

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7906282**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Bij verhoogde temperatuur hardende harssamenstellingen.**

⑤1 Int.Cl³.: C08L101/00, C08K5/05, C08K5/10.

⑦1 Aanvrager: NL Industries, Inc. te New York.

⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 7906282.

②2 Ingediend 17 augustus 1979.

③2 Voorrang vanaf 29 augustus 1978.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 937831 .

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 4 maart 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 28.088

NL Industries Inc., te New York, N.Y.,

Verenigde Staten van Amerika.

Bij verhoogde temperatuur hardende harssamenstellingen.

De uitvinding heeft betrekking op oppervlakteactieve koppelingscomponenten voor de behandeling van vulstoffen die in bij verhoogde temperatuur hardende harssamenstellingen worden gebruikt. Dergelijke koppelingscomponenten dienen ter verlaging van de viscositeit van het mengsel van de hars en de vulstof, waardoor het mengsel betere eigenschappen bij het werken daarmee verkrijgt en minder energie is vereist voor de mechanische bewerking van de mengsels.

5

Met het oog op de recente tekorten van voorraden aardolie die nodig zijn ter verkrijging van bij verhoogde temperatuur hardende harsen zoals polyester, epoxyharsen, polyurethanen, fenolharsen en melamineharsen en daar men verwacht dat deze tekorten zullen voortduren is de behoefte ontstaan grotere volumehoeveelheden goedkope produkten als vulstoffen in dergelijke polymeren op te nemen. De vulstoffen dienen als strekmiddelen en in bepaalde gevallen als versterkende middelen ter verbetering van de mechanische eigenschappen van de polymeren, waarin zij zijn opgenomen.

10

15

Koppelingscomponenten of de adhesie bevorderende middelen worden veelvuldig in vulstoffen bevattende, bij verhoogde temperatuur hardende harssamenstellingen gebruikt ter bevordering van de opname van de vulstoffen in het polymeer en voor de vorming van een hechtende verbinding tussen de vulstoffen en het harsmateriaal. De problemen van de toepassing van vulstoffen in bij verhoogde temperatuur hardende harssamenstellingen en de vraag naar geschikte koppelingscomponenten als hulpmiddelen daarbij kunnen worden beschouwd te zijn voortgesproten uit het com-

20

25

plexe probleem Van de verlaging van de de viscositeit van het mengsel van de hars en de vulstof tot waarden binnen de grenzen van de verwerkbaarheid, waarbij gelijktijdig dient te worden verzekerd, dat de fysische eigenschappen van de gevormde produkten niet nadelig worden beïnvloed en in feite worden verbeterd.

5

Het hoofdaccent in de litteratuur van koppelingscomponenten voor vulstoffen die bij de bereiding van bij temperatuurverhoging hardende harssamenstellingen worden gebruikt ligt op produkten op basis van silaan en titanaat. Voorbeelden van silanen die als koppelingscomponenten worden gebruikt zijn produkten die functionele epoxy-, diamine-, mercaptan-, 3-chloorpropyl-, kationische styryl-, fenyl- en methacrylaat-groepen bevatten. Tot de organische titanaten die als koppelingscomponenten worden gebruikt behoren tristeaaryl-titanaat en titaanmethacrylaat-derivaten daarvan. Gebleken is echter dat de bekende silanen en titanaten de viscositeit van pasta-achtige mengsels van vulstoffen en voorpolymeren onvoldoende verminderen en in sommige gevallen oppervlakte-actieve eigenschappen nadelig beïnvloeden.

10

15

Gevonden werd een nieuwe groep van vulstoffen bevattende, bij verhoogde temperatuur hardende harssamenstellingen, verkregen door toepassing van een oppervlakte-actieve koppelingscomponent met bijzonder goede eigenschappen met betrekking tot de bevochtiging en de verwerkbaarheid en die de harssamenstellingen bijzonder goede vloeieigenschappen verleent, in het bijzonder in het geval van harssamenstellingen waarin aluminiumtrihydraat (ATH) is opgenomen voor volgens de sproeimethode ^{te} verkrijgen laminaten. De harssamenstellingen volgens de uitvinding bestaan uit een bij verhoogde temperatuur hardende hars die een anorganische minerale vulstof en een koppelingscompnent bevat, die bestaat uit een polyfunctionele, hydroxylgroepen bevattende koolwaterstof die ten minste gedeeltelijk is geacetyleerd. In het bijzonder bestaat de koppelingscomponent uit een verbinding uit de groep: glycolen, polyglycolen, polyolen en polyglycerolen, waarvan ten minste één hydroxylgroep door een acetylgroep ($\text{CH}_3\text{CO}-$) is gesubstitueerd.

20

25

30

Voorbeelden van polyfunctionele, hydroxylgroepen bevattende koolwaterstoffen waaruit de koppelingscomponenten volgens de uitvinding door gedeeltelijke of volledige acetylering kunnen worden

35

verkregen zijn in het bijzonder ethyleenglycol, propyleenglycol, neopentylglycol, pentaerytritol, glycerol en trimethylolpropaan. Volgens een uitvoeringsvorm van de uitvinding die in het bijzonder de voorkeur verdient bestaat de koppelingscomponent in het bijzonder uit geacetyleerd trimethylolpropaan met de formule 1. 5

De koppelingscomponenten volgens de uitvinding kunnen met een groot aantal anorganische minerale vulstoffen worden gebruikt, waartoe behoren: silicium^{di}oxiden, metaalsilicaten, metaaloxiden, gehydrateerde aluminiumoxiden, antimoontrioxide, calciumcarbonaat en mengsels daarvan. Als bij verhoogde temperatuur hardende harsen, waaruit de harssamenstellingen van het polymeer en de vulstof onder toepassing van de koppelingscomponenten volgens de uitvinding worden verkregen kunnen bijvoorbeeld worden gebruikt: polyesters, epoxyharsen, polyurethanen, fenolharsen en melamineharsen. De koppelingscomponent volgens de uitvinding is in de harssamenstelling in het algemeen in een hoeveelheid van 0,2 - 3 gew.%, betrokken op de hoeveelheid van de vulstof aanwezig, bij voorkeur in een hoeveelheid van ongeveer 1 gew.%, en kan volgens de gebruikelijke methoden in het mengsel van de hars en de vulstof worden opgenomen. Bijvoorbeeld kunnen de hars en de vulstof intensief worden gemengd, waarna de koppelingscomponent onder verder roeren voor een goede verdeling van de koppelingscomponent aan de gemengde massa wordt toegevoegd. Volgens een andere uitvoeringsvorm kan de vulstof direct met de koppelingscomponent worden behandeld, waardoor een vooraf gedispergeerde en vooraf beklede vulstof wordt verkregen, die vervolgens aan de hars wordt toegevoegd. 10 15 20 25

Volgens een uitvoeringsvorm van de uitvinding die de voorkeur verdient wordt geacetyleerd trimethylolpropaan gebruikt ter verkrijging van een hars/vulstof-mengsel van een polyester met daarin opgenomen aluminiumtrihydraat (ATH) als vulstof, dat geschikt is voor laminaten verkregen volgens de sproeimethode. Aluminiumtrihydraat (ATH) is een goedkope, vlamonderdrukkende vulstof, daar het trihydraat bij 230-300°C het gebonden water endotherm verliest, waardoor een vlam wordt gedoofd en rookontwikkeling wordt vermindert. Derhalve werd ATH in harssamenstellingen gebruikt ter verbetering van de fysische eigenschappen en de vlamonderdrukkende eigenschappen van het gereede laminaat. Zoals uit de voorbeelden 30 35

blijkt is het geacetyleerde trimethylolpropaan bijzonder doelmatig in de verlaging van de viscositeit van de pasta-achtige hars-samenstellingen. Deze vermindering in de viscositeit maakt de opname van extra vulstoffen mogelijk, hetgeen een belangrijke economische besparing betekent, en kan de vloeieigenschappen en de verwerkingseigenschappen van de mengsels en de eigenschappen daarvan bij het sproeien verbeteren. De mogelijkheid van de toepassing van grotere opgenomen hoeveelheden vulstoffen met verbeterde fysische eigenschappen van het geharde laminaat is vanzelfsprekend gewenst en vermindert de kosten in belangrijke mate. Daarnaast leveren de verlaagde viscositeiten betere eigenschappen voor het hanteren van de harsmengsels op, terwijl voor de mechanische bewerkingen daarvan minder energie is vereist.

De uitvinding wordt door de volgende voorbeelden geïllustreerd.

Voorbeeld I.

Voor het vaststellen van de efficiëntie van geacetyleerd trimethylolpropaan als koppelingscomponent bij de bereiding van een bij verhoogde temperatuur hardende polyester-harssamenstelling met ATH als vulstof, geschikt voor laminaten, werd een mengsel met de volgende samenstelling bereid:

Synrez 35,3 laminaat-hars ⁺⁾	300 gew.dln
ATH-vulstof	400 " "
koppelingscomponent (geacetyleerd trimethylolpropaan)	21 " "
²⁾ polyester-laminaat-hars, een produkt van de firma Synrex Chemical Corp.	

Het harsmengsel werd bereid door 5 minuten mengen onder roeren van de hars en het ATH, waarna de koppelingscomponent werd toegevoegd. Daarna werd nog 5 minuten geroerd, voordat de viscositeit van de harsmengsels werd gemeten. De viscositeit werd in een Brookfield-viscosimeter bij 25,0°C met de spil no. 3 met een rotatiesnelheid van twee omwentelingen per minuut en 20 omwentelingen per minuut gemeten. Eveneens werden de viscositeiten van een mengsel ter vergelijking gemeten, dat geen koppelingscomponent en slechts hars en ATH bevatte. De verkregen resultaten van de viscositeitsproeven zijn in tabel A weergegeven.

Tabel A.

	<u>Viscositeit in cP</u>	
	<u>cPs bij 2 opm</u>	<u>cPs bij 20 opm</u>
mengsel ter vergelijking zonder koppelingscomponent	10,600	3,895
mengsel met geacetyleerd trimethylolpropaan	5,800	2,250

Een vergelijking van de gemeten viscositeiten toont aan dat door gebruik van geacetyleerd trimethylolpropaan als koppelingscomponent de viscositeit bij twee omwentelingen per minuut (opm) met 45% is verbeterd en bij 20 opm met 42,2%.

Voorbeeld II.

De werkwijze van voorbeeld I werd herhaald, waarbij echter de hoeveelheid van de koppelingscomponent van 3 gew.% tot 1,5 gew.% werd verminderd, dat wil zeggen dat werd uitgegaan van: 300 gew.dln hars, 400 gew.dln ATH-vulstof en 10,5 gew.dln geacetyleerd trimethylolpropaan als koppelingscomponent. Met het mengsel met de koppelingscomponent werden drie proeven uitgevoerd, waarbij de viscositeit eveneens bij 2 opm en bij 20 opm werd gemeten. De verkregen resultaten zijn in tabel B weergegeven.

Tabel B.

Proef no.	<u>Viscositeit</u>	
	<u>cPs bij 2 opm</u>	<u>cPs bij 20 opm</u>
mengsel ter vergelijking zonder koppelingscomponent	10.600	3.895
1 met geacetyleerd trimethylolpropaan	6.700	2.300
2 met geacetyleerd trimethylolpropaan	6.400	2.235
3 met geacetyleerd trimethylolpropaan	7.100	2.430

De verkregen resultaten tonen aan dat bij 2 opm een vermindering van de viscositeit van ongeveer 33-40% wordt bereikt en bij 20 opm een vermindering van 37,6 - 42,6%. De resultaten tonen aan dat door gebruik van een hoeveelheid van de koppelingscomponent kleiner dan de in voorbeeld I toegepaste hoeveelheid eveneens de gewenste, in het vermaide voorbeeld verkregen resultaten worden bereikt.

Voorbeeld III.

Er werd een andere techniek toegepast ter bepaling van de doelmatigheid van geacetyleerd trimethylolpropaan bij een directe toepassing op de ATH-vulstof. Daarbij werd de ATH-vulstof aan een voorbehandeling onderworpen met 1,5 gew.% geacetyleerd trimethylolpropaan en op een zeef-schudinrichting gebracht voor een goede verdeling van de koppelingscomponent. Vervolgens werden 400 gew.dln van de beklede ATH-vulstof aan 300 gew.dln voor het lamineren geschikte polyesterhars toegevoegd en na een procestijd van 10 minuten werden met het verkregen produkt viscositeitsproeven volgens de in voorbeeld I aangegeven methode uitgevoerd. De verkregen resultaten van de proeven zijn in tabel C weergegeven.

Tabel C.

Proef no.		<u>Viscositeit</u>	
		<u>cPs bij 2 opm</u>	<u>cPs bij 20 opm</u>
	mengsel ter vergelijking zonder koppelingscomponent	10.600	3.895
1	ATH bekleed met 1,5 gew.% geacetyleerd trimethylol- propaan	4.200	1.520
2	ATH bekleed met 1,5 gew.% geacetyleerd trimethylol- propaan	4.900	1.850
3	ATH bekleed met 1,5 gew.% geacetyleerd trimethylol- propaan	3.400	1.510

De resultaten van het onderhavige voorbeeld tonen aan, dat door gebruik van een vulstof die is onderworpen aan een voorbehandeling met de koppelingscomponent een sterkere verlaging van de viscositeit wordt bereikt dan door toevoegen van de koppelingscomponent aan het vooraf bereide hars-vulstof-mengsel. De resultaten van de proeven zijn dat bij 2 opm een verbetering in de viscositeit van 53,7 - 67,9% en bij 20 opm een verbetering van 52,5 - 61,2% wordt bereikt.

Hoewel de beschrijving van de uitvinding is gericht op betrekkelijk zwak beladen harssamenstellingen voor volgens de sproei-methode te verkrijgen laminaten dient de beschrijving zodanig te worden verstaan, dat de viscositeitsverminderingen, die door toepassing van de koppelingscomponenten volgens de uitvinding worden

bereikt eveneens bijzonder doelmatig zijn voor sterker beladen
 systemen, geschikt ter verkrijging van gevormde produkten in de
 vorm van vlak materiaal en gevormde produkten in de vorm van bulk-
 materiaal. Bijvoorbeeld kunnen de gevormde produkten verkregen uit
 vulstoffen en met glas versterkte pasta-achtige massa's bereid 5
 volgens de uitvinding worden gebruikt in de autoindustrie voor
 kappen, rompbekledingen, panelen en dergelijke alsmede bij de
 bouw van boten, apparaathuizen en apparaatonderdelen en voor hui-
 zen en onderdelen bestemd voor elektrische apparaten en elektro-
 nische instrumenten. Andere toepassingen op industriëel gebied zijn 10
 tanks, buizen, matrijzen, vormen en andere fabricage-instrumenten.
 Andere voorbeelden van polyesterharsmengsels die in het algemeen
 een betrekkelijk kleine hoeveelheid vulstoffen bevatten zijn glas-
 vezels bevattende doek-laminaten en solderingen van glasvezels be-
 vattende polyesterlichamen. In de genoemde toepassingen kan met 15
 vergrote hoeveelheden vulstof worden gewerkt zonder dat de rheo-
 logische eigenschappen en de vloeieigenschappen van het vulstof
 bevattende voorpolymeer nadelig worden beïnvloed. Op grond daar-
 van en in het bijzonder met betrekking tot de toepassing van de
 harsmengsels volgens de uitvinding voor laminaten volgens de 20
 sproeimethode worden dergelijke, voor laminaten geschikte hars-
 mengsels toegepast door de gebruikelijke methode van het opbrengen,
 waarbij de lagen van de harsmengsels door sproeien direct op het
 te binden materiaal, laag voor laag, worden opgebracht. Indien
 gewenst kan peroxide aan de harsmengsels worden toegevoegd als ka- 25
 talysator voor een snelle harding van de lagen.

Het ligt voor de hand, dat de uitvinding niet is beperkt tot
 de beschreven uitvoeringsvormen, maar dat binnen het raam van de uit-
 vinding ook andere gevarieerde uitvoeringsvormen mogelijk zijn.

(conclusies)

C O N C L U S I E S.

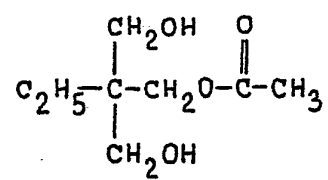
1. Bij verhoogde temperatuur hardende harssamenstelling, g e k e n m e r k t d o o r d a t de harssamenstelling een bij verhoogde temperatuur hardende hars, een deeltjesvormige anorganische minerale vulstof en een koppelingscomponent in een hoeveelheid van 0,2 gew.% tot ongeveer 3,0 gew.%, betrokken op de vulstof, bevat, waarbij de koppelingscomponent bestaat uit een polyfunctionele, hydroxylgroepen bevattende verbinding die ten minste gedeeltelijk is geacetyleerd. 5
2. Harssamenstelling volgens conclusie 1, g e k e n m e r k t d o o r d a t de koppelingscomponent een verbinding is behorend tot de groep: glycolen, polyglycolen en polyglycerolen. 10
3. Harssamenstelling volgens conclusie 2, g e k e n m e r k t d o o r d a t de verbinding een glycol is, behorend tot : ethyleenglycol, propyleenglycol en neopentylglycol. 15
4. Harssamenstelling volgens conclusie 2, g e k e n m e r k t d o o r d a t de verbinding pentaerytritol, glycerol en/of trimethylolpropaan is.
5. Harsmengsel volgens conclusie 4, g e k e n m e r k t d o o r d a t het trimethylolpropaan voor één derde is geacetyleerd. 20
6. Harsmengsel volgens conclusies 1-5, g e k e n m e r k t d o o r d a t het harsmengsel als minerale vulstof siliciumdioxiden, metaalsilicaten, metaaloxiden, gehydrateerde aluminiumoxiden, antimoontrioxiden, calciumcarbonaat en/of mengsels daarvan bevat. 25
7. Harsmengsel volgens conclusies 1-6, g e k e n m e r k t d o o r d a t het harsmengsel als bij verhoogde temperatuur hardende hars polyesters, epoxyharsen, polyurethanen, fenolharsen en/of melamineharsen bevat. 30
8. Harssamenstelling volgens conclusies 1-7, g e k e n m e r k t d o o r d a t de minerale vulstof met de koppelingscomponent is bekleed.
9. Harssamenstelling volgens conclusies 1-8, g e k e n m e r k t d o o r d a t de harssamenstelling als bij verhoogde temperatuur hardende hars een voor laminaten geschikte polyester- 35

hars, als anorganische minerale vulstof aluminiumt^hidraat en als koppelingscomponent geacetyleerd trimethylolpropaan bevat.

10. Voorwerpen, geheel of gedeeltelijk vervaardigd van een bij verhoogde temperatuur hardende harssamenstelling volgens een of meer van de conclusies 1-9.

5

7906282



7906282