



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134382**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup> C 09 D 3/68, B 05 D 3/06

(21) Patensøknad nr. 4528/69

(22) Inngitt 14.11.69

(23) Løpedag 14.11.69

(41) Alment tilgjengelig fra 16.05.70  
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.06.76

(30) Prioritet begjært 15.11.68, Storbritannia, nr. 54360/68

(54) Oppfinnelsens benevnelse Bestrålingsherdbart lakkbindemiddel på basis av en polyesterharpiks med minst 3,5 dobbeltbindinger pr. 1000 molekylvektenheter.

(71)(73) Søker/Patenthaver  
SISSONS BROTHERS & COMPANY LIMITED,  
Bankside, Hull, Yorkshire,  
England.

(72) Oppfinner  
DAVID JOHN CRIMLISK, Filey, East Yorkshire,  
ANTHONY WRIGHT, Green Mount, Bury, Lancashire,  
THOMAS EDWARD GROVES, Kinver, Staffordshire,  
England.

(74) Fullmektig  
Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,  
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner  
Norsk patent nr. 131511 (C 09 D 3/68)  
Britisk patent nr. 949191  
"Paint Manufacture", april 1968, s. 21, venstre  
spalte, slutten av nest siste avsnitt.  
"Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", vol.1.  
(1960) s. 347, avsnittet "Verlaufmittel").

Fra norsk patentskrift nr. 131.511 er det kjent å anvende lavenergielektroner med energier under 250 KeV for herding av umettede polyesterharpikser. Patentskriftets eneste eksempel viser imidlertid anvendelsen av 260.000 eV. Ifølge patentskriftet skal polyesteren ha en grad av umettethet som tilsvarende 0,5-3 dobbeltbindinger pr. 1000 molekylvektenheter. Patentet er rettet på en fremgangsmåte for belegning av et underlag hvorved en blanding av den nevnte polyester og metylmetakrylat og styren utsettes for en bestråling med elektroner. Polyesteren som anvendes, har ikke en slik grad av umettethet som foreliggende oppfinnelse krever, og videre er molekylvekten til de harpikser som er beskrevet i patentskriftet, meget høyere enn for de harpikser som anvendes ved foreliggende oppfinnelse, nemlig 2000-20.000. Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer derfor belegg som er de tidligere kjente belegg fullstendig overlegne.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et lakkbindemiddel som egner seg for bestrålingsherdning med elektroner med energi mellom 100.000 og 500.000 eV, og bindemidlet består hovedsakelig av en oppløsning av en polyesterharpiks med minst 3,5 dobbeltbindinger pr. 1000 molekylvektenheter, idet oppløsningsmidlet er en olefinisk umettet monomer. Lakkbindemidlet er karakterisert ved at polyesterens molekylvekt ligger mellom 800 og 1100 og at oppløsningsmiddel-monomeren foreligger i en slik mengde at forholdet mellom antall dobbeltbindinger i monomeren og antall dobbeltbindinger i harpiksen (umettethetsforholdet) ligger i området 0,75-2,0.

Fra britisk patentskrift nr. 949.191 er det riktig nok kjent bestrålingsherdning av polyesterharpikser, hvor både energinivået og harpiksens umettethet tilsvarende de betingelser som gjelder ifølge den foreliggende oppfinnelse. Patentskriftets

eksempel 4 viser herdning av en polyester med en umettethet på 6,5 dobbeltbindinger pr. 1000 molekyelvektenheter. Harpiksen hadde imidlertid en teoretisk molekyelvekt på 1200, og da den ble oppløst i en mengde styren som tilsvarte 70% av harpiksens vekt, fikk man et produkt som var uhomogent og følgelig uegnet som beleggmasse. Nærmere detaljer vil fremgå av det sammenlignings-eksempel som er medtatt til slutt i denne beskrivelse.

Det vil forstås at betegnelsen "dobbeltbindinger" slik den her brukes, refererer til den umettethet som er tilstede i den rettkjededede alifatiske del av polyesterharpiksen.

Det vil forstås at de umettede polyesterharpikser kan fremstilles fra hvilke som helst av de komponenter som vanligvis anvendes ved fremstilling av polyestere. Således kan diol-delen f.eks. være propylen-, mono-etylen- eller di-etylenglykol, og cykliske (innbefattet sykloalifatiske) dioler kan også brukes. Syredelen kan f.eks. være ftal-, isoftal-, adipin-, malein-, fumar- eller tetrahydroftalsyre. Den umettede komponenten i polyesterharpiksen må imidlertid naturligvis være tilstede i tilstrekkelig mengde til at polyesterharpiksene får den ønskede grad av alifatisk umettethet. Den alifatiske umettethet kan oppnås enten fra diol- eller syrekomponenten. F.eks. kan kilden til umettetheten være maleinsyre, maleinsyreanhydrid, fumarsyre, 1,4-butendiol eller allyleteralkoholer. Det vil forstås at verdiene for umettethet refererer til de teoretiske verdier som oppnås ved beregning.

Det ønskede nivå for umettethet kan oppnås ved å anvende et høyt innhold av maleinsyreanhydrid eller fumarsyre, men det er funnet at det er fare for gelering under fremstilling av polyesterene, noe som hindrer at det oppnås et produkt med optimal molekyelvekt. Videre kan det, om en stor del av syremengden er maleinsyreanhydrid eller fumarsyre, bare innføres en meget liten del av egnede modifiserende syrer. Det ønskede nivå av umettethet oppnås derfor vanligvis ved å begrense innholdet av umettede syrer og å anvende dioler med lav molekyelvekt, slike som monoetylenglykol, for effektivt å konsentrere umettetheten.

Den øvre grense for molekyelvekten hos de umettede polyestere bestemmes av praktiske overveielser ved fremstillingen. Hvis man prøver å fremstille harpikser med molekyelvekter høyere enn 1100, foreligger en risiko for geldannelse under fremstillingen. Gelering kan hensiktsmessig unngås ved at det brukes kjede-

avbrytere, f.eks. benzoesyre. Den laveste praktiske grense for molekylvekten hos de umettede polyestere bestemmes hovedsakelig av beregninger av energibehovet ved herding. Det vil forstås at jo lavere molekylvekten for den umettede polyester er, jo større antall tverrbindinger behøves for å fremstille en polymer med ønsket molekylvekt og jo større mengde energi behøves derfor for å utføre tverrbindingen.

Det er funnet at det ofte er fordelaktig å innføre en viss mengde cykliske kjerner, f.eks. sykloheksen- eller sykloheksanderivater, i polyesterhovedkjeden. Innføringen av slike derivater i den umettede polyester medvirker til hardheten av den ferdigherdede harpiksfilm og er således en faktor som også regulerer den bestrålingsdose som behøves for å herde filmen. De cykliske kjernene kan innføres i de umettede polyesterharpiksene under fremstillingen, f.eks. ved maleinsyreanhydridets reaksjon med dicyklopentadien, hvilket gir et addukt av sykloheksentypen, dvs. ved Diels-Alder-reaksjon.

Den olefinisk umettede komonomer som fortrinnsvis brukes som oppløsningsmiddel i lakkbindemidlet ifølge oppfinnelsen, er styren. Andre komonomerer som f.eks. metylmetakrylat, N-vinylpyrrolidon, 2-vinylpyrrolidon, dibromstyren, divinylbenzen og triallylcyanurat kan brukes, men visse svakheter slik som ustabilitet hos den oppnådde blanding av umettet polyester og komonomeren og misfarging av den herdete film gjør dem mindre egnet. I visse tilfeller er metylmetakrylat blitt brukt i blanding med styren for å forbedre forlikeligheten med harpiksen. Triallylcyanurat kan også brukes i blanding med styren for å oppnå øket reaktivitet.

Forholdet mellom komonomer og umettet polyester er en annen viktig faktor som påvirker den dose av lavenergielektronstråling som behøves for å herde en umettet polyesterharpiks/komonomerblanding. Energit behovet for å tverrbinde en umettet polyesterharpiks/komonomerblanding har et minimum når polyesterharpiksumettetheten og komonomerumettetheten er tilstede i samme mengde. Forholdet mellom umettethet i komonomeren og umettetheten i polyesterharpiksen blir kalt "umettethetsforholdet" (R). Dette forhold ligger som sagt i området 0,75 til 2,0, og fortrinnsvis mellom 1 og 1,5. Det antas at når forholdet er 1, vil det fullstendig tverrbundne system omfatte hovedsakelig polyester/komonomerbindinger, men når forholdet er større enn 1,

dannes to typer av tverrbindinger, nemlig polyester/komonomer-bindinger og komonomer/komonomerbindinger.

En større mengde energi er således nødvendig for å herde et system hvor forholdet er vesentlig større enn 1, fordi den energi som behøves for å danne komonomer/komonomerbindinger er større enn den som behøves for å danne komonomer/polyester-bindinger. I praksis er det imidlertid ofte vanskelig å bruke forholdsvirkningen med fordel, fordi mengden av monomer i systemet ved mange belegningsanvendelser er fastlagt innenfor visse grenser på grunn av viskositetsønsker. Således blir belegning ved mange teknikker vanskelig om bindemidlet har en viskositet som er større enn ca. 300 cP. Det er noen ganger mulig å innføre egnede kjemiske grupperinger i polyesterene for å modifisere viskositeten på en slik måte at komonomerinholdet i bindemidlet kan reduseres. En slik modifisering må imidlertid avveies mot andre virkninger som kunne resultere i redusert aktivitet, og det må utvises forsiktighet for å sikre at de mekaniske egenskaper hos den herdede film ikke blir uheldig påvirket.

Elektronbestrålingen som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er fortrinnsvis lavenergistråling hvor elektronene har et middelpotensial på mindre enn 300 KeV, og særlig foretrukket er ca. 125 KeV. Middelenergien bestemmer den effektive gjennomtrengningsdybden for elektronene inn i beleggblandingen. Således vil elektroner med en middelenergi på ca. 125 KeV trenge inn i harpiksfilm til en dybde på ca. 0,038 mm, og elektroner på ca. 275 KeV vil trenge inn til en dybde av ca. 0,203 mm i harpiksfilm.

Dosen av elektronstråling som en film blir utsatt for, måles i Rad, hvor én Rad er den strålingsdose som resulterer i absorpsjon av 100 erg energi pr. gram av absorpsjonsmateriale, dvs. belegningsfilm. En megarad er 1.000.000 rad (dvs.  $10^8$  erg  $g^{-1}$ ).

"Herdningsdosen" finnes for en spesiell lakkprøve, ved en spesiell tykkelse og på et spesielt substrat. "Herdning" kan være det punkt ved hvilket lakken akkurat er fullstendig herdet, både på overflaten og ved substratgrenseflaten slik som det kan måles subjektivt (f.eks. med tommel-neglen) eller ved å bruke instrumenter slike som skrape-prøven, sward-ryster, blyanter o.l. Alternativt kan fullstendig uløselighet i et valgt løsningsmiddel brukes for å angi "Herdning". Det vil forstås at betydningen av slike prøver ligger i sammenlignende beregninger.

Verdier utskilt fra en individuell prøveserie skal ikke ansees som spesifikke.

Det er funnet at totaldosen av elektronstråling, mottatt av en prøve, er avhengig av forskjellige faktorer forbundet med generatoren som frembringer elektronstrålingen. Det er spesielt funnet at den strømsstyrke ved hvilken elektronstrålen blir frembragt, er en viktig faktor som bestemmer stråliningsdosen som mottas av prøven. Strømsstyrken som frembringer elektronene som danner elektronstrålen, bestemmer "doseringsintensitet" og den har blitt funnet å innvirke på den opptatte stråling ifølge følgende forhold:

$$\text{Dose} = \alpha \sqrt{\text{doseringsintensitet}}$$

Således vil, om doseringsintensiteten multipliseres med en faktor på 4, omtrent dobbelt dosering av strålingen være nødvendig for å herde en prøve til en spesifisert hardhetsgrad, men herdningen vil skje på halvparten av tiden. Bruken av forskjellige doseringsintensiteter har to viktige følger:

- 1) Ved høyere doseringsintensiteter blir tydeligvis herdningshastigheten høyere.
- 2) Tallene som angis for den strålingsdose som behøves for å herde en spesiell prøve bør følges av opplysning om den anvendte doseringsintensitet.

Det vil imidlertid forstås at det er en praktisk grense for økning av doseringsintensitet over visse verdier, som er avhengig av de økede termiske virkninger av høye doseringsintensiteter. En kombinasjon av rask gelering av harpiksfilm ved høye doseringsintensiteter, kombinert med rask temperaturstigning, kan gi mikroblærer i filmen, forårsaket av fordampning av komonomerkomponenten. Dette hender ofte med substrater som danner en dårlig "varmeleder", slik som tre eller trefiberplater. Det er derfor viktig at et polyesterharpiksbelegg for anvendelse på slike substrater er tilstrekkelig reaktivt til å gi en hard film ved lavere doseringsintensiteter.

Den totale strålingsdose mottatt av en harpiksprøve vil også være avhengig av den lineære hastighet ved hvilken harpiksprøven blir ført gjennom elektronstrålen. Strålestrømmen (og derfor doseringsintensiteten) og lineær hastighet for harpiksprøven gjennom elektronstrålen må derfor tilpasses i hvert tilfelle, slik at det vil gi den mest økonomiske og tilfredsstillende herdefremgangsmåte.

Når to forskjellige maskiner brukes, spesielt ved forskjellige spenninger, er en kunnskap bare om de respektive strålestrømmer utilstrekkelig til å forutsi "herdningsdosen" for en maskin, ut fra de resultater som oppnås ved bruk av den annen. Doseringsintensiteten ved prøveoverflaten vil avhenge ikke bare av strømtetthet, akselerasjonsspenning o.l. men også av forskjellige andre omstendigheter ved elektronvindu og prøveplassering. F.eks. vil bredden av luftgapet mellom vindu og prøve påvirke graden av "strålespredning". En videre strålespredning vil forårsake en større "strålingssone" og doseringsintensiteten i sonen vil bli lavere.

I de eksempler som illustrerer oppfinnelsen, blir elektroner avgitt i et høyvakuum fra et oppvarmet 15 cm filament og blir rettet katodisk med 125.000 volt gjennom et aluminiumsfolievindu i anoden. En stråle av elektroner blir fremstilt som etter passering gjennom et luftgap gir en strålingsdose til prøven på omtrent 14 megarad pr. sekund pr. milliamp. strålestrøm.

Det er generelt funnet at under like betingelser behøver vanlige konvensjonelle umettede polyestere som inneholder ca. 2 dobbeltbindinger pr. 1000 molekylvektenheter og har molekylvekter mellom 700 og 800, en dose på 80 til 100 megarad til fullherding ved bruk av den ovenfor beskrevne elektrongenerator, mens de umettede polyesterharpiksblandinger som brukes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, bare behøver 20 til 50 megarad.

Det er også generelt funnet at de valgte umettede polyesterharpikser som brukes ifølge oppfinnelsen kan herdes fullstendig ved en strålingsdose på fra 20 til 60 megarad, ved å bruke en elektronstrålestrøm på fra 5 til 50 milliamp. og en lineær hastighet gjennom elektronstrålen på fra 6 til 30 meter pr. minutt. De foretrukne umettede polyesterharpikser er de harpikser som kan herdes fullstendig ved en total strålingsdose på 30 megarad, ved en elektronstrålestrøm på fra 10 til 20 milliamp. og en lineær hastighet på fra 9 til 15 m pr. minutt.

Lakkbindemidlene ifølge oppfinnelsen kan blandes til lakker. De enkle blandinger av bindemiddel og pigment gir imidlertid ikke gode resultater på visse substrater, idet det oppstår mangler slik som dårlig flyt og blæredannelse ("cissing") som er ulemper som ofte forekommer i malingsteknologien. Visse

tilsetninger slik som silikonvasker, celluloseacetat/butyrat og butylerte melamin/formaldehyd-harpikser, som er vanlig brukt for å forbedre overflateegenskapene for lakk ved termisk herding, kan imidlertid med fordel brukes for å forbedre overflateegenskapene. Det antas at det ikke inntrer noen kjemiske reaksjoner mellom slike materialer og den umettede polyesterharpiks.

Det er også funnet at innføring av visse andre mettede polymerer i det umettede harpikssystem som skal herdes med elektronstråling, kan være fordelaktig. Spesielt er det funnet at innføring av fra 0,1 til 0,5% og fortrinnsvis ca. 0,25% polyetylen ('A' voks) i polyesterharpikssystemet er fordelaktig for å forbedre overflatefinishen og hårdheten. Polyetylenet svetter imidlertid ikke ut til overflaten, men forblir homogent dispergert i polyesterharpikssystemet. Dette er i motsetning til den velkjente bruk av vokser slik som paraffinvokser, i umettede polyesterharpikssystemer for herding ved bruk av varme og/eller katalysatorer. I slike tilfeller svetter voksene ut til overflaten av harpiksfilmen og hindrer oksygeninhibering av polymerisasjonen av overflaten hos harpiksfilmen.

Beleggblandingen kan påføres på egnede underlag (substrater) før herding ved en hvilken som helst vanlig belegningsteknikk, f.eks. kostbelegning, rullbelegning, dyppebelegning o.l. Underlaget kan f.eks. være tre, trefiberplater, glass, stål eller et annet metall. For å lette påføringen av beleggblandingen kan den blandes med et egnet løsningsmiddel. I mange tilfeller er det ikke nødvendig med et løsningsmiddel fordi den monomer som blir bundet til den umettede polyesterharpiksen ved strålingen, virker som løsningsmiddel.

Oppfinnelsen skal nå ytterligere illustreres ved hjelp av eksempler.

#### Eksempel 1

Under anvendelse av en dampoppvarmet tilbakeløpskjøler som leder til en skråttstilt vannkjøler, ble følgende komponenter holdt oppvarmet til 190°C i en periode på 2 1/2 til 3 timer:

|                                                       |       |           |
|-------------------------------------------------------|-------|-----------|
| Maleinsyreanhydrid                                    | 558 g | 5,7 mol   |
| Benzoesyre                                            | 30 g  | 0,246 mol |
| Monoetylenglykol                                      | 391 g | 6,3 mol   |
| Ved slutten av denne tiden hadde det samlet seg 70 ml |       |           |

vann, og syretallet var 95. Hydrokinon (0,2 g) ble tilsatt, og den dampoppvarmede tilbakeløpskjøler ble erstattet med en vannkjølt tilbakeløpskjøler. Dicyklopentadien (125 g; 0,95 mol) ble tilsatt langsomt i en periode på 30 til 45 min., mens temperaturen ble bibeholdt i området 195-200°C. Reaksjonsblandingen ble holdt ved denne temperatur i 45 til 60 min., og det ble tilsatt tinnoktoat (1 til 1,5 ml). Den dampoppvarmede tilbakeløpskjøler ble så satt på plass igjen, og reaksjonsblandingen ble holdt på 195°C i 1 til 2 timer. Syretallet var da 40. Blandingen ble så avkjølt til 115°C, og styren (435 g ; 4,2 mol, dvs. 30% styren) tilsatt. Viskositeten (25°C) var 550 cP. Hensikten med å tilsette styren på dette stadium var å hindre at innholdet skulle herde til en glassaktig masse.

Molekylvekten (gjennomsnittstall gitt ved endegruppebestemmelse) av den således dannede lineære polyester er ca. 1000. Det antas at det etter Diels-Alder-reaksjonen med cyklopentadien vil bli igjen 3,8 etyleniske dobbeltbindinger i forbindelsen ovenfor (fra maleat/fumarat) og 1,9 dobbeltbindinger inneholdt i cykloheksentypeadduktet. Idet bare etyleniske dobbeltbindinger telles, er derfor umettethetsforholdet 1,1:1.

Da ovenstående harpiks ble påført på et stålpå panel i en filmtykkelse på 0,025 cm, ble den meget hard når den fikk passere en gang i luften under en elektronstråle avgitt fra et 15 cm langt wolframfilament ved 10 mA under et potensial på 125 KeV. Total elektronstråledose: 25-35 megarad.

En annen harpiks hvor den etyleniske umettethet ble sterkt redusert ved innføring av dicyklopentadien i større mengder, ble også fremstilt. Forholdet dicyklopentadien til maleat var 0,35:1 i stedet for 0,167:1. Denne polyesterharpiks ga ikke harde filmer (men myke, klebrige) når den ble bestrålt som ovenfor.

Polyesteren i eksempel 1 kan brukes til å lage lakker eller malinger som lett kan påføres med vanlige metoder og har et dekorativt utseende. Som substrater kan brukes tre, metall, trefiberplater, finér, sponplater, gipsplater, folier o.l. Dette gjøres ved å redusere viskositeten med en egnet umettet monomer (metylmetakrylat i dette tilfelle) og ved tilsetning av visse additiver for regulering av flyten.

134382

|                                              |      |            |
|----------------------------------------------|------|------------|
| F.eks. Harpiks                               | 500  | vektdeeler |
| Melaminformaldehydharpiks                    | 30   | "          |
| 10% silikonolje (i styren)                   | 0,5  | "          |
| 15% celluloseacetatbutyrat<br>(i etylacetat) | 12,5 | "          |
| Metylmetakrylat                              | 100  | "          |

Dette tjerner tydeligvis til å øke umettethetsforholdet (til over 1:1, og så høyt som 2:1). Det særlige ved denne harpiks er imidlertid at umettetheten er tilstrekkelig høy til at reaktiviteten fortsatt er økonomisk, selv om komonomeren blir tilsatt i mengder som er vanlige i industrien ved fremstilling av lett påførbare belegg. (Den annen nevnte harpiks med lavere antall olefiniske dobbeltbindinger vil - når den blir tilsatt komonomerer på lignende måte - få sitt mateforhold hevet til så høyt som 5:1 og har meget lav reaktivitet med hensyn til elektronstråling.)

Det umettede bindemiddel, som nå hadde en viskositet på 100 cP, eventuelt blandet med passende pigmenter, gir et hardt, dekorativt belegg ved bestråling. Man anvendte fremføringshastigheter fra 6-30 m pr. min. og en eller to passeringer under den 15 cm lange elektronemitterende wolfram-katode. Strømstyrken var på mellom 5 og 50 mA. Totaldosene som brukes under slike be-  
tingelser, varierer fra 20-40 Mrad.

#### Eksempel 2

En umettet polyesterharpiks ble fremstilt fra de følgende komponenter på analog måte som i eksempel 1.

|                             |       |           |
|-----------------------------|-------|-----------|
| Monoetylglykol              | 391 g | 6,3 mol   |
| Benzoesyre                  | 30 g  | 0,246 mol |
| Maleinsyreanhydrid          | 558 g | 3,8 mol   |
| Tetrahydrofthalsyreanhydrid |       | 1,9 mol   |
| Styren                      | 416 g | 4,0 mol   |

Dette bindemiddel har en lignende umettethetsgrad, molekylvekt og umettethetsforhold som i eksempel 1 og ga tilsvarende resultater som i eksempel 1. Viskositeten var 600 cP.

I de foregående eksempler kan andre komonomerer erstatte styren, eller en blanding av styren med f.eks. triallylcyanurat kan brukes som komonomerkomponent. Mange forskjellige modifiserende syrer kan også innbefattes ved fremstillingen av den umettede polyesterharpiks, og monoetylglykolen kan erstattes

med andre dioler, forutsatt at den endelige harpiks faller innenfor molekylvektsområdet og har den umetningsgrad som er spesifisert ovenfor.

#### Eksempel 3

En umettet polyesterharpiks ble fremstilt fra de følgende komponenter:

|                            |       |           |
|----------------------------|-------|-----------|
| Neopentylglykol            | 655 g | 6,3 mol   |
| Maleinsyreanhydrid         | 470 g | 4,8 mol   |
| Tetrahydroftalsyreanhydrid | 137 g | 0,9 mol   |
| Benzoesyre                 | 30 g  | 0,246 mol |

Neopentylglykol ble oppvarmet til en temperatur på 130°C, da syrene og anhydridene ble tilsatt. Blandingen ble oppvarmet under omrøring ved en temperatur i området 190 til 210°C inntil 82 ml vann var blitt fjernet. Den dannede polyester hadde en gjennomsnittlig molekylvekt på 1000 og inneholdt 4 dobbeltbindinger pr. 1000 molekylvektenheter. Den blanding som ble dannet ved å oppløse polyesteren i styren i forholdet 70 deler harpiks til 30 deler styren, er mindre reaktiv enn systemet i eksempel 1, men ved herding på metallstrimler ved bruk av en strålestrøm på 1 mA pr. 2,54 cm, ble det observert bedre fleksibilitet. Viskositeten var 400 cP.

#### Eksempel 4 (Sammenligningseksempel)

En umettet polyesterharpiks ble fremstilt fra de følgende komponenter:

|                            |        |           |
|----------------------------|--------|-----------|
| Monoetylglykol             | 341 g  | 5,5 mol   |
| Glycerol                   | 45,5 g | 0,5 mol   |
| Tetrahydroftalsyreanhydrid | 562 g  | 3,7 mol   |
| Maleinsyreanhydrid         | 196 g  | 2,0 mol   |
| Benzoesyre                 | 30,0 g | 0,246 mol |

Den ovenstående blanding ble oppvarmet til en temperatur i området fra 190 til 210°C inntil 95 ml vann var blitt fjernet. Den dannede polyester hadde en gjennomsnittlig molekylvekt på 2000 og inneholdt 2,0 dobbeltbindinger pr. 1000 molekylvektenheter, (dvs. molekylvekten er det dobbelte av den i det foregående eksempel, og umettetheten er halvert). Når harpiksen ble oppløst i styren ved bruk av et umettethetsforhold på 1:1 (dvs. 85% harpiks), ga den en film som var fullstendig uløselig i aceton etter 7 passeringer under en elektronstråle

på 1 mA pr. 2,54 cm strøm og 30 m pr. minutt. Imidlertid er viskositeten for prøven av størrelsesordenen 200 til 300 poise, og blandingen kan derfor ikke påføres med vanlige belegnings-teknikker. Prøver fortynnet til 70% konsentrasjon med styren behøvde ytterligere tre passeringer gjennom elektronstrålen for fullherding, og prøver som ble redusert til samme viskositet som prøven i eksempel 1 ved fortynning med styren til 65% konsentra-sjon, er betydelig mindre reaktive.

#### Eksempel 5

En umettet polyesterharpiks ble fremstilt fra følgende komponenter:

|                            |       |           |     |
|----------------------------|-------|-----------|-----|
| Etylenglykol               | 391 g | 6,3 mol   | )   |
| Benzoesyre                 | 30 g  | 0,246 mol | ) A |
| Fenylindandikarboksylysyre | 292 g | 0,9 mol   | )   |
| Tetrahydroftalsyreanhydrid | 152 g | 1,0 mol   | )   |
| Maleinsyreanhydrid         | 372 g | 3,6 mol   | ) B |

Komponentene A ble oppvarmet til 195°C og fra 4 til 10 ml vann ble fjernet. Komponentene B ble tilsatt og kondensa-sjonen fortsatt til 105 ml vann var blitt fjernet ved en tem-peratur av fra 195 til 220°C, og syretall var fra 35 til 40. Den dannede polyester hadde en gjennomsnittlig molekylvekt på 1000 og inneholdt 3,5 dobbeltbindinger pr. 1000 g. Produktet ble løst i styren etter inhibering med hydrokinon til en konsentrasjon på 70%. Viskositeten var da 500 cP. Dette bindemiddel ble blandet med 25 vekt% titandioksyd, og ca. 5 vekt% melamin/formaldehyd-harpiks ble tilsatt. Når den ble påført på trefiberplater og gitt to behandlinger med en elektronstråle ved 1 mA pr. 2,54 cm filamentstrøm ved 125 KeV og en hastighet av 7,5 m pr. minutt, ble det oppnådd en hård film med ekstremt god glans. På metall hadde malingen ekstremt god bøyingsfasthet og seighet.

#### Eksempel 6

En umettet polyesterharpiks ble fremstilt fra følgende komponenter:

|                            |        |           |
|----------------------------|--------|-----------|
| Etylenglykol               | 82,7 g | 1,33 mol  |
| 1,2-cykloheksandiol        | 96,7 g | 0,83 mol  |
| Maleinsyreanhydrid         | 124 g  | 1,27 mol  |
| Tetrahydroftalsyreanhydrid | 96,3 g | 0,63 mol  |
| Benzoesyre                 | 10,0 g | 0,082 mol |

Reaktantene ble oppvarmet til en temperatur på fra 190 til 220°C inntil ca. 30 ml vann var blitt fjernet, og syretallet var 40 til 50. Polyesterene hadde en molekylvekt på 900 og inneholdt 3,5 dobbeltbindinger pr. 1000 g. Produktet ble avkjølt, og hydrokinon (0,7 g) ble tilsatt, fulgt av 160 g styren ved 105°C. Harpiksen ble herdet under betingelser som tilsvarte dem som tidligere er beskrevet, men det ble oppnådd hardere og sprøere filmer.

#### Eksempel 7

En harpiks ble fremstilt ifølge metoden i eksempel 1 fra de følgende komponenter:

|                    |        |           |
|--------------------|--------|-----------|
| Maleinsyreanhydrid | 744 g  | 7,60 mol  |
| Benzoesyre         | 40 g   | 0,328 mol |
| 1,2-propandiol     | 639 g  | 8,42 mol  |
| Dicyklopentadien   | 167 g  | 1,27 mol  |
| Hydrokinon         | 0,27 g |           |
| Styren             | 367 g  | 3,50 mol  |

Den harpiks som ble oppnådd, hadde et meget videre område av forlikelighet med styren og andre monomerer enn dens ekvivalent ved bruk av monoetylglykol, som er vist nedenfor. Harpiksblandingen (i 80% konsentrasjon i styren) ble redusert til 65% konsentrasjon (totalt) ved tilsetning av de forskjellige monomerer som er angitt nedenfor. Filmer av hver prøve ble herdet ved en dose på 30 megarad ved bruk av den tidligere beskrevne elektrongenerator.

|                                |                                                                  |
|--------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Pentaerytritol-triallylester   | - Hard film med god flyt og fleksibilitet                        |
| Dipropylenglykolitakonat       | - Hard film med utmerket hardhet målt med skrapeprøven (3000 g+) |
| Dietylglykolitakonat           | - Utmerket hardhet målt med skrapeprøven (3000 g+)               |
| Hydroksyetylmetakrylat         | - Hard film med god flyt                                         |
| N-vinylpyrrolidon              | - Hard film, herdes ved lavere dose om nødvendig                 |
| Allylglycidylester             | - Meget god hardhet (2000 g skrapeprøve)                         |
| Glycerol- $\alpha$ -allylester | - Herdes tilfredsstillende                                       |
| Metylmetakrylat                | - Herdes tilfredsstillende                                       |
| Etylakrylat                    | - Hard film, god fleksibilitet                                   |

|                     |                                                                                                                                       |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Triallylcyanurat    | - Herdes tilfredsstillende, god skrapeprøve (2000 g+)                                                                                 |
| Diallylftalat       | - Behøver litt høyere dose for å herdes                                                                                               |
| Butylendimetakrylat | - Herdes tilfredsstillende                                                                                                            |
| Glycidylmetakrylat  | - Behøver 37 Mrad for herding, men filmen har utmerket adhesjon                                                                       |
| Metakrylsyre        | - Herdes tilfredsstillende, god adhesjon                                                                                              |
| Akrylonitril        | - Meget god viskositetsreduksjon, herav lavt mateforhold og følgelig en øket reaktivitet ved belegningsviskositet mulig. God adhesjon |
| 2-vinylpyrrolidon   | - Herdes med redusert dose (f.eks. 20 Mrad)                                                                                           |
| Vinylacetat         | - Herdes med redusert dose                                                                                                            |
| Dibromstyren        | - Herdes med redusert dose                                                                                                            |

Polyesterharpiksen beskrevet i dette eksempel har ved en konsentrasjon i styren på 70% en viskositet på ca. 12 poise og følgelig er mer monomer nødvendig for å redusere viskositeten til den verdi som oppnås ved å bruke sammensetningen fra eksempel 1.

Det er imidlertid funnet at en polyesterharpiks lik den ovenfor og hvor fumarsyre erstatter maleinsyre, har en lavere grenseviskositet og byr på fordeler med hensyn til dette.

|                    |       |           |
|--------------------|-------|-----------|
| Fumarsyre          | 661 g | 5,7 mol   |
| Benzoesyre         | 30 g  | 0,246 mol |
| 1,2-propylenglykol | 479 g | 6,3 mol   |
| Dicyklopentadien   | 125 g | 0,95 mol  |
| Hydrokinon         | 0,2 g |           |
| Styren             | 469 g | 4,5 mol   |

#### Eksempel 8

Den følgende sammensetning ble fremstilt i et forsøk på å redusere monomerinnholdet til et minimum og beholde en metode for påføring på visse substrater; spesielt metaller:

|                    |       |
|--------------------|-------|
| Etylenglykol       | 391 g |
| Benzoesyre         | 30 g  |
| Maleinsyreanhydrid | 558 g |
| Dicyklopentadien   | 128 g |
| Hydrokinon         | 0,2 g |

Fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1 ble brukt.

134382

14

Følgende oppløsning ble fremstilt:

|                     |         |
|---------------------|---------|
| Ovenstående harpiks | 63,25%  |
| Styren              | 7,00%   |
| Triklloretylen      | 29,75%  |
|                     | 100,00% |

Viskositeten hos denne løsning (løsning A) er 5 poise ved 25°C.

Følgende lakk ble fremstilt:

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| Lysekte kromgrønt         | 13,75%  |
| Løsning A                 | 69,00%  |
| Triklloretylen            | 11,15%  |
| Melaminformaldehydharpiks | 5,10%   |
| 1%-løsning av silikonolje | 1,00%   |
|                           | 100,00% |

(Triklloretylen kan erstattes med ethvert lettflyktig løsningsmiddel f.eks. etylacetat). Triklloretylenet er inert med hensyn til tverrbindingen i elektronstrålen, og normalt skal slike løsningsmidler unngås ved stråleherding på grunn av blæredannelse og forsinkelse av herdingen. Imidlertid ble metallprøvestykker malt med den ovenstående emalje ved en dyppeteknikk, og det tynne belegget som ble påført slik, utsatt for infrarød oppvarming og kjølig luft-trekk i ca. 30 sekunder. Prøvene ble så sendt to ganger gjennom en elektronstråle ved 125 KeV ved 30 meter pr. minutt og 1,7 mA pr. 2,54 cm strålestrøm. Dette tilsvarer ca. 15 Mrad dose. Lakkfilmen var hard og glansfull og fri fra overflatefeil, f.eks. blærer.

#### Eksempel 9

Harpiksen fra eksempel 1 ble brukt som en 70% løsning i styren for å lage følgende lakk:

|                           |      |
|---------------------------|------|
| Harpiks (ved 70%)         | 73%  |
| Titandioksyd              | 22%  |
| Melaminformaldehydharpiks | 5%   |
|                           | 100% |

Lakken ble oppvarmet i et 2-liters kar til ca. 45°C og pumpet rundt en beleggstøpemaskin som var satt under trykk ("curtain coater"). Da det fallende væskeslørr ("gardinen") hadde nådd en likevektstemperatur på 40°C, oppnåddes en stabil, fritt-flytende "gardin" fri for luftbobler. Gjennom denne ble prøver av trefiberplater sendt med varierende hastigheter for å oppnå forskjellige lakkfilmer med forskjellig tykkelse.

Man brukte en 300 KeV svingende stråle ("scanning beam") som arbeidet ved en strøm på 15 mA over en avsnøkningsbredde på 45 cm tvers over platenes fremføringsretning og 2 cm langs med fremføringsretningen. Platenes fremføringshastighet var 12 m pr. minutt. 1,1 g lakk pr.  $\text{dm}^2$  ble avsatt på platene og derpå helt herdet ved to passeringer under ovenstående betingelser. Den totale dose var 7,5 Mrad. Platenes hastighet ble forandret til 4 m pr. minutt og 2,2 g lakk pr.  $\text{dm}^2$  ble avsatt og ble ført to ganger gjennom strålen. Totaldosen var 20 Mrad. Et belegg med meget dyp glans ble oppnådd med fullstendig utviskning av furene i trefiberplaten. Belegget var meget hardt helt ned til underlaget.

Et akrylbelegg (påstått av produsenten å herde med 2 megarad) ble påført på platen i en mengde av 1,1 g pr.  $\text{dm}^2$ . Ved en fremføringshastighet på 18 m pr. minutt og to passeringer ble belegget mykt tvers igjennom og inneholdt blærer. Den totale dose var 5 Mrad. Ved reduksjon av hastigheten til 6 m/minutt ble belegget meget hardt, men var alvorlig blæret.

#### Eksempel 10

Den følgende lakkprøve ble laget :

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| Harpiks fra eksempel 1     | 60,4%  |
| Titandioksyd               | 25,0%  |
| Melaminformaldehydharpiks  | 4,0%   |
| 15%-løsning av cellulose-  |        |
| acetat/butytrat            | 3,5%   |
| 10%-løsning av silikonolje | 0,1%   |
| Metylmetakrylat            | 7,0%   |
|                            | <hr/>  |
|                            | 100,0% |

En 0,108 mm lakkfilm på en glassplate ble herdet med to passeringer ved en hastighet på 6 m pr. minutt under en svingende stråle, frembrakt ved 300 KeV og 0,5 mA pr. cm strålestrøm, med et 0,0254 mm titan elektronvindu og et 5 cm luftgap mellom vinduet og prøven. Det ble oppnådd en meget hard film som hadde utmerket adhesjon til glasset. Lignende resultater ble oppnådd ved å belegge ark av akrylnitrilbutadien-styren-gummi, celluloseacetat, polystyren og polyvinylklorid. Belegning av slike materialer er vanligvis vanskelig, og varmekherding er utilfredsstillende med slike plaster.

Eksempel 11 (sammenligningseksempel)

Fremgangsmåten fra eksempel 4 i britisk patent nr. 949.191 ble gjentatt.

Det ble fremstilt en polyesterharpiks ved kondensering av 1,1 mol maleinsyreanhydrid med 1,0 mol propylenglykol til et syretall på 80. Ved dette syretall ble den teoretiske molekylvekt for harpiksen beregnet som 1200, og antall dobbeltbindinger pr. 1000 molekylvektenheter av harpiksen ble beregnet til 6,5. Detaljer fra beregningene er angitt nedenunder:

|                      |         |   |          |
|----------------------|---------|---|----------|
| Maleinsyreanhydrid   | 1,1 mol | = | 107,8 g, |
| Propylenglykol       | 1,0 mol | = | 76,0 g,  |
| Samlede ingredienser |         |   | 183,8 g. |

$$\text{Opprinnelig syretall} = \frac{1,1 \times 112000}{183,8} = 670$$

$$\text{Overskudd } [\text{OH}] = -10 \text{ mol\%}$$

$$\text{d.v.s. OH-tall} = \text{syretall} - 67$$

$$\text{Når syretallet} = 80, \text{ er OH-tallet} = 13$$

$$\text{Molekylvekt ved syretall 80} = \frac{112000}{93} = 1200$$

Under harpiksdannelsesreaksjonen ble det produsert 14 ml, dvs. 14 g vann. Således ble tilnærmet 170 g harpiks dannet under reaksjonen.

$$\text{Antall dobbeltbindinger pr. 170 g harpiks} = 1,1$$

$$\text{Antall dobbeltbindinger pr. 1000 g harpiks} = \frac{1,1 \times 1000}{170}$$

De 170 g harpiks som ble dannet ved ovennevnte reaksjon, ble blandet med 70 vekt% styren, dvs. 119 g = 1,44 mol styren. Produktet var uhomogent og følgelig uegnet som belegningsmasse. Det hadde en viskositet på ca. 60 poise, dvs. 6000 cP. og kunne følgelig ikke påføres et underlag ved hjelp av konvensjonelle belegningsteknikker. Umettethetsforholdet var 1,04, beregnet som følger:

$$\text{Umettethetsforhold} = \frac{\text{Umettethet i monomer (dobbeltbindinger)}}{\text{Umettethet i harpiks (dobbeltbindinger)}}$$

$$\approx \frac{1,144}{1,1} \approx 1,04$$

Når harpiksen blandes med styren i et umettethetsforhold på 2,0, er produktet fullstendig uhomogent, da monomeren ikke blander seg med harpiksen.

P a t e n t k r a v

1. Lakkbindemiddel som er egnet til å herdes ved bestråling med elektroner med energi mellom 100.000 og 500.000 eV, hvilket bindemiddel hovedsakelig består av en oppløsning av en polyesterharpiks med minst 3,5 dobbeltbindinger pr. 1000 molekylvektenheter, idet oppløsningsmidlet er en olefinsk umettet monomer, k a r a k t e r i s e r t ved at polyesterens molekylvekt er mellom 800 og 1100, og at oppløsningsmiddel-monomeren foreligger i en slik mengde at forholdet mellom antallet dobbeltbindinger i monomeren og antall dobbeltbindinger i harpiksen (umettethetsforholdet) ligger i området 0,75-2,0.
2. Lakkbindemiddel som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at umettethetsforholdet ligger i området 1 til 1,5.
3. Bindemiddel som angitt i hvilket som helst av krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t ved at det inneholder celluloseacetat/butytrat (CAB) og/eller en butylert melamin/formaldehyd-harpiks.
4. Bindemiddel som angitt i hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at det inneholder fra 0,1 til 0,5% polyetylenvoks.