



**NORGE**

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 154752**

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int Cl<sup>4</sup> C 08 L 67/06, C 09 J 3/16

(83)

(21) Patentsøknad nr. **803052**  
(22) Inngivelsesdag 10.10.80  
(24) Løpedag 10.10.80  
(62) Avdell/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr -  
(86) Internasjonal inngivelsesdag -  
(85) Videreføringsdag -

(71)(73) Søker/Patenthaver **DSM RESINS BV,**  
Ceintuurbaan 5,  
NL-8000 AP Zwolle,  
Nederland.

(41) Alment tilgjengelig fra 13.04.81  
(44) Utlegningsdag 08.09.86  
(72) Oppfinner **WALTHERUS JACOBUS SEP,**  
Doorn,  
ADAM HUIJSMANN,  
Hasselt,  
Nederland.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor  
Dr.ing. K. O. Berg, Oslo..

(30) Prioritet begjært 12.10.79, Storbritannia,  
nr. 7935602.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **UMETTET, HERDBAR POLYESTERBLANDING SAMT  
ANVENDELSE DERAU.**

(57) Sammendrag

Nye, herdbare umettede polyesterblandinger som omfatter umettet polyester, en reaktiv kopolymeriserbar monomer, en paraffinvoks som fordampningsreduserende middel og som adhesjonsfremkaller en forbindelse som inneholder 10-30 karbonatomer og er fra klassen som består av alkylaromatiske, alkenylaromatiske, alkylolaromatiske forbindelser eller en alkohol.

(56) Anførte publikasjoner BRD (DE) off.skrift nr. 2705966 (COBL 67/06).

Oppfinnelsen vedrører umettede polyesterblandinger  
bestående av:

- 5 (a) en umettet polyester som primært er basert på dikarboksylysyrer og dioler;
- (b) en flyktig reaktiv monomer som er kopolymeriserbar med polyesteren i en mengde av 30 til 60 vekt-% beregnet på den umettede polyester;
- (c) konvensjonelle tilsetningsstoffer;
- 10 (d) en eller flere parafinvokser.

Disse polyesterblandinger anvendes ved fremstilling av kopolymerer, ved hjelp av en katalysator, vanligvis et peroksyd, og en akselerator som gir en polymerisert polyesterharpiks. Så snart polymeriseringsreaksjonen er fullført,  
15 blir resultatet en polymerisert polyester. Av og til er også opp til 30 vekt-% termoplastisk polymer tilstede. Harpiksen inneholder ofte også fyllstoffer, tiksotrope midler og forsterkningsmateriale, f.eks. fibermateriale, særlig glassfibre.

20 Fiberforsterkende laminerte polyesterharpikskonstruksjoner bygges vanligvis opp ved hjelp av teknikker som innebærer å initiere og katalysere polyesterblandingen, impregnere fibermaterialet og deretter herde. Pålegging for hånd,  
25 sprøyting, pressing og andre våtstøpeteknikker anvendes vanligvis. Flere sjikt legges vanligvis oppå hverandre, eventuelt med herding imellom.

De umettede, polymeriserbare polyestere som normal an-  
30 vendes for de ovennevnte teknikker er primært basert på dikarboksylysyrer og dioler. Dikarboksylsyrekomponenten omfatter normal en etylenisk umettet syre, f.eks. malein- eller fumarsyre, og en aromatisk syre, f.eks. en ftalsyre. Eventuelt inkorporeres også en mettet alifatisk eller hydro-  
35 aromatisk syre, f.eks. ravsyre, adipinsyre eller tetrahydroftalsyre. Diolkomponenten omfatter normal en  $C_2$ - $C_6$ -diol, f.eks. etylenglykol, propylenglykol eller dietylenglykol. Umettede alkoholer kan også være tilstede, f.eks. i form av allylestere. Polykarboksylysyrer og polyoler inkorporeres av

154752

2

og til i en viss grad, med deres polyfunksjonelle egenskaper kompenseres vanligvis ved hjelp av noe monofunksjonelt materiale. I stedetfor de frie karboksylsyrer kan også deres funksjonelle derivater, f.eks. anhydrider eller lavere alkylestere, avendes. Også dicyklodienylenheter og/eller cyklopentadienylenheter inkorporeres av og til.

Det flyktige reaktive monomere materiale omfatter minst en etylenisk umettet forbindelse (f.eks. en vinulgruppe) som er kopolymeriserbar med den umettede polyester ved hjelp av en initiator og en akselerator, og denne monomer tjener også som løsningsmiddel for den umettede polyester og forbedrer bearbeidbarheten ved å modifisere egenskapene, spesielt viskositeten. Eksempler på egnede flyktige monomere materialer er styren, vinyltoluen og  $\alpha$ -metylstyren, hvorav styren foretrekkes.

De kommersielt tilgjengelige umettede polyestere inneholder fortrinnsvis 30-45 vekt%, men generelt 30-60 vekt% flyktig reaktiv monomer.

En peroksydinitiator anvendes normalt for å kopolymerisere polyester/monomerblandingen, idet denne polymerisering normalt utføres ved omgivelses- eller forhøyede temperaturer. Peroksyder, spesielt organiske peroksyder, slik som ketonperoksyder, dioksydialkylperoksyder, diacylperoksyder osv., anvendes, og den spesielle initiator som aktuelt utvelges for et spesifikt formål, er avhengig av den ønskede polymerisasjonsgrad. Mengder på opp til noen få prosent av initiatoren, basert på vekten av harpiksen, er vanligvis tilstrekkelig. Herdende akseleratorer, f.eks. visse metallsalter og/eller visse aminer, inkluderes vanligvis også i den blanding som skal polymeriseres.

En ulempe ved den umettede polyesterblanding som anvendes for tiden, er at under og etter påføringen, men før fullførelsen av polymerisasjonen, fordamper en betydelig mengde av det flyktige reaktive monomere materiale, hvilket fører til uheldig tap i polyesterblandingen og til forurensning av luften på stedet hvor polyestersharpiksgjenstandene produseres.

Det er blitt gjort flere forsøk på å redusere eller overvinne denne ulempe. Det er blitt foreslått å erstatte flyktig reaktivt monomert materiale med mindre flyktig materiale, men intet egnet monomert materiale for våtpåføringsteknikker har vært tilgjengelig. Forsøk på å redusere fordampning ved dekke det våte laminat med f.eks. Cellophane (regenerert cellulose)-film har vært gjort, men funnet å være for brysomt.

Det er også foreslått å tilsette en liten mengde av visse organiske forbindelser, f.eks. høyere amider, til polyesterblandingen, som forhindrer fordampning av den flyktige reaktive monomer, men dette har ikke vist seg tilfredsstillende. Inkorporering av visse paraffiner og blandinger derav i polyesterblandinger er også foreslått, i europeisk off. skrift nr. 0000941 bl.a. for å forbedre polymeriseringen på overflaten slik at man unngår klebrige overflater som skyldes "luft-inhiberingseffekten". Inkorporering av visse vokser er også foreslått for samme formål, f.eks. i BRD-off.skrift nr. 1 956 376. Dette resulterer i produkter med paraffin eller voks på overflaten, noe som resulterer i meget dårlig adhesjon for de påfølgende lag, med mindre det utføres en brysom sandpåstrøing mellom hver pålegging. Det har vært behov for enkle tilsetningsstoffer som nedsetter fordampning uten å innvirke på de mekaniske egenskaper ved laminatene, spesielt adhesjonen mellom lagene.

Det er nå funnet at forbedrede umettede polyesterblandinger med nedsatt fordampning av flyktig monomert materiale og utmerket adhesjon mellom lag som er lagt på hverandre, kan oppnås ved inkorporering av en organisk forbindelse fra den klasse som består av alkylaromatiske forbindelser som inneholder fra 10 til 30 karbonatomer, alkylenaromatiske forbindelser som inneholder fra 10 til 30 karbonatomer, alkylaromatiske forbindelser som inneholder fra 7 til 30 karbonatomer og alifatiske alkoholer som inneholder fra 7 til 30 karbonatomer, hvorved mengden av parafinvoks og organisk forbindelse samlet er fra 0,005 til 3 vekt-% av (a+b) og vektforholdet parafinvoks: organiske forbindelse er fra 1 til 20 til 1 til 2.

154752

4

De parafinvokser som anvendes i henhold til oppfinnelsen har en gjennomsnittlig moelkylvekt på minst 250, men under 700, fortrinnsvis mellom 350 og 550, og et mykningspunkt over  $30^{\circ}\text{C}$ , fortrinnsvis mellom 45 og  $55^{\circ}\text{C}$ . De inneholder vanligvis hovedsaklig rettkjedet parafiner, noen forgrenede parafiner, aromatiske grupper og/eller olefiniske grupper og/eller nafteniske grupper. Egnede parafinvokser er kommersielt tilgjengelige som sådanne eller kan oppnås ved å blande flere kommersielle kvaliteter sammen.

De organiske forbindelser av klassen som omfatter alkylbenzener, alkenylbenzener og alkylolbenzener, samt alko- holder inneholder 7-30, fortrinnsvis 15-20 karbonatomer. Egnede forbindelser er butylbenzen, nonylbenzen, n-dodecylbenzen, tetrapropylbenzen, heksadecylbenzen, oktadecylbenzen og dihydronaftalen, dvs. substituerte benzener, i hvilke substituenten kan være rettkjedet eller forgrenet eller cykloalifatisk. Alkylbenzene foretrekkes ved utførelse av oppfinnelsen, fordi deres effekt med hensyn til å forhindre delaminering er overlegen. Videre kan følgende monolakoholer anvendes:

n-oktanol-1, 2-etylheksanol-1, dodekanol-1, tetradecylol-1 og heksadekanol-1, benzylalkoholer og høyere homologer derav.

På grunn av det faktum at høyere alkoholer generelt er kjent for å påskynde fordampning (kfr. US-patent nr. 3 382 031, spalte 1, 1. avsnitt) var det ganske overraskende at kombinasjon av paraffiner og høyere alkoholer i umettede polyestere resulterte i både nedsatt fordampning og utmerket adhesjon.

Hvis vektforholdet mellom hydrokarbon med høyere molekylvekt og forbindelse med lavere molekylvekt som definert ovenfor er mellom 1:20 og 1:2, spesielt 1:10 og 1:4, kan det oppnås utmerkede resultater hva angår undertrykkelse av fordampningen og bevaring av adhesjonen mellom på hverandre liggende lag uten sandpåstrøing av det foregående sjikt før det neste sjikt legges på.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes således forbedrede umettede polyesterblandinger som viser nedsatt tendens til fordampning av den flyktige reaktive monomer og utmerket adhesjon mellom sjiktene i laminatet.

Oppfinnelsen omfatter anvendelse av blandingen i henhold til oppfinnelsen for sammenføring av to overflater etter påføring på minst en av overflatene ved at blandingen også  
5 inneholder en organiske forbindelse fra den klasse som består av alkylaromatiske forbindelser som inneholder fra 10 til 30 karbonatomer, alkylaromatiske forbindelser som inneholder fra 10 til 30 karbonatomer, alkylaromatiske forbindelser som inneholder fra 7 til 30 karbonatomer og  
10 alifatiske alkoholer som inneholder fra 7 til 30 karbonatomer, hvorved mengden av parafinvoks og organisk forbindelse samlet er fra 0,005 til 3 vekt-% av (a+b) og vektforholdet parafinvoks: organisk forbindelse er fra 1 til 20 til 1 til 2, uten betydelig tap av monomert materiale og med redusert luftforurensning ved inkorporering av  
15 en peroksydinitiator og akselerator og påfølgende herding av blandingen.

Oppfinnelsen omfatter også anvendelse av en forbedret fremgangsmåte for laminering av polyesterblandinger i hvilke det unnslipper mindre av flyktig reaktiv monomer (reduksjon til ca. 10 % av den opprinnelige fordampningsverdi), idet man får produkter hvor styrken mellom sjiktene i laminatet ikke er forringet. Følgende forsøk er utført og illustrerer oppfinnelsen i tilknytning til eksemplene.  
20  
25

#### Forsøk 1

En umettet polyesterharpiks fremstilt av 1 mol maleinsyreanhydrid, 1 mol ftalsyreanhydrid og 2,1 mol propylenglykol ble oppløst i 40 vekt% styren, og viste en viskositet på 0,3 Pa s ved 20°C og et syretall på 22 og ble anvendt i fravær av en peroksydinitiator. 50 g av produktet ble hellet ned i en skål med en overflate på 193,5 cm<sup>2</sup> og en sidehøyde på 5 mm, og ble eksponert for atmosfæren ved 20°C. Følgende  
30  
35

vekttap ble registrert:

etter 0,5 h	50 g/m <sup>2</sup>
etter 1 h	100 g/m <sup>2</sup>
etter 1,5 h	150 g/m <sup>2</sup>
etter 2 h	200 g/m <sup>2</sup> .

En annen prøve av polyesterproduktet ble polymerisert ved inkorporering av 1 vekt% av en koboltoktoatløsning i xylen inneholdende 1 % metall og 2 % av en 50 % løsning av metyletylketonperoksyd i dimetylfталat. I den hensikt å bestemme adhesjonen mellom sjiktene ble 3 sjikt av glassmatte (450 g glassfiber pr. m<sup>2</sup> pr. sjikt) impregnert med polyesterproduktet (glassprosent 30 i vekt) og polymerisert i 4 dager ved romtemperatur, hvorefter et laminat av samme slag ble påført på toppen av det og polymerisert i 24 timer ved romtemperatur, fulgt av en etterherding på 4 timer ved 80°C og 2 timer ved 110°C.

Testing som gikk ut på tvungen mekanisk delaminering i henhold til britisk standard (BS)2782-p3 341A (1977) viste visuelt at det var oppnådd 100 % adhesjon mellom overflatene.

#### Forsøk 2, 3, 4 og 5

Fremgangsmåten fra forsøk 1 ble gjentatt, men med tilsetning til polyesterproduktet av henholdsvis 0,025, 0,05, 0,10 og 0,15 % (i vekt) av raffinert, i alt vesentlig rettkjedit paraffinvoks (smp. 52-54°C, gjennomsnittlig molekylvekt 500). Fordampning etter impregnering av en glassmatte ble bestemt ved vekttap uttrykt i gram pr. m<sup>2</sup>. Også adhesjonen mellom overflatene ble bestemt. Resultatene er oppført i nedenstående tabell.

	1	2	3	4	5
Paraffinnmengde tilsatt (i %)	0	0,025	0,05	0,10	0,15
Fordampning, g/m <sup>2</sup>					
0,5 h	50	40	25	7	4
1 h	100	50	35	11	6
1,5 h	150	70	40	16	6
2 h	200	90	45	20	6
Adhesjon (BS 2782-p3 (341A) 1977	100	100	100	50	10
Modifisert <sup>+) tvunget delamineringstest</sup>	100	80	50	10	0

<sup>+) Modifisert med hensyn til sammensetning og testing av en kurvet strimmel</sup>

Eksempel I

Forsøk 1 ble gjentatt under anvendelse av 0,15 vekt% av halvraffinert, hovedsakelig rettkjedet paraffin (smp. 48-50°C, gjennomsnittlig molekylvekt 400) og 1 % n-dodecylbenzen. Fordampningen var som følger:

etter 0,5 h	4 g/m <sup>2</sup>
etter 1 h	6 g/m <sup>2</sup>
etter 1,5 h	7 g/m <sup>2</sup>
etter 2 h	8 g/m <sup>2</sup> .

Etter herding og etterherding ble adhesjonen mellom sjiktene bestemt som beskrevet ovenfor og viste en adhesjon på 100 %, i henhold til begge testemetoder, mellom overflatene. Et lignende resultat ble oppnådd da n-heksadecylbenzen ble anvendt istedenfor n-dodecylbenzen.

Eksempel II

Fremgangsmåten fra eksempel I ble gjentatt, men det ble brukt:

0,1 % halvraffinert paraffin (smp. 50-52°C, gjennomsnittlig molekylvekt 450), 0,5 % 2-etylheksanol.

Styrenfordampningen var:

etter 0,5 h	6 g/m <sup>2</sup>
etter 1 h	9 g/m <sup>2</sup>
etter 1,5 h	12 g/m <sup>2</sup>
etter 2 h	14 g/m <sup>2</sup> .

Adhesjonen var 100 % i henhold til BS 2782-341A p3 (1977), men ved modifisert tvunget delaminering var den 90 %.

Eksempel III

Fremgangsmåten fra eksempel I ble gjentatt, under anvendelse av:

0,5 % nonanol og

0,1 % av en 1:1 blanding av raffinerte/halv-raffinerte paraffiner (smp. ca. 48°C, gjennomsnittlig molekylvekt 400) (blanding)).

Styrenfordampningen var:

etter 0,5 h	7 g/m <sup>2</sup>
etter 1 h	10 g/m <sup>2</sup>
etter 1,5 h	13 g/m <sup>2</sup>
etter 2 h	15 g/m <sup>2</sup> .



154752

8

Adhesjonen i henhold til BS 2782-341A p3 (1977) var 100 %, men ved modifisert tvunget delaminering var den 85 %.

Eksempel IV

Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt under anvendelse av 0,05 % tetralin og 0,10 % av en halvraffinert parafin (smp. 40-42°C, gjennomsnittlig molekylvekt 300).

Fordampningen var som følger:

etter 0,5 h	7 g/m <sup>2</sup>
etter 1 h	11 g/m <sup>2</sup>
etter 1,5 h	16 g/m <sup>2</sup>
etter 2 h	20 g/m <sup>2</sup> .

Adhesjonen i henhold til BS 2782-341A p3 (1977) var 100 %, men ved modifisert tvunget delaminering var den 90 %.

## P a t e n t k r a v

1. Umettet herdbar polyesterblanding bestående av:
    - 5 (a) en umettet polyester som primært er basert på dikarboksylsyrer og dioler;
    - (b) en flyktig reaktiv monomer som er kopolymeriserbar med polyestere i en mengde av 30 til 60 vekt-% beregnet på den umettede polyester;
    - 10 (c) konvensjonelle tilsetningsstoffer;
    - (d) en eller flere parafinvokser,
- k a r a k t e r i s e r t v e d at blandingen også inneholder en organisk forbindelse fra den klasse som består av alkylaromatiske forbindelser som inneholder fra
- 15 10 til 30 karbonatomer, alkylenaromatiske forbindelser som inneholder fra 10 til 30 karbonatomer, alkylolaromatiske forbindelser som inneholder fra 7 til 30 karbonatomer og alifatiske alkoholer som inneholder fra 7 til 30 karbonatomer, hvorved mengden av parafinvoks og organiske forbindelse samlet er fra 0,005 til 3 vekt-% av (a+b), og
  - 20 vektforholdet parafinvoks: organisk forbindelse er fra 1:20 til 1:2.
2. Blanding som angitt i krav 1,
    - 25 k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet parafinvoks: organisk forbindelse er fra 1:10 til 1:4.
  3. Blanding som angitt i krav 1,
    - 30 k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske forbindelse er en aromatisk forbindelse.
  4. Blanding som angitt i krav 3,
    - 35 k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske forbindelse er et alkylbenzen.
  5. Anvendelse av en blanding i henhold til et av foregående krav, til sammenføyning av to overflater ved påføring av blandingen på minst en av overflatene og påfølgende herding av blandingen.