

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 773059 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 773059

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08G

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **14.10.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **14.10.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **17.04.1978**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

16.10.1976 GB 7643076

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •British Industrial Plastics Limited, 20 St. Mary's Parsonage Manchester, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Downing, Brian York, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Hamer, George Dennis, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Polyesterihartseja

Polyesterhartser

British Industrial Plastics Limited, 20 St. Mary's Parsonage,
Manchester M3 2NL, Englanti

Polyesterihartseja - Polyesterhartser

Tämä keksintö käsittelee polyesterihartseja.

Monet nykyään käytössä olevista tyydyttämättömistä polyestehartseista käytetään liuoksen muodossa, jossa polyesteri on liuotettu nestemäiseen tyydyttämättömään monomeeriin, kuten styreeni. Tällaisten monomeerien, kuten styreeni, ollessa suhteellisen haihtuvia nesteitä, muodostaa monomeerihöyryn pääsy hartsista ympäristöllisen ongelman.

Olemme nyt keksineet, että lisäämällä tiettyjä polymeeriaineita hartsiliuokseen, voidaan monomeerihöyrypääsyn tasoa oleellisesti laskea.

Esillä olevan keksinnön mukaan polyesterihartsiseos sisältää tyydyttämättömän polyesterihartsin tikstrooppisen liuoksen haihtuvassa monomeerissa ja, siihen sekoitettuna polymeerin, joka on osittain sekoittumaton (kuten jäljessä määritellään) polyesterihartsiliuokseen.

Tässä patenttijulkaisussa ilmaisia "osittain sekoittumaton" polyesterihartsiliuokseen käytetään tarkoittamaan polymeeriä, joka voidaan liuottaa polyesterihartsiliuokseen, mutta josta ei saada kirkasta liuosta, so. saadaan samea liuos, ja liuos ei erkaannu seisotettaessa.

Edullisesti "osittain sekoittumaton" polymeeri on tyydyttämättömän yksi- tai kaksiemäksisen karboksyylihapon, edullisesti α/β tyydyttämättömän hapon alkyyli-, aryyli- tai aralkyyliesteripolymeeri. Esimerkkejä sellaisista polymeereistä, jotka on todettu erikoisen tehokkaiksi, ovat dibutyylifumaraatti-, 2-etyyliheksyyliakrylaatti-, didekyyli-itakonaatti-, heksyylietakrylaatti- ja butyyliakrylaattipolymeerit. Toisaalta metyylietakrylaattipolymeeri on tyydyttämättömiin polyesterihartsiliuokseen sekoittuva ja se on todettu tehottomaksi hillitsemään höyryn pääsyä niistä.

Mainitun osittain sekoittumattoman polymeerin pitoisuus seoksessa on edullisesti alueella 0,001 - 10 % painosta, ja edullisemmin 0,01 - 1,0 % painosta.

Polyesteri ei ole kriittinen ja se voi olla mikä tahansa tyydyttämätön polyesteri, jota voidaan käyttää liuoksena nestemäisessä monomeerissä.

Edulliset esteripolymeerit muodostetaan additiopolymeroinnilla käyttäen tyydyttämättömän hiili-hiili -sidoksen muodostusta, esim. lämmittämällä esterinä vapaa radikaali-initiaattorin, kuten peroksidin kanssa. Edullinen polymeeri on poly(dibutyylifumaraatti).

On otettava huomioon, että tässä keksinnössä käyttöön annettut hartsiliuokset ovat tiksotrooppisia. Olemme todenneet, ettei tiksotrooppisten apuaineiden lisääminen yksinään eikä osittain sekoittumattoman polymeerin lisääminen yksinään polyesteriliuokseen aiheuta mitään merkittävää monomeerihöyryn pääsyn lakkaamista. Kun osittain sekoittumaton polymeeri lisätään tiksotrooppiseen polyesteriliuokseen, voi monomeerihöyryä hillitsevä vaikutus olla huomattava. Vaikutus kasvaa aluksi nopeasti tiksotropialuvun mukana lisättäessä jälkimmäistä arvosta 1,0, ja kasvunopeus itse asiassa vaimenee tiksotropian lisääntyessä, kunnes tiksotropialuvun ollessa 2,2 - 2,4 ero on hyvin pieni. Siten polyesterihartsiliuoksen tiksotropialuku on edullisesti vähintään 1,3.

Haihtuvan monomeerin määrä polyesteriliuoksessa on yleensä luokkaa 35-45 prosenttia painosta tämän kaltaisissa liuoksissa, mutta se voi haluttaessa olla niinkin pieni kuin 20 % tai niin suuri kuin 60 %.

Keksintöä kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

i Polyesterihartsin valmistus

Tyydyttämätön polyesterihartsia valmistettiin kondensoimalla seuraavat aineet yhdessä 200°C:ssa, kunnes saatiin hartsi, jonka happoluku oli 30-50 mg KOH/g kiinteää hartsia.

- 1,545 moolia etyleeniglykolia
- 1,545 moolia propyleeniglykolia
- 2,0 moolia ftaalihappoanhydridiä
- 1,0 moolia maleiinihappoanhydridiä

Hartsi liuotettiin styreeniin muodostamaan liuos, joka sisälsi 57,5 % painosta hartsia ja 42,5 % painosta styreeniä, johon lisättiin 0,008 % painosta hydrattua risiiniöljyä tikotropialisäaineeksi ja 0,15 % painosta apuainetta, jonka muodosti kobolttikui-vike, joka sisälsi 10 % painosta kobolttimetallia.

ii Poly(dibutyylifumaraatin) (PDBF) valmistus

Polymeeri valmistettiin kuumentamalla dibutyylifumaraattia 73-77°C:ssa bentsoyyliperoksidin läsnäollessa, kunnes tuotteen viskositeetti oli 12 poisea 25°C:ssa, jolloin viskositeetin määrittäminen suoritettiin polymeerin 80-%:isessä n-butyylialkoholiliuoksessa.

iii Styreenin emissiokokeet

1 000 g polyesterihartsia katalysoitiin lisäämällä 1,5 metyylietyyliketoniperoksidia (SD2 laatu, Laporte Industries). Sit-ten hartsi käytettiin 63,5 x 63,5 mm kokoisen sileän laminaatin valmistamiseen käyttäen hartsi:lasi suhdetta 2:1 ja kahta kerrosta 42,5 g pilkotuista kuiduista valmistettua mattoa. Laminaatin ylem-pi pinta jätettiin alttiiksi ilmakehälle. Viisi, 20 ja 35 minuuttia laminaatin valmistuksen lopettamisen jälkeen kerättiin ilmanäyttei-tä 76,2 mm:n etäisyydeltä laminaatin keskustan yläpuolelta ja nii-

den styreenipitoisuus analysoitiin. Menetelmään, joka on kuvattu julkaisussa "The Determination of Toxic Substances In Air" (kustantaja W. Heffer and Sons Ltd. Cambridge), sivuilla 181 ja 182, kuuluu styreenin absorptio etyylialkoholiin, jota seuraa liuoksen optisen tiheyden mittaaminen U.V. spektrofotometriä käyttäen. Keskimääräinen arvo ilman styreenipitoisuudelle laminaatin yläpuolella laskettiin sitten kolmesta määrityksestä. Tämä menettely toistettiin käyttäen eri poly(dibutyylifumaraatti)määrät sisältäviä hartsinäytteitä.

Kaksi tällaista koesarjaa suoritettiin. Tulokset olivat seuraavat:

Sarja 1. Suoritettu ympäröivässä 22°C lämpötilassa:

- | | |
|--|--------------------|
| a. Polyesterihartsin ilman PDBF | 64,8 ppm styreeniä |
| b. Polyesterihartsin + 0,1 % painosta PDBF | 41,0 ppm styreeniä |

Tämä kuvasi selvästi PDBF sisältävän hartsin pienentynyttä styreeniemissiota.

Sarja 2. Suoritettu ympäröivässä 27°C lämpötilassa:

- | | |
|--|---------------------|
| d. Polyesterihartsin + 0,01 % PDBF | 62,1 ppm styreeniä |
| e. Polyesterihartsin + 0,1 % PDBF | 65,9 ppm styreeniä |
| f. Polyesterihartsin + 1,0 % PDBF | 69,0 ppm styreeniä |
| g. Polyesterihartsin + 0,1 % dibutyylifumaraatti (monomeeri) | 136,4 ppm styreeniä |

Toiseen koesarjaan sisällytettiin dibutyylifumaraattia sisältävä hartsinäyte vertailun vuoksi ja voidaan huomata, ettei monomeerillä ole polymeerin styreeniemissiota pienentäviä ominaisuuksia.

On luultavaa, että kasvaneen PDBF pitoisuuden mukana kasvanut styreeniemissio aiheutui lisääntyneiden butanolimäärien läsnäolosta, jota käytettiin PDBF:n liuottimesta.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki sisältää vertailevia kokeita käyttäen poly(dibutyylifumaraattia) yhdessä erilaisten tyydyttämättömien monomeerien kanssa.

i Polyesterihartsien valmistus

Työssä käytetyt hartsit muodostuvat seuraavista aineista 59,5, 64,2 ja 56,2-%:isissa styreeni-, metyyylimetakrylaatti- ja vinyylitolueeniliuoksissa vastaavasti yhdessä kondensoituina 200° C:ssa, kunnes saatiin hartsi happoluvultaan 20-27 mg KOH/g kiinteää hartsia.

propyleeniglykoli	2,08 moolia
maleiinihappoanhydridi	2,0 moolia
ftaalihappoanhydridi	1,0 moolia

Hartsit sisälsivät 0,008 % hydrokinonia inhibiittorina, 0,15 % hydrattua risiiniöljyä tiksotropialisäaineena ja 0,15 % apuainetta, jonka muodosti kobolttikuivike, joka sisälsi 10 % kobolttimetallia.

ii Emissiokokeet

Yksinkertainen emissiokoe suoritettiin tämän esimerkin tarkoitus varten. Menettely tässä oli seuraava:

26 ± 0,3 g hartsia kaadettiin tavalliseen metalliastiaan, läpimitaltaan 7,2 cm ja syvyydeltään 1,3 cm. Monomeerin annettiin vapaasti haihtua hartsista punniten astiaa aina uudelleen 10 minuutin välein 60 minuutin ajan. Tämä menettely suoritettiin seuraavissa kokeissa mainiten painohäviöt 20, 40 ja 60 minuutin kuluttua.

iii Kokeiden suoritus

Jokaiselle polymeeriliuokselle suoritettiin emissiokoe käyttäen näytettä, joka ei sisältänyt hillitsevää apuainetta, vertailuna, ja sama koe suoritettiin käyttäen näytettä, johon oli lisätty poly(dibutyylifumaraattia) 0,1 paino-osaa 100 paino-osaa kohti hartsiliuosta.

Tulokset on taulukoitu seuraavaan taulukkoon I.

Taulukko I

Monomeeri	Metyyylimet- Vinyyli-					
	Styreeni		akrylaatti		tolueeni	
poly(dibutyylifumaraattia)						
lisätty	EI	KYLLÄ	EI	KYLLÄ	EI	KYLLÄ
ympäröivä lämpötila (°C)	24,5	24,5	24,5	24,5	23	23
Painohäviö (g) monomeerin haihtuessa						
20 minuutin kuluttua	0,19	0,18	0,63	0,17	0,07	0,07
40 minuutin kuluttua	0,36	0,30	1,24	0,26	0,14	0,13
60 minuutin kuluttua	0,53	0,38	1,78	0,32	0,19	0,18

Näistä tuloksista on huomattavissa, että hillitsevän aineen vaikutus on huomattavin haihtuvimman monomeerin (metyyylimetakrylaatti) kohdalla ja vain niukka vähiten haihtuvan monomeerin (vinyylitolueeni) kohdalla.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki sisältää vertailevia esimerkkejä eri polymeerien emissiota hillitsevän vaikutuksen osoittamiseksi. Käytetty emissiokoe seurasi samaa menettelyä kuin esimerkissä 2 käytetty, ja käytetyt polyesteriliuokset olivat kaikki samoja kuin esimerkissä 2 valmistettu styreeniliuos.

Jokaista mahdollista hillitsevää ainetta kohti suoritettiin emissiokoe kolmelle näytteelle samaan aikaan täsmälleen samoissa olosuhteissa; vertailu, joka ei sisältänyt hillitsevää ainetta, ja näytteet, jotka sisälsivät 0,1 paino-osaa 100 paino-osaa kohti hillitsevän polymeerin ja sen monomeerin liuosta vastaavasti.

Tulokset jokaiselle vertailulle ja polymeeriapuaaineelle on annettu seuraavassa taulukossa II. Jokaisessa tapauksessa todettiin, ettei monomeeri ollut käyttökelpoinen hillitsevänä aineena.

Taulukko II

Hillitsevä aine	EI	Poly(2- etyyli- heksyy- liakry- laatti)	EI	Poly(di- dekyyli- itako- naatti)	EI	Poly(hek- syyli- metakry- laatti)
Ympäröivä läm- pötila (°C)	22	22	19	19	18	18
Painohäviö (g) styreenin haihtuessa						
20 min kuluttua	0,16	0,16	0,18	0,15	0,20	0,17
40 min kuluttua	0,31	0,27	0,34	0,27	0,38	0,30
60 min kuluttua	0,45	0,35	0,51	0,36	0,55	0,38

Taulukko II (jatkuu)

Hillitsevä aine	EI	Poly- (ety- leen- glyko- li)	Poly(me- tyyli- metakry- laatti)	EI	Polykap- rolak- toni	EI	Poly(bu- tyyliak- rylaatti)
Ympäröivä läm- pötila (°C)	27,5	27,5	27,5	26	26	21	21
Painohäviö (g) styreenin haihtuessa							
20 min kuluttua	0,21	0,25	0,23	0,21	0,18	0,18	0,18
40 min kuluttua	0,41	0,47	0,41	0,38	0,35	0,35	0,25
60 min kuluttua	0,59	0,67	0,58	0,57	0,53	0,52	0,32

Taulukosta II voidaan nähdä, että poly(etyleeniglykoli) ja poly(metyylimetakrylaatti) olivat styreenihöyryn emissiolle haitallisia pikemmin kuin sitä hillitseviä ja polykaprolaktonilla ei ollut juuri mitään vaikutusta. Kaikilla muilla polymeereillä oli hillitsevä vaikutus. Todettiin, että ne kaksi polymeeriä, jotka olivat haitallisia, olivat polyesteriharts/styreeniliuokseen sekoituvia, kuten polykaprolaktonikin. Tehokkaat polymeerit muodostivat kaikki samean liuoksen polyesteriharts/styreeniliuoksessa ja niitä pidettiin osittain sekoittumattomina. Kaikkien yllä mainittujen polymeerien molekyylipainot olivat suhteellisen pieniä poly(ety-

leeniglykolin) ja poly(kaprolaktonin) molekyylipainojen ollessa 600 ja 4 000 vastaavasti. Muut polymeerit tehtiin kuumentamalla niiden monomeerejä lämpötilassa 80°C 1 % bentsoyyliperoksidin läsnäollessa. Oli välttämätöntä suorittaa poly(2-etyyliheksyyliakrylaatin) ja poly(heksyyliimetakrylaatin) valmistus ketjun katkaisijan läsnäollessa hallittavien reaktioitten aikaansaamiseksi. Tähän tarkoitukseen todettiin sopivaksi 1 % (painosta) stearyylimerkaptaanilisäys. Saatujen polymeerien lopulliset viskositeetit (25°C :ssa) olivat seuraavat: poly(dibutyylifumaraatti) 145 poisea; poly(2-etyyliheksyyliakrylaatti) 30 poisea; poly(didekyyli-itakonaatti) 3 poisea; poly(heksyyliimetakrylaatti) 28 poisea.

Esimerkki 4

Tämä esimerkki sisältää kokeita, jotka tähtäävät yllä kokeiltujen eri polymeerien "osittaisen sekoittumattomuuden" mittaamiseen.

Styreeniemiissiota hillitsevistä aineista valmistettiin näyteliuokset käyttäen polyesterihartsia/styreeniliuosta, joka on kuvattu esimerkissä 2 ja lisäksi hillitsevää ainetta väkevyydessä 0,1 paino-osaa 100 paino-osaa kohti polyesteriliuosta.

Näissä hartsinäytteissä kehittynyt sameus mitattiin käyttäen 'Jackson Candle Turbidimeter' -laitetta, johon viitataan American Public Health Association'n julkaisussa 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater including bottom sediments and sludges'.

Kokeeseen tarvitaan kaksi "Unicam SP600" kyvettiä. Toinen kyveti täytetään koehartsilla ja toinen hartsilla, joka ei sisällä hillitsevää ainetta. Jälkimmäinen esittää nollaa. Kyvetit sijoitetaan Sp600 spektrofotometriin ja koehartsin optinen tiheys mitataan valon aallonpituudella 530 nm. Sameus annetaan APHA-yksikköinä kertomalla optinen tiheys 133:lla.

Seuraava taulukko luetteloi tässä työssä kokeillut hillitsevat aineet sekä arvon sameudelle, joka kehittyi sekoitettaessa polyesterihartsia/styreeniliuokseen. Taulukko sisältää myös merkinän eri apuaineitten tehokkuudesta styreeniemiissiota hillitsevinä aineina.

Taulukko III

Hillitsevä aine	Hillitsevän aineen tehokkuus	Sameus (APHA-yksikköjä)
poly(dibutyylifumaraatti)	tehokas	164
poly(2-etyyliheksyyliakrylaatti)	tehokas	181
poly(didekyyli-itakonaatti)	tehokas	150
poly(heksyylietakrylaatti)	tehokas	138
poly(butyyliaakrylaatti)	tehokas	138
poly(etyleeniglykoli)	tehoton	0
poly(metyylietakrylaatti)	tehoton	0

Nämä tulokset osoittavat, että kaikki apuaineet, jotka olivat tehokkaita, kehittivät sameuden, kun taas tehottomat polymeerit eivät kehittäneet.

Päättelemme siksi, että sameuskokeessa tehokkaiden polymeerien muodostaman sameuden tulisi olla vähintään 120 APHA-yksikköä. Täysin sekoittumattomat polymeerit, jotka erottuvat polyesterialtseista/styreeniliuoksesta, ovat tietysti sopimattomia käytettäväksi tässä keksinnössä, koska ne saisivat aikaan hyväksyttäväksi mahdollottomat polyesterialtseiliuoksen säilytys- ja käsittelyongelmat, vaikka ne olisivatkin tehokkaita.

Esimerkki 5

Tämä esimerkki esittää tämän keksinnön mukaisten polyesterialtseiliuosten tiksotropian merkitsevyyttä.

Valmistettiin kaksi esimerkissä 2 käytetyn kaltaista polyesterialtseiliuosta. Toinen, merkillä liuos N, ei ollut tiksotrooppinen ja muodostui 59,5 % hartsiliuoksesta styreenissä sisältäen 0,008 % hydrokinonia inhibiittorina ja 0,15 % apuainetta, jonka muodosti kobolttikuivike, joka sisälsi 10 % kobolttimetallia.

Toinen, merkillä liuos T, vastasi liuosta N, paitsi että se oli tehty tiksotrooppiseksi lisäämällä 0,5 % painosta "Aerosiliä" ja 0,2 % painosta dipropyleeniglykolia.

Liuoksista N ja T tehtiin seosnäytteitä eri ainesuhteissa näytteen tiksotropia-asteen vaihtelemiseksi ja jokaiseen näytteesseen lisättiin poly(dibutyylifumaraattia) 0,1 paino-osaa kohti 100 paino-osaa liuosta.

Jokaisen näytteen viskositeetti mitattiin Brookfield viskometrillä (malli RVT) käyttäen karaa n:o 2 25°C:ssa kierrosnopeuksilla 5 kierr./min ja 50 kierr./min ja jokaisen näytteen tiksotropialuku laskettiin käyttäen kaavaa

$$\text{Tiksotropialuku} = \frac{\text{Viskositeetti 5 kierr./min}}{\text{Viskositeetti 50 kierr./min}}$$

Sitten kaikille näytteille suoritettiin emissiokokeet käyttäen samaa menettelyä kuin esimerkissä 2.

Tulokset on taulukoitu alla taulukossa IV.

Taulukko IV

Näytteseos

Liuos T	100	80	60	40	20	0
Liuos N	0	20	40	60	80	100
Poly(dibutyylifumaraatti)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tiksotropiaominaisuudet

Viskositeetti 5 kierr./min (poisea)	18,8	14,8	10,4	6,4	3,6	2,8
Viskositeetti 50 kierr./min (poisea)	7,76	6,8	5,8	4,56	3,6	2,88
Tiksotropialuku	2,4	2,2	1,9	1,4	1,0	1,0

Painohäviö styreenin haihtuessa

20 min kuluttua (g)	0,18	0,18	0,19	0,22	0,22	0,22
40 min kuluttua (g)	0,28	0,29	0,30	0,35	0,39	0,40
60 min kuluttua (g)	0,36	0,36	0,38	0,43	0,53	0,56
Ympäröivä lämpötila (°C)	23	23	23	23	23	23

Nämä tulokset osoittavat, että poly(dibutyylifumaraatin) styreeniemissiota hillitsevä vaikutus lisääntyy tiksotropialuvun kasvaessa.

Suora vertailu tiksotrooppisten liuosten välillä ilman hillitsevää ainetta ja sen kanssa saatiin aikaan lisäkokeen avulla.

Tässä tapauksessa emissiokokeet suoritettiin viidelle seuraavalle näytteelle: (A) vertailuna, ei tiksotrooppinen liuos N, joka ei sisällä hillitsevää ainetta, (B) liuos T, joka ei sisällä hillitsevää ainetta (tikotropialuku 1,94), (C) tiksotrooppinen

hartsiliuos, joka vastaa liuosta T, paitsi että aerosil ja dipropyleeniglykoli korvattiin 0,15 %:lla painosta "Armogel":llä tikso- tropia-apuaine, jonka muodostaa hydrattu risiiniöljy- (tikso- tropia- luku 2,10), (D) ja (E), jotka vastaavat (B) ja (C) vastaavasti, mutta kumpaankin on lisätty 0,1 paino-osaa poly(dibutyylifumaraat- tia) kohti 100 paino-osaa liuosta.

Nämä tulokset on annettu alla taulukossa V.

Taulukko V

Näyte	A	B	C	D	E
Painohäviö (g) styreenin haihtuessa					
20 min kuluttua	0,24	0,26	0,26	0,21	0,21
40 min kuluttua	0,45	0,57	0,53	0,32	0,33
60 min kuluttua	0,63	0,79	0,76	0,41	0,41

Ympäröivä lämpötila jokaisessa tapauksessa oli 25°C.

On huomattava, että styreenin emissio tikso- trooppisista näytteistä B ja C, jotka eivät sisältäneet PDBF, oli pahempi kuin ei tikso- trooppisen vertailun. PDBF läsnäolo näytteissä D ja E pie- nentää styreeniemission selvästi alle vertailun A emissiotason.

Seuraava vertaileva koe osoitti, että 0,1 osan painosta PDBF lisäämisellä vertailunäytteeseen A 100 osaa liuosta kohti ei ollut hillitsevää vaikutusta styreeniemissioihin.

Tulos on annettu alla seuraavasti ympäröivän lämpötilan ol- lessa 26°C.

Taulukko VI

<u>PDBF lisätty</u>	<u>EI</u>	<u>KYLLÄ</u>
painohäviö (g) styreenin haihtuessa		
20 minuutin kuluttua	0,25	0,24
40 minuutin kuluttua	0,42	0,44
60 minuutin kuluttua	0,58	0,58

Patenttivaatimukset:

1. Polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että sen muodostaa tyydyttämätön polyesterin tikstrooppinen liuos haihtuvassa monomeerissä, ja seoksessa sen kanssa polymeeri, joka on osittain sekoittumaton (kuten edellä on määritelty) polyesterihartsiliuokseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että osittain sekoittumaton polymeeri siinä on tyydyttämättömän yksi- tai kaksiemäksisen karboksyylihapon alkyyli-, aryyli- tai aralkyyliesteri.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että mainittu esteri on tyydyttämättömän hapon esteri.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että mainittu esteri on tyydyttämättömän hapon alkyyliesteri.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että mainittu alkyyliryhmä sisältää 4-12 hiiliatomia.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että mainittu esteri on fumaari-, itakooni-, metakryyli- tai akryylihapon esteri.

7. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että mainitun osittain sekoittumattoman polymeerin pitoisuus seoksessa on alueella 0,001 - 10 % seoksen painosta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että mainitun polymeerin pitoisuus on alueella 0,01 - 1,0 % seoksen painosta.

9. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että haihtuva monomeeri siinä on styreeni.

10. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että sen tikstroopialuku on vähintään 1,3.

11. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että haihtuvan monomeerin määrä on alueella 20-60 % painosta.

12. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että osittain sekoittumaton polymeeri siinä on valittu dibutyylifumaraatin, 2-etyyliheksyyliakrylaatin, didekyyli-itakonaatin, heksyylietakrylaatin ja butyyliakrylaatin polymeereistä.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että se on oleellisesti tässä edellä esimerkissä 1 kuvatun kaltainen.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polyesterihartsiseos, t u n n e t t u siitä, että se on oleellisesti jossain esimerkeistä 2-5 kuvatun kaltainen.

Patentkrav:

1. Polyesterhartskomposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en tixotrop lösning av ett omättat polyesterharts i en flyktig monmer och i blandning därmed, en polymer som partiellt är okombinerbar (såsom här tidigare definierats) med polyesterhartslösningen.

2. Polyesterhartskomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den partiellt okombinerbara polymeren är en polymer av alkyl-, aryl- eller aralkylester av omättad mono- eller di-basisk karbonsyra.

3. Polyesterhartskomposition enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda ester är en ester av en -omättad syra.

4. Polyesterhartskomposition enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda ester är en alkylester av en -omättad syra.

5. Polyesterhartskomposition enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda alkylgrupp innehåller 4-12 kolatomer.

6. Polyesterhartskomposition enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda ester är en ester av fumar- itakon-, metakryl eller akrylsyra.

7. Polyesterhartskomposition enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att halten partiellt okombinerbar polymer i kompositionen ligger i området 0,001 till 10% per vikt av kompositionen.

8. Polyesterhartskomposition enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att halten av nämnda polymer ligger i området 0,01% till 1,0 % per vikt komposition.

9. Polyesterhartskomposition enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att den flyktiga monomeren är styren.

10. Polyesterhartskomposition enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att den har ett tixotroptal av åtminstone 1,3.

11. Polyesterhartskomposition enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden flyktig monomer ligger i området 20% till 60% per vikt.

12. Polyesterharts-komposition enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att den partiellt okömbinerbara polymeren valts bland polymerer av di-butylfumarat, 2-etylhexylakrylat, didecylitakonat, hexylmetakrylat och butylakrylat.

13. Polyesterharts-komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen är såsom här beskrivits i föregående exempel 1.

14. Polyesterharts-komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen är såsom här beskrivits i något av exemplen 2-5.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationerFR, US, GB - tutkimustulokset

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien 14182900, 882687

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland 2410787

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 3225117, 3449468, 3101748, 3879318, 4008294NL : 7603207

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

RJ.

Allekirjoitus