeenidikarboksyylihappona muodostaa 1-25 mooli-% dikarboksyylihapon kokonaismäärästä ja että ketjussa sijaitsevat dikarboksyylihapporyhmät sisältävät 1-8 mooli-% trans-1,2-alkeenidikarboksyylihappoa ja 92-99 mooli-% tyydyttämättömiä alifaattisia, aromaattisia, sykloalifaattisia tai alkeenidikarboksyylihappoja, joilla ei ole trans-1,2-konfiguraatiota. Tyydyttämättömän polyesterin happoluku on edullisesti 16-30 ja hydroksyylliluku edullisesti 0-20.

Tyydyttämättömässä polyesterissä on edullisesti 3-15 mooli-% alkeeni-dikarboksyylihappona ketjunpysäytintä karboksyylihapon kokonaismäärästä. Ketjussa oleva dikarboksyylihappona sisältää edullisesti 2,5-6 mooli-% trans-1,2-alkeeni-dikarboksyylihappoa.

Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi keksinnön mukaisesti valmistetuilla polyestereillä on tavallisesti seuraavat arvokkaat ominaisuudet:

- 1) kovettaminen, myös alhaisessa lämpötilassa (0-20°C) voidaan suorittaa normaalilla kovetussysteemillä (esimerkiksi bentsoyyliperoksidi/amiini);
- 2) voidaan toteuttaa lyhyet geelitymisajat (10-20 minuuttia) alhaisessa lämpötilassa, samalla kun säilytetään;
- 3) hyvät säilymisominaisuudet:
alhaisessa lämpötilassa (esim. 20°C yli 6 kuukautta)
korkeassa lämpötilassa (esim. 80°C yli 16 tuntia)
- 4) reaktiiviseen monomeerin liuotetun polyesterin viskositeettiä voidaan säätää tämän monomeerin avulla välillä 0,35-1 Pa.s (20°C) vaikuttamatta haitallisesti kovetetun polyesterin ominaisuuksiin. Tämän etuna on että tätä polyesterityyppiä voidaan työstää ja soveltaa monin eri tavoin (suihkuttaa, harjata, injisoida, puristaa jne.).

Keksinnön mukaisilla polyestereillä on kovettamisen jälkeen ja käytetyistä raaka-aineista riippuen parempi mekaanisten ominaisuuksien yhdistelmä kuin alalla tunnetuilla kovetuilla polyestereillä.

Diolikomponentti koostuu pääasiallisesti dihydroksiyhdisteistä, mutta se voi sisältää, esimerkiksi 20 mooli-%:iin asti myös triolia, jossa tapauksessa on usein tarkoituksenmukaista kompensoida keskimääräinen funktionaalisuus, esimerkiksi lisäämällä sama moolimäärä monohydroksiyhdistettä. Voidaan käyttää alifaattisia alkoholeja, syklo-alifaattisia alkoholeja ja aromaattisia alkoholeja. Erittäin sopivia esimerkkejä ovat: etyleeniglykoli, propyleeniglykoli-1,2, propyleeniglykoli-1,3, dietyleeniglykoli, trietyleeniglykoli, dipropyleeniglykoli, neobentyyliglykoli, 1,4-sykloheksaanidimetanoli, 1,6-heksaanidioli, 1,5-pentaanidioli, 1,4-butaanidioli, 1,3-butaanidioli, 1,2-butaanidioli, pinakoli, 2,2-bis[4-(2-hydroksi-propoksi)-fenyyli]propani ja muut bisfenoli A:n additiotuotteet useiden propyleenioksidi- tai etyleenioksidi-molekyylien kanssa, hydroksipivaliinihapon neo-

pentyyliglykolimonoesteri, 2,2,4-trimetyylipentaanidioli-1,3, 3-metyylipentaanidioli, tris(hydroksi-etyyli)isosyanyraatti, trimetylolipropaani, trimetyloliettaani, glyseroli.

Dikarboksyylihappokomponentti koostuu sekä trans-1,2-alkeenidikarboksyylihaposta ja toisesta dikarboksyylihaposta. Jälkimmäinen dikarboksyylihappo voi olla alifaattinen, aromaattinen, sykloalifaattinen dikarboksyylihappo tai alkeeni-dikarboksyylihappo, jolla ei ole trans-1,2-konfiguraatiota.

Sopivia trans-1,2-alkeenidikarboksyylihappoja ovat fumaarihappo ja mesakonihappo. Parhaana pidetään fumaarihappoa.

Sopiva toinen dikarboksyylihappo on parhaiten alifaattinen, aromaattinen tai sykloalifaattinen dikarboksyylihappo, jossa on 4-36 hiiliatomia. Dikarboksyylihappo sisältää parhaiten 6-20 hiiliatomia. Esimerkkejä käyttökelpoisista hapoista ovat: meripihkahappo, adipiinihappo, atselaiinihappo, sebasiinihappo, dimääriset rasvahapot, isoftaalihappo, tereftaalihappo, ftaalihappo, tetrahydroftaalihappo, heksahydroftaalihappo, endometyleenitetrahydroftaalihappo, heksaklooriendometyleenitetrahydroftaalihappo, dimetyylitereftalaatti ja itakonihappo. Mahdollista on myös käyttää esimerkiksi trimellititiinihappoa, 1,2,3,4-butaani-tetrakarboksyylihappoa, 1,2,4,5-bentseenitetrakarboksyylihappo tai 1,4,5,8-naftaleenitetrakarboksyylihappoa. Suurempi funktionaalisuus on tällöin usein kompensoitava monokarboksyylihapon avulla.

Myös disyklopentadienylyksikköjä ja/tai syklopentadieeni-yksikköjä voidaan lisätä. Disyklopentadieeniä voidaan myös lisätä esimerkiksi saattamalla reagimaan alkeenidikarboksyylihapon kanssa.

Toinen dikarboksyylihappo voi olla esimerkiksi cis-alkeeni-dikarboksyylihappo kuten maleiinihappoa ja sitrakonihappo

tai trans-alkeenidikarboksyylihappo, jolla ei ole 1,2-konfiguraatiota, tai esimerkiksi itakoni happo.

Keksinnön mukaiset tyydyttämättömät polyesterit voidaan valmistaa saattamalla mainitut raaka-aineet tai niiden funktionaaliset johdokset kuten happoanhydridit, alemmat alkyyliesterit tai vastaavat reagoimaan sinänsä tunnetulla tavalla.

Lisäksi tulisi ottaa huomioon, että valmistamisen aikana cis-yhdiste muunnetaan kokonaan tai osaksi trans-yhdisteeksi.

Keksinnön mukaisessa tyydyttämättömässä polyesterillä on pääteasemassa sijaitsevia 1,2-alkeenidikarboksyylihapporyhmiä, valinnaisesti vapaita karboksyyliryhmiä, jotka ovat peräisin muista di- ja polykarboksylihapoista.

Tyydyttämätön polyesteri valmistetaan parhaiten kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa glykolikomponentin ylimäärä esteröidään dikarboksylihappokomponentin kanssa ja toisessa vaiheessa suoritetaan nopea esteröinti 1,2-alkeenidikarboksyylihapon kanssa. Ensimmäisen vaiheen dikarboksylihappokomponentti sisältää 1-8 mooli-% trans-1,2-alkeenidikarboksyylihappoa tai isomeroitetaan siksi. Toinen vaihe nopea esteröinti suoritetaan alkeenidikarboksyylihapon tai sen johdoksen kanssa. Tässä vaiheessa käytetään tätä happoa tai johdosta sellainen määrä, että dikarboksyylihapon kokonaismääräksi saadaan 1-25 mooli-%. Käytännössä suoritetaan ensimmäinen vaihe useimmiten reaktiolämpötilassa 190-220°C happolukuun alle 10 ja OH-lukuun 15-60. Tämän jälkeen tapahtuu toisessa vaiheessa jatkoreaktio cis-1,2-alkeenidikarboksylihappoanhydridin kanssa lämpötilassa 110-170°C 0,5-4 tunnin aikana. Estereiden vaihtoreaktio vältetään tässä alhaisessa reaktiolämpötilassa. Tämä esteröinti suoritetaan tarkoituksenmukaisesti inertissä kaasukehässä poistamalla

reaktiovesi, esimerkiksi atseotrooppisesti. Jos on keitetty tyydyttämätöntä polyesteriä, se jäädytetään ja yleensä laimennetaan yhdellä tai useammalla vinyyliyhdisteellä, joita ovat esimerkiksi styreeni, vinyyliitolueeni, t-butyylistyreeni, divinyylibentseeni, alkyyliaakrylaatit, alkyylimetakrylaatit, klooristyreeni, bromistyreeni, vinyyliasetaatti, vinyylipropionaatti, vinyyli-pivalaatti, allyyli-talaatti, diallyyli-talaatti, triallyylisyanuraatti, triallyyli-isosyanuraatti, triallyyli-isosyanuraatti, 1,3-butaanidiolimetakrylaatti, 1,4-butaanidiolimetakrylaatti ja alkyylivinyylietterit. Tarvittaessa lisätään polymeroitumista hidastavia aineita kuten esimerkiksi hydrokinonia, p-bentsokinonia, kloraniilia, 2,3-dikloori-5,6-disyano-p-bentsokinonia, p-tert-butyylivatekolia, 2-tert-butyyl-1,4-hydrokinonia, 2,5-ditert-butyyl-1,3-hydrokinonia, kuparinaftenaattia, 1,4-naftokinonia, hydrokinonimonometyylietteriä ja hydrokinonimonometyylietteriä.

Tyydyttämättömän polyesterin ja vinyyli-monomeerin seokset voidaan kovettaa tavalliseen tapaan peroksidi-initiaattorin avulla. Tämän jälkeen lisätään usein täyteaineita, pigmenttejä, väriaineita ja vastaavia. Siten voidaan saada tuotteita, jotka kokonaan tai osittain muodostuvat elastisesta polyesteristä. Näitä tuotteita voidaan käyttää esimerkiksi sementteinä, sidosaineita, päällystysseoksina, esimerkiksi kattoja varten, eristysaineena ja liukumisen estoaineina. Parempiten säilymisominaisuuksien lisäksi on erityisesti mekaanisten ominaisuuksien havaittu olevan hyvin suotuisia.

Esimerkit 1 - 25

(Taulukoiden I - IV esimerkit 2 - 25 suoritettiin analogisesti esimerkin 1 kanssa)

Esimerkki 1

66629

Huoneen lämpötilassa lisättiin 1102 g (10,60 moolia) neopen-tyyliglykolia, 708 g (4,85 moolia) adipiinihappoa ja 35 g (0,30 moolia) fumaarihappoa astiaan, jonka kapasiteetti oli 3 l ja joka oli varustettu sekoittimella, lämpömittarilla, viqreu-laitteella, jäähdyttäjällä ja typen syöttöputkella. Tämä seos kuumennettiin 100°C:een, minkä jälkeen lisättiin vielä 708 g (4,85 moolia) adipiinihappoa. Tätä seosta este-röitiin 215°C:ssa tislamalla vesi pois, kunnes päästiin hap-polukuun 5,4. Seoksen, joka sisälsi 60 osaa tätä polyesteriä ja 40 osaa styreenia, viskositeetti oli tällöin 0,85 Pa.s (mitattuna Emila-viskositeettimittarilla 20°C:ssa). Polyeste-ri jäähdytettiin 150°C:een ja lisättiin 78,4 g (0,80 moolia) maleiinihappoanhydridiä. Sen jälkeen kun seosta oli pidetty 2 tuntia 150°C:ssa se jäähdytettiin 100°C:een. Kun tämä läm-pötila oli saavutettu lisättiin 1340 g styreenia ja 134 mg hydrokinonia. Näin saadun seoksen happoluku oli 14,7, hydrok-syylliluku 6,3 ja kuiva-ainepitoisuus 56,5 %. Seos säädettiin 0,76 Pa.s viskositettiin (Emila 20°C).

Tämän polyesterihartsin, jossa oli 3 % bentsoyyliperoksia, (50 %) ja 0,3 % N,N-dimetyyli-p-polyidiinia, geeliytymisaika 20°C:ssa oli 14,3 minuuttia. Varastointiaika 80°C:ssa oli 30 tuntia. Polyesterihartsi kovetettiin 20°C:ssa 3 %:lla BPO:ta (50 %) ja 0,3 %:ssa N,N-dimetyyli-p-toluidiinia 48 tunnin ajan, minkä jälkeen määritettiin seuraavat ominaisuu-det:

Shore A kovuus (DIN 53505): 90
Shore D kovuus (DIN 53505): 40
Vetolujuus (DIN 53455): 9,1 MPa
Murtovenymä (DIN 53455): 288 %

Polyesterin valmistus suoritettiin kahdessa vaiheessa ellei toisin ole mainittu. Ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan po-

lyesterin ketju eli runko käyttämällä ylimäärä diolia. Ensimmäisessä vaiheessa esteröitiin 0,30 moolia fumaarihappoa ja 9,70 moolia adipiinihappoa siten, että ketju sisälsi 3 mooli-% trans-alkeenidikarboksyyliahappoa (terminaalinen fumaarihappo jätetään tässä ottamatta huomioon, koska tämän väliaine-esterin happoluku on suhteellisen alhainen). Toisessa vaiheessa lisättiin 0,80 moolia maleiinihappoa ja saatettiin reagoimaan ensimmäisessä vaiheessa saadun polyesterin pääteasemassa sijaitsevien hydroksyyli-ryhmien kanssa. Reaktiolämpötila oli sellainen, että estettiin estereiden vaihtoreaktiot. Pääteasemassa sijaitsevia maleiinihappo (1,2-alkeenidikarboksyyliahappo)-ryhmiä saatiin 0,80 moolia, kun dikarboksyyliahapon kokonaismäärä oli 10,80 moolia. Tämä merkitsee 7,4 mooli-%:a.

Siinä tapauksessa että polyesteri valmistetaan yhdessä vaiheessa, laskut, joilla määritetään pääteasemassa sijaitsevan alkeenidikarboksyyliahapon määrä ja polyesterin määrä rungossa, ovat monimutkaisempia. Tällöin on oletettava, että dikarboksyyliahapporyhmillä on samanlainen tilastollinen jakaantuma pitkin runkoa ja terminaaliryhmää. Ketjussa olevan alkeenidikarboksyyliahapon prosentuaalinen moolimäärä lasketaan dikarboksyyliahapon kokonaispanoksen koostumuksesta. Esimerkissä 7 käytetään 1,1 moolia fumaarihappoa 10,8 moolia kohti dikarboksyyliahappo, so. fumaarihappoa on 10,2 %. Tämä prosentuaalinen moolimäärä koskee myös pääteasemassa sijaitsevien dikarboksyyliahapporyhmien koostumusta.

Saadun polyesterin kokonaismäärä lasketaan käytettyjen lähtöaineiden määrästä ja korjataan reaktiossa muodostuneen teoreettisen vesimäärän suhteen. Esimerkissä 7 tämä on 2370 g. Pääteasemassa sijaitsevan dikarboksyyliahapon moolimäärä lasketaan laimennetun polyesterin, jonka kuiva-ainepitoisuus on 57,9 %, happoluvusta 17,8. Laimentamattomalle polyesterille happoluku on siten

17.8

$\frac{\quad}{0,579} = 30.7 \text{ (mg KOH/g)}.$ Koko polyesterin määrä sisälsi

$30,7 \times 2370$

$\frac{\quad}{56100} = 1,3$ moolia pääteasemassa sijaitsevia karboksyylihapporyhmiä, joista fumaarihappoa on 10,2 % eli 0,13 moolia. Pääteasemassa sijaitsevan fumaarihapon määrä moleissa on siten 10,6 (= 1,2 %) laskettuna dikarboksyylihapon kokonaismoolimäärästä.

Tätä menetelmää käyttämällä saadaan vertailuesimerkeissä 7, 10 ja 11 seuraavat luvut ketjussa sijaitsevan fumaarihapon prosentuaaliselle moolimäärälle: 10,2, 8,0 ja 10,2, ja pääteasemassa sijaitsevalle fumaarihapolle vastaavasti: 1,2, 0,24 ja 0,83. Esimerkeissä 24 ja 25 nämä luvut ovat: 7,3 ja 5,6 (pääteasemassa) ja 1,2 ja 1,3 (ketjussa).

Taulukko I Esimerkit		2	3	4	5	6	7**	8
<u>1. vaihe - Raaka-aineet:</u>								
Propyleeniglykoli (gmol)		-	-	-	-	-	-	-
1,4-sykloheksaanidimetanol	(")	-	-	-	-	-	-	-
Dipropyleeniglykoli	(")	-	10,60	-	-	-	-	-
Neopentyyliglykoli (NPG)	(")	5,30	-	10,60	10,60	10,60	10,60	10,60
Hydroksipivaliinihapon Mono-NPG-esteri	(")	-	-	-	-	-	-	-
Tris(hydroksietyyli)-isosyanuraatti	(")	2,65	-	-	-	-	-	-
Bentsyylialkoholi	(")	3,00	-	-	-	-	-	-
Isoftaalihappo	(")	-	4,85	-	-	4,85	4,85	-
Adipiinihappo	(")	9,70	4,85	-	-	4,85	4,85	9,90
Atselaiinihappo	(")	-	-	4,85	9,70	-	-	-
Meripihkahappo	(")	-	-	4,85	-	-	-	-
Endometyleeni-tetrahydroftaalihappoanhydridi	(")	-	-	-	-	-	-	-
Dimeerinen rasvahappo***	(")	-	-	-	-	-	-	-
Fumaarihappo	(")	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	10	-
Disyklopentadieeni	(")	-	-	-	-	-	-	-

2. vaihe - Raaka-aineet:

Maleiinihappoanhydridi	(")	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	-	1,10
Sitrakonihappoanhydridi	(")	-	-	-	-	-	-	-

Valmistusmenetelmä

Suurin reaktiolämpötila								
1:ssä vaiheessa (°C)		190	205	205	205	205	205	205
Reaktiolämpötila								
2:ssa vaiheessa (°C)		150	150	150	150	150	-	150
Reaktioaika 2:ssa vaiheessa (h)		2	2	2	2	2	-	2
Polyesteri/styreeni, laimentamisen aikana								
		60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40
Stabilointi:määrä/(ppm)/laatu*		40/HQ	40/HQ	40/HQ	40/HQ	40/HQ	40/HQ	40/HQ

Laimennetun polyesterin arvot:

Viskositeetti 20°C:ssa (Pa.s)		0,66	0,70	0,73	0,71	0,73	0,67	0,75
Happoluku		16,2	16,1	13,4	11,5	16,2	17,8	19,3
Hydroksyylliluku		7,2	4,0	5,1	9,8	7,8	9,1	10,6
Kuiva-ainepitoisuus (%)		54,8	58,7	56,7	57,6	57,3	57,0	62,6
Geeliytymisaika 20°C:ssa (min)		13,6	40,2	15,1	19,0	13,0	11,5	19,0
Varastointiaika 80°C:ssa (h)		144	8	56	20	37	60	12

Kovetetun polyesterin arvot:

Shore A - DIN 53505		94	95	93	85	97	95	87
Shore D - DIN 53505		50	53	38	28	67	55	30
Vetolujuus(MPa) - DIN 53455		10,7	6,9	8,3	4,8	14,0	12,8	6,7
Murtovenymä (%) - DIN 53455		228	278	303	290	198	135	280

* HQ: Hydrokinoni

** Vert.Esim.

*** EMPOL 1022, jota myy Unilever Emery

* HQ: Hydrokinoni	** Vert.Esim.	*** EMPOL 1022, jota myy Unilever Emery
BHQ: Monotertiäärinen butyylihydrokinoni		

2. vaihe - Raaka-aineet:

Valmistusmenetelmä

Laimennetun polyesterin arvot:

Kovetetun polyesterin arvot:

Shore A	- DIN 53505	97	85	86	85	90	92	82
Shore D	- DIN 53505	68	30	36	35	41	41	35
Vetolujuus (MPa)	- DIN 53455	14,8	8,9	11,6	13,0	6,3	6,5	5,4
Murtovenymä (%)	- DIN 53455	94	373	263	380	270	210	360

★★ Vert.Esim.

*** EMPOL 1022, jota myy
Unilever Emery

+++ lisäämällä pieni määrä inhibiittoria on mahdollista päästä
16 tunnin säilytysaikaan

Taulukko I Esimerkit	23	24	25
1. vaihe - Raaka-aineet:			
Propyleeniglykoli (gmol)	-	-	-
1,4-sykloheksaanidimeta-			
noli (")	-	-	-
Dipropyleeniglykoli (")	-	-	-
Neopentyyliglykoli (NPG) (")	10,60	10,0	10,0
Hydroksipivaliinihapon			
Mono-NPG-esteri (")	-	-	-
Tris(hydroksietyyli)-			
isosyanuraatti (")	-	-	-
Bentsyylialkoholi (")	-	-	-
Isoftaalihappo (")	-	-	5,05
Adiipiinihappo (")	9,20	10,10	5,05
Atselaiinihappo (")	-	-	-
Meripihkahappo (")	-	-	-
Endometyleeni-tetrahyd-			
roftaalihappoanhydridi (")	-	-	-
Dimeerinen rasvahappo *** (")	-	-	-
Fumaarihappo (")	0,10	0,80	0,60
Disyklopentadieeni (")	-	-	-

2. vaihe - Raaka-aineet:

Maleiinihappoanhydridi (")	2,50	-	-
Sitrakonihappoanhydridi (")	-	-	-

Valmistusmenetelmä

Suurin reaktiolämpötila

1:ssä vaiheessa (°C)	205	205	205
----------------------	-----	-----	-----

Reaktiolämpötila

2:ssä vaiheessa (°C)	130	-	-
----------------------	-----	---	---

Reaktioaika 2:ssä vaiheessa (h)

	5	-	-
--	---	---	---

Polyesteri/styreeni, laimen-

tamisen aikana	68/32	68/32	70/30
----------------	-------	-------	-------

Stabilointi:määrä/(ppm)/laatu*	40/HQ	40/HQ	40/HQ
--------------------------------	-------	-------	-------

Laimennetun polyesterin arvot:

Viskositeetti 20°C:ssa (Pa.s)	0,77	0,74	0,69
Happoluku	38,9	36,9	40,0
Hydroksyylliluku	7,3	4	8,2
Kuiva-ainepitoisuus (%)	67,0	66,2	68,1
Geelitymisaika 20°C:ssa (min)	4,9	16,3	15,7
Varastointiaika 80°C:ssa (h)	9+++	30,0	42,0

Kovetetun polyesterin arvot:

Shore A - DIN 53505	70	91	96
Shore D - DIN 53505	26	39	55
Vetolujuus(MPa) - DIN 53455	4,3	8,3	13,4
Murtovenymä (%) - DIN 53455	150	270	183

* HQ: Hydrokinoni *** EMPOL 1022, jota myy Unilever Emery

+++ lisäämällä pieni määrä inhibiittoria on mahdollista päästä 16 tunnin säilytysaikaan

Patenttivaatimukset

1. Tyydyttämätön polyesteriseos, joka on käyttökelpoinen sellaisissa kohteissa kuten esimerkiksi sementeissä, sidosaineissa, päällystysseoksissa, erityisesti kattoja varten, eristysaineissa ja liukumisen estoaineissa, ja joka muodostuu vinyylimonomeerista ja sellaisesta tyydyttämättömästä polyesteristä, jonka happoluku on 5-60 ja hydroksyylliluku 0-30 ja jonka molekyylit on muodostettu pääosaltaan ryhmistä, jotka ovat peräisin diolikomponenteista ja dikarboksyylihappokomponenteista, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämättömän polyesterin pääteasemassa sijaitseva 1,2-alkeenidikarboksyylihappo muodostaa 1-25 mooli-% dikarboksyylihapon kokonaismäärästä ja että ketjussa sijaitsevat dikarboksyylihapporyhmät sisältävät 1-8 mooli-% trans-1,2-alkeenidikarboksyylihappoa ja 92-99 mooli-% tyydyttämättömiä alifaattisia, aromaattisia, sykloalifaattisia tai alkeenidikarboksyylihappoja, joilla ei ole trans-1,2-konfiguraatiota.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tyydyttämätön polyesteriseos, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämättömän polyesterin happoluku on 10-35 ja hydroksyylliluku 0-20.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen tyydyttämätön polyesteriseos, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämättömän polyesterin pääteasemassa sijaitsevia 1,2-alkeenidikarboksyylihapporyhmiä on mukana 3-15 mooli-%.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen tyydyttämätön polyesteriseos, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämättömän polyesterin pääteasemassa sijaitsevat 1,2-alkeenidikarboksyylihapporyhmät ovat peräisin maleiinihaposta.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen tyydyttämätön polyesteriseos, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämättömän polyesterin ketjussa olevat dikarboksyylihapporyhmät sisältävät 2,5-6 mooli-% trans-1,2-alkeenidikarboksyylihappoa.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen tyydyttämätön polyesteriseos, t u n n e t t u siitä, että trans-1,2-alkeenidikarboksyylihappo on fumaarihappo.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen tyydyttämätön polyesteriseos, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämätön polyesteri on liuotettu 15-70 paino-%:iin vinyylimonomeeria.
8. Menetelmä tyydyttämättömän polyesteriseoksen valmistamiseksi sekoittamalla keskenään tyydyttämätöntä polyesteriä ja vinyylimonomeeria, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämätön polyesteri on valmistettu saattamalla dioli reagoimaan dikarboksyylihappojen kanssa kuumentuen yhdessä tai useammassa vaiheessa, jolloin lähtöaineiden suhteelliset määrät on valittu siten, että polyesterin happoluku on 5-60 ja hydroksyylliluku 0-30, että ketjussa oleva dikarboksyylihappo sisältää 1-8 mooli-% trans-1,2-alkeenidikarboksyylihappoa ja 92-99 mooli-% tyydyttämättömiä alifaattisia, aromaattisia, sykloalifaattisia tai alkeenidikarboksyylihappoja, joilla ei ole trans-1,2-konfiguraatiota ja pääteasemassa sijaitseva dikarboksyylihappo sisältää 1-25 mooli-% 1,2-alkeenidikarboksyylihappoa dikarboksyylihapon kokonaismäärästä.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämättömän polyesterin valmistus suoritetaan kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäisessä vaiheessa ylimäärä diolia esteröidään dikarboksyylihappojen tai niiden funktionaalisten johdosten seoksen kanssa ja toisessa vaiheessa suoritetaan nopea esteröinti 1,2-alkeenidikarboksyylihapon tai sen johdoksen kanssa, ja että ensimmäisen vaiheen dikarboksyylihapposeos sisältää 1-8 mooli-% trans-1,2-alkeenidikarboksyylihappoa tai isomeroidaan siksi, ja että nopea esteröintivaihe toisessa vaiheessa suoritetaan 1,2-alkeenidikarboksyylihapon tai sen johdoksen kanssa, jolloin tämän hapon tai johdoksen määrä valitaan niin, että

se muodostaa 1-20 mooli-% dikarboksyylihapon kokonaismäärästä.

10. Menetelmä elastisten polymeerien valmistamiseksi kovettamalla sinänsä tunnetulla tavalla vinyylimonomeeria ja tyydyttämätöntä polyesteriä, t u n n e t t u siitä, että käytetään sellaista tyydyttämätöntä polyesteriä, jonka happoluku on 5-60 ja hydroksyylliluku 0-30 ja jonka molekyylit on muodostettu pääosaltaan ryhmistä, jotka ovat peräisin diolikomponenteista ja dikarboksyylihappokomponenteista, jolloin tyydyttämättömän polyesterin pääteasemassa sijaitseva 1,2-alkeenidikarboksyylihappo muodostaa 1-25 mooli-% dikarboksyylihapon kokonaismäärästä ja että ketjussa sijaitsevat dikarboksyylihapporyhmät sisältävät 1-8 mooli-% trans-1,2-alkeenidikarboksyylihappoa ja 92-99 mooli-% tyydyttämättömiä alifaattisia, aromaattisia, sykloalifaattisia tai alkeenidikarboksyylihappoja, joilla ei ole trans-1,2-konfiguraatiota.

Patentkrav

1. Omättad polyesterkomposition som är användbar för sådana ändamål såsom t.ex. cement, bindemedel, beläggningskompositioner, speciellt för tak, isoleringsmedel och glidhindrande medel, och som utgörs av en vinylmonomer och en omättad polyester, vars syratall är 5-60 och hydroxyltal är 0-30 och vars molekyler är bildade huvudsakligen av grupper vilka härrör sig ur diol-komponenter och dikarboxylsyra-komponenter, k ä n n e t e c k n a d därav, att 1,2-alkendikarboxylsyran i ändpositionen av den omättade polyestern utgör 1-25 mol-% av dikarboxylsyrans totalmängd och att kedjans dikarboxylsyragrupper innehåller 1-8 mol-% trans-1,2-alkendikarboxylsyra och 92-99 mol-% omättade alifatiska, aromatiska, cykloalifatiska eller alkendikarboxylsyror, som inte har trans-1,2-konfiguration.

2. Omättad polyesterkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omättade polyesterns syratall är 10-35 och hydroxyltal 0-20.

3. Omättad polyesterkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att det finns 3-15 mol-% 1,2-alkendikarboxylsyragrupper i ändpositionen av den omättade polyestern.
4. Omättad polyesterkomposition enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att 1,2-alkenkarboxylsyragrupperna i ändpositionen av den omättade polyestern härrör sig ur maleinsyra.
5. Omättad polyesterkomposition enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav, att dikarboxylsyragrupperna i den omättade polyesterns kedja innehåller 2,5-6 mol-% trans-1,2-alkendikarboxylsyra.
6. Omättad polyesterkomposition enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d därav, att trans-1,2-alkenkarboxylsyran är fumarsyra.
7. Omättad polyesterkomposition enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omättade polyestern är löst i 15-70 vikt-% vinylmonomer.
8. Förfarande för framställning av en omättad polyesterkomposition genom att sammanblanda omättad polyester och vinylmonomer, k ä n n e t e c k n a t därav, att den omättade polyestern framställts genom uppvärmning och omsättning av en diol och dikarboxylsyror i ett eller flera steg, varvid de relativa mängderna av utgångsämnen valts så att polyesterns syratal är 5-60 och hydroxyltal 0-30, att dikarboxylsyran i kedjan innehåller 1-8 mol-% trans-1,2-alkendikarboxylsyra och 92-99 mol-% omättade alifatiska, aromatiska, cykloalifatiska eller alkendikarboxylsyror, som inte har trans-1,2-konfiguration och dikarboxylsyran i ändpositionen innehåller 1-25 mol-% 1,2-alkendikarboxylsyra av hela dikarboxylmängden.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att framställningen av den omättade polyestern
sker i två steg, varvid i första steget ett överskott av
diol förestras med en blandning av dikarboxylsyror eller
deras funktionella derivat och i andra steget utförs en
snabb förestring med 1,2-alkendikarboxylsyra eller dess de-
rivat, och att första stegets dikarboxylsyrablandning inne-
håller 1-8 mol-% trans-1,2-alkendikarboxylsyra eller isomeras
därtill, och att det snabba förestringssteget i det andra ste-
get utförs med 1,2-alkendikarboxylsyra eller dess derivat,
varvid mängden av denna syra eller derivat väljs så att den
utgör 1-20 mol-% av den totala mängden dikarboxylsyra.

10. Förfarande för framställning av elastiska polymerer
genom att härda en vinylmonomer och en omättad polyester
på ett i och för sig själv känt sätt, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att man använder en omättad polyester, vars
syrtal är 5-60 och hydroxyltal är 0-30 och vars molekyler
är bildade huvudsakligen av grupper vilka härrör sig ur
diol-komponenter och dikarboxylsyra-komponenter, varvid
1,2-alkendikarboxylsyran i ändpositionen av den omättade
polyestern utgör 1-25 mol-% av dikarboxylsyrans totalmängd
och att kedjans dikarboxylsyragrupper innehåller 1-8 mol-%
trans-1,2-alkendikarboxylsyra och 92-99 mol-% omättade ali-
fatiska, aromatiska, cykloalifatiska eller alkendikarboxyl-
syror, som inte har trans-1,2-konfiguration.

Viitejulkaisuja:-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 417 832 (C 08 G
63/52). USA(US) 3 631 224 (C 08 f 21/00).