

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 942399 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **942399**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08L 63/10
C08L 67/06
C08L 91:00
C08L 91:06
C08L 91:00
C08L 91:06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.10.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **24.05.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.05.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **21.10.1992** **PCT/US1992/009076**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

25.11.1991 US 797640

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Cowley, Terry Wayne, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •White, Mary Louise Newman, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Höyrystyvän etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin matalan emission omaavia vinyyliesteri- ja
polysesterihartsikoostumuksia**

Vinylester- och polyesterhartskompositioner med låg emission av avduns tande etyleniskt omättad monomer

Höyrystyvän etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin matalan emission omaavia vinyyliesteri- ja polyesterihartsikoostumuksia

- 5 Tämä keksintö koskee matalan styreeniemission vinyyliesteri- ja polyesterikoostumuksia, jotka sisältävät seresiinivahaa styreenin emissiota vähentävänä aineena ja kuivuvaa öljyä sekä epoksoitua kuivuvaa öljyä sekundaarista adheesiota edistävinä aineina.
- 10 Useimmat vinyyliesterihartsit ja tyydyttymättömät polyesterihartsit sisältävät polymeroituvia, höyrystyviä, etyleenisesti tyydyttymättömiä monomeerejä kuten styreeniä reaktiivisena laimennusaineena. Koska styreeni tai muu polymeroituva, höyrystyvä, etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri on haihtuva komponentti, joka on taipuvainen vapautumaan ilmakehään lämpökovetettavien vinyyliesteri- ja tyydyttymättömien polyesterihartsien säilytyksen ja/tai kovettamisen aikana, on tulossa yhä toivottavammaksi vähentää sitä styreenin tai muun polymeroituvan, höyrystyvän monomeerin määrää, joka vapautuu ilmakehään varastoinnin ja/tai kovettamisen aikana. Eräs menetelmä styreenin tai muun polymeroituvan, höyrystyvän monomeerin vapautumisen ilmakehään vähentämiseksi on sisällyttää koostumukseen seresiinivahaa. Vaikka tämä tosiaankin vähentää ilmakehään vapautuvan styreenin määrää, kärsii koostumus sekundaariadheesion vähenemisestä. Tämän vuoksi olisi erittäin toivottavaa ja hyödyllistä sisällyttää koostumukseen komponentteja, jotka eliminoivat tai vähentävät tätä alenemista sekundaariadheesiossa.
- 25 Nyt on havaittu, että sekundaariadheesion aleneminen polymeroituvaa, höyrystyvää, etyleenisesti tyydyttymättöntä monomeeria, kuten styreeniä sisältävissä vinyyliesteri- ja tyydyttymättömissä polyesterikoostumuksissa, jotka sisältävät seresiinivahaa polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin emissiota vähen-
- 30
- 35

tävänä aineena, voidaan parantaa sisällyttämällä koostumukseen maissiöljyn ja epoksoidun soijaöljyn yhdistelmää.

Tämä keksintö käsittelee parannusta vinyyliesteri- ja tyydyttymättömissä polyesterikoostumuksissa, jotka sisältävät polymeroituvaa, höyrystyvää, etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria ja polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin emissiota vähentävän määrän seresiinivahaa; joka parannus käsittää sekundaarista adheesiota edistävän määrän ainakin yhtä kuivuvaa öljyä ja ainakin yhtä epoksoitua kuivuvaa öljyä käyttämisen mainituissa koostumuksissa.

Toinen tämän keksinnön näkökulma koskee polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän vinyylimonomeerin vähentäjä/sekundaariadheesion edistäjä-lisäainekoostumusta, joka sisältää (1) ainakin yhtä höyrystyvää etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä, (2) seresiinivahaa, (3) ainakin yhtä kuivuvaa öljyä, ja (4) ainakin yhtä epoksoitua kuivuvaa öljyä.

Vielä eräs tämän keksinnön näkökulma koskee kovettavaa koostumusta, joka sisältää (A) ainakin yhtä vinyyliesterihartsia tai ainakin yhtä tyydyttymätöntä polyesterihartsia tai näiden yhdistelmää; (B) ainakin yhtä polymeroituvaa, höyrystyvää, etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriä; (C) polymeroituvan, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin emissiota alentavan määrän seresiinivahaa; (D) sekundaariadheesiota parantavan määrän ainakin yhtä kuivuvaa öljyä; (E) sekundaariadheesiota parantavan määrän ainakin yhtä epoksoitua kuivuvaa öljyä; ja (F) kovettavan määrän sopivaa kovettavaa ainetta.

Edelleen eräs tämän keksinnön näkökulma koskee alustamateriaalia, joka on kyllästetty tai impregnoitu edellä mainitulla kovettavalla koostumuksella.

Edelleen eräs tämän keksinnön näkökulma koskee tuotetta tai kappaletta, joka on tuloksena yhden tai useamman kerroksen edellä mainittua kyllästettyä tai impregnoitua

alustamateriaalia muotoilemisesta haluttuun muotoon ja kovettamisesta.

Tämä keksintö voi sopivasti sisältää, käsittää tai olennaiselta osin käsittää edellä mainitut komponentit.

5 Tässä tekstissä kuvaavasti esitettyä keksintöä on sopivaa harjoittaa ilman sellaisten komponenttien läsnäoloa, joita ei ole tässä erityisesti kuvattu tai mainittu.

Lisäainekoostumus

10 Tämän keksinnön mukainen höyrystyvän etyleenisesti tyydyttymättömän vinyylimonomeerin vähentäjä/sekundaariadheesion edistäjä-lisäainekoostumus sisältää tavallisesti (1) 20 - 40 %, edullisesti 20 - 35 %, edullisemmin 25 - 35 paino-% ainakin yhtä höyrystyvää etyleenisesti tyydyttymättöntä monomeeriä, (2) 10 - 25 %, edullisesti 10 - 20 %, 15 edullisemmin 13 - 17 paino-% seresiinivahaa, (3) 10 - 30 %, edullisesti 18 - 28 %, edullisemmin 20 - 26 paino-% ainakin yhtä kuivuvaa öljyä, sekä (4) 20 - 40 %, edullisesti 20 - 35 %, edullisemmin 25 - 35 paino-% ainakin yhtä epoksoitua kuivuvaa öljyä.

20 Vinyyliesterihartsit

Sopiva vinyyliesterihartsit jota, voidaan käyttää tässä, on mikä tahansa tällainen hartsi, joka on valmistettu sellaisen epoksihartsin, jolla on keskimäärin enemmän kuin yksi vierusasemassa oleva epoksiryhmä molekyyliä 25 kohti reaktiolla tyydyttymättömän karboksyylihapon kanssa. Reagensseja käytetään tavallisesti määrinä, jotka tuottavat happoryhmien suhteen epoksiryhmiin välillä 0,95:1 - 1,05:1, edullisesti 1:1.

30 Sopivia epoksihartseja ovat ne, jotka sisältävät keskimäärin useampia kuin yhden glysidyyli ryhmän molekyyliä kohden, kuten esimerkiksi glysidyyli johdannaiset sellaisista alifaattisista, sykloalifaattisista tai aromaattisista yhdisteistä, jotka sisältävät keskimäärin useamman kuin yhden hydroksyyli-, karboksyyli- tai amiiniryhmän molekyyliä 35 kohti tai mistä tahansa näiden yhdistelmistä.

Erityisen sopivia tällaisia epoksihartseja ovat esimerkiksi glysidyylietterit resorsinolista, katekolista, hydrokinonista, bisfenoli A:sta, bisfenoli F:stä, bisfenoli K:sta, fluoreenista, fenoli- tai kresolialdehydihartseista, halogenoiduista, erityisesti bromisubstituoiduista näiden johdannaisista tai mistä tahansa näiden yhdistelmästä.

Sopivia tyydyttymättömiä karboksyylihappoja, joita voidaan käyttää näiden vinyyliesterihartsien valmistamisessa, ovat esimerkiksi akryylihappo, metakryylihappo, jäämetakryylihappo, tai mikä tahansa näiden yhdistelmä.

Reaktio epoksihartsin ja tyydyttymättömän hapon välillä suoritetaan tavallisesti lämpötiloissa välillä 90 - 130 °C, edullisesti 100 - 120 °C, edullisemmin välillä 105 - 115 °C ajan, joka on riittävä reaktion viemiseksi loppuun. Reaktio katsotaan tavallisesti loppuneeksi kun hapon prosenttiluku on saavuttanut arvon 1. Reaktioaika on tavallisesti välillä 3 - 6 tuntia.

Haluttaessa voidaan käyttää katalyyttiä epoksihartsin ja tyydyttymättömän hapon välisen reaktion edistämiseksi. Sopivia tällaisia katalyyttejä ovat tris(dimetyyliaminometyyli)fenoli, tetraetyyliammoniumbromidi tai mikä tahansa näiden yhdistelmä. Erityisen sopivia tällaisia katalyyttejä ovat esimerkiksi mikä tahansa näiden yhdistelmä. Erityisen sopivia tällaisia katalyyttejä ovat esimerkiksi tris(dimetyyliaminometyyli)fenoli tai mikä tahansa sen yhdistelmä. Näitä katalyyttejä käytetään tavallisesti määrinä 0,05 - 0,08, edullisesti 0,055 - 0,075, edullisemmin 0,065 osaa katalyyttiä 100 osaa tuloksena olevaa karboksyylihapon ja epoksihartsin seosta kohti.

Tyydyttymättömät polyesterihartsit

Sopivia tyydyttymättömiä polyesterihartseja, joita voidaan käyttää tässä ovat esimerkiksi ne, jotka on valmistettu antamalla yhdisteen, jossa on keskimäärin useampia kuin yksi, edullisesti kaksi, alifaattista, sykloali-

faattista tai aromaattista hydroksyyli ryhmää molekyyliä kohti, reagoida sellaisen yhdisteen kanssa, jossa on keskimäärin useampia kuin yksi alifaattinen, sykloalifaattinen tai aromaattinen karboksyyli ryhmä molekyyliä kohti, sillä edellytyksellä että läsnä on ainakin yksi reagenssi joka sisältää polymeroituvia tyydyttymättömiä ryhmiä.

Erityisen sopivia yhdisteitä, jotka sisältävät keskimäärin useampia kuin yhden hydroksyyli ryhmän molekyyliä kohden, ja joista voidaan valmistaa tyydyttymättömiä polyesterihartseja, ovat esimerkiksi ne yhdisteet, joissa on alifaattisia, sykloalifaattisia tai aromaattisia hydroksyyli ryhmiä. Erityisen sopivia tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi propeeniglykoli, etyleeniglykoli, bisfenoli A, tai mikä tahansa näiden yhdistelmä.

Sopivia yhdisteitä jotka sisältävät keskimäärin useampia kuin yhden karboksyyli happoryhmän molekyyliä kohti, ja joista voidaan valmistaa tyydyttymättömiä polyestereihartseja, ovat esimerkiksi fumaarihappo, maleiinihappoanhydridi, meripihkahappoanhydridi, klorendihappoanhydridi, ortoftaalihappo tai sen anhydridi, isoftaalihappo tai sen anhydridi, tereftaalihappo tai sen anhydridi, tai mikä tahansa näiden yhdistelmä.

Reaktio hydroksyyli pitoisen yhdisteen ja hapon välillä suoritetaan tavallisesti lämpötiloissa välillä 150 - 190 °C, edullisesti välillä 170 - 190 °C, edullisemmin välillä 175 - 185 °C ajan, joka on riittävä reaktion viemiseksi loppuun. Reaktio katsotaan tavallisesti loppuneeksi silloin kun happoluku on saavuttanut arvon 50 tai alle sen. Reaktioaika on 6 - 16 tuntia.

Haluttaessa voidaan käyttää katalyyttiä hydroksyyli pitoisen yhdisteen ja katalyytin välisen reaktion edistämiseksi. Sopivia tällaisia katalyyttejä ovat butyylistannoehappo, paratolueenisulfonihappo tai mikä tahansa näiden yhdistelmä. Erityisen sopivia tällaisia katalyyttejä ovat esimerkiksi butyylistannoehappo tai mikä tahansa

sen yhdistelmä. Näitä katalyyttejä käytetään tavallisesti määrinä 0,05 - 1,0, edullisesti 0,05 - 0,1, edullisemmin 0,075 osaa katalyyttiä 100 osaa tuloksena olevaa karboksyylihapon ja hydroksyyliipitoisen yhdisteen seosta kohti.

5 **Polymeroituvat, höyrystyvät etyleenisesti tyydyttymättömät monomeerit**

Sopivia polymeroituvia, höyrystyviä, etyleenisesti tyydyttymättömiä monomeerejä, joita voidaan käyttää tässä ovat esimerkiksi styreeni, alfametyylistyreeni, klooristyreeni, vinyylibentseeni, vinyylitolueeni, p-metyylistyreeni, divinyylibentseeni tai mikä tahansa näiden yhdistelmä. Sopivia ovat myös akryyli- tai metakryylihapon C_{1-8} -alkyyliesterit. Styreeni on edullinen polymeroituva, höyrystyvä, etyleenisesti tyydyttymätön vinyylimonomeeri.

15 Polymeroituvia, höyrystyviä, etyleenisesti tyydyttymättömiä monomeerejä käytetään tavallisesti 20 - 60, edullisesti 35 - 55, edullisemmin 40 - 50 paino-% perustuen hartsin ja polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin yhdistettyyn painoon.

20 **Seresiinivaha**

Tässä käytettävä seresiinivaha on seos koostumukseltaan monimutkaisista hiilivedyistä, jotka on puhdistettu käsittelemällä väkevöidyllä rikkihapolla ja suodatettu läpi luumustasta, ja sen sulamispiste on 61 - 78 °C. Muita nimiä seresiinivahalle ovat: otsokeriittivaha 170-D, otsokeriittivaha 170 M.B., valkoinen otsokeriittivaha, keltainen otsokeriittivaha, keltainen otsokeriittivaha S special, S & P otsokeriittivaha keltainen, jne. Strahl & Pitsch Inc., seresiinivahan tuottaja, määrittelee otsokeriitin hiilivetyvahaksi, joka on peräisin mineraali- tai maaöljylähteistä.

35 Seresiinivahaa käytetään mikä tahansa määrä, joka vähentää valmisteen sisältämän styreenin tai muiden haihtuvien polymeroituvien etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien emissiota varastoinnin ja kovettamisen aikana.

Erityisen sopivia seresiinivahan määriä ovat esimerkiksi 0,15 - 0,4 %, edullisesti 0,15 - 0,3 %, edullisemmin 0,18 - 0,25 paino-% perustuen styreenin (polymeroituvan etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin), mahdollisen muun reaktiivisen laimennusaineen (polymeroituva etyleeni-

5 sesti tyydyttymätön monomeeri), jota voi olla läsnä, sekä hartsin yhdistettyyn painoon.

Kuivuva öljy

Tässä käytettynä termi "kuivuva öljy" tarkoittaa

10 mitä tahansa luonnossa esiintyvää öljyä, joka sisältää linoleiini- ja/tai linoleenihappojen glyseridejä. Sopivilla kuivuvilla öljyillä jodiluku on välillä 100 - 210, edullisesti välillä 115 - 150, edullisemmin 115 - 140. Erityisen sopivia tällaisia kuivuvia öljyjä ovat esimerkiksi maissi-

15 öljy, pellavaöljy, safloriöljy, soijaöljy, auringonkukkaöljy, puuvillaöljy, rapsiöljy, perillaöljy, hamppuöljy, tai mikä tahansa näiden yhdistelmä. Maissiöljy ja soijaöljy ovat edullisia.

Kuivuvaa öljyä käytetään mikä tahansa määrä, joka yhdessä epoksoidun kuivuvan öljyn kanssa parantaa valmi-

20 teen sekundaariadheesiota. Erityisen sopivia kuivuvan öljyn määriä ovat esimerkiksi 0,1 - 0,7 %, edullisesti 0,2 - 0,5 %, edullisemmin 0,25 - 0,4 paino-% perustuen styreenin (polymeroituvan etyleenisesti tyydyttymättömän monomee-

25 rin), mahdollisen muun reaktiivisen laimennusaineen (polymeroituva etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri), jota voi olla läsnä, sekä hartsin yhdistettyyn painoon.

Epoksoitu kuivuva öljy

Termi "epoksoitu kuivuva öljy" tarkoittaa mitä ta-

30 hansa luonnossa esiintyvää öljyä, joka sisältää linoleiini- ja/tai linoleenihappojen glyseridejä, ja joka on epoksoitu. Sopivia tällaisia epoksoituja kuivuvia öljyjä ovat esimerkiksi epoksoitu soijaöljy, epoksoitu maissiöljy, epoksoitu pellavaöljy, epoksoitu safloriöljy, epoksoitu auringonkukkaöljy, epoksoitu puuvillaöljy, epoksoitu rap-

35

siöljy, epoksoitu perillaöljy, epoksoitu hamppuöljy, tai mikä tahansa näiden yhdistelmä. Epoksoitu soijaöljy ja epoksoitu maissiöljy ovat edullisia.

Epoksoituja kuivuvia öljyjä voidaan valmistaa antamalla epihalohydriinin reagoida halutun kuivuvan öljyn kanssa ja sitten dehydrohalogenoimalla tuloksena oleva halohydriinivälivaihe sopivalla emästoimisella yhdisteellä kuten esimerkiksi alkalimetallihalogenidilla, alkalimetallikarbonaatilla. Natriumhydroksidi on edullinen. Kaupallisesti on saatavilla useita epoksoituja kuivuvia öljyjä kuten esimerkiksi epoksoitua soijaöljyä on saatavilla Atochem North Americalta nimellä VIKOFLEX 7170, epoksoitua pellavaöljyä on saatavilla Atochem North Americalta nimellä VIKOFLEX 7190.

Epoksoitua kuivuvaa öljyä käytetään mikä tahansa määrä, joka yhdessä kuivuvan öljyn kanssa parantaa valmiin sekundaariadheesiota ja hidastaa jonkin verran styreenin haihtumista. Erityisen sopivia epoksoidun kuivuvan öljyn määriä ovat esimerkiksi 0,2 - 0,7, edullisesti 0,3 - 0,6, edullisemmin 0,35 - 0,55 paino-% perustuen styreenin (polymeroituvan etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin), mahdollisen muun reaktiivisen laimennusaineen (polymeroituva etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri), jota voi olla läsnä, sekä hartsin yhdistettyyn painoon.

25 Kovetusaineet ja kiihdyttimet tai edistämisaineet

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset voidaan kovettaa millä tahansa keinolla, joka sopii vinyyliesterihartsien ja tyydyttymättömien polyesterihartsien kovettamiseen. Ne voidaan sopivasti kovettaa atsoyhdisteiden, peroksidien tai minkä tahansa näiden yhdistelmän avulla. Erityisen sopivia kovetusaineita ovat esimerkiksi metyylietyyliketoniperoksidi, kumeenihydroperoksidi, bentsoyyliperoksidi tai mikä tahansa näiden yhdistelmä.

Kovetuskatalyyttejä käytetään tavallisesti määrinä välillä 1 - 2,5, edullisesti 1 - 1,5, edullisemmin 1 - 1,25 paino-% perustuen hartsin painoon.

5 Haluttaessa voidaan käyttää myös kovettumisen kiihdyttimiä tai edistämisaineita. Sopivia tällaisia kovettumisen kiihdyttimiä tai edistämisaineita ovat esimerkiksi kobolttinaftenaatti, kobolttioktoaatti, N,N-dimetyylianiiliini, N,N-dimetyyliasetoasetamidi, tai mikä tahansa näiden yhdistelmä.

10 Kovettumisen kiihdyttimiä tai edistämisaineita käytetään edullisesti määrinä välillä 0,05 - 0,6, edullisesti 0,1 - 0,3 paino-% perustuen hartsin painoon.

Alustamateriaalit

15 Sopivia alustamateriaaleja, jotka voidaan kyllästää tai impregnoida tämän keksinnön mukaisilla kovetettavilla koostumuksilla ovat luonnolliset tai synteettiset kuidut kudotussa, matto- tai monifilamenttinauhamuodossa. Sopivia tällaisia materiaaleja voivat olla nylon, rayon, puuvilla, lasi, grafiitti, hiili, aramidi, polyesteri tai mikä tahansa näiden yhdistelmä.

20 Tämän keksinnön mukaisiin koostumuksiin voidaan lisätä muita lisäaineita kuten esimerkiksi pigmenttejä, väriaineita, täyteaineita, tai mitä tahansa näiden yhdistelmiä.

25 Nämä kovetettavat koostumukset ovat käyttökelpoisia laminaattien, pinnoitteiden, polymeeribetonin valmistuksessa.

Seuraavia komponentteja käytettiin esimerkeissä ja vertailuesimerkeissä.

30 Vinyyliesteriharts (VER) A oli vinyyliesteriharts, joka valmistettiin bisfenoli A:n diglysidyylieteeristä, jonka epoksidiekvivalenttipaino oli 380 - 420 ja metakryylihaposta hapon ekvivalenttisuhteessa epoksiryhmää kohti 1:1. Hartsin sisälsi 45 paino-% styreeniä.

Polyesterihartsi (PER) A oli jäykkä, matalan reaktiivisuuden, matalan viskositeetin tiksotrooppinen ortohtaallinen laminointiharts, jota on kaupallisesti saatavilla Reichholdilta nimeää POLYLITE™ Polyester Resin 33-087. Harts oli esikiihdytetty huoneen lämpötilassa tapahtuvaa kovettamista varten lisäämällä metyylietyyliketoniperoksidia. Tämä harts sisälsi 43 - 47 paino-% styreeniä.

Seuraavat kokeet suoritettiin vinyyliesteri- ja/tai tyydyttymättömillä polyesterikoostumuksilla.

Etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin emissiot

Koe perustui täydellisesti katalysoituun, kovettuvaan järjestelmään koska suurin osa haihtuvan etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin hävikistä tapahtui kovettumisolosuhteissa.

Lämpötilan ja suhteellisen kosteuden olosuhteet, joissa koe suoritettiin, tallennettiin. 100 ± 0,5 grammaa katalysoitua hartsia kaadettiin taarattuun 3,78 litran (1 gallona) maalitölkin kanteen, jossa oli avattu paperiliitin, ja etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin emissiot mitattiin painon alenemisena hartsivalmisteen geeliytyessä ja vielä yhden ajan tunnin geeliajan jälkeen. Geeliaika määritettiin nostamalla paperiliitintä hartsista jaksottaisesti kunnes harts repeytyi tai tarttui paperiliittimeen. Etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin hävikki ilmoitettiin yksiköissä g/m² ja se määritettiin kertomalla painon aleneminen grammoissa kertoimella 60,56. Tämä kerroin saatiin California South Coast Air Quality Boardin menetelmästä.

Sekundaariadheesio

Sekundaariadheesio edistymisen koe oli syklittäinen joustokoe, joka suoritettiin kovetetuilla laminaateilla 70 %:lla joustolujuudesta, joka oli määritetty menetelmällä ASTM D 790-86. Sekundaariadheesiokoe määritettiin menetelmällä ASTM D 3479-76 (82).

Primäärilaminaatti valmistettiin kyllästämällä 15,24 cm x 30,48 cm lasikerroksia seuraavassa järjestyksessä, CSM/WR/CSM/WR/CSM. Kaikki kerrokset kostutettiin läpikotaisin hartsilla, mutta viimeisen pilkotun nauhamattokerroksen pinnassa ei ollut liian paljon hartsia. Viimeisen pilkotun nauhamattokerroksen annettiin kostua lähes kokonaan hartsilisäyksestä edelliseen mattokerrokseen. (Mikäli pilkottu nauhamattokerros alkuperäisessä laminaatissa oli liian hartsipitoinen, ei voitu saavuttaa tyydyttävää sekundaariadheesiota. Saattoi kehittyä pinta-alayksikköä kohti liian suuri seresiinivahan määrä, jota sekundaariadheesioin edistämisine ei voinut voittaa. Hartsipitoinen pinta ei ollut rakenteellisesti yhtä luja kuin sellainen, joka sisälsi oikean määrän lasia lähellä pintaa.) Viisikerroksinen laminaatti kovetettiin sitten lämpötilassa noin 25 °C 20 - 24 tunnin ajan.

Sitten valmistettiin sekundaarilaminaatti primäärilaminaatin päälle kyllästämällä 15,24 cm x 30,48 cm lasikerroksia seuraavassa järjestyksessä, CSM/WR/CSM.

CSM = 45,525 g:n pilkottu nauhamatto

WR = 680,4 g:n kudottu roving.

Sitten sekundaarilaminaatti kovetettiin lämpötilassa noin 25 °C vähintään noin 20 - 24 tunnin aikana. Sitten tuloksena olevalle kovetetulle laminaatille suoritettiin edellä mainitut ASTM-kokeet.

Esimerkki 1

Useista valmisteista määritettiin styreenin emissio ja sekundaariadheesio. Koostumus ja koetulokset on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

	A*	B*	C*	Valmiste				G*	H*
	VER A	VER A	VER A	D*	E*	F*	VER A	VER A	VER A
Hartsityyppi	VER A	VER A	VER A	VER A	VER A	VER A	VER A	VER A	VER A
Styreenipitoisuus, % ^a	45	45	45	45	45	45	45	45	45
MEK peroksidi, % ^b	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Co Naf ^d , % ^b	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Seresiinivaha, % ^b	0	0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Maissiöljy, % ^b	0	0	0	0	0,7	0,7	0,7	0	0
ESO ^c , % ^b	0	0	0	0	0	0	0	0,7	0,7
Lpt, °F	78	70-74	74	70-71	74-76	76-78	80-81	78,79	
°C	25,6	21,1-23,3	23,3	21,1-21,7	23,3-24,4	24,4-25,6	26,7-27,2	25,6-26,1	
Suhteellinen kosteus, %	56	60-63	86	56-61	60-62	68-76	62-66	70-76	
Styreenin hävikki, g/m ²	157	213	35	51,5	98,42	98,69	61,1	79,9	
Sekundaariadheesio, sykliä ^e	21,680	-----	8,460	-----	11,540	---	11,680	----	

Taulukko I (jatkuu)

	I	J	K*	Valmiste				O*	P*
	VER A	VER A	PER A	L*	M*	N*	PER A	PER A	PER A
Hartsityyppi	45	45	43-47	43-47	43-47	43-47	43-47	43-47	43-47
Styreenipitoisuus, % ^a	1,25	1,25	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MEK peroksidi, % ^b	0,3	0,3	---	---	---	---	---	---	---
Co Naf ^d , % ^b	0,2	0,2	0	0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Seresiinivaha, % ^b	0,3	0,3	0	0	0	0	0,7	0,7	0,7
Maissiöljy, % ^b	0,4	0,4	0	0	0	0	0	0	0
ESO ^c , % ^b	73-74	74-75	73	74-76	71-72	71-72	72	72	72
Lpt, °F	22,8-23,3	23,3-23,9	22,8	23,3-24,4	21,7-22,2	21,7-22,2	22,2	22,2	22,2
°C	60-62	62-64	66-75	74-76	52-56	54-57	58-62	58-62	58-62
Suhteellinen kosteus, %	46	76	163,5	156,2	54,5	55,1	89	92,6	92,6
Styreenin hävikki, g/m ²	24,580	---	5,100	---	10,100	---	---	---	---
Sekundaariadheesio, sykliä ^e									

Taulukko I (jatkuu)

	Valmiste			
	Q*	R*	S	T
Hartsityyppi	PER A	PER A	PER A	PER A
Styreenipitoisuus, % ^a	43-47	43-47	43-47	43-47
MEK peroksidi, % ^b	1,5	1,5	1,5	1,5
Co Naf ^d , % ^b	---	---	---	---
Seresiinivaha, % ^b	0,2	0,2	0,2	0,2
Maissiöljy, % ^b	0	0	0,3	0,3
ESO ^c , % ^b	0,7	0,7	0,4	0,4
Lpt, °F	71-72	71-72	72	72
°C	21,7- 22,2	21,7- 22,2	22,2	22,2
Suhteellinen kosteus, %	53-55	52-55	59-63	59-63
Styreenin hävikki, g/m ²	43,6	41,8	26	38,1
Sekundaariadheesio, sykliä ^e	----	----	8,540	---

* Ei esimerkki tästä keksinnöstä.

^a Painoprosenttia perustuen hartsin painoon.

^b Painoprosenttia perustuen hartsin ja styreenin yhteispainoon.

^c Epoksoitu soijaöljy.

^d Kobolttinaftenaatti (6 & Co).

^e Sykliä hajoamiseen.

Esimerkki 2

Valmistettiin pastakonsentraatti lisättäväksi vi-
nyyliesteri- ja tyydyttymättömiin polyesterihartseihin,
sekoittamalla seuraavat aineet:

5		
	styreeni	30,8 %
	seresiinivaha	15,3 %
	maissiöljy	23,1 %
	epoksoitu soiijaöljy	<u>30,8 %</u>
10		100,0 %

Sekoitusoperaatio suoritettiin 26,5 litran lasias-
tiassa käyttäen ilmakäyttöistä sekoitinta lämpötilassa
75 °C. Kun seos oli kirkasta, kaikki vaha liuennut, annet-
15 tiin seoksen jäähtyä 65 - 70 °C:seen, 3,8 litran annoksia
seoksesta laskettiin 3,8 litran astioihin, jotka suljet-
tiin tiiviisti ja niitä ravisteltiin kunnes ne olivat huo-
neenlämpötilassa.

Tätä pastakonsentraattia käytettiin lisäaineena vi-
nyyliesterihartsille A ja polyesterihartsille A ja niistä
20 kokeiltiin styreenin hävikki. Valmisteet ja tulokset on
esitelty taulukossa II.

Taulukko II

		Valmiste			
		A	B	C	D
5	Harts-styreeni-				
	esiseos, g	100	100	100	100
	Harts, tyyppi	VER A	VER A	PER A	PER A
	, g	55	55	53-57	53-57
	Styreeni, g	45	45	43-47	43-47
10	, % ^a	45	45	43-47	43-47
	Pastalisäaine, g	1,3	1,3	1,3	1,3
	prosenttia ^b	1,3	1,3	1,3	1,3
	Seresiinivaha, g	0,2	0,2	0,2	0,2
	prosenttia ^c	0,2	0,2	0,2	0,2
15	Maissiöljy, g	0,3	0,3	0,3	0,3
	prosenttia ^c	0,3	0,3	0,3	0,3
	ESO ^d , g 0,4	0,4	0,4	0,4	
	prosenttia ^c	0,4	0,4	0,4	0,4
	Styreeni, g	0,4	0,4	0,4	0,4
20	prosenttia ^e	0,7	0,7	0,7-0,8	0,7-0,8
	Lpt, °F	74-76	75	77	76-77
	°C	23,3-	23,9	25	24,4-
		24,4			25
25	Suhteellinen kosteus	62-70	66	60-63	60-64
	prosenttia				
	Styreenin hävikki	96	86	40	56
	g/m ²				
	a Painoprosenttia perustuen hartsin painoon.				
30	b Painoprosenttia perustuen hartsin ja styreenin painoon				
	poislukien pastalisäaineeseen sisältyvä styreeni.				
	c Painoprosenttia perustuen hartsin ja styreenin painoon				
	mukaan lukien pastalisäaineessa lisätty styreeni.				
	d Epoksoitu soiiaöljy.				
35	e Painoprosenttia perustuen hartsin painoon.				

Patenttivaatimukset

1. Koostumus, joka sisältää ainakin yhtä vinyyliesterihartsia tai ainakin yhtä tyydyttymätöntä polyesterihartsia tai tällaisten hartsien yhdistelmää, ainakin
5 yhtä polymeroituvaa, höyrystyvää, etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria ja polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän hartsin emissiota vähentävää seresiinivahaa; t u n n e t t u siitä, että mainituksa
10 koostumuksessa käytetään 0,1 - 0,7 paino-% perustuen hartsin ja polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin yhdistettyyn painoon, kuivuvaa öljyä, 0,2 - 0,7 paino-% perustuen hartsin ja polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin
15 yhdistettyyn painoon, epoksoitua kuivuvaa öljyä ja 0,15 - 0,4 paino-% perustuen hartsin ja polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin yhdistettyyn painoon, seresiinivahaa.

2. Höyrystyvän etyleenisesti tyydyttymättömän vinyylimonomeerin estäjä/sekundaariadheesion edistäjä-lisäainekoostumus, jota voidaan käyttää koostumuksessa, joka
20 sisältää ainakin yhtä vinyyliesterihartsia tai ainakin yhtä tyydyttymätöntä polyesterihartsia tai tällaisten hartsien yhdistelmää, t u n n e t t u siitä, että se
25 sisältää (1) ainakin yhtä polymeroituvaa, höyrystyvää, etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, 20 - 40 paino-% perustuen polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin, seresiinivahan, kuivuvan öljyn, ja epoksoidun kuivuvan öljyn yhdistettyyn painoon, (2)
30 seresiinivahaa 10 - 25 paino-% perustuen polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin, seresiinivahan, kuivuvan öljyn, ja epoksoidun kuivuvan öljyn yhdistettyyn painoon, (3) kuivuvaa öljyä 10 - 30
35 paino-% perustuen polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin, seresiinivahan, kuivuvan öljyn, ja epoksoidun kuivuvan öljyn yhdistettyyn pai-

noon, ja (4) epoksoitua kuivuvaa öljyä 20 - 40 paino-% perustuen polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin, seresiinivahan, kuivuvan öljyn, ja epoksoidun kuivuvan öljyn yhdistettyyn painoon.

5 3. Kovetettava koostumus, joka sisältää (A) ainakin yhtä vinyyliesterihartsia tai ainakin yhtä tyydyttymättöntä polyesterihartsia tai tällaisten hartsien yhdistelmää; (B) ainakin yhtä polymeroituvaa, höyrystyvää, etyleenisesti tyydyttymättöntä monomeeria; ja (C) polyme-
10 roituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän hartsin emissiota vähentävää seresiinivahaa; t u n -
n e t t u siitä, että siinä käytetään mainittua polyme-
roituvaa, höyrystyvää, etyleenisesti tyydyttymättöntä monomeeria (B) 20 - 60 paino-% perustuen hartsin ja polyme-
15 roituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin yhdistettyyn painoon, mainittua seresiinivahaa
(C) 0,15 - 0,40 paino-% perustuen hartsin ja polymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomee-
rin yhdistettyyn painoon, lisäksi siinä käytetään (D) se-
20 kundaariadheesiota edistävää kuivuvaa öljyä 0,1 - 0,70 paino-% perustuen hartsin ja polymeroituvan, höyrystyvän,
etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin yhdistettyyn painoon; ja (E) sekundaariadheesiota edistävää epoksoitua
kuivuvaa öljyä 0,2 - 0,7 paino-% perustuen hartsin ja po-
25 lymeroituvan, höyrystyvän, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin yhdistettyyn painoon; ja (F) 1 - 2,5 paino-%
hartsin painosta atsoyhdistettä, peroksidia tai mitä tahansa näiden yhdistelmää.

4. Alustamateriaali, joka on kyllästetty tai im-
30 pregnoitu patenttivaatimuksen 3 mukaisella kovetettavalla koostumuksella.

5. Tuote tai kappale, joka on tuloksena yhden tai useamman kerroksen patenttivaatimuksen 4 mukaista kyllästettyä tai impregnoitua alustamateriaalia muovaamisesta
35 haluttuun muotoon ja kovettamisesta.

Patentkrav

1. Komposition som omfattar åtminstone ett viny-
lesterharts eller åtminstone ett omättat polyesterharts
5 eller en kombination av dylika hartser, åtminstone en po-
lymeriserbar förångbar, etyleniskt omättad monomer och en
emissionen av den polymeriserbara, förångbara, etyleniskt
omättade monomeren undertryckande ceresinvax, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att man, baserat på den kombi-
10 nerade vikten av harts och polymeriserbar, förångbar,
etyleniskt omättad monomer i kompositionen, använder 0,1
- 0,7 vikt-% torkolja, 0,2 - 0,7 vikt-% epoxiderad tor-
kolja, baserat på den kombinerade vikten av harts och po-
lymeriserbar, förångbar, etyleniskt omättad monomer och
15 0,15 - 0,4 vikt-% ceresinvax, baserat på den kombinerade
vikten av harts och polymeriserbar, förångbar, etyleniskt
omättad monomer.

2. Tillsatskomposition som innehåller ett under-
tryckande medel för en förångbar, etyleniskt omättad vi-
20 nylmonomer och en sekundär adhesionspromotor, som är an-
vändbar i en komposition som omfattar åtminstone ett
vinylesterharts eller åtminstone ett omättat polyester-
harts eller en kombination av dylika hartser,
k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av (1) åt-
25 minstone en polymeriserbar, förångbar, etyleniskt omättad
monomer 20 - 40 vikt-%, baserat på den kombinerade vikten
av polymeriserbar, förångbar, etyleniskt omättad monomer,
ceresinvax, torkolja och epoxiderad torkolja, (2) cere-
sinvax 10 - 25 vikt-%, baserat på den kombinerade vikten
30 av polymeriserbar, förångbar, etyleniskt omättad monomer,
ceresinvax, torkolja och epoxiderad torkolja, (3) torkol-
ja 10 - 30 vikt-%, baserat på den kombinerade vikten av
polymeriserbar, förångbar, etyleniskt omättad monomer,
ceresinvax, torkolja och epoxiderad torkolja, och (4)
35 epoxiderad torkolja 20 - 40 vikt-% baserat på den kombi-
nerade vikten av polymeriserbar, förångbar, etyleniskt

omättad monomer, ceresinvax, torkolja och epoxiderad torkolja.

3. Härdbar komposition som omfattar (A) åtminstone ett vinylesterharts eller åtminstone ett omättat polyesterharts eller en kombination av dessa; (B) åtminstone en polymeriserbar, förångbar, etyleniskt omättad monomer; och (C) en emissionen hos den polymeriserbara, förångbara, etyleniskt omättade monomeren undertryckande ceresinvax, k ä n n e t e c k n a d därav, att man använder den polymeriserbara, förångbara, etyleniskt omättade monomeren (B) 20 - 60 vikt-%, baserat på den kombinerade vikten av harts och polymeriserbar, förångbar, etyleniskt omättad monomer, ceresinvaxet (C) 0,15 - 0,40 vikt-%, baserat på den kombinerade vikten av harts och polymeriserbar, förångbar, etyleniskt omättad monomer, ytterligare använder man (D) en sekundär adhesionsbefrämjande torkolja 0,1 - 0,70 vikt-%, baserat på den kombinerade vikten av harts och polymeriserbar, förångbar, etyleniskt omättad monomer; och (E) en sekundär adhesionsbefrämjande epoxiderad torkolja 0,2 - 0,7 vikt-%, baserat på den kombinerade vikten av harts och polymeriserbar, förångbar, etyleniskt omättad monomer; och (F) 1 - 2,5 vikt-%, baserat på hartsvikten, av en azoförening, en peroxid eller en kombination av dessa.

4. Substratmaterial som mättats eller impregnerats med den härdbara kompositionen enligt patentkrav 3.

5. Produkt eller artikel som erhålls genom formande av ett eller flera skikt av det mättade eller impregnerade substratmaterialet enligt patentkrav 4 till önskad konfiguration och sedan härdande av densamma.

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS C 08L 63/10, 67/06
942399	// (C 08L 63/10, 91:00, 91:06) (C 08L 67/06, 91:00, 91:06)
	☐ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK
C 08L 63/10, 67/06, 91/00, 91/06
☐ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto
☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
A	FI C 68644 C 08L 67/06	1 - 8
A	FI A 862316 C 08L 63/10	1 - 8
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys	Tutkija	
6.5.2002	Erkki Koistinen	