



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0152 800

Int.Cl.³

3(51) C 08 L 67/06

C 08 L 25/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) AP C 08 L/ 221 353
31) 23991A/79(22) 23.05.80
(32) 29.06.79(44) 09.12.81
(33) IT

71) siehe (73)

72) CORRADO, GIOVANNI;BERTOTTI, ELVIO;SOPINO, BRUNO;IT;

73) SNIA VISCOSA S.P.A. - SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA, MILANO, IT

74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTRASSE 23/24

54) NIEDRIGVISKOSE UNGESAETTIGTE POLYESTERHARZE

57)Die Erfindung betrifft niedrigviskose ungesaettigte Polyesterharze fuer die Herstellung von Produkten aus Polyesterharzen nach ueblichen Verfahrenstechniken. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Polyesterharzen mit niedrigerer Viskositaet und niedrigerem Styrolgehalt als bekannte Harze aufweisen. Die erfindungsgemaessen Polyesterharze enthalten: (A) ein Alkyd, hergestellt durch Veresterung von (a) Maleinsaeureanhydrid und/oder -Saeure und/oder Fumarsaeure alleine oder in Verbindung mit Phthalsaeureanhydrid und/oder -Saeure mit (b) einem oder mehreren Glykolen, insbesondere im wesentlichen Dipropylen glykol und mindestens (B) ein aethylenisch ungesaettigtes Monomer, das mit dem Alkyd (A) copolymerisierbar ist und im wesentlichen aus Styrol und/ oder Vinyltoluol ausgewaehlt ist, in einer Menge von 27 bis 34 Gewichtsprozent der Gesamtmenge von (A) +(B), wobei das Alkyd (A) einen Moegewicht/ Doppelbindungsfaktor zwischen 200 und 360 und einen Anteil an freien funktionellen Gruppen (in Form von Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen) besitzt, der ausgedrueckt in mg K O H /g Alkyd (A), zwischen 80 und 100 einschliesslich liegt.

Berlin, den 8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

Niedrigviskose ungesättigte Polyesterharze

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft niedrigviskose ungesättigte Polyesterharze im wesentlichen aus einem ungesättigten Polyester-Alkyd und einem äthylenisch ungesättigten Monomer, das mit dem Alkyd copolymerisierbar ist. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf glasfaserverstärkte Produkte, welche aus den Polyesterharzen durch bei Polyesterharzen übliche Techniken wie Vakuum-Spritzformen, Spritzen zwischen zusammengesetzte Formen, Vakuumformen, Formen bei niedrigem Druck, Faserwickeln und Anwendung von Hand und durch Aufsprühen erhältlich sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Industrielle Produkte, die als "ungesättigte Polyesterharze" bezeichnet und durch Vermischen eines ungesättigten Polyesteralkyds mit einem copolymerisierbaren Monomer erhalten werden, sind bekannt. Solche bekannte Polyesterharze besitzen jedoch eine verhältnismäßig hohe Viskosität.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Polyesterharzen, bei denen die Viskosität niedriger liegt, wobei der Monomergehalt, der Elastizitätsmodul und die Wärmeverformungstemperatur (HDT) des gehärteten reinen Harzes den bekannten Harzen gleich sind.

221 353

-2-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, niedrigviskose ungesättigte Polyesterharze mit einem niedrigen Styrolgehalt zu schaffen, die zur Verarbeitung durch die oben genannten bei ungesättigten Polyesterharzen üblichen Techniken geeignet sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch niedrigviskose ungesättigte Polyesterharze zur Herstellung von glasfaserverstärkten Produkten durch Vakuumspritzformen, Spritzen zwischen zusammengesetzte Formen, Vakuumformen, Druckformen bei niedrigem Druck, Faser-Wickeln, Aufbringen von Hand oder durch Sprühen und dgl., enthaltend im wesentlichen:

(A) ein Alkyd, das durch Veresterung von (a) Maleinsäureanhydrid und/oder -Säure und/oder Fumarsäure alleine oder in Verbindung mit Phthalsäureanhydrid und/oder -Säure mit (b) einem oder mehreren Glykolen, insbesondere im wesentlichen Dipropylenglykol hergestellt ist und mindestens

(B) ein äthylenisch ungesättigtes Monomer, das mit dem Alkyd (A) copolymerisierbar ist und im wesentlichen aus Styrol und/oder Vinyltoluol ausgewählt ist, in einer Menge von 27 bis 34 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge von (A) + (B), wobei das Alkyd im ungesättigten Polyesterharz einen Molgewicht/Doppelbindungsfaktor zwischen 200 und 360 und eine Menge an freien funktionellen Gruppen (in Form von Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen) besitzt, die, ausgedrückt als mg KOH/g Alkyd, zwischen 80 und 100 einschließlicb liegt.

Der Ausdruck "im wesentlichen" wird gemäß der Erfindung so

221 353

-3-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

verstanden, daß er einen Gehalt von mehr als 90 Gewichtsprozent bedeutet.

Als Komponente (a) ist vorzugsweise Maleinsäureanhydrid gemischt mit Phthalsäureanhydrid vorgesehen, als Komponente (b) vorzugsweise 1,2 -Dipropylenglykol und als Komponente (B) vorzugsweise Styrol.

Die Berechnung des Faktors von Molgewicht pro Doppelbindung (P.M./C=C-), auf den in der Beschreibung und in den Ansprüchen bezug genommen wird, wird nachfolgend anhand des ungesättigten Polyesters nach Beispiel 1 erläutert, d. h. eines Polyesters auf Basis Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Dipropylenglykol. Das Molgewicht von Maleinsäureanhydrid ist $98 \times 0,8 \text{ Mol} = 78$; das Molgewicht von Phthalsäureanhydrid ist $148 \times 0,2 \text{ Mol} = 30$; das Molgewicht von Dipropylenglykol ist $134 \times 1,0 = 134$.

Die Summe der drei Zahlen ergibt 242 ($78 + 30 + 134$); durch Abziehen des Gewichts von einem Mol Wasser (18) erhält man 224. Das Verhältnis von 224 zu 0,8 (entspricht der Molzahl an Doppelbindungen) ist 280, welches der gesuchte Wert ist (P.M./C=C-Faktor).

Der niedrigere Styrolgehalt der erfindungsgemäßen Harze im Vergleich zu herkömmlichen Harzen, wobei der Elastizitätsmodul und die Wärmeverformungstemperatur (HDT) des gehärteten reinen Harzes gleich sind, bringt nicht nur ökologische Vorteile, sondern in Verbindung mit der besonderen Zusammensetzung bzw. Struktur der erfindungsgemäßen Harze insbesondere noch folgende Vorteile:

221 353

-4-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

a) Während der Formung:

- a. 1) weniger "Auswaschen" der Glasfasern; unter "Auswaschen" ist eine übermäßig schnelle Entfernung des Bindemittels und eine teilweise Entfernung des Oberflächenmaterials zu verstehen;
- a. 2) bessere Benetzbarkeit der Glasfasern;
- a. 3) geringerer chemischer Angriff an der Formoberfläche;
- a. 4) geringere Wärmeentwicklung während des Aushärtens;
- a. 5) geringere Schrumpfung während des Aushärtens.
- b) Bessere mechanische Eigenschaften des fertigen Produkts, insbesondere
 - b. 1) geringere innere Spannungen;
 - b. 2) höhere Ermüdungsbeständigkeit;
 - b. 3) höhere Schlagfestigkeit.

Das Verfahren zur Herstellung der ungesättigten Polyester nach der Erfindung unterscheidet sich nicht wesentlich von den bekannten Verfahren, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß die Mengen der für die Herstellung des Alkyds verwendeten Reagentien so zu wählen sind, daß ein Alkyd mit einem Molgewicht/Doppelbindungsfaktor zwischen 200 und 360 erhalten wird und mit einer Menge an freien funktionellen Gruppen (in Form von Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen), die ausgedrückt als mg KOH/g Alkyd, zwischen 80 und 100 einschließ-lich liegt. Die Veresterungsreaktion wird wie üblich bei Temperaturen zwischen 150 und 250 °C in Abwesenheit oder in Gegenwart von aromatischen Lösungsmitteln wie Xylol, Toluol usw., die die Funktion eines azeotropen Mittels be-

221 353

-5-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

sitzen, und in einer Inertgasatmosphäre, wie Stickstoff, Kohlendioxid u. dgl. durchgeführt.

Bei Temperaturen zwischen 30 und 190 °C, d. h. nach Kühlen der Reaktionsmischung, nachdem die vorbestimmte Säurezahl erreicht ist, werden übliche Mengen an herkömmlichen Vernetzungsinhibitoren, wie Chinone, Hydrochinone, quaternäre Ammoniumsalze, Nitrophenole, Sulphonsäuren u. dgl. alleine oder in Mischung untereinander zugegeben.

Insbesondere bei dem nicht beschränkenden Fall, in dem Styrol als copolymerisierbares Monomer verwendet wird, werden die folgenden Viskositätswerte, ausgedrückt als cps bei 25 °C, als eine Funktion des Styrolgehalts in der Gesamtmenge von Alkyd + Styrol erhalten:

Gewichtsprozent Styrol in der Gesamtmenge	Viskosität $\pm$ 10 % bei 25 °C
--	---------------------------------

27	650 cps
28	550 cps
31	365 cps
34	200 cps

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Produkte, die aus den vorbeschriebenen ungesättigten Polyesterharzen durch, bei ungesättigten Polyesterharzen herkömmliche Techniken, wie Vakuumspritzformen, Spritzen zwischen zusammengesetzte Formen, Vakuumformen, Preßformen bei niederem Druck, Faserwickeln, Auftragen von Hand oder durch Sprühen hergestellt werden können. Für die offene Verarbeitung, z. B. beim Fadenwickeln und bei Anwendungen von Hand und durch Sprühen, kann

221 353

-6-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

es vorteilhaft sein, dem erfindungsgemäßen ungesättigten Polyesterharz eine Komponente zuzusetzen, welche das Härten des Harzes auch in Gegenwart von Luftsauerstoff ermöglicht, wie z. B. mindestens eine der Komponenten, die in der italienischen Patentanmeldung N 26 109 A/78, angemeldet am 26. Juli 1978, offenbart sind (DE-OS 29 29 440).

Was das Vakuumspritzformen betrifft, so hat der Anmelder eine besondere Technik gefunden, welche zur Herstellung von Gegenständen aus dem erfindungsgemäßen ungesättigten Polyesterharz besonders geeignet ist. Bei diesem Verfahren, das ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, wird das flüssige Polyesterharz, das das Alkyd (A) das copolymerisierbare Monomer (B) sowie herkömmliche Beschleuniger und Katalysatoren enthält, unter mäßigem Druck, vorzugsweise bis zu 12 atm in die Höhlung einer Form eingeführt, in die bereits ausgewählte Fasern eingebracht sind, worauf man die Polymerisation entsprechend herkömmlicher Verfahrensweisen stattfinden läßt.

Diese Spritztechnik wird vorzugsweise in der folgenden Weise durchgeführt:

Zwei Schichten von Glasfasermatten werden auf die männliche Halbform einer Männlich/Weiblich-Form aus glasfaserverstärktem Harz aufgelegt, auf welche eine Wachsschicht aufgebracht ist, um die Bildung und Entnahme des fertigen Produktes zu erleichtern. Nach Schließen der beiden Halbformen durch Verbinden der weiblichen und der männlichen Form und Verschießen der Kontur (was mit Hilfe von mechanischen Klammern erfolgt), wird das Spritzen durch eine im Mittelabschnitt des Bodens der weiblichen Halbform vorgesehene Bohrung durchgeführt. Das Spritzen wird vorzugsweise unter Verwendung

221 353

-7-

8.10.1980

AP.C 08 F/221 353

(57 492/11)

von Dosierpumpen durchgeführt, welche sowohl das Harz als auch den Katalysator dosieren. Um optimale mechanische Eigenschaften zu erzielen, sollte das Polyesterharz zweckmäßigerweise eine niedrige Viskosität besitzen und dementsprechend sollte der Gehalt an Monomer (z. B. Styrol) im Harz so niedrig wie möglich sein, aber in jedem Falle zwischen den hier beanspruchten Prozentsätzen (27 bis 34 Gewichtsprozent) liegen.

Der Spritzvorgang wird zweckmäßigerweise während einer Zeitdauer durchgeführt (20 Sek. bis 2 Std), der ausreicht, um gleichzeitig die in der Form eingeschlossene Luft durch geeignete Auslaßbohrungen entweichen zu lassen.

Nachdem das Harz auf herkömmliche Weise geliert ist und nach einer Zeitdauer von ca. 2 Min. bis 6 Std., wird die Form geöffnet und das geformte Material entnommen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Die Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen in Verbindung mit den Ansprüchen. Die angegebenen Teile und Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsmengen.

Beispiel 1

64 Teile Maleinsäureanhydrid und 52 Teile Phthalsäureanhydrid werden mit 138 Teilen 1,2-Dipropylenglykol auf herkömmliche Weise bei 200 °C in einer Inertgasatmosphäre umgesetzt.

221 353

-8-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

Die Reaktion wird gestoppt, wenn eine Säurezahl von 40 mg KOH/g Alkyd erreicht ist. Auf diese Weise wird ein Alkyd mit einem Molgewicht pro Doppelbindungs-Faktor von 357 und einer Menge an freien funktionellen Gruppen von 80 mg KOH/g Alkyd erhalten. 20 Teile dieses Alkyds werden mit 10 Teilen Styrol, das 0,05 Teile Toluol-Hydrochinon enthält, vermischt. Die Viskosität des Harzes bei 25 °C beträgt 200 cps. Die Wärmeverformungstemperatur (entsprechend ASTM D 648) beträgt beim gehärteten Harz 74 °C.

Beispiel 2

Durch Spritztechnik wird eine offene Wanne mit einem Durchmesser von 126 cm und einer durchschnittlichen Tiefe von 60 cm und einem Aufnahmevermögen von 0,6 m³ hergestellt.

Zu diesem Zweck wird eine Männlich/weiblich-Form aus glasfaserverstärktem Kunststoff verwendet. Es wird eine Wachs-schicht auf die Form aufgetragen, um die Entnahme des fertigen Produktes zu erleichtern. Zwei Schichten aus Glasfaser-matten mit einem Gewicht von 450 g/m² werden auf die männliche Form aufgelegt. Das Gesamtgewicht der Glasfasern beträgt 5 kg.

Die beiden Halbformen werden dann geschlossen, indem die weibliche und die männliche Form miteinander verbunden und der Außenrand mit Hilfe von mechanischen Klammern abgedichtet wird. Zu diesem Zeitpunkt wird das Einspritzen durch eine Bohrung vorgenommen, welche im zentralen Bereich der weiblichen Halbform vorgesehen ist.

Das Spritzen erfolgt unter Verwendung von Dosierpumpen, welche sowohl das Harz als auch den Katalysator dosieren.

221 353

-9-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

Das Polyesterharz sollte für den Spritzvorgang eine niedrige Viskosität besitzen, während zur Erzielung optimaler mechanischer Eigenschaften der Gehalt an Styrolmonomer im Harz so niedrig wie möglich sein sollte.

Deshalb wird das im Beispiel 1 beschriebene Harz verwendet, welches eine für den Spritzguß optimale Viskosität besitzt, d. h. eine Viskosität von 200 cp bei 25 °C. Dabei beträgt der Styrolgehalt 33 Gewichtsprozent.

Für den Spritzvorgang wurden 11 kg des Harzes verwendet, dem 0,6 % Cobaltoctoat mit einem Anteil von 6 % Cobaltmetall als Polymerisationsbeschleuniger und 2 % Methyläthylketonperoxyd als Härter zugesetzt wurden.

Der Spritzgußvorgang dauerte etwa 4 Min., während die in der Form eingeschlossene Luft durch geeignete Auslaßbohrungen gleichzeitig ausgetrieben wurde. Das Harz gelierte in etwa 10 bis 11 Min. und nach einer Stunde konnte die fertige Wanne nach Öffnen der Form entnommen werden. Von der Wanne wurde eine Anzahl Proben genommen, um die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

Wanne hergestellt aus dem Harz nach dem Beispiel 1

Gewichtsprozent Glas	30
Zugfestigkeit-Bruch (ASTM D 790)	1.300 kg/cm ²
Biegefestigkeit-Bruch (ASTM D 790)	2.350 kg/cm ²
Schlagfestigkeit-Izod (ASTM D 256)	230 kg/cm/cm

221 353

-10-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt, daß ein handelsübliches herkömmliches Harz nicht zum Zwecke der vorliegenden Erfindung verwendbar ist.

Ein handelsübliches herkömmliches ungesättigtes Polyesterharz, das auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben aber unter Verwendung von 0,4 Mol Maleinsäureanhydrid, 0,6 Mol Phthalsäureanhydrid und 1,1 Mol Propylenglykol hergestellt wurde, wurde für den gleichen Einsatzzweck wie in Beispiel 2 verwendet. Die Reaktion wurde gestoppt als eine Säurezahl von 40 mg KOH/g Alkyd erreicht war.

20 Gewichtsteile dieses Alkyds wurden wie in Beispiel 2 mit 10 Gewichtsteilen Styrol, das 0,05 Teile Toluol-Hydrochinon enthielt, gemischt. Die Viskosität des so erhaltenen Harzes lag bei 600 cp bei 25 °C.

Es wurden Versuche unternommen, das Harz in die in Beispiel 2 beschriebene Form mit der dort beschriebenen Technik zu spritzen. Das Harz konnte jedoch nicht gespritzt werden, da seine Viskosität zu hoch war.

Beispiel 4

Dieses Beispiel zeigt, daß ein herkömmliches übliches Harz, das in geeigneter Weise modifiziert ist, um seine Viskosität auf den Wert des Harzes nach Beispiel 1 zu bringen, zwar für die Spritzgußtechnik verwendbar ist, jedoch zu Produkten führt, deren Eigenschaften vergleichsweise schlecht sind.

221 353

-11-

8.10.1980

AP G 08 F/221 353

(57 492/11)

Es wurde das in Beispiel 3 beschriebene herkömmliche Alkyd verwendet, bei dem jedoch 20 Gewichtsteile mit 15,1 Gewichtsteilen Styrol, das 0,05 Teile Toluol-Hydrochinon enthielt, verdünnt waren. Das so erhaltene Harz hatte einen Styrolgehalt von 43 % und eine Viskosität von 200 cp bei 25 °C.

Dieses Harz wurde in dieselbe Form nach Beispiel 2, welche dasselbe Glas enthielt, unter Anwendung der dort beschriebenen Technik gespritzt. Die mechanischen Eigenschaften wurden anhand von Proben des erhaltenen Produkts bestimmt und sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt:

Tabelle 2

Wanne hergestellt aus dem Harz nach Beispiel 4

Gewichtsprozent Glas	30
Zugfestigkeit-Bruch (ASTM D 790)	1.000 kg/cm ²
Biegefestigkeit-Bruch (ASTM D 790)	1.700 kg/cm ²
Schlagfestigkeit-Izod (ASTM D 256)	150 kg cm/cm

Durch Vergleich der Werte der Tabellen 1 und 2 ist deutlich, daß das aus dem erfindungsgemäßen Harz hergestellte Produkt (Beispiele 1 und 2) mechanische Festigkeitswerte besitzt, die um 30 bis 50 % höher sind als diejenigen der Produkte, die aus dem herkömmlichen Harz nach Beispiel 4 erhalten wurden.

Beispiel 5

Das Harz nach Beispiel 1 wird verwendet, um bei Raumtemperatur eine Tür für ein Lastkraftwagenfahrerhaus, die mit 33 % Glasfasern aus einer Matte mit kontinuierlichen Fäden verstärkt ist, durch die in Beispiel 2 beschriebene Spritz-

221 353

-12-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

gußtechnik zwischen miteinander verbundene Formen herzustellen. Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurde entsprechend der ASTM-Norm an Testproben durchgeführt, die von dem Produkt genommen wurden, wobei folgender Wert erhalten wurde:

Biegefestigkeit-Bruch (ASTM D 790)

2.200 kg/cm².

Beispiel 6

780 Teile Maleinsäureanhydrid und 300 Teile Phthalsäureanhydrid werden mit 1.360 Teilen 1,2 Dipropylenglykol auf herkömmliche Weise bei 190 °C in einer Inertgasatmosphäre umgesetzt. Die Reaktion wurde bei Erreichen einer Säurezahl des Alkyds von 45 mg KOH/g Alkyd gestoppt. Auf diese Weise wurde ein Alkyd mit einem Faktor von Molgewicht pro Doppelbindung von 280 und einer Menge an freien funktionellen Gruppen von 90 mg KOH/g Alkyd erhalten.

2000 Teile dieses Alkyds wurden mit 900 Teilen Styrol, das 0,6 Teile Hydrochinon enthielt, vermischt. Die Viskosität dieses Harzes lag bei 340 cps bei 25 °C.

Die Wärmeverformungstemperatur des gehärteten Harzes lag, gemessen entsprechend der ASTM-Norm D 648, bei 90 °C.

Beispiel 7

Das nach Beispiel 6 erhaltene Harz wurde verwendet, um durch herkömmliche kalte Vakuumformtechnik eine Sandwichplatte mit einer Gesamtdicke von 100 mm aus zwei äußeren Schichten aus glasfaserverstärktem Harz mit 30 % Glasfaser in Form von Stapelfasermatten mit einem Gewicht von 450 g/m²

221 353

-13-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

und einer Dicke von 3 mm und 94 mm expandiertem Polyurethan mit einer Dichte von 40 kg/m^3 herzustellen.

Die mechanischen Eigenschaften wurden anhand von Testproben durchgeführt, die den glasfaserverstärkten Schichten des Produktes entnommen wurden, wobei sich folgende Werte ergaben:

Biegefestigkeit-Bruch (ASTM D 790)	2.300 kg/cm^2
Schlagfestigkeit (ASTM D 256)	280 kg/cm/cm.

Beispiel 8

71 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid und 42 Gewichtsteile Phthalsäureanhydrid werden mit 134 Gewichtsteilen 1,2 Dipropylenglykol auf herkömmliche Weise bei 195°C in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff) umgesetzt. Die Reaktion wurde nach Erreichen einer Säurezahl von $43 \text{ mg KOH/g Alkyd}$ gestoppt. Auf diese Weise wurde ein Alkyd mit einem Faktor von Molgewicht pro Doppelbindung von 332 und einer Menge an freien funktionellen Gruppen von $86 \text{ mg KOH/g Alkyd}$ erhalten. 50 Teile dieses Alkyds wurden mit 23 Teilen Styrol, das 0,01 Teile Toluol-Hydrochinon enthielt, vermischt. Die Viskosität des Harzes bei 25°C lag bei 350 cps. Die Wärmeverformungstemperatur (ASTM D 648) betrug 85°C .

Beispiel 9

Das nach Beispiel 8 erhaltene Harz wurde verwendet, um bei Raumtemperatur eine Kraftfahrzeugstoßstange, die mit 35 % Glasfasern aus einer Matte mit kontinuierlichen Fäden verstärkt war, unter Verwendung der im Beispiel 2 beschriebenen Spritztechnik zwischen zusammengefügte Formen herzustellen.

221 353

-14-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften erfolgte entsprechend der ASTM-Norm anhand von vom Produkt genommenen Proben und führte zu folgenden Werten:

Biegefestigkeit-Bruch (ASTM D 730)

2.500 kg/cm²

Izod-Schlagfestigkeit (ASTM D 256)

220 kg/cm².

Beispiel 10

780 Teile Maleinsäureanhydrid und 300 Teile Phthalsäureanhydrid wurden mit 1.360 Teilen 1,2 Dipropylenglykol auf herkömmliche Weise bei 190 °C in einer Inertgasatmosphäre umgesetzt. Nach Erreichen einer Säurezahl des Alkyds von 45 mg KOH/g Alkyd wurde die Reaktion gestoppt. Auf diese Weise wurde ein Alkyd mit einem Faktor von Molgewicht pro Doppelbindung in Höhe von 280 und einer Menge an freien funktionellen Gruppen von 90 mg KOH/g Alkyd erhalten.

2000 Teile dieses Alkyds wurden mit 900 Teilen Styrol, das 0,6 Teile Hydrochinon enthielt, gemischt. Die Viskosität des Harzes bei 25 °C lag bei 340 cps. Die Wärmeverformungstemperatur (HDT) des gehärteten Harzes wurde entsprechend ASTM-Norm D 648 gemessen und lag bei 90 °C.

Beispiel 10 a

Das entsprechend Beispiel 10 erhaltene Harz wurde verwendet, um auf herkömmliche Weise in der Kälte durch Vakuumformtechnik eine Sandwich-Platte mit einer Gesamtdicke von 100 mm herzustellen, die aus zwei äußeren Schichten aus glasfaserstärktem Harz, das 30 % Stapelfasermatten mit einem Gewicht von 450 g/m² und einer Dicke von 3 mm enthielt und 94 mm expandiertem Polyurethan mit einer Dichte von 40 kg/m³ bestand.

221 353

-15-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

An Testproben, die von den glasfaserverstärkten Schichten des Produktes genommen wurden, wurden mechanische Prüfungen durchgeführt und führten zu folgenden Ergebnissen:

Elastischer Biegemodul (ASTM D 790) 67.000 kg/cm^2

Biegefestigkeit-Bruch (ASTM D 790) 2.300 kg/cm^2

Schlagfestigkeit (ASTM D 256) 100 kg cm/cm .

Beispiel 10 b.

Das nach Beispiel 10 erhaltene Harz wurde verwendet, um nach Zugabe von 5 Teilen Cetylalkohol und 5 Teilen Stearinsäure/ 100 Teilen Harz unter Anwendung der herkömmlichen Faser-Wickeltechnik einen Tank herzustellen, der mit 50 % Glasfasern in Form von Endlos Garnen mit einem Wickelwinkel von 50° verstärkt war.

Mechanische Eigenschaften wurden entsprechend den ASTM-Normen an Testproben durchgeführt, die dem so erhaltenen Produkt entnommen wurden und führten zu den folgenden Ergebnissen:

Elastischer Biegemodul (ASTM D 790) 150.000 kg/cm^2

Biegefestigkeit-Bruch (ASTM D 790) 4.000 kg/cm^2 .

221 353

-16-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

Erfindungsanspruch

1. Niedrigviskose ungesättigte Polyesterharze zur Herstellung von glasfaserverstärkten Produkten durch Techniken wie Spritzguß zwischen gekoppelte Formen, Vakuumformen, Vakuumspritzformen, Formen bei niedrigem Druck, Faser-Wickeln, Auftragen von Hand und durch Aufsprühen, gekennzeichnet dadurch, daß sie im wesentlichen enthalten:

(A) ein Alkyd, hergestellt durch Veresterung von

(a) Maleinsäureanhydrid und/oder -Säure und/oder Fumarsäure alleine oder in Verbindung mit Phthalsäureanhydrid und/oder -Säure mit

(b) einem oder mehreren Glykolen, insbesondere im wesentlichen Dipropylenglykol und mindestens

(B) ein äthylenisch ungesättigtes Monomer, das mit dem Alkyd (A) copolymerisierbar ist und im wesentlichen aus Styrol und/oder Vinyltoluol ausgewählt ist, in einer Menge von 27 bis 34 Gewichtsprozent der Gesamtmenge von (A) + (B),

wobei das Alkyd (A) einen Molgewicht/Doppelbindungs-faktor zwischen 200 und 360 und einen Anteil an freien funktionellen Gruppen (in Form von Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen) besitzt, der ausgedrückt in mg KOH/g Alkyd(A), zwischen 80 und 100 einschließlich liegt.

221 353

-17-

8.10.1980

AP C 08 F/221 353

(57 492/11)

2. Ungesättigte Polyesterharze nach Punkt 1, bei denen das copolymerisierbare Monomer Styrol ist, gekennzeichnet dadurch, daß sie die folgenden Viskositätswerte, ausgedrückt als cps bei 25 °C als eine Funktion des Styrolgehaltes in der Gesamtmenge von Alkyd und Styrol besitzen

<u>Gewichtsprozent Styrol in der Gesamtmenge</u>	<u>Viskosität $\pm$ 10 % bei 25°C</u>
--	--

27	650 cps
28	550 cps
31	365 cps
34	200 cps

3. Ungesättigte Polyesterharze nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Komponente (a) Maleinsäureanhydrid gemischt mit Phthalsäureanhydrid ist, die Komponente (b) 1,2 Dipropylenglykol ist und die Komponente (B) Styrol ist.