

(11) FREMLÆGGESESSKRIFT 141968

DANMARK



(51) Int. Cl.³ C 08 J 5/00
C 08 L 67/06

(21) Ansøgning nr. 1236/73 (22) Indleveret den 7. mar. 1973

(23) Løbedag 7. mar. 1973

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggesesskriftet offentliggjort den 28. jul. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
11. mar. 1972, 2211899, DE
1. apr. 1972, 2216052, DE
22. apr. 1972, 2219837, DE

(71) BASF FARBEN + FASERN AG, Esplanade 36a, 2 Hamburg 36, DE.

(72) Opfinder: Horst Brose, 4403 Hiltrup, Klosterstr. 10a, DE: Karl-Dieter Depping, 4403 Hiltrup, Langestr. 69, DE: Dietrich Hentschel, 4401 Wolbeck, An der Vogelrute 35, DE: Klaus Schmidt, 4403 Hiltrup, Muens-
terstr. 133, DE: Bernard Kostevc, 4400 Münster, Hammer Str. 359, DE.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Internationalt Patent-Bureau.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af uigennemsigtige overtræk ud fra transparente overtræksmaterialer på basis af umættede polyestere.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af uigennemsigtige overtræk ud fra transparente overtræksmaterialer på basis af umættede polyestere og blandingspolymeriserbare monomere, som indeholder sædvanlige katalysatorer og tilsætningsstoffer.

Polyester-overtræksmaterialer, der som bekendt indeholder umættede polyestere som vigtigste bestanddel har fået stor betydning i teknikken. Den meget omfangsrige litteratur, som beskæftiger sig med sammensætningen, anvendelsen og teknologien af polyester-overtræksmaterialer, er blandt andet sammenfattet i standardværkerne "Polyesters and their Applications" (Bjorksten, Tovey, Harker und Henning, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1956), "Polyester Resins" (Lawrence, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1960) og "Unsaturated Polyesters: Structure and Properties" (Boenig, Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1964).

Ved "overtræksmaterialer" forstås i den følgende tekst alle flydende tilberedningsformer, der er nødvendige til fremstilling af overtræk, lag og lakopbygninger, såsom udfyldningsmaterialer, spartelmasser, forlakker, dæklakker, støbe- og formmasser og lignende.

Med udtrykket "overtræk" skal i den følgende tekst sammenfattes alle de ud fra de i det foregående nævnte overtræksmaterialer opnåede lag, overtræk, belægninger eller lakeringer. Hærdningen af overtræk af polyester-overtræksmaterialer kan ske på forskellig måde. Den kan foretages uden varmetilførsel udefra ved sædvanlig stuetemperatur, når overtræksmaterialerne indeholder peroxid som hærder og egnede acceleratorer. De anvendte hærder og acceleratorer må imidlertid være afstemte efter hinanden.

Den ved hjælp af peroxid indledte hærdning kan yderligere fremskyndes ved hjælp af tilførsel af varme udefra eller ved bestråling med infrarødt lys eller ved anvendelse af højfrekvens energi.

På denne måde har man hidtil ud fra transparente overtræksmaterialer opnået transparente overtræk, og ud fra pigmenterede overtræksmaterialer, dvs. sådanne som er tilsat dækkende pigmenter, såsom titandioxid, har man opnået uigennemsigtige overtræk med mere eller mindre høj dækkeevne, som afhænger af indholdet af dækkende pigmenter.

En anden måde at udføre hærdningen af overtræk af polyester-overtræksmaterialer på er bestråling med ultraviolet lys. I dette tilfælde kan peroxid-hærderen og acceleratoren i princippet bortfalde. I stedet for disse benyttes en fotokemisk virksom sensibilisator. Denne bevirker under indvirkningen af det ultraviolette lys en fraspaltning af radikaler, hvorved der indledes en polymerisation af det totale polyesterlag. De her anvendte UV-stråler frembringes i reglen af kviksølv-damp-højtrykslamper eller kviksølv-damp-lavtrykslamper eller superaktiniske lysstofrør. De kendte fremgangsmåder, som benytter UV-hærdning, er sammenfattet i artiklerne "Die Lichthärtung von Polyester-Lacken" (Eugen Richter, Moderne Holzverarbeitung, hefte 10, 1968, side 604-606) og "Lackhärtung durch ultraviolettes Licht" (Dr. Wolfgang Deninger og Dr. Manfred Patheiger, Industrie-Lackier-Betrieb, 37. årgang, hefte 3, marts 1969, side 85-91). I stedet for ultraviolet lys kan man også anvende sollys eller anden stærkere ioniserende stråling til hærdningen.

Sker hærdningen af overtrækkene ved hjælp af UV-lys, så kan der, i modsætning til den med peroxider og passende acceleratorer indledte hærdning, kun hærdes transparente overtræk. Pigmenterede overtræksmaterialer giver ingen UV-hærdelige overtræk. Det har naturligvis den store ulempe, at man hidtil kun har kunnet anvende den vigtige UV-hærdning på det begrænsede område, som repræsenteres af fremstillingen af transparente overtræk.

Det har også været forsøgt at hærde pigmenterede overtræk på den måde, at man i overensstemmelse med et forslag fremsat i beskrivelsen til tysk patentansøgning nr. 1.964.969 har bestrålet dem med stråling fra en kviksølvldamp-højtryksstrålekilde. I dette tilfælde udnyttes imidlertid også til hærningen strålekildens infrarødt-del.

Det har nu overraskende vist sig, at man også kan opnå fuldstændig uigennemsigtige overtræk ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ved hvilken overtrækene fremstilles ud fra transparente overtræksmaterialer på basis af umættede polyestere og blandingspolymeriserbare monomere samt sædvanlige katalysatorer og tilsætningsstoffer, og hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man hærder overtræk af ikke-pigmenterede overtræksmaterialer, hvis indhold af umættede polyestere andrager mindre end 50 vægt% af summen af vægten af umættet polyester og blandingspolymeriserbar monomer og eventuelt andre opløsningsmidler.

Foruden at hærde overtrækkene med UV-lys eller ioniserende stråling kan man hærde dem med infrarøde stråler eller ved tilførsel af varme udefra eller ved hjælp af højfrekvensenergi. Ved valg af passende peroxider og acceleratorer kan den samme virkning også opnås uden tilførsel af varme udefra. Den overraskende virkning bestående i, at det hærtnende overtræk bliver uigennemsigtigt, optræder også, når en del af de monomere erstattes af ikke-reaktive opløsningsmidler, som f.eks. alifatiske og/eller aromatiske carbonhydrider (benzin, toluen, xylen), alkoholer, glycoler eller estere. Op til 30% af de blandingspolymeriserbare monomere kan erstattes på denne måde. Derved reduceres ganske vist mængden af monomere, men forholdet mellem umættet polyester og summen af monomere og opløsningsmidler forbliver dog uforandret.

En yderligere fordel ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i, at de flydende overtræksmaterialer yderligere kan indeholde farvestoffer, med hvilke de hærrede, uigennemsigtige overtræk kan gives vilkårlige farvetoner. Farvestofferne er i reglen transparent opløselige i overtræksmaterialet.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede overtræk er uigennemsigtige og hvide, selv om de er blevet opnået ud fra ikke-pigmenterede, transparente overtræksmaterialer. Dette var overraskende og ikke til at forudse. Der påføres først overtræk, som i uhardet tilstand er transparente, og disse bliver under hærningen hvide og uigennemsigtige. Er overtræksmaterialet farvet transparent med opløselige farvestoffer, så ser det uigennemsigtige overtræk ikke hvidt ud, men opnår en vilkårlig af de farvetoner, som kan opnås ved blanding med hvidt.

Den overraskende virkning, der består i, at der af transparente overtræk blot ved hærning kan dannes uigennemsigtige overtræk, som er hvide af udseende, fremkommer ved, at forholdet mellem umættet polyester og de øvrige flydende

bestanddele i det ikke-pigmenterede overtræksmateriale, er forskudt således, at indholdet af polyester i blandingen af polyester, monomer og eventuelt andre opløsningsmidler andrager mindre end 50 vægt%. Er polyesteremængden højere, så er også de udhærdede overtræk transparente.

Fremkomsten af uigennemsigthed af overtrækket under hærdeningen er ikke bundet til bestemte umættede polyestertyper. Det har vist sig, at alle i praksis benyttede umættede polyestere, af hvilke der findes mange, er anvendelige. Vedrørende sammensætningen og fremstillingen af umættede polyestere findes der indgående angivelser i de allerede citerede litteratursteder. Som bekendt forstår man ved umættede polyestere sådanne, som fås ved forestring af dicarboxylsyrer, af hvilke i det mindste en vis andel skal være umættet som f.eks. maleinsyre, maleinsyreanhydrid, fumarsyre, itaconsyre, adipinsyre, ravsyre, phthalsyre eller phthalsyreanhydrid, med polyalkoholer, som f.eks. ethylenglycol, diethylenglycol, hexandiol, glycerol, trimethylolpropan og pentaerytrit.

Også de i de ovenfor citerede litteratursteder anførte blandingspolymeriserbare monomere er anvendelige. Det drejer sig her om de sædvanligvis anvendte monomere, som man kan benytte enkeltvis eller i blanding med hinanden. Eksempelvis kan nævnes styren, vinyltoluen, methylmethacrylat og ethylmethacrylat.

De bedste resultater med hensyn til udseende og struktur af de hvide overtræk opnås, når man bestråler overtrækkene med UV-lys. Det foretrukne forhold mellem monomere og umættet polyester svinger alt efter arten af den monomere og polyester og andrager fortrinsvis mellem 10 og 45 vægt% umættet polyester i det ikke-pigmenterede overtræksmateriale.

Der forekommer også forskelle i overfladerne og i overtrækket, som afhænger af valget af hærdningsmiddel. Det har vist sig, at overfladerne af de hærdede overtræk kan varieres. Alt efter polyestertype og opløsningsmiddel, og alt efter forholdet mellem polyester og opløsningsmiddel, kan filmen have udseende som en spartelmasse. Den kan imidlertid også ved valg af passende tilsætningsstoffer, som f.eks. paraffin og voks, føre til en færdigeffekt-lak. Overfladen kan desuden ved polering og slibning bibringes højglans. Adskillige af de forskellige overfladeformer af hvide overtræk opnår man også ved passende valg af organiske, ikke-reaktive opløsningsmidler, som kan erstatte op til 30% af de monomere i overtræksmaterialet.

Egenskaberne af overtrækkene i henseende til eksempelvis hårdhed, ridsebestandighed og heftestyrke kan varieres ved hjælp af tilsætningen af passende fyldstoffer og additiver. Passende fyldstoffer er således eksempelvis calciumcarbonat, glimmer, kiselsyre, aerogeler, bariumsulfat, findelt kiselsyre, talkum og kiselsyre-aerogeler.

Som additiver kan benyttes de sædvanlige antiskummidler, sammenløbningsforbedrende midler (siliconolier) og fortykkelsesmidler.

Overtræksmaterialet kan yderligere i ringe mængde indeholde andre, fra de umættede polyestere forskellige, i overtræksmaterialet forligelige kunstharpikser, som f.eks. nitrocellulose, alkydharpikser, ketonkarpikser, lineære mættede polyestere, epoxidharpikser, polyurethanharpikser, urinstofharpikser, melamin- og andre triazin-harpikser, acrylat- og/eller methacrylatharpikser, acetobutyrate og polyvinylforbindelser.

De opnåede overtræk er i reglen hvide ved fravær af opløselige farvestoffer og har en udmærket dækkeevne, der kan sidestilles med sådanne film og overtræk, som opnås ud fra pigmenterede overtræksmaterialer. De adskiller sig ikke fra disse i deres udseende og i deres egenskaber, selv om de ingen dækkende pigmenter indeholder.

I det simpleste tilfælde består overtræksmaterialet af en opløsning af umættede polyestere i de blandingspolymeriserbare monomere. Denne blanding bliver alt efter arten af den anvendte hærkning enten tilsat peroxid og en cobaltforbindelse eller peroxid og en tertiær amin eller en fotosensibilisator. Yderligere aktivatorer kan ligeledes være indeholdt deri.

Skal der hærdes ved sædvanlig stuetemperatur uden tilførsel af varme udefra, så sættes der til polyester-overtræksmidlet på kendt måde peroxider som hærde samt passende acceleratorer, såsom cobaltoctoat eller en tertiær amin. De anvendte peroxider og acceleratorer må imidlertid derved afstemmes indbyrdes.

Sådanne polyester-overtræksmasser, der er tilsat peroxider, benyttes også, når hærkningen skal ske ved anvendelse af højere temperatur eller ved indvirkning af infrarøde stråler eller ved indvirkning af højfrekvensenergi.

Polyester-overtræksmasser, der skal hærde under indvirkning af ultraviolet lys eller sollys, indeholder som hærdningskatalysatorer fotosensibilisatorer. Egnede fotosensibilisatorer er foruden benzoin også derivater heraf, som f.eks. benzoin-methylether, benzoin-ethylether, benzoin-isopropylether, benzoin-acetat, α -benzylbenzoin og α -methylbenzoin. Andre egnede fotosensibilisatorer hører til gruppen af disulfider. Yderligere fotosensibilisatorer er benzil, acetophenon, anthraquinonderivater, benzophenon, phenanthrenquinon, diacetyl, tetramethylthiuramdisulfid, naphthalensulfochlorid, bromtrichlormethan, bromoform, mangancarbonyl og hexaarylimidazol. Helt alment kan alle sædvanligvis som fotosensibilisatorer anvendelige stoffer benyttes til hærkningen.

Den til fuldstændig hærkning af overtrækket nødvendige tid afhænger af polymerisationsaktiviteten af harpiksen, af de monomere samt af sammensætningen og mængden af fotosensibilisatoren og af kvaliteten og mængden af lysenergien, såvel som af arten og den påførte mængde af overtræksmaterialet. Som lyskilder, der udsender UV-stråler, anvendes i reglen kviksølv-damp-højtrykslamper, kviksølv-damp-lavtrykslamper eller superaktiniske lysstofrør.

Overtræksmaterialerne kan ved hjælp af de sædvanlige påføringsmetoder, såsom

udhældning, påsprøjtning eller påvalsning, påføres på træ, træmaterialer, kunststoffer, glas, pap, papir eller metal. Materialerne, der skal overtrækkes, kan eventuelt være forbehandlede eller allerede besidder de et lak- eller spartellag.

Påføringsmetoderne kan variere. Således er det dels muligt at tilblende katalysatorerne eller fotosensibilisatorerne direkte i overtræksmidlet, dels er det også muligt først at påføre peroxidet i form af en hærdergrunding på emnet, der skal overtrækkes. Derefter påføres det peroxidfrie, men accelerator indeholdende polyester materiale på den peroxidholdige grund. Det er også muligt på komponenten indeholdende hærderen at påføre komponenten indeholdende acceleratoren vådt-i-vådt.

Lagtykkelsen af overtrækkene kan svinge inden for vide grænser. Dækkeevnen af de uigennemsigtige overtræk er selv sagt ringere, når lagtykkelsen er lille. Dækkende lag med en tørfilmtykkelse på 10 mikron kan imidlertid også opnås. I almindelighed er lagtykkelserne af polyesterovertræk større og andrager indtil 1,5-2 cm. De foretrukne lagtykkelser ligger mellem 50 og 700 mikron.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen forklares nærmere ved hjælp af de efterfølgende udførelseseksempler, i hvilke angivelser af dele er angivelser af vægtdele.

Eksempel 1

A. Ren umættet polyesterharpiks fremstilles på sædvanlig måde ud fra:

- 26 dele 1,2-propylenglycol
- 16 dele maleinsyreanhydrid
- 20 dele phthalsyreanhydrid

Til dette produkt sættes 0,003 dele hydroquinon som stabilisator, og harpiksen fortyndes ved temperaturer mellem 90 og 95°C med styren til et faststofindhold på 70%.

B. Et overtræksmiddel fremstilles af følgende bestanddele:

- 40 dele af den under 1 Å opnåede polyesteropløsning
- 60 dele styren
- 1 del benzoinisopropylether.

Af dette overtræksmateriale udstøbtes 654 g/m² på en med en forhøjet rand udformet spånplade ved hjælp af en støbmaskine. Derpå forgelers overtrækket i 3 minutter ved hjælp af en kviksløvdamptrykslampe og hærdes derpå i 1 minut med en kviksløvdamptrykslampe (HT Q7 fra Philips). Dette resulterer i et hvidt overtræk, der er uigennemsigtigt og kan slibes og derefter har et udseende som et pigmenteret lakovertræk.

Eksempel 2

Der fremstilles et overtræksmateriale af følgende bestanddele:

- 40 dele af den ifølge eksempel 1 A opnåede polyesteropløsning
- 60 dele styren
- 1,5 dele kiselsyre-aerogel, nemlig "Aerosil" (i Dk registreret varemærke) fra firmaet Degussa
- 1,5 dele benzoinmethylether

Af dette overtræksmateriale udstøbes 534 g/m^2 ved hjælp af en støbemaskine på en spånplade. Derpå hærdes som beskrevet i eksempel 1. Der opstår ligeledes et hvidt, uigennemsigtigt overtræk.

Eksempel 3

Der fremstilles et overtræksmateriale af følgende bestanddele:

- 36 dele af den i eksempel 1 A fremstillede polyesteropløsning
- 50 dele styren
- 10 dele vinyltoluen
- 5 dele af en 5%'s paraffinopløsning i styren (smeltepunkt af paraffin = 60°C)
- 1 del benzoin-isopropylether.

Af dette overtræksmateriale udstøbes 1000 g/m^2 på en med forhøjet trærand forsynet formstofplade ved hjælp af en støbemaskine. Hærdningen sker også her på den i eksempel 1 angivne måde. Der opstår et hvidt overtræk, som er uigennemsigtigt og har en mat, ikke glat overflade.

Eksempel 4

Der fremstilles et overtræksmateriale af bestanddelene:

- 42,5 dele af den ifølge eksempel 1 A opnåede polyesteropløsning
- 10 dele toluen
- 52 dele styren
- 5 dele af en 5%'s paraffinopløsning i styren (smeltepunkt for paraffinet = 60°C)
- 1 del methylolbenzoinmethylether
- 1,5 del kiselsyre-aerogel.

Af dette overtræksmateriale udstøbes 775 g/m^2 på en spånplade ved hjælp af en støbemaskine. Hærdningen sker som beskrevet i eksempel 1. Dette resulterer i

et hvidt, ugenomsigtigt overtræk.

Eksempel 5

Der fremstilles et overtræksmateriale af bestanddelene:

- 40 dele af den ifølge eksempel 1 A opnåede polyesteropløsning
- 50 dele styren
- 10 dele methacrylsyre-butylester
- 2 dele kiselsyre-aerogel
- 4,5 dele af en 5%'s paraffinopløsning i styren (smeltepunkt = 60°C)
- 1 del benzoin-isopropylether.

Af dette overtræksmiddel udstøbes 1800 g/m^2 på en spånplade. Hærdningen sker analog med den i eksempel 1 beskrevne hærdning. Der dannes et hvidt overtræk, som er ugenomsigtigt.

Eksempel 6

Der fremstilles et overtræksmateriale af følgende bestanddele:

- 40 dele af den ifølge eksempel 1 A opnåede polyesteropløsning
- 60 dele styren
- 1 del findelt kiselsyre
- 25 dele fældet calciumcarbonat
- 1 del methylol-benzoinmethylether.

Af dette overtræksmateriale udstøbes 650 g/m^2 ved hjælp af en støbemaskine på en spånplade. Hærdningen sker atter som beskrevet i eksempel 1. Den resulterer i et hvidt, ugenomsigtigt overtræk.

Eksempel 7

Der fremstilles et overtræksmateriale af følgende bestanddele:

- 50 dele af den ifølge eksempel 1 A opnåede polyesteropløsning
- 50 dele vinyltoluen
- 2 dele af en 25%'s nitrocelluloseopløsning i ethylacetat
- 3 dele af en 5%'s paraffinopløsning i styren (smeltepunkt af paraffinet = 60°C)
- 2 dele naphthalen-2-sulfochlorid

Af dette overtræksmiddel udstøbes 800 g/m^2 på en af hårde fibre bestående fiberplade. Derpå forgelers overtrækket i 2 1/2 minut ved hjælp af en kviksølv-damplavtrykslampe og hærdes derpå i 1 minut med en kviksølvdamphøjtrykslampe. Dette resulterer i et hvidt overtræk, som er ugenomsigtigt.

Eksempel 8

Overtræksmaterialet ifølge eksempel 7 tilsættes 0,05 dele zaponægtegult. Efter hærddningen fremkommer et gult overtræk, der ligeledes er ugenomsigtigt.

Eksempel 9

Der fremstilles et overtræksmateriale af følgende bestanddele:

57 dele af den ifølge eksempel 1 A opnåede polyesteropløsning

42 dele styren

5 dele af en 5%'s paraffinopløsning i styren (smeltepunkt af paraffinet = 60°C)

1 del af en cobaltnaphthenatopløsning i toluen med 4% cobalt-metalindhold

2 dele cyclohexanonperoxid.

Af dette overtræksmateriale udstøbes 1500 g/m² på en med en forhøjet rand forsynet spånplade ved hjælp af en støbemaskine. På denne måde blev flere prøver fremstillet, som hærdes ved forskellige fremgangsmåder.

- a. Efter at have henstået natten over er overtrækket gennemhærdet og ugenomsigtigt hvidt.
- b. Tørringen sker ved hjælp af en dysetørrer, som blæser varm luft på ca. 140°C mod overfladen. Dysetørringen sker efter at overtrækket er begyndt at gelere. Overfladen behandles i 1 1/2 - 2 minutter med dysetørreren. Derefter er overtrækket gennemhærdet og ugenomsigtigt hvidt.
- c. Overtrækket bestråles med infrarøde stråler, som stammer fra en infrarødmørkestråler og har en afstand på ca. 25 cm fra den belagte plade. Efter ca. 1 1/2 minut er overtrækket gennemhærdet og ugenomsigtigt hvidt.
- d. Overtrækket hærdes i et induktivt højfrekvensfelt indenfor 100 sekunder. Dette resulterer atter i et hvidt, ugenomsigtigt overtræk.

P A T E N T K R A V

Fremgangsmåde til fremstilling af ugenomsigtige overtræk ud fra transparente overtræksmaterialer på basis af umættede polyestere og blandingspolymeriserbare monomere samt sædvanlige katalysatorer og tilsætningsstoffer, kendet ved, at man hærder overtræk af ikke-pigmenterede overtræksmaterialer, hvis indhold af umættede polyestere andrager mindre end 50 vægt% af summen af vægten af umættet polyester og blandingspolymeriserbar monomer og eventuelt andre opløsningsmidler.

Fremdragne publikationer:

Dansk ansøgning nr. 3741/67 (patent nr. 129418).