

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 117451

Int. Cl. C 08 g 39/06 Kl. 39b⁵-39/06

Patentsøknad nr. 169.003 Inngitt 11.VII 1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 11.I 1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 11.VIII 1969

Prioritet begjært fra: -

British Resin Products Limited,
Devonshire House, Mayfair Place, Piccadilly, London W.1., England.

Oppfinnere: Stanley Harold Jones, 70 Windsor Road, Penarth, Glamorgan,
Wales og Parry Williams, 43 Dumfries Street, Treherbert,
Rhondda, Glamorgan, Wales, England.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Vann-herdbar polyester/fyllstoffsammensetning.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en vannherdbar, umettet polyester/uorganisk fyllstoffsammensetning, som har forbedrede flytekarakteristika.

Vann-herdbare polyester/uorganiske fyllstoffsammensetninger dannet før tilsetning av vann en frittflytende pasta som gradvis fortykkes ved aldring inntil disse eventuelt blir for tyktflytende for å kunne anvendes praktisk. Tiden mellom fremstillingen av sammensetningen og tidspunktet hvorved denne blir for tyktflytende for praktisk anvendelse er kalt holdbarheten. Denne kan variere fra så lite som en dag til et år ved værelsestemperatur. Den vanlige holdbarhet er 1-12 måneder ved værelsestemperatur.

Det er en hensikt med foreliggende oppfinnelse å fremskaffe
Kfr. kl. 39b⁵-11/02

117451

en vann-herdbar polyester/uorganisk fyllstoffsammensetning som har forbedrede flytekarakteristika og holdbarhet.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en vann-herdbar polyester/uorganisk fyllstoffsammensetning omfattende en polymeriserbar umettet polyester, en etylenisk umettet monomer som er kopolymeriserbar med polyesteren, et uorganisk fyllstoff som er herdbart med vann, og en polymeriseringsinitiator som er vannoppløselig og utilstrekkelig oppløselig i de polymeriserbare komponentene til å initiere deres polymerisering i fravær av varme, men blir aktiv under vandige alkaliske betingelser, kjennetegnet ved nærvær av minst 0.05 vektprosent, beregnet ut fra vekten av vannherdbart uorganisk fyllstoff, av en fast vannfri flerverdig alifatisk syre eller anhydrid med 2-14 karbonatomer per molekyl.

De umettede polyestere er av de typer som er kjent fra litteraturen og disse kan bli fremstilt ved polykondensering av en polykarboksylsyre (eller anhydrid) med en flerverdig alkohol, hvor en av komponentene ikke er aromatisk umettet og som kan undergå addisjonspolymerisasjonen. Dikarboksylsyre og toverdige alkoholer er mest anvendt, spesielt α, β -umettede α, β -dikarboksylsyre. De umettede syrer kan delvis erstattes med en mettet polykarboksylsyre, f.eks. ftal- eller isoftalsyrer. Det er foretrukket å anvende en blanding av en mettet og en umettet dibasisk syre sammen med en glykol. Passende umettede syrer er f.eks. malein-, fumarsyre eller deres anhydrid. Passende toverdige alkoholer er f.eks. etylenglykol. En del av den toverdige alkoholen kan bli erstattet med alkoholer slike som pentaerytritol eller med enverdige alkoholer, slike som cykloheksanol.

Passende etylensk umettede monomerer er kjent fra litteraturen og omfatter monomervinyl og substituerte vinylforbindelser slik som vinylestere, estrene av akryl-, metakryl-, malein- eller fumarsyrer, allyl og polyallylforbindelser og vinyl-aromatiske forbindelser slik som styren. Monomeren kan være en monomerisk vinylforbindelse i hvilken polyesteren er normalt oppløselig.

Polyesteren inneholder en del av uomsatte karboksylgrupper i polymerrekken og disse gir denne en sur egenskap. Spesielt passende polyester har et syretall på fra 10 til 50 milligram kaliumhydroksyd per gram.

Forholdet mellom den samlede vekt av polyesteren og den kopolymeriserbare polymeren til den totale vekten av sammensetningen er mest hensiktsmessig i området 5-95% og fortrinnsvis i området 25-85%.

Vekten av polyestere i forhold til den samlede vekt av polyestere og monomere er mest passende i området 20 til 80% og fortrinnsvis i området 50 til 70%.

Ved betingelsen uorganisk fyllstoff, som har evne til å herde ved vann-tilsetning, er ment stoffet som etter å ha blitt utrørt med vann utviser eller induserer en alkalisk reaksjon, fortrinnsvis, men ikke utelukket, forårsaket av kaliumhydroksyd, og som herdner til en fast masse. Eksempler på slike fyllstoffer er hydraulisk mørtel, spesielt cementslike som Portlandcement, jern-Portlandcement, slaggcement, aluminatcement, kalk-puzzolancement, naturlige cementsom er anvendt i blanding med ulesket kalk og også hydraulisk kalk og romancement. Portlandcement er foretrukket og slike cements blir fremstilt ved hetebehandling av en blanding av kalk (eller andre kalkholdige materialer) og leire (eller andre silikatforbindelser), men kan inneholde hvilke som helst uorganiske forbindelser som er hydrauliske, dvs. slike som ved blanding med vann ved passende temperaturer reagerer slik at det dannes produkter med en krystallgitterstruktur, som viser mekanisk stabilitet og/eller fysisk styrke. Cementene kan ha hvilken som helst farge, og disse blir fortrinnsvis malt til et pulver med et overflateareal fra 1000 til 10 000 cm²/g ved tidspunktet for innblanding. Portlandcement som har blitt malt med en fettsyre slik som stearinsyre danner mer stabile dispersjoner når disse innblandes i sammensetningene enn cement uten syretilsetning. Det olefile belegget av cementpartiklene forbedrer effekten med hvilken cementen dispergeres når denne blir tilført til polyester og monomere.

Vekten av den uorganiske fyllmassen, som er herdbar med vann-tilsetning, i forhold til den totale vekten av sammensetningen kan variere i forholdet 5 til 95%, og den er mest passende i området 20 til 80%. En tilsetning av omtrent 40 vektprosent av denne fyllmassen er blitt funnet å være et mest anvendelig forhold.

Mengden av vann for å hydratisere fyllstoffet og å starte polymerisasjonen av den monomere er fortrinnsvis i området av 25% beregnet på vekten av fyllstoffet i sammensetningen. Mest passende er et minimum vanninnhold på ca. 15%, og produkter med en lavere styrke dannes dersom vanninnholdet når 40 vektprosent. Men tilfredsstillende sammensetninger kan bli fremskaffet som krever så lite som 5 vektprosent vann, beregnet på vekten av fyllstoffet. Den minimale mengden avhenger prinsipielt av mengden av fyllstoffet i sammensetningen.

117451

I tillegg til det uorganiske fyllstoffet, som er herdbart med vann, kan et inert fyllstoff være tilstede i sammensetningen. Disse tilleggsfyllstoffene må bli tilført til sammensetningen kort tid før bruk.

De vannoppløselige polymerisasjonsinitiatorene er radikal-dannende forbindelser som ikke er oppløselig i monomeren og/eller polyesteren, men er tilstede som en fin dispersjon i monomeren og polyesteren. De foretrukne initiatorene er virksomme ved en pH-verdi i området 7.5 til 11. Disse forbindelsene er oksygenrike og spesielt anvendelige eksempler er vannoppløselige salter av persyrer, slike som persvovelsyre, spesielt ammonium- og natriumpersulfater. De friradikal-dannende forbindelser kan omfatte oksygen-rike forbindelser som den ene del og reduseringsmidler som den andre del. På denne måten kan salter av persyrer bli anvendt som initiatorer og sulfiter som aktivatorer, disse to dannet et redoks-initiatorsystem, som er beskrevet av C.E. Schildknecht i "Vinyl and Related Polymers" (Forlag John Wiley 1952) side 93, kapitel II. Reduksjonsmidlene er ikke viktige, saltene av persyrer er i stand til å tjene som initiatorer i nærvær av Portlandcement uten tilsetningen av aktivatorer. Aktivatoren kan være et hvilket som helst stabilt reduseringsmiddel og natrium-metabisulfitt er en foretrukken forbindelse, men en er ikke bare begrenset til dette. Andre virksomme materialer og/eller tørrere slike som koboltnaftenat kan også være tilstede sammen med andre nødvendige konvensjonelle additiver.

De anvendelige faste vannfrie flerverdige syrer er alifatiske syrer som har 2 til 14 karbonatomer per molekyl. Disse syrer er fortrinnsvis toverdige. Noen eksempler er malein-, fumar-, oksal-, azelain-, sebacin-, mesacon-, sitron-, citracon-, vin- og ravsyre. De foretrukne syrer er fumar-, oksal- og ravsyre.

Den minimale mengde av syre som kan være tilstede i sammensetningen synes å avhenge av et antall faktorer, slike som styrke og molekylær konfigurasjon av syren eller anhydridgrupper og også på oppløseligheten av syrene og deres salter i vann og i polyester/umettede monomersammensetningene.

Den prinsipielle faktoren synes å være mengden av fritt kalk som er tilstede i det uorganiske fyllstoffet. I praksis er det blitt funnet at et minimum på omkring 0.05 vektprosent av syren beregnet på vekten av det vannherdbare uorganiske fyllstoffet er viktig. Men for de fleste anvendelser vil et praktisk minimum i det minste være

117451

ca. 0.2 vektprosent beregnet på vekten av det vannherdende uorganiske fyllstoffet. Den øvre grense avhenger prinsipielt av økonomiske faktorer og for de fleste anvendelser er den ca. 20 vektprosent beregnet på vekten av det vannherdende fyllstoffet. En foretrukket grense er i området 0.5 til 10%.

De følgende eksempler illustrerer vannherdbare polyester/uorganiske fyllstoffsammensetninger i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 1

En umettet polyester basert på ftal- og maleinsyreanhydrider, propylen og dietylenglykoler kondensert til en syreverdi av omtrent 30 mg KOH/gram ble oppløst i styren slik at det fremkom en 65 vektprosentig oppløsning, som inneholdt hydrokinon som inhibitor.

Vannherdbare sammensetninger ble fremstilt av komponentene, som er anført nedenfor med anvendelse av denne polyester/monomeroppløsningen. Disse sammensetninger skiller seg fra hverandre bare ved tilsetningen av den faste vannfri toverdige syrekomponent, som ble valgt fra malein-, fumar-, oksal-, rav-, azelain- og citraconsyrer.

Polyester/monomeroppløsning (65%)	60 vektdeler
"Hydracrete Cement"	40 vektdeler
Malt fast vannfri toverdige syre	2 vektdeler
Ammoniumpersulfat	2 vektdeler

Disse sammensetningene hadde en "shelf life" på mer enn 6 måneder ved værelsestemperatur og omtrent 3 måneder ved 40°C.

For sammenligning ble en lignende sammensetning fremstilt uten vannfri toverdige syre. Denne sammensetning hadde en holdbarhet på mindre enn 4 dager ved værelsestemperatur og mindre enn en dag ved 40°C.

Eksempel 2

Vannherdbare sammensetninger ble fremstilt med et innhold av forskjellige mengder fumarsyre ved anvendelse av den polyester/monomeroppløsningen, som er beskrevet i eksempel 1 og med følgende forhold av komponenter:

Polyester/monomeroppløsning (65%)	60 vektdeler
"Hydracrete Cement"	40 vektdeler
Fumarsyre	x vektdeler
Ammoniumpersulfat	2 vektdeler

Holdbarhet og oppførsel ved lagring av disse sammensetninger,

117451

som inneholder forskjellige mengder av fumarsyre (x) blir beskrevet i følgende tabell 1. En kontrollsammensetning uten fumarsyre er vist i sammenligningsøyemed.

Tabell 1

Vektdeler (x) av fumarsyre	Holdbarhet og oppførsel ved lagring	
	ved værelsestemperatur (ca. 20°C)	ved 40°C
0 (kontroll)	gele-aktig fast stoff etter 4 dager	Gele-aktig fast stoff innen 1 dag
0.25	Fortykning over 0-7 dager Gele-aktig fast stoff ved 10 dager	Gele-aktig fast stoff innen 3 dager
0.5	Fortykning over 0-7 dager Gummiaktig gel ved 10 dager	Gummiaktig gel innen 10 dager
1.0	Langsom fortykning, men ikke gele-aktig ved 5 måneder	Fortykning over 4 uker. Tykk, men ikke gele-aktig ved 5 måneder
2.0	"	"

Eksempel 3

En polyester basert på ftal- og maleinanhydrid, og propylen-glykol kondensert til et syretall av omtrent 40 mg KOH/gram ble oppløst i styren slik at det fremkom en 65 vektprosentig oppløsning som inneholdt hydrokinon som inhibitor.

Vannherdbare sammensetninger ble fremstilt ved å anvende denne polyester/moneropløsningen med et innhold av forskjellige mengder av fumarsyre og med følgende komponenter.

Polyester/moneropløsning (65%)	60 vektdeler
"Hydracrete Cement"	40 vektdeler
Fumarsyre	x vektdeler
Ammoniumpersulfat	2 vektdeler

Holdbarhet og oppførsel ved lagring av disse sammensetninger som inneholdt forskjellige mengder av fumarsyre (x), blir beskrevet i følgende tabell 2. En kontrollsammensetning uten fumarsyre er anført i sammenligningsøyemed.

Tabell 2

Vektdeler (x) av fumarsyre	Holdbarhet og oppførsel ved lagring	
	ved værelsestemperatur (ca. 20°C)	ved 40°C
0 (kontroll)	Fortykning 0 - 2 uker Meget tykk 4 uker Gele-aktig fast stoff 6 uker	Fortykket og gele-aktig fast stoff ved 7 dager
0.25	Svek fortykning ved 6 måneder	Svak fortykning ved 4 uker. Meget tykk ved 3 måneder. Gele-aktig fast stoff ved 4 måneder.
0.5-2.0	"	Bare svak fortykning ved 6 måneder.

P a t e n t k r a v

1. Vannherdbar polyester/uorganisk fyllstoffsammensetning omfattende en polymeriserbar umettet polyester, en etylenisk umettet monomer som er kopolymeriserbar med polyesteren, et uorganisk fyllstoff som er herdbart med vann, og en polymeriseringsinitiator som er vannoppløselig og utilstrekkelig oppløselig i de polymeriserbare komponentene til å initiere deres polymerisering i fravær av varme, men blir aktiv under vandige alkaliske betingelser, k a r a k t e r i s e r t v e d nærvær av minst 0.05 vektprosent, beregnet ut fra vekten av vannherdbart uorganisk fyllstoff, av en fast vannfri flerverdig alifatisk syre eller anhydrid med 2-14 karbonatomer per molekyl.
2. Sammensetning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at vekten av polyesteren og den kopolymeriserbare monomer er 25-85%, fortrinnsvis 50-70%, av den totale vekt av sammensetningen.
3. Sammensetning ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at vekten av uorganisk fyllstoff, som er herdbart med vann, er 20-80% av den totale vekt av sammensetningen.
4. Sammensetning ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at vekten av vannfri flerverdig alifatisk syre eller anhydrid er 0.5-10% av vekten av det vannherdbare uorganiske fyllstoff.

Anførte publikasjoner:

Tysk utl. skrift nr. 1.015.599