



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 72132
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty
Patent - beviljat 13 04 1987

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 L 63/10, C 08 K 5/09, 5/46

(21) Patentihakemus — Patentansökning 821772

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 19.05.82

(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 19.05.82

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 21.11.82

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. ---
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.12.86

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 20.05.81

USA(US) 265473 Toteennäytetty-Styrkt

(71) The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland,
Michigan, USA(US)

(72) Virginia Brooks Messick, Lake Jackson, Texas, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Oksaalihapolla ja fenotiatsiinilla stabiloidut vinyyliesterihartsit -
Med oxalsyra och fenotiazin stabiliserade vinylesterhartser

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee vinyyliesterihartseja, joiden säilyvyyttä on parannettu vaikuttamatta haitallisesti niiden kovettuvuuteen lisäämällä oksaalihapon ja fenotiatsiinin seosta ja mahdollisesti 4-kloori-2-nitrofenolia.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till vinylesterharts, vilkas lagringsbeständighet förbättrats utan att i störande grad påverka deras hårdbarhet genom tillsättning av oxalsyra och fenotiazin och eventuellt 4-klor-2-nitrofenol.

Oksaalihapolla ja fenotiatsiinilla stabiloidut vinyyli-
esterihartsit

Kuumassa kovettuvilla hartseilla on yleensä rajoitet-
tettu säilyvyys, s.o. säilytettäessä ympäristön lämpötiloissa
5 hartsit geelilytyvät ennenaikaisesti, mikä ei tietenkään ole
toivottavaa. Hartsin geelilytymistaipumus kasvaa yleensä
säilytyslämpötilan kasvaessa, ja riippuu myös reagenssien
valinnasta, sekä hartsiin yleensä sekoitettavan monomeerin
laadusta ja määrästä.

10 Kuumassa kovettuvilla vinyyliesterihartseilla, tyy-
dyttymättömillä polyestereillä tai niiden seoksilla on sa-
manlainen säilyvyys tai samanlaisia säilytyksenkesto-ongelmia.
Aiemmin tehdyt yritykset estää geelilytymistä tunnettujen
stabilointiaineiden avulla ovat myös johtaneet epätoivotta-
15 vaan pidentymiseen geelien katalyyttisissä geelilytymisajoissa,
sekä vaikuttaneet haitallisesti hartsin kovettuvuuteen.
Tyypillisiä alalla käytettyjä inhibiittoreita ovat tietyt
hydroksiamiinit, kuten US-patenttijulkaisussa 3 408 422 ehdo-
tetut, sekä US-patenttijulkaisussa 3 683 045 ehdotettu fe-
20 notiatsiini.

Tämä keksintö koskee kuumassa kovettuvaa hartsi-
koostumusta, jonka säilytyksenkesto on parantunut, ja joka
sisältää vinyyliesterihartsia ja vinyylimonomeeria reaktii-
visena laimennusaineena, ja stabiloivan määrän geelitymisen
25 inhibiittoria, tunnettu siitä, että geelilytymisen inhibiittori
on oksaaliapon ja fenotiatsiinin seos. Oksaaliapon ja feno-
tiatsiinin yhdistelmällä on synergistinen vaikutus; se lisää
kuumassa kovettuvien vinyyliesterihartsien säilyvyyttä vaikut-
tamatta haitallisesti niiden kovettuvuuteen. Lisäetuja saa-
30 daan käyttämällä oksaaliapon, fenotiatsiinin ja 4-kloori-
2-nitrofenolin yhdistelmää.

Vinyyliesterihartseja kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 367 992, jonka mukaan hydroksialkyyliakrylaattien tai -metakrylaattien dikarboksyylimahapopuoliestereiden annetaan reagoida polyepoksidihartsien kanssa. Bown kuvaa US-patenttijulkaisuisissa 3 066 112 ja 3 179 623 vinyyli-
 5 esterihartsien valmistusta monokarboksyylimahapoista, kuten akryyli- ja metakryylimahaposta. Bowen kuvaa myös vaihtoehtoisia valmistusmenetelmiä, joissa glysidyylimetakrylaatin tai -akrylaatin annetaan reagoida kaksiarvoisen fenolin, kuten bisfenoli A:n natriumsuolan kanssa. Epoksinovolak-
 kahartseihin perustuvia vinyyliesterihartseja kuvataan
 10 US-patenttijulkaisussa 3 301 743. Fekete et al. kuvaavat myös US-patenttijulkaisussa 3 256 226 vinyyli-esterihartseja, joissa polyepoksidin molekyyliainoa kasvatetaan antamalla dikarboksyylimahapon reagoida polyepoksidihartsin kanssa, samoin kuin akryylimahapon, jne. Muita bifunktionaalisia yhdisteitä, jotka sisältävät ryhmän, joka reagoi
 15 epoksidiryhmän kanssa, kuten amiinin, merkaptaanin ja vastaavan voidaan käyttää dikarboksyylimahapon sijasta.
 Kaikki yllä kuvatut hartsit, jotka sisältävät karakteristisia sidoksia



sekä pääteasemassa olevia polymeroituvia vinylideeniryhmiä luokitellaan vinyyliesterihartseiksi.

Lyhyesti sanottuna mitä tahansa tunnettuja poly-
 25 epoksiedeja voidaan käyttää valmistettaessa keksinnön mukaisia vinyyliesterihartseja. Käyttökelpoisia polyepoksiedeja ovat sekä kaksiarvoisten alkoholien että fenolien rasyahapot tai kuivuvien öljyjen hapot, epoksidoidut diolefiinit, epoksidoidut kaksoistyydyttymättömien happojen esterit samoin kuin tyydyttymättömien polyesterien epoksidit,
 30 sillä edellytyksellä, että ne sisältävät molekyyllissään useamman kuin yhden oksiraaniryhmän.

Edullisia polyepoksideja ovat moniarvoisten alkoholien tai moniarvoisten fenolien glysidyylipolyeetterit, joiden paino epoksidiryhmään kohden on noin 150 - 2000.

5 Nämä polyepoksidit valmistetaan tavallisesti antamalla ainakin kahden moolin epihalohydriiniä alkoholia tai moniarvoista fenolia ja riittävän määrän emästä yhdistettäväksi halohydriinin halogeeniin reagoida keskenään. Tuotteet ovat tunnettuja siitä, että ne sisältävät enemmän kuin yhden epoksidiryhmän molekyylissään, s.o. niiden 1,2-epoksieki-

10 Tyydyttämättömiin monokarboksyylihappoihin kuuluvat akryylihappo, metakryylihappo, halogenoitu akryyli- tai metakryylihappo, kanelihappo ja vastaavat sekä niiden seokset. Termiin " tyydyttymättömät karboksyylihapot " sisältyvät myös dikarboksyylihappojen hydroksialkyyliakrylaatti- tai metakrylaattiesterit, joita kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 367 992 ja joissa hydroksialkyyli-ryhmä sisältää
15 edullisesti 2 - 6 hiiliatomia.

Polymerointi-inhibiittoreita, joita usein kutsutaan prosessi-inhibiittoreiksi, kuten t-butyylivatekolia, hydrokinonin monometyylieetteriä (MEHQ) tai hydrokinonia, on edullista lisätä estämään ennen aikaista polymeroitumista vinyylesterihartsin valmistuksen aikana.

20 Soveltuvia monomeereja ovat aromaattiset vinyyleyhdisteet, kuten esimerkiksi styreeni, vinyylitolueeni ja divinyylibentseeni. Muihin käyttökelpoisiin monomeereihin kuuluvat tyydyttyneiden alkoholien esterit, kuten esimerkiksi metyyli-, etyyli-, isopropyyli- ja oktyyliakrylaatit tai metakrylaatit; vinyliasetaatti, diallyylimaleaatti, dimetal-
25 lyylifumaraatti; niiden seokset sekä kaikki muut monomeerit jotka pystyvät kopolymeroitumaan vinyylesterihartsin kanssa.

Oksaalihappoa on kaupallisesti saatavissa dihydraattina, ja happo ja sen dihydraatti ovat yhtä tehokkaita stabilisaattorina. Oksaalihappo tai dihydraatti on tavallisesti tehokas pitoisuutena 50 - 1000 ppm, vinyylesterihartsin ja

vinyyylimonomeerin kokonaispainosta. Suurempia määriä kuin 1000 ppm voidaan käyttää, ja ne parantavat stabiiliisuutta, mutta saattavat pidentää geelityymisaikaa.

Käytettävä määrä on edullisesti 50 - 400 ppm.

- 5 Fenotiatsiini on tavallisesti tehokas pitoisuutena 10 - 500 ppm, edullisesti 50 - 400 ppm. Synergistinen vaikutus, joka havaitaan käytettäessä oksaaliapon ja fenotiatsiinin seosta, ilmenee kaikkialla kahden aineosan suhteilla, jotka sisältävät merkittävän määrän kumpaakin. Kun 4-kloori-2-nitrofenolia lisätään geelityymisen inhibiittoriseokseen, sitä käytetään pitoisuutena 10 - 500 ppm, edullisesti 50 - 400 ppm.

- 10 Stabilointiaine lisätään tavallisesti valmistettuun hartsiin joko ennen sekoittamista vinyyylimonomeeriin tai sen jälkeen. Oksaaliapon ja fenotiatsiinin yhdistelmä voi pidentää hartsien säilyvyyttä 1-5-kertaiseksi tai enemmän. Se on myös vähemmän riippuvainen ilmasta ja on tehokas stabilisaattorina sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa.

- 15 Katalysaattorit, joita voidaan käyttää kovetukseen tai polymeroitiin, ovat edullisesti peroksidi- tai vetyperoksidikatalysaattoreita, kuten esimerkiksi bentsoyyliperoksidi, lauroyyliperoksidi, kumeenivetyperoksidi, t-butyylivetyperoksidi, metyylietyyliketoniperoksidi (MEKP) ja t-butyyliperbentsoaatti. Lisättävän katalysaattorin määrä on edullisesti 0,1 - 5 % hartsin painosta.

- 20 Hartsin kovettuminen saadaan edullisesti alkamaan lisäämällä huoneen lämpötilassa tunnettuja nopeuttavia aineita tai promootoreita, kuten esimerkiksi lyijyä, kalium- tai kobolttinaftenaattia, N,N-dimetyylianiiliinia ja N,N-dimetyyli-p-toluidiinia, tavallisesti pitoisuutena 0,1 - 0,5 p-%. Promoottoripitoinen/katalysoitu hartsi/monomeerikoostumus ilman inhibiittoria muuttuu tavallisesti geeliksi muutamassa minuutissa ja kovettuu kiinteäksi 30 minuutissa - 1 - 2 tunnissa. Tämä aika saattaa vaihdella

suuresti riippuen käytetystä hartsista ja vinyylimono-
meerista, käytetystä katalysaattori/promoottorisysteemistä
ja sen pitoisuudesta, lämpötilasta ja muista tekijöistä.
Samanlaisia tuloksia saadaan, kun mukana on tavanomaisia
prosessi-inhibiittoreita, jotka on lisätty hartsin val-
mistuksen aikana. Määrinä, jotka ovat välttämättömiä
5 halutun tuloksen saavuttamiseksi tällaiset prosessi-inhibiit-
torit eivät paranna valmisteen säilyvyyttä merkittävässä
määrin. Käytettäessä sellaisina määrinä, jotka edistävät
säilyvyyttä, geeliytymis- ja kovettumisnopeudet kasvavat
liian suuriksi. Keksinnön etuna on se, että prosessi-in-
10 hibiittoria voidaan käyttää pienin mahdollinen määrä,
joka tarvitaan hartsin valmistuksen aikana, ja se, että
keksinnön mukaisia stabiloivia inhibiittorisysteemejä
voidaan käyttää toivotun säilyvyyden aikaan saamiseksi
15 vaikuttumatta haitallisesti geeliytymiseen ja kovettumiseen.

Keksinnön etuja ja parasta mallia keksinnön toteut-
tamiseksi kuvataan seuraavien esimerkkien avulla. Kaikki osuudet
ja prosenttisuudet ovat paino-osia ja -prosentteja, ellei
toisin mainita.

Esimerkit 1 - 11 ja vertailukokeet A - D

20 Seuraaviin esimerkkeihin ja vertailukokeisiin käy-
tettiin hartseja A ja B. Hartsi A valmistettiin katalyyt-
tisesti antamalla bisfenoli A:n ja bisfenoli A:n diglysi-
dyylieetterin, jonka epoksi-ekvivalenttipaino (EEW) on
172 - 176, reagoida typpi suojavaasuna 1h:n ajan, jolloin
muodostuu polyepoksidi, jonka EEW on 535. Kun välituote oli
25 jäähtynyt 110°C:een, lisättiin vielä bisfenoli A:n digly-
sidyylieetteriä yhdessä metakryylihapon ja hydrokinonin
kanssa, ja annettiin reagoida, kunnes karboksyyli-ryhmä-
pitoisuus oli 2 - 2,5 %. Sitten lisättiin maleiinihappo-
anhydridia vinyyliesterihartsiin, ja annettiin reagoida
sen kanssa. Lopullinen hartsi laimennettiin styreenillä,
30 joka sisälsi 50 ppm t-butylikatekolia. Lopullisen hartsin-
valmisteen aineosat ovat:

	Bisfenoli A	7,7 %
	Bisfenoli A:n diglysidyylietteri, EEW 172-176	25,1 %
	Metakryylihapo	9,15%
	Bisfenoli A:n diglysidyylietteri, EEW 172-176	11,6 %
	Maleiinihappoanhydridi	1,45%
5	Styreeni	45,0 %

10 Hartsii B valmistettiin antamalla metakryyli-
hapon (1 ekv.) reagoida epoksinovolakan (EEW =821,
0,75 ekv.) ja bisfenoli A:n diglysidyylietterin (EEW =
186 - 192, 0,25 ekv.) kanssa. Nämä reagoivat aineet kuu-
mennettiin 115°C:een katalysaattorin ja hydrokinonin
läsnä ollessa, kunnes karboksyylihappopitoisuus saavutti
1 %. Reaktioseos jäähdytettiin ja lisättiin styreeniä,
joka sisälsi 50 ppm t-butyylivatekolia. Lopullisen hartsival-
mistein aineosat ovat:

15	Metakryylihapo	20,6 %
	Epoksinovolakka. EEW 175-182	32,1 %
	Bisfenoli A:n diglysidyylietteri. EEW 186-192	11,3 %
	Styreeni	36,0 %

20 Esimerkit 1 - 11 ja vertailukokeet A - D tehtiin
sekoittamalla yhtä tai useampaa inhibiittoriyhdistettä
hartsiiin A tai hartsiiin B. Inhibiittoriyhdisteet merki-
tään seuraavasti:

	<u>Inhibiittoriyhdiste</u>	
	Fenotiatsiini	C
	Hydrokinonin monometyylietteri	D
	Oksaalihappodihydraatti	E
25	Kidevedetön oksaalihapo	F
	4-kloori-2-nitrofenoli	G

30 Esimerkkien 1 - 11 ja vertailukokeiden A - D tu-
loksia tutkittiin seuraavilla stabiilisuus- ja kovettu-
vuuskokeilla. Kussakin säilyvyyskokeessa kapeasuinen,
pyöreä, kullanruskea pullo (vetoisuus 59 ml) täytettiin
70- tai 94 -prosenttisesti hartsivalmisteella, joka si-
sälsi yhtä tai useampaa inhibiittoriyhdistettä. Nesteen

yläpuolella oli joko ilmaa tai typpeä. Pullo suljettiin 20 mm tinalla päällystetyllä muovikorkilla. Pullo laitettiin sitten kiertoilmauniin, jonka lämpötila pidettiin 55°C :na tai $43,3^{\circ}\text{C}$:na. Lämpötilassa $43,3^{\circ}\text{C}$ tehdyissä kokeissa pullot täytettiin vain 94-prosenttisesti. Kunkin

5 valmisteen stabiilisuus tarkistettiin päivittäin kääntämällä kukin pullo ylösalaisin. Valmistetta pidettiin geelityneenä, ja se poistettiin uunista, kun kiinteä hartsi-kerros pysyi pullon pohjalla, tai kun valmiste oli jähmeää.

Tehtiin kolme geelitysmiskoetta. Ensimmäisessä kokeessa (I) sekoitettiin 1,0 g bentsoyyliperoksidia ja

10 1,0 g styreeniä 108,2 ml:n laajasuisessa pullossa. Lisättiin 100 g hartsivalmistetta, ja seosta sekoitettiin ravistimessa 45 min. Kopolymeroitu hartsivalmiste kaadettiin koeputkeen korkeudelle 76 mm. Koeputki suljettiin korkilla ja sen annettiin seistä 5 - 10 min ilmakuplien poistamiseksi. Lämpöpari laitettiin koeputken keskelle 25,4 mm hartsival-

15 misteen pinnan alapuolelle. Koeputki, jossa oli hartsivalmiste ja lämpöpari, laitettiin vakiolämpöiseen hauteeseen, jonka lämpötila pidettiin $82,2^{\circ}\text{C}$:na. Kaksi ajastinta käynnistettiin, kun hartsivalmisteen lämpötila saavutti arvon $65,6^{\circ}\text{C}$. Toinen ajastin pysäytettiin, kun hartsivalmisteen lämpötila oli noussut $5,6^{\circ}\text{C}$ lämpöhauteen lämpötilaa

20 korkeammalle. Tätä aikaa pidettiin geelitysmisaikana. Koetta jatkettiin, kunnes rekisteröivä pyrometri oli käynyt kaksi minuuttia maksimilämpötilan saavuttamisen jälkeen. Toinen ajastin pysäytettiin, kun hartsi oli saavuttanut maksimilämpötilan pyrometrin mukaan. Maksimilämpötilaa kutsuttiin huippulämpötilaksi. Aikaa, joka kului hartsivalmisteen lämpötilan nousuun $65,6^{\circ}\text{C}$:sta huippulämpötilaan, kutsuttiin huippuajaksi.

25

Toisessa geelitysmiskokeessa (II) 100 g hartsia A tai B laitettiin 108,2 ml:n laajasuiseen lasiastiaan. Hartsia sisältävä astia laitettiin lämpötilassa 25°C olevaan vakio-

30 lämpöiseen hauteeseen 45 min:ksi. Hartsiin lisättiin 0,5 ml kobolttinaftenaatin 6 % liuosta petrolieetterissä, ja sekoitettiin hyvin.

Sitten lisättiin 1,5 ml metyylietyyliketoniperoksidin 60 % liuosta dimetyyliftalaatissa valmisteeseen, ja sekoitettiin hyvin. Astia, joka sisälsi katalysoidun hartsi-valmisteen, laitettiin geeliytymismittarin telineeseen ja putki upotettiin hartsiin. Geeliytymismittari käynnistettiin, ja aika, joka kului hartsin geeliytymiseen rekisteröitiin Tätä kutsuttiin geeliytymisajaksi. Astia, joka sisälsi katalysoidun hartsivalmisteen, poistettiin geeliytymismittarista ja lämpöpari asetettiin noin 19 mm:n korkeudelle astian pohjasta. Aika ja lämpötila, jossa hartsivalmiste irtoaa astian seinistä, mitattiin. Tätä lämpötilaa kutsutaan huippulämpötilaksi. Kokonaisaikaa, joka kului MEKP:n lisäyksestä huippulämpötilan saavuttamiseen, kutsuttiin huippuajaksi.

Kolmannessa geeliytymiskokeessa (III), tehtiin kokeen (II) toimenpiteet käyttäen 0,2 ml 6-% kobolttinaftenaattia ja 0,75 ml 60-% MEKP.

Lovikovuus, joka mitattiin Barclay-puristimella ASTM D 2583:n mukaisesti, määritettiin esimerkkien 3 ja 5 ja vertailukokeiden A ja C tuotteille. Ennen kovuusmittauksien tekoa näytteitä kovetettiin huoneen lämpötilassa 24 h. Katalysaattorisysteeminä oli 0,3 ml 60-% MEKP-liuosta /100 g hartsia A tai hartsia B.

Koostumukset ja koetulokset esimerkeille 1 - 5 ja vertailukokeille A ja B ovat taulukossa I. Esimerkkien 6 - 11 ja vertailukokeiden C ja D koostumukset ja koetulokset ovat taulukossa II.

Esimerkkien 1 - 3 ja vertailuesimerkin A mukaisesti tutkittiin hartsista A tehtyjä valmisteita, jota sisälsivät erilaisia epäorgaanisia ja orgaanisia happoja. Käytetyt hapot olivat kloorivety-, ortofosfoni-, etikka- ja trikloorietikkahappo.

Mikään näistä koostumuksista ei onnistunut saamaan aikaan samanlaisia etuja kuin oksaalihappo.

- Esimerkkien 4 - 11 ja vertailukokeiden B-D menetelmillä tutkittiin hartsista B tehtyjä koostumuksia, jotka sisälsivät erilaisia epäorgaanisia ja orgaanisia happoja.
- 5 Käytetyt hapot olivat kloorivety-, typpi-, rikki-, maleiini- ja etikkahappo. Millään niistä ei ollut oksaalihapon kaltaisia edullista vaikutusta hartsiin B. Kun käytettiin ortofosforihappoa, stabiilisuus säilytettäessä parani, mutta geelitymisajat pitenivät käytännön kannalta liiaksi.

Taulukko 1

Esimerkki tai vertailukoe	A		1		2		3		4		5	
	A		A		A		A		B		B	
hartsi	A		A		A		A		B		B	
Inhibiittori, ppm												
C	150		150		150		150		256		256	
D	250		--		--		--		--		--	
E	--		200		200		200		200		200	
G	--		--		--		100		--		100	
Stabiiliuskokeet, päivää												
Lämpö- neste- Ympäristö- tila- kaasu vuus												
55°C, 70%, ilma	9		11		--		14		10		10	5
55°C, 70%, N ₂	5		13		--		7		8		10	3
55°C, 94%, ilma	4		8		--		10		6		6	3
55°C, 94%, N ₂	4		8		--		10		5		5	3
43.3°C, 94%, ilma	14		25		17		26		--		17	9
43.3°C, 94%, N ₂	12		--		17		26		--		17	10

Taulukko I (jatk.)

Esimerkki tai

Vertailukoe

Geeliytymiskokeet

82,2°C,

Geeliytymisaika min.

Huippuaika, min.

Huippulämpöt. °C

25°C (I)

Geeliytymisaika, min.

Huippuaika min.

Huippulämpöt. °C

25°C (II)

Geeliytymisaika, min.

Huippuaika, min.

Huippulämpöt. °C

Recool-kovuus

A	1	2	3	4	5	B
12,8	9,1	10,5	--	12,5	--	--
15,6	12,0	13,1	--	14,2	--	--
188,9	198	197,8	--	203,9	--	--
19	14,9	15,5	--	11,4	--	--
35	26,5	28,1	--	16,7	--	--
167,2	171	155	--	202	--	--
75	--	69,3	--	91,7	--	--
141	--	99,5	--	105,2	--	--
128,3	--	162,2	--	185,6	--	--
3	--	--	23	--	20	18

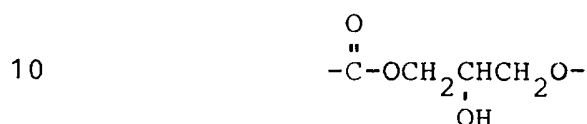
Taulukko II

Esimerkki tai
Vertailukoe

	6	C	7	D	8	9	10	11
Hartsit	B	B	B	B	B	B	B	B
Inhibiittori, ppm								
C	256	--	256	--	256	256	256	256
E	50	100	100	200	200		300	400
F	--	--	--	--	--	200	--	--
Stabiilisuskokeet, olosuhteet								
Neste- Ympäri- tilavuus vä kaasu								
1. koe.								
55°C, 70%, ilma	6	3	9	2	9	9	10	9
55°C, 70%, N ₂	4	--	6	--	6	7	6	5
55°C, 94%, ilma	4	--	6	--	6	5	6	6
55°C, 94%, N ₂	4	--	6	--	--	5	5	5

Patenttivaatimukset

1. Kuumassa kovettuva hartsikoostumus, jolla on parantunut varastointistabiilisuus ja joka sisältää vinyyli-
 5 esterihartsia, reagoivana laimennusaineena toimivaa vinyylimonomeeria ja stabiloivan määrän geeliytymisen inhibiittoria, jolloin vinyyliesterihartsit sisältävät niille tunnusomaisia ryhmiä



ja polymeroituvia päätevinylideeniryhmiä, t u n n e t t u siitä, että geeliytymisen inhibiittori on oksaalihapon ja fenotiatsiinin seos.

- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että siinä on oksaalihappoa 50 - 1 000 ppm ja fenotiatsiinia 10 - 500 ppm vinyyliesterihartsin ja vinyylimonomeerin kokonaispainosta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
 20 t u n n e t t u siitä, että lisätään 4-kloori-2-nitrofenolia geeliytymisen inhibiittoriksi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus,
 t u n n e t t u siitä, että siinä on 4-kloori-2-nitrofenolia 10 - 500 ppm vinyyliesterihartsin ja vinyylimono-
 25 meerin kokonaispainosta.

Patentkrav

1. Värmehärdbar hartskomposition med förbättrad lagringsstabilitet och omfattande ett vinylesterharts, en
 5 vinylmonomer som ett reaktivt utspädningsmedel och en stabiliserande mängd av en gelningsinhibitor, varvid vinylesterhartserna innehåller karakteristiska grupper



och polymeriserbara vinylidenändgrupper, k ä n n e -
 t e c k n a d därav, att gelningsinhibitorn är en blandning av oxalsyra och fenotiazin.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
 15 t e c k n a d därav, att oxalsyran är närvarande i en mängd av 50 - 1 000 ppm och att fenotiazinet är närvarande i en mängd av 10 - 500 ppm, baserat på totala vikten av vinylesterhartset och vinylmonomeren.

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e -
 20 t e c k n a d därav, att 4-klor-2-nitrofenol tillsätts som gelningsinhibitor.

4. Komposition enligt patentkravet 3, k ä n n e -
 t e c k n a t därav, att 4-klor-2-nitrofenolet är närvarande i en mängd av 10 - 500 ppm, baserat på totalvikten
 25 av vinylesterhartset och vinylmonomeren.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 301 407 (C 08 g 51/60).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 683 045 (C 08 g 45/04).