



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 171732

(13) B

(51) Int Cl⁵ C 08 J 9/10, C 08 F 2/08, C 09 D 7/12

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	884245	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	26.09.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	26.09.88	(30) Prioritet	02.10.87, US, 104624
(41) Alm. tilgj.	03.04.89		
(44) Utlegningsdato	18.01.93		

(71) Patentsøker Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, PA 19105, US
(72) Oppfinner Chao-Jen Chung, North Wales, PA, US
Andrew Mercurio, Gwynedd Valley, PA, US
Frederick Herbert Walker, Hatfield, PA, US
(74) Fullmektig AS Bergen Patentkontor, Bergen

(54) Benevnelse Ikke-vandig dispersjon, fremgangsmåte til fremstilling, samt anvendelse derav

(56) Anførte publikasjoner US 3349050, 4133785, Chemical Abstracts, vol. 107, 1987, no. 156527r.

(57) Sammendrag En ikke-vandig, alkydfri, polymer dispersjon, egnet for å nedsette tørretiden for et alkydholdig bestrykningsmiddel, inneholder 10-60 vekt% av en første polymer og 90-40 vekt% av en andre polymer, som er dispergert i et ikke-vandig medium hvori den første polymer er løselig og hvori den andre polymer er uløselig, og at den første polymer er bundet til eller adsorbert på den andre polymer, den første polymer har en antallsmidlere molekylvekt på 2.000-40.000 og en beregnet glasstemperatur på minst -10°C.

Fremstilling og anvendelse av dispersjonen er omtalt.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en ikke-vandig, alkydfri polymer dispersjon, egnet til å nedsette tørretiden for et alkydholdig bestrykningsmiddel, og en fremgangsmåte til fremstilling av den ikke-vandige dispersjon.

Oppfinnelsen vedrører dessuten anvendelse av dispersjonen for nedsettelse av et alkydholdig bestrykningsmiddels tørretid.

Tilsetningen av den ikke-vandige dispersjon til et alkydholdig bestrykningsmiddel minsker tiden som er nødvendig for at bestrykningsmidlet skal tørre, uten vesentlig ugunstig virkning på det flyktige organiske innhold og påføringsviskositet for bestrykningsmidlet eller dets fysikalske egenskaper.

Som et resultat av økende bekymring for miljøforurensning og for å tilfredsstillende offentlige bestemmelser ønsker bestrykningsmiddelindustrien å minske innholdet av flyktige organiske bestanddeler (heretter benevnt "VOC") i bestrykningsmidlene. Alkydharpiksholdige bestrykningsmidler, særlig de som tørrer i luft ved omgivelsestemperatur er en vesentlig bidragsyter når det gjelder flyktige organiske løsningsmidler.

Produsenter av alkydharpikser og de som formulerer bestrykningsmidler har forsøkt å modifisere alkydholdige bestrykningsmidler for å tilfredsstillende kravene til flyktige organiske bestanddeler. Et forsøk har vært å senke alkydharpiksens molekylvekt. Senkning av alkyd-molekylvekten har den virkning at andelen ikke-flyktig materiale i bestrykningsmidlet øker, hvorved VOC avtar, uten vesentlig økning av bestrykningsmidlets viskositet eller dets påføringsviskositet. Med "bestrykningsmidlets viskositet eller dets påføringsviskositet" menes viskositeten til bestrykningsmidlet under aktuelle påføringsbetingelser for bestryk-

ningsmidlet. For påføring av et alkydholdig bestrykningsmiddel som et belegg, såsom ved sprøyting, bør påføringsviskositeten til bestrykningsmidlet under betingelser med høye skjærkrefter fortrinnsvis være 300 cP eller mindre. Idet alkydharpikser som tørres i luften er basert på en fornetningsreaksjon i bestrykningsmidlet for oppbygging av den nødvendige molkeylvekt for å oppnå de ønskede beleggsegenskaper, øker senkning av molekylvekten til alkydharpiksen dramatisk og på ufordelaktig måte tørretiden for belegget. Dette er en særlig ulempe når økte tørretider nedsetter produktivitet, f.eks. når belegget skal påføres i en fabrikk.

En annen mulighet som har vært benyttet har vært kjemisk modifikasjon av selve alkydharpiksen for å bibringe den en funksjonalitet som gjør den løselig eller dispergerbar i et medium som hovedsakelig består av vann. (Se Oil and Color Chemist's Association, Surface Coatings, 2. utgave, Chapman and Hall Ltd., New York, 1983, p. 208-256). Disse vannspedbare alkydholdige bestrykningsmidler har imidlertid ved mange anvendelser ikke like gode egenskaper som de opprinnelige løsningsmiddelsbaserte alkydbestrykningsmidler. Dårlig vannbestandighet og lange tørretider under betingelser med høy fuktighet er to av de typiske svakheter hos slike vannspedbare alkydholdige bestrykningsmidler. I tillegg er de vanskelig å formulere og noe kostbare.

En annen mulighet har vært å tilsette en liten mengde av en alkydmodifisert polymer som hovedsakelig består av fra mikrogel til lavmolekylær polymer. Mikrogelen påvirker tørretiden ved at den virker som et effektivt tverrbindingsmiddel. (Se US-patentskrift 4.199.487 og Progress in Organic Coatings, Vol 14, 1986, Synthesis of Air Drying Microgels, Nakayama, p. 1103-1113).

En løsning når det gjelder tørretidsproblemet har vært å blande løsningspolymerer som er løst i ikke-vandige løsningsmidler, med alkydharpiksholdige bestrykningsmiddelsformuleringer (se Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1. utgave, John Wiley and Sons, Inc., 1964, R.G. Mraz og R.P. Silver, Alkyd Resins, p. 687). En slik type av løsningspolymerer er akrylpolymerer som tilsettes til alkydharpiskformuleringer. Dersom løsningspolymeren har lav molekylvekt, mindre enn 10.000 Mn, har det vist seg at de resulterende belegg blir uakseptabelt sprø. Der-

som løsningspolymeren har en høy molekylvekt må innholdet av flyktig organisk løsningsmiddel i formuleringen økes for å oppnå en akseptabel påføringsviskositet. Av den grunn er blanding av løsningspolymerer med alkydharpiskformuleringer ikke blitt en universelt akseptert løsning på problemene med flyktige organiske bestanddeler og tørretid.

I JP-A-58-149943 og JP-A-58-213059 beskrives det en fremgangsmåte til fremstilling av ikke-vandige dispersjoner ved polymerisasjon av vinylmonomerer med alkydharpikser som inneholder tørrende oljer, og anvendelse av slike dispersjoner i alkydholdige malinger. Denne fremgangsmåte er ikke universelt anvendbar for enhver alkydholdig formulering idet alkyden som anvendes for stabilisering av den ikke-vandige dispersjon må være nøye tilpasset til oljelengden i alkyden i bestrykningsmidlet (58-213059), eller alkyden som skal modifiseres med den ikke-vandige dispersjon må ha en spesifikk oljelengde (58-149943). I tillegg har det vist seg at denne løsning ikke er meget effektiv når det gjelder å senke tørretiden (se sammenligningseksempel).

US-patentskrift 4.133.785 vedrører et lufttørrende alkydbestrykningsmiddel fremstilt ved kopolymerisasjon, i nærvær av en ikke-peroksid- eller ikke-hydroperoksidinitiator, av minst to kopolymeriserbare alfa, beta-etylenisk umettede monomerer, som må inneholde minst 10-19% akrylnitril, med en modifisert alkydharpiks i en hydrokarbonvæske. Den modifiserte alkyd inneholder 1-4 vekt% itakonsyre. Itakonsyren utgjør det sted på alkyden hvortil polymeren bindes. Etter kopolymerisasjonen tilsettes en andre hydrokarbonvæske for å danne en dispersjon, og dispersjonen avkjøles inntil det er dannet en dispersjon som inneholder polymerpartikler som er 2 μm eller mindre. Det er imidlertid ikke angitt eller antydnet noe om anvendelsen av en slik dispersjon til å modifisere alkydholdige bestrykningsmidler. Også i JP-A-59-199777 beskrives modifisering av et ikke-vandig dispersjonsbeleggs egenskaper ved tilsetning av en alkydharpiks.

Selv om det er beskrevet tallrike muligheter, også anvendelse av løsningspolymerer og ikke-vandige dispersjoner, for modifisering av alkydholdige bestrykningsmidler, foreligger det fremdeles behov for en enkel og effektiv måte til å senke tørretiden

i alkydbestrykningsmidler uten ugunstig påvirkning av innholdet av flyktige bestanddeler, beleggsegenskaper eller midlets viskositet.

Det er av den grunn et formål med den foreliggende oppfinnelse å frembringe et effektivt modifieringsmiddel for alkydholdige bestrykningsmidler, som er enkelt å fremstille og anvende og som gir ønskede formulerings- og beleggsegenskaper.

Det er ifølge den foreliggende oppfinnelse frembrakt en ikke-vandig, alkydfri polymerdispersjon som har høyt tørrstoffinnhold. Dispersjonen er kjennetegnet ved at den inneholder 10-60 vekt% av en første polymer og 90-40 vekt% av en andre polymer, som er dispergert i et ikke-vandig medium hvori den første polymer er løselig og hvori den andre polymer er uløselig, at den første polymer er bundet til eller adsorbent på den andre polymer, og at den første polymer har en antallsmidlere molekylvekt på 2.000-40.000 og en beregnet glasstemperatur på minst -10°C .

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kjennetegnes ved

a) binding eller adsorpsjon av en første polymer, som er løselig i et ikke-vandig medium, som har en antallsmidlere molekylvekt på 2.000-40.000 og en beregnet glasstemperatur på minst -10°C , til en andre polymer som er uløselig i det ikke-vandige medium, i et vektforhold mellom den første polymer og den andre polymer på fra 10:90 til 60:40, og

b) dispergering av polymerene som er bundet eller adsorbent til hverandre i et ikke-vandig medium.

Den ikke-vandige dispersjon ifølge oppfinnelsen inneholder to polymere bestanddeler: en lavmolekylær løsningspolymer med høy T_g , og en polymer som er uløselig i det valgte ikke-vandige medium. Både løsningspolymeren og den uløselige polymer er alkydfrie.

Den løselige polymer

Det er fire grunnleggende kriterier for valg av en løselig polymer som er anvendbar ved utøvelse av oppfinnelsen. Den løselige polymer må:

1. Ha en antallsmidlere molekylvekt (M_n) i området fra 2.000 til 40.000.
2. Være løselig i det ikke-vandige medium som er valgt for fremstillingen av den ikke-vandige dispersjon.

3. Ha en beregnet glasstemperatur (T_g) på minst -10°C , samt

4. Være i stand til å bindes kjemisk til eller adsorberes fysikalsk på de uløselige polymerpartikler.

Det har vist seg at den løselige polymers M_n skal være i området fra 2.000 opp til 40.000. Løselige polymerer som oppfyller de tre andre betingelser, men som har en M_n på under 1.500 er uønskede for oppfinnelsen på grunn av at de gir ustabilitet i den ferdige ikke-vandige dispersjon, noe som resulterer i for mye partikkeldannelse ved fremstilling eller partikkelagglomerering i den ikke-vandige dispersjon eller det alkydholdige bestrykningsmiddel. Løselige polymerer som ellers er akseptable, men som har en M_n på over 40.000 gir andre uønskede virkninger i den ferdige ikke-vandige dispersjon. Disse løselige polymerer med høy molekylvekt øker påføringsviskositeten til den ikke-vandige dispersjon over vanligvis anvendbare påføringsviskositeter og nødvendiggjør derved tynning av det ferdige bestrykningsmiddel ved tilsetning av organisk løsningsmiddel med ledsagende uønsket økning i flyktige organiske bestanddeler.

Det foretrukne M_n -område for den løselige polymer er fra 2.000 til 15.000.

Mange foskjellige væsker har vært anvendt som medier til fremstilling av den ikke-vandige dispersjon, og følgelig finnes det et stort antall monomerer for fremstilling av løsningspolymerer som er løselige i disse. I typiske ikke-vandige dispersjonsmedier er det anvendt forholdsvis upolare væsker bestående av organiske væsker, såsom f.eks. alifatiske, alicykliske og aromatiske hydrokarboner eller blandinger derav. Når slike væsker anvendes som hovedbestanddelen av de ikke-vandige medier, må man velge en monomer eller monomerblanding som vil danne en polymer som er løselig i de valgte medier. For å utføre et slikt valg er løselighetsparametre nyttige for utvelgelsen. Løselighetsparameteren til den løselige polymer må være nær løselighetsparameteren til de ikke-vandige medier. Ved å tilpasse løselighetsparametrene slik mellom polymer og medier kan egnede monomerer og monomerblandinger velges for fremstilling av en egnet løselig polymer for anvendelse i de valgte ikke-vandige medier. Disse løselighetsparametre kan finnes i Polymer Handbook, kapittel IV, p. 337-359, J. Brandrup og J.H. Immergut., John Wiley and Sons,

New York, 1975, og i K.E.J. Barret., Dispersion Polymerization In Organic Media, John Wiley and Sons, New York, 1975, kapitlene 3 og 4. Løseligheten til polymermaterialet i de valgte ikke-vandige medier kan bekreftes ved aktuelle eksperimentelle tester som en vanlig kjemiker er i stand til å utføre.

Den løselige polymer må også ha en beregnet glasstemperatur (Tg) på over -10°C . Den løselige polymers glasstemperatur beregnes for den foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av Fox-ligning:

$$1/Tg \text{ polymer} = W_a/Tg_a + W_b/Tg_b + \text{etc}$$

hvor W_a , W_b etc. er vektfraksjonen av hver monomer som anvendes til fremstilling av den løselige polymer, og Tg_a , Tg_b etc. er glasstemperaturene til en homopolymer fremstilt av disse monomerer. Glasstemperaturer for polymerer kan finnes i lærebøker, såsom Polymer Handbook, J. Brandrup og I.H. Immergut, kapittel III, W.A. Lee og R.A. Rutherford, p. 139-192. Det har i forbindelse med den foreliggende oppfinnelse vist seg at jo høyere Tg for den løselige polymer er desto større tørretidforbedring oppnås med den ikke-vandige dispersjon som inneholder den løselige polymerbestanddel.

Det skal imidlertid bemerkes at når den løselige polymers beregnede Tg øker og tørretiden til bestrykningsmidlet avtar øker det ferdige beleggs sprøhet. Følgelig bør forholdet mellom løselig polymer og uløselig polymer, sammensetningen til den spesielle løselige polymer og mengden ikke-vandig dispersjon som inneholder den løselige polymer tilsatt til alkydmaterialet velges slik at det oppnås en balanse mellom nedsatt tørretid og belegges fleksibilitet. Det har vist seg at mens Tg for løsningspolymeren må være minst -10°C foretrekkes det å anvende en løsningspolymer som har en Tg på over 25°C og helst over 45°C . Det har vist seg at løselige polymerer ifølge oppfinnelsen med Tg på opp til 150°C fremdeles gir en ønskelig balanse mellom tørretid og beleggflexibilitet for visse anvendelser.

Følgelig må monomeren eller monomerblandingen som velges for fremstilling av den løselige polymer frembringe en polymer som er løselig i det ikke-vandige medium som er valgt, ha en lav molekylvekt (M_n) og en høy beregnet Tg.

lige polymerer kan ha uløselige segmenter podet på den løselige polymer, eller de kan være blokk-kopolymerer som inneholder den løselige polymer og uløselig polymersegment. Slike polymerer er ikke så foretrukne som de som inneholder funksjonelle grupper for kjemisk binding, idet de typer alkyder som de kan formuleres sammen med er begrenset idet noen av de sterke løsningsmidler hvori noen alkyder leveres vil være tilbøyelig til å løse den uløselige del av disse løselige polymerer og gjøre polymeren ikke-adsorberende på de uløselige polymerpartikler. Kjemisk binding av den løselige polymer til de uløselige polymerpartikler kan oppnås på forskjellige måter. Noen monomerer som velges for fremstilling av den løselige polymer inneholder fraskillbare hydrogenatomer som utgjør stillinger for binding til den uløselige polymerpartikkel. Eksempler på slike monomerer omfatter 2-etylheksyl(met)akrylat og isobutyl(met)akrylat. Dersom mer effektiv binding er ønskelig anvendes det en monomer som inneholder to umettede stillinger med forskjellig reaktivitet. Når slike monomerer anvendes for fremstilling av den løselige polymer vil noe umettethet bli værende i den løselige polymer. Eksempler på slike monomerer omfatter allyl-, krotyl-, dicyklopentadienyl- og dicyklopentadienyloksietyl(met)akrylat.

En annen fremgangsmåte til kjemisk binding av den løselige polymer til de uløselige polymerpartikler er å innføre i monomerblandingen for den løselige polymer en funksjonell gruppe som kan reagere med den uløselige polymer. Likedan kan de uløselige polymerpartikler fremstilles under anvendelse av en slik funksjonell monomer som kan reagere med den løselige polymer. Dessuten kan det anvendes et flerfunksjonelt tverrbindingsmiddel for binding til både løselige og uløselige polymerer. Eksempler på funksjonelle monomerer som kan anvendes for binding av den løselige polymer til de uløselige polymerpartikler omfatter glycidylmetakrylat når metakrylsyre anvendes i monomerblandingen for den løselige polymer. Ander komplimentære monomerer er velkjente og er beskrevet i US-patentskrift 3.607.821 og i Barret. Konsentrasjonen av funksjonell monomer eller monomerer er avhengig av den løselige polymers molekylvekt, polymerisasjonsbetingelsene, relativ effektivitet ved poding, sammensetningen av den løselige polymerpartikkel og valget av ikke-vandige media. I de etter-

følgende eksempler er det angitt et antall betingelser som kan benyttes ved utøvelsen av oppfinnelsen når allylmetakrylat eller krotylmetakrylat anvendes som den funksjonelle monomer.

Den løselige polymer kan fremstilles ved hjelp av velkjente, standard friradikal-løsningspolymerisasjonsmetoder, såsom ved en enkel trinnvis prosess eller ved en prosess med gradvis tilsetning. Det foretrekkes vanligvis å anvende polymerisasjon med gradvis tilsetning for å minske risikoen for eksoterme reaksjoner og for å frembringe en jevnere polymerisasjon. Typiske friradikal-initiatorer som azo-, peroksy-, hydroperoksy-, peroksyester- og diacylperoksyinitiatorer kan anvendes. Mn for den løselige polymer kan styres ved hjelp av mengden initiator som anvendes og ved hjelp av anvendelse av en kjedeoverfører. Hver konvensjonell kjedeoverfører kan anvendes, men merkaptan-kjedeoverførere med høy kjedeoverføringsvirkningsgrad, såsom n-oktylmerkaptan, foretrekkes for fremstilling av lavmolekylære, løselige polymerer.

Den uløselige polymer

Den uløselige polymer for den ikke-vandige dispersjon ifølge oppfinnelsen kan fremstilles av mange forskjellige monomerer og monomerblandinger, forutsatt at monomerene som anvendes er stort sett løselige i dispersjonspolymerisasjonsmediet som anvendes, men at den resulterende polymer er uløselig i det anvendte dispersjonspolymerisasjonsmedium. Den resulterende ikke-vandige dispersjon må ikke svelles vesentlig eller løses når den formuleres med løsningsmiddelsystemene som anvendes for alkydharpiks-bestrykningsmidler, slik at det resulterende tørrstoffinnhold i det ferdige bestrykningsmiddel blir vesentlig lavere enn det ville ha blitt uten den ikke-vandige dispersjon. Det foretrekkes at de uløselige polymerpartikler fremstilles fra en majoritet (50 vekt% eller mer) av én eller flere monomerer som vil resultere i en uløselig polymer som har en vesentlig annen løselighetsparameter enn det ikke-vandige medium som anvendes for den ikke-vandige dispersjon eller dispersjonspolymerisasjonsmedium. Eksempler på egnede monomerer omfatter akrylnitril og metakrylnitril, vinylacetat, vinylklorid, vinylidenklorid og derivater av umettede syrer som itakonsyre, fumarsyre og maleinsyre samt akryl- og metakrylsyre og deres estere med lavere alko-

holer (C_{1-4}), monoestrene som oppnås med forskjellige glykoler som etylenglykol og propylenglykol, samt akrylamid, metakrylamid og deres derivater. Enhver monomer eller monomerblanding som anvendes for fremstilling av den uløselige polymer ved den foretrukne dispersjonspolymerisasjonsprosess må kunne bli dispersjonspolymerisert i en anvendbar grad.

Monomeren eller monomerblandingen som velges for fremstilling av den uløselige polymer vil også være avhengig av løsningsmidlet eller løsningsmidlene som anvendes for alkydharpiksen i det alkydholdige bestrykningsmiddel som skal modifiseres med den ikke-vandige dispersjon. Noen alkyder, f.eks. fete alkyder, leveres typisk i forholdsvis svake løsningsmidler, såsom white spirit. I et slikt tilfelle kan den uløselige polymer for den ikke-vandige dispersjon fremstilles med en hovedmengde av de mindre polare monomerer, såsom f.eks. etylakrylat, metylmetakrylat eller blandinger derav. For alkyder som leveres i sterke løsningsmidler, såsom f.eks. aromatiske hydrokarboner, estere, ketoner og lignende, vil den uløselige polymer fortrinnsvis fremstilles ved anvendelse av de mer polare monomerer som resulterer i meget uløselige polymerer, såsom f.eks. akrylnitril og metakrylnitril. En alternativ eller ekstra måte til å sikre at den uløselige polymer ikke svelles merkbart eller gjøres løselig med slike løsningsmidler er å omsette den uløselige polymer, f.eks. ved en fornetningsreaksjon. Dette kan utføres under den foretrukne dispersjonspolymerisasjonsreaksjon som benyttes for fremstillingen av den uløselige polymer in situ ved anvendelse av bifunksjonelle eller multifunksjonelle akrylater og metakrylater, såsom f.eks. etylenglykoldimetakrylat, divinylbenzen eller monomerer som inneholder minst to umettede stillinger, såsom allylmetakrylat. Typisk er konsentrasjonen av slike reaktive eller fornettede monomerer for de uløselige polymerpartikler i størrelsesorden ca. 1 vekt% regnet av tørrstoffinnholdet av uløselig polymer. Vesentlig høyere mengder reaktiv monomer eller fornetningspolymer må unngås for å hindre ustabilitet i den resulterende ikke-vandige dispersjon.

En alternativ metode til fornetning av den uløselige polymer er å anvende en monomer som inneholder en funksjonell gruppe som senere kan fornettes med en komplementær bifunksjonell reaktant, eller å anvende to monomerer med komplementære funksjonelle

grupper som senere kan fornettes. F.eks. kan en hydroksyetylmetakrylatkopolymer fornettes med et bifunksjonelt isocyanat, eller en glycidylmetakrylatkopolymer kan omsettes med et diamin. Andre egnede metoder og reaktanter som er anvendbare for slik fornetning, og som er velkjente på området, kan også benyttes.

Mediet som anvendes for den foretrukne dispersjonspolymerisasjon av den uløselige polymer inneholder en hovedmengde (over ca. 50 vekt%) av en alifatisk hydrokarbonvæske, en aromatisk hydrokarbonvæske eller blandinger derav, og kan være det samme eller forskjellig fra mediet som anvendes for fremstilling av den løselige polymer. Dersom det anvendes en aromatisk hydrokarbonvæske som hovedbestanddel i det ikke-vandige medium, foretrekkes det å anvende den mer polare monomer eller monomerblanding, såsom de som inneholder akrylnitril eller å utføre de ovenfor beskrevne in situ fornetningsmetoder for å oppnå den ønskede uløselighet og bibeholde partikkelstørrelsesstyring og anvendbar påføringsviskositet for den resulterende ikke-vandige dispersjon.

De uløselige polymerer fremstilles fortrinnsvis ved en standard polymerisasjonsreaksjon. Selv om det kan benyttes en fremgangsmåte med tilsetning av alle bestanddeler på en gang foretrekkes det å utføre polymerisasjonen med gradvis tilsetning, hvorved eventuelt all eller en del av den løselige polymer tilsettes til de ikke-vandige løsningsmiddelmedier sammen med en del av monomerblandingen for den uløselige polymer. Det foretrekkes ofte å drive dispersjonspolymerisasjonen til et lavere tørrstoffinnhold enn det som er ønskelig i det ferdige, ikke-vandige dispersjonsprodukt for å unngå agglomerering og/eller korndannelse. Det ønskede tørrstoffinnhold i det ikke-vandige dispersjonsprodukt kan oppnås ved etterfølgende konsentrering ved fjerning av dispersjonsmediet, såsom ved destillasjon. Dersom destillasjon utføres for å øke tørrstoffinnholdet til et ønsket tørrstoffinnhold, foretrekkes det å utføre destillasjonen ved senket trykk for å unngå overheting av den ikke-vandige dispersjon. I tillegg kan denne metode også benyttes for å senke mengden gjenværende monomer av miljø- eller helsegrunner.

Dispersjonspolymerisasjonen kan utføres ved omsetning av mer enn én monomer eller monomerblanding av forskjellige sammensetninger for den uløselige polymer ved tilsetning av forskjellige monomerer eller monomerblanding etter tur. Dersom den uløse-

lige polymer fremstilles av en hovedmengde butylakrylat eller etylakrylat, vil den uløselige polymer ha en forholdsvis lav glasstemperatur, noe som vil resultere i økt fleksibilitet av belegget, men lengre tørretider enn dersom den uløselige polymer er dannet av en hovedmengde av mer polare monomerer med høyere Tg, såsom f.eks. akrylnitril eller metylmetakrylat. Disse monomerer vil danne polymerer som har høyere Tg, og bestrykningsmidlet vil ha kortere tørretid, men mindre fleksibilitet.

Ved tilførsel av forskjellige monomerer eller monomerblandinger etter tur i forskjellige tilsetningsrekkefølger er det følgelig mulig å frembringe forskjellige uløselige polymerstrukturer og sammensetninger for de ikke-vandige dispersjoner, som oppviser en bedre balanse mellom fleksibilitet og tørrehastighet i de modifiserte, alkydholdige bestrykningsmidler. Dispersjonspolymerisasjonen for fremstilling av den uløselige polymer for den ikke-vandige dispersjon utføres fortrinnsvis i nærvær av den løselige polymer.

Det er også mulig å fremstille den ikke-vandige dispersjon ifølge oppfinnelsen på annen måte, såsom f.eks. ved fremstilling av polymermaterialet i et medium hvori begge polymerer er løselige og deretter fremstille en dispersjon ved tilsetning av et medium hvori bare den ene av polymerene er løselig, eller ved å skifte ut det opprinnelige medium med et annet løsningsmiddel, slik at bare den ene av polymerene er løselig i den blanding. En annen metode som vil kunne benyttes omfatter emulsjonspolymerisasjon av den uløselige polymer og fremstilling av en ikke-vandig dispersjon som inneholder denne polymer ved tilsetning av en løselig polymer og et ikke-vandig medium med fjerning av vann før eller etter tilsetning av den løselige polymer og/eller det ikke-vandige løsningsmiddel.

Tilsetningsmidler som typisk anvendes i alkydbestrykningsmidler, såsom f.eks. myknere, tørrestoffer, pigmenter, fyllstoffer og andre løsningspolymerer eller alkyder vil kunne tilsettes til den ikke-vandige dispersjon ifølge oppfinnelsen i konsentrasjoner som er lik de som typisk anvendes i bestrykningsmidler.

Vektforholdet mellom den løselige polymer og den uløselige polymer (regnet av totalt polymertørrstoff) i den ikke-vandige dispersjon er en viktig variabel i oppfinnelsen. I vektforhold

mellom løselig polymer og uløselig polymer på under 10:90 nedsettes tørrehastighetsøkning, og den ikke-vandige dispersjonsprosess er også mindre foretrukket på grunn av andre fremstillingsproblemer, såsom korndannelse. Ved vektforhold mellom løselig polymer og uløselig polymer på over 60:40 blir påføringsviskositeten til de alkydharpiksholdige bestrykningsmidler som inneholder den ikke-vandige dispersjon for høy, og sprøhet hos belegget blir et problem.

Mengden ikke-vandig dispersjon som blandes med et alkydholdig bestrykningsmiddel er en funksjon av egenskapene til alkydformuleringen som det er ønskelig å modifisere. Bedring i tørrehastighet øker med økende mengder av den ikke-vandige dispersjon som blandes med alkydbestrykningsmidlet. Vektforholdet mellom tørrstoffinnhold i den ikke-vandige dispersjon og alkyd i blandingen er typisk i området fra 50:95 til 80:20. Det foretrukne vektforhold mellom tørrstoffinnhold til den ikke-vandige dispersjon og alkyd er typisk i området fra 10:90 til 50:50.

I de etterfølgende eksempler vil fremstillingen av den ikke-vandige dispersjon ifølge oppfinnelsen og anvendelsen av denne i alkydbestrykningsmidler bli belyst.

Eksempel 1: Fremstilling av løselig polymer

Generell fremgangsmåte

Et første kvantum hydrokarbonvæskeløsningsmiddel, 35,02 g "Varsol" nr. 1 ble anbrakt i en firehalset rundkolbe utstyrt med en Friedrich-kondensator, mekanisk rører, neddykkingstermometer samt innløp for nitrogen, monomertilførsel, kjedeoverfører (dersom sådan anvendes) og initiator. Kolben ble deretter spylt med nitrogen og holdt på et positivt nitrogentrykk. Kolben ble oppvarmet til 100°C, og tilsetning av monomerløsning, polymerisasjonsinitiatorsystem og kjedeoverførersystem til kolben ble deretter påbegynt samtidig. Monomerløsningen inneholdt 149,98 g "Varsol" nr. 1 løsningsmiddel, 45,00 g isodecylmetakrylat (IDMA), 60,00 g isobornylmetakrylat (IBOMA), 177,00 g isobutylmetakrylat (IBMA), 9,00 g allylmetakrylat (ALMA) og 9,00 g tert-butylaminoethylmetakrylat (t-BAEMA). Det anvendte polymerisasjonsinitiatorsystem inneholdt 2,25 g av en azoiniator ("VAZO-67"), 6,00 g av "Varsol"-løsningsmidlet og 4,00 etylacetat og utgjorde en konsen-

trasjon på 0,75 vekt% initiator regnet av monomeren. Kjedeoverførersystemet inneholdt 5,25 g n-oktylmerkaptan (n-om) i 10,00 g av "Varsol"-løsningsmidlet i en konsentrasjon på 1,75 vekt% regnet av monomere. Monomerløsningen ble gradvis tilsatt til kolben i løpet av 3 timer. Kjedeoverførersystemet ble tilsatt i løpet av 3,5 timer. Polymerisasjonsinitiatorsystemet ble tilsatt i en slik hastighet at to tredjedeler av systemet var tilsatt i løpet av 3 timer, etterfulgt av tredobling av tilsetningshastigheten av den resterende tredjedel i løpet av $\frac{1}{2}$ time. Etter at alle tilsetninger var fullført ble kolben holdt på 100°C i $\frac{1}{2}$ time, etterfulgt av avkjøling til romtemperatur under omrøring. Den resulterende løselige polymer hadde en Mn på 6.650 og en Mv på 27.600, bestemt ved gelpermeabilitetskromatografi under anvendelse av polymetylmetakrylat som standard. Tørrstoffinnholdet for den løselige polymer var 58,6 vekt%.

Prøver 2-21 av løselige polymerer ble fremstilt ved å følge samme fremgangsmåte. Monomersammensetningen og type og konsentrasjon av anvendt kjedeoverfører samt tørrstoffinnhold, Mw og Mn for de løselige polymerer som derved ble fremstilt og angitt i den etterfølgende tabell I.

171732

TABELL I
LØSELIGE POLYMERPRØVER

PRØVE	IDMA	IBMA	IBOMA	TBAEMA	ALMA	CMA	KJEDOVERFØRER TYPE	VEKT%	Velkt%	LØSELIG tørrestoff	POLYMER Mv	Mn
2	34,9	49,1	10,0	3,0	3,0	---	n-OM	1,75		56,6	15.400	7.660
3	64,0	20,0	10,0	3,0	3,0	---	n-OM	1,75		55,6	19.500	8.600
4	15,0	59,0	20,0	3,0	3,0	---	n-OM	1,75		60,0	23.600	6.990
5	---	94,0	---	3,0	3,0	---	n-OM	1,75		61,1	27.100	7.030
6	---	74,0	20,0	3,0	3,0	---	n-OM	1,75		65,1	55.900	8.840
7	15,0	56,0	20,0	3,0	---	6,0	n-OM	0,50		59,3	44.000	15.400
8	15,0	56,0	20,0	3,0	---	6,0	n-OM	---		63,8	120.000	41.600
9	---	---	94,0	3,0	3,0	---	n-OM	1,75		59,3	51.700	10.300
10	---	34,0	60,0	3,0	3,0	---	n-OM	1,75		60,0	34.000	9.290
11	---	34,0	60,0	3,0	3,0	---	n-OM	1,75		58,4	33.400	7.020
12	---	59,0	40,0	3,0	3,0	---	n-OM	1,75		57,5	25.600	6.790
13	---	34,0	60,0	3,0	3,0	---	n-OM	1,75		60,1	25.600	6.900
14	---	35,5	60,0	3,0	1,5	---	n-OM	0,88		60,1	50.600	14.100
15	---	31,0	60,0	3,0	6,0	---	n-OM	3,5		57,8	19.800	5.560
16	---	37,0	60,0	3,0	0,0	0,0	n-OM	1,75		59,7	18.800	6.050
17	---	36,0	60,0	3,0	1,0	0,0	n-OM	1,75		59,5	19.200	7.210
18	---	35,0	60,0	3,0	2,0	0,0	n-OM	1,75		61,4	24.300	7.490
19	---	32,5	60,0	3,0	4,5	0,0	n-OM	1,75		61,0	119.000	6.980
20	---	34,0	60,0	3,0	3,0	0,0	n-OM	3,5		57,7	10.300	3.480
21	---	34,0	60,0	3,0	3,0	0,0	n-OM	7,0		56,1	4.270	1.830

IDMA = isodecylmetakrylat
IBOMA = isobornylmetakrylat
TBAEMA = tert-butylaminoethylmetakrylat

IBMA = isobutylmetakrylat
ALMA = allylmetakrylat
CMA = krotylmetakrylat

Eksempel 2: Fremstilling av andre løselige polymerer.

Fremgangsmåten i eksempel 1 ble benyttet med følgende forandringer i materialer til fremstilling av to ytterligere, løselige polymerer (prøver 22 og 23).

Prøve 22 ble fremstilt under anvendelse av 44,42 g toluen som første løsningsmiddel i kolben. Monomerløsningen var 149,98 g toluen, 132,00 g styren, 60,00 g IBOMA, 90,00 g IBMA, 9,00 g ALMA og 9,0 g tert-BAEMA. Det ble ikke anvendt kjedeoverfører. Polymerisasjonsinitiatorsystemet var 21,60 g "Lupersol" 575 (7,20 vekt%), en peroksyinitiator, i 20,00 g toluen. Det løselige polymerprodukt hadde et tørrstoffinnhold på 56,2 vekt%, Mv på 19.300 og Mn på 6.720 under anvendelse av polystyren som kalibreringsstandard.

Prøve 23 ble fremstilt under anvendelse av 44,42 g av aromatisk hydrokarbon, "Solvesso" 100 som første løsningsmiddel i kolben. Monomerløsningen var 149,98 g "Solvesso" 100, 192,00 g parametylstyren, 60,00 g IBOMA, 30,00 g IBMA, 9,00 g ALMA og 9,00 g tert-BAEMA. Det ble ikke anvendt kjedeoverfører. Polymerisasjonsinitiatorsystemet var 21,60 g "Lupersol" 575 (7,20 vekt%) i 20,00 g toluen. Det løselige polymerprodukt hadde et tørrstoffinnhold på 56,3 vekt%, Mv på 20.700 og Mn på 7,290 (polystyrenkalibrering).

Eksempel 3: Fremstilling av ikke-vandige dispersjoner

En del av hver av prøvene av den løselige polymer i løsningsmiddel fra eksempel 1 (noen ble anvendt mer enn en gang) ble først anbrakt i kolben for fremstilling av prøver av den ikke-vandige dispersjon ifølge oppfinnelsen ved den nedenfor beskrevne fremgangsmåte. I den etterfølgende tabell, tabell 2, oppsummeres den spesifikke monomersammensetning for den uløselige polymer, vekt% uløselig polymer i forhold til løselig polymer i den ferdige ikke-vandige dispersjon samt prosent tørrstoffinnhold etter vekt av det fremstilte produkt angitt.

Generell fremgangsmåte

Det ble anvendt en firehals rundkolbe som beskrevet i eksempel 1. Først ble det løselige polymerprodukt fremstilt ifølge eksempel 1 i "Varsol"-løsningsmiddel anbrakt i kolben. Kolben ble spylt med nitrogen, holdt på positivt nitrogentrykk og oppvarmet

til 90°C som i eksempel 1. Podingsatsen inneholdt en del (en tredjedel etter vekt) av monomerene som ble anvendt for å fremstille den uløselige polymer sammen med en fraksjon av fri-radial-polymerisasjonsinitiator. Denne fraksjon utgjorde 16,7 vekt% av den totale mengde initiator som ble anvendt for polymeriseringen av den uløselige polymer. Den totale konsentrasjon initiator var 0,78 vekt% av monomer og løselige polymerer.

Etter tilsetning av podingsatsen ble kolbetemperaturen senket og deretter økt igjen til 90°C, hvorefter monomer og initiator ble gradvis tilsatt igjen. Denne tilsetning ble gjennomført i løpet av 3 timer. Etter fullføring av monomertilsetning og initiatortilsetning ble de resterende 50% av initiatoren i løsningsmiddel tilsatt i løpet av 1 time. Reaksjonen ble fortsatt ved 90°C i ytterligere 1 time. Friedrich's-kondensatoren ble deretter erstattet med en destillasjonskolonne, og løsningsmidlet deretter fjernet i vakuum ved 150°C inntil det ønskede tørrstoffinnhold i sluttproduktet var oppnådd.

Nedenfor er de spesifikke sammensetninger for hver sats som ble benyttet til fremstilling av prøve 24 angitt.

Først anbrakt i kolber

Prøve 1	136,52 g
"Varsol" nr. 1	116,50 g

Podingsats

"Lupersol" 11	0,26 g
Metylmetakrylat (MMA)	10,6 g
Etylakrylat (EA)	17,4 g
Akrylnitril (AN)	12,0 g

Monomerløsning

"Varsol" nr. 1	53,34 g
MMA	21,21 g
EA	34,8 g
AN	24,0 g

Initiatorløsning

"Lupersol" 11	0,52 g
"Varsol" nr. 1	10,00 g

Resterende initiator

"Lupersol" 11	0,78 g
---------------	--------

Det ferdige ikke-vandige produkt (prøve 24) inneholdt 40 vekt% løselig polymer (prøve 1) og 60 vekt% uløselig polymer. Den totale monomersammensetning i den uløselige polymerfraksjon var 26,5% MMA, 43,5% EA og 30,0% AN. Det endelige tørrstoffinnhold i den destillerte ikke-vandige dispersjon var 59,9 vekt%. Sluttproduktet hadde en Brookfield-viskositet (målt ved anvendelse av spindel nr. 2 ved 60 omdr./min.) på 340 cP. Den volummidlere partikkelstørrelse for polymeren i sluttproduktet i n-heksan var 438 nm målt ved hjelp av en nanostørrelsesmåler.

Resultatene av de ikke-vandige dispersjonsprøver er angitt i tabell 2.

171732

TABELL 2

Ikke-vandig dispersjon prøve nr.	Løselig polymer prøve nr.	Monomersammensetning (vekt%) av uløselig polymer		% Løselig polymer	% tørrstoff i ikke- vandig dispersjon
		MMA	EA AN		
24	2	26,5	43,5	30,0	58,0
25	3	26,5	43,5	30,0	66,4
26	4	70,0	--	30,0	58,9
27	5	26,5	43,5	30,0	56,9
28	6	70,0	--	30,0	59,5
29	7	26,5	43,5	30,0	59,9
30	8	26,5	43,5	30,0	60,6
31	9	70,0	--	30,0	59,7
32	10	70,0	--	30,0	60,6
33	11	70,0	--	30,0	59,0
34	11	70,0	--	30,0	60,4
35	12	70,0	--	30,0	58,1
36	13	70,0	--	30,0	59,1
37	13	70,0	--	30,0	59,0
38	13	70,0	--	30,0	60,2
39	14	70,0	--	30,0	60,0
40	15	70,0	--	30,0	59,7
41	16	70,0	--	30,0	60,3
42	17	70,0	--	30,0	60,1
43	18	70,0	--	30,0	59,6
44	19	70,0	--	30,0	59,4
45	20	70,0	--	30,0	60,3
46	21	70,0	--	30,0	59,5
47	23	70,0	--	30,0	59,4

Eksempel 4: Fremstilling av ikke-vandig dispersjon

En ikke-vandig dispersjon ble fremstilt under anvendelse av en porsjon av prøve 22 fra eksempel 2 ved fremgangsmåten som er angitt i eksempel 3. Bestanddelene som ble anvendt var følgende:

Prøve 48:

Først anbrakt i kolber	142,35 g	Prøve 22
	51,56 g	"Varsol"
	51,56 g	"Solvesso" 100
Podingsatts	0,26 g	"Lupersol" 11
	28,0 g	MMA
	12,0 g	AN
Monomerløsning	26,67 g	"Varsol"
	26,67 g	"Solvesso" 100
	56,0 g	MMA
	24,0 g	AN
Initiatorløsning	0,52 g	"Lupersol" 11
	6,67 g	"Varsol"
	6,67 g	"Solvesso" 100
Resterende initiator	0,78 g	"Lupersol" 11
	7,11 g	"Varsol"
	7,11 g	"Solvesso" 100

Sluttproduktet inneholdt 40 vekt% løselig polymer og 60 vekt% uløselig polymer (70% MMA/30% AN) med et tørrstoffinnhold på 59,0% og en viskositet på 300 cP.

Eksempel 5: Fremstilling av ikke-vandig dispersjon ved tilsetning i rekkefølge.

I en firehals rundkolbe som beskrevet i eksempel 1 ble følgende anbrakt: 133,33 g løselig polymer (prøve 13) og 108,80 g "Varsol"-løsningsmiddel. Kolben ble spylt i nitrogen, holdt på positivt nitrogentrykk og oppvarmet til 90°C. En halvpart av følgende monomerblanding I ble deretter tilsatt: 0,12 g "Lupersol" 11, 6,4 g MMA, 10,4 g EA og 7,2 AN, noe som resulterte i at temperaturen falt noen få grader. Etter at temperaturen hadde økt til 90°C igjen, ble de resterende 50% av monomerblanding I gradvis tilsatt i løpet av 45 minutter. Kolben ble holdt på 90°C i 15 minutter. Monomerblanding II og initiator ble tilsatt i løpet av

2 timer. Monomerblanding II bestod av 64,0 g "Varsol", 52,8 g EA, 28,8 g butylakrylat (BA) og 14,4 g AN. Initiatoren bestod av 0,48 g "Lupersol" ll og 10 g "Varsol". Umiddelbart etter fullføring av tilsetningen av monomerblanding II og initiatoren ble resterende initiatoren bestående av 0,78 g "Lupersol" ll og 10,00 g "Varsol" l tilsatt gradvis i løpet av 1 time. Reaksjonen ble holdt på 90°C i ytterligere 1 time. Fredrich's-kondensatoren ble deretter erstattet med en destillasjonskolonne, og løsningsmiddel ble fjernet i vakuum inntil endelig tørrstoffinnhold (150°C, 1,5 time) var 61,0%. Den totale monomersammensetning i den uløselige polymer var 20% (26,5% MMA/43,5% EA/30% AN) og 80% (55% EA/30% BA/0,5% AN). Sluttproduktet hadde en Brookfield-viskositet (spindel nr. 2, 60 omdr./min.) på 4.400 cP. Dette produkt benevnes prøve 49.

Eksempel 6: Fremstilling av ikke-vandig dispersjon ved tilsetning i rekkefølge.

En annen ikke-vandig dispersjon ble fremstilt ved en fremgangsmåte med tilsetning i rekkefølge ved fremgangsmåten i eksempel 5 med følgende forandringer. I kolben ble det først anbrakt 88,9 g løselig polymerprøve 13 i 108,80 g "Varsol". Etter at kolben var oppvarmet til 90°C ble hele podingsmassen, som bestod av 27,2 EA, 4,7 AN og 0,18 g "Lupersol" ll tilsatt. Temperaturen ble brakt opp igjen på 90°C, og monomerblanding I og initiatoren ble tilsatt. Monomerblanding I bestod av 51,2 g "Varsol", 54,4 g EA og 9,7 AN. Denne monomerblanding I ble gradvis tilsatt i løpet av 2 timer. Initiatoren bestod av 0,48 g "Lupersol" ll og 10,0 g "Varsol". Initiatorløsningen ble gradvis tilsatt i løpet av 3 timer. 15 minutter etter at hele monomerblanding I var tilsatt ble monomerblanding II tilsatt i én porsjon. Monomerblanding II bestod av 4,3 g "Varsol", 44,4 g løslig polymerprøve 13, 2,1 g MMA, 3,5 g EA, 2,4 g AN og 0,09 g "Lupersol" ll. Etter at temperaturen igjen var brakt opp på 90°C ble monomerblanding III gradvis tilsatt i løpet av 45 minutter. Monomerblanding III bestod av 4,3 g MMA, 6,9 g EA, 4,8 g AN og 8,5 g "Varsol". Umiddelbart etter fullført tilsetning av initiatoren og monomerblanding III ble den resterende initiatoren som bestod av 0,78 g "Lupersol" ll og 10,0 g "Varsol" tilsatt i løpet av 1 time. Reaksjonen ble holdt på 90°C i ytterligere 1 time. Friderich's-kondensatoren ble deretter erstattet med destillasjonskolonnen, og løsningsmidlet ble

fjernet i vakuum inntil endelig tørrstoffinnhold (150°C, 1,5 time) var 60,2%. Sluttproduktet (prøve 50) som bestod av av uløselig polymer med sammensetning 80% (85% EA, 15% AN) 20% (26,5% MMA, 43,5% EA, 30% AN) og 40 vekt% løselig polymer og 60 vekt% uløselig polymer, hadde en Brookfield-viskositet på 1.390 cP med spindel nr. 2 og 60 omdr./min. og en volummidlere partikkelstørrelse (nanostørrelsesmåler) på 253 nm.

Eksempel 7: Fremstilling av alkydmalinger modifisert med ikke-vandig dispersjon, samt målinger av disse.

Det ble fremstilt to typer alkydmalinger som inneholdt ikke-vandige dispersjoner fra de foregående eksempler. Den ene var en grønn maling og den andre var en gul maling.

Ved fremstilling av de grønnpigmenterte malinger ble det fremstilt en pigmentrivebase (kulleemøllerivebase) under anvendelse av 100 vektdeler kromgult, 21,45 deler ftalycyaningrønt ("Monastral Green B"), 28,5 deler titandioksid (TiO₂) ("R-902"), 352,94 deler alkydharpiks "Aroplaz" 6440 (95% i butylacetat) samt 189,37 deler butylacetat. Pigmentrivebasen ble ferdigblandet med alkydharpiksen og den ikke-vandige dispersjon, og tørremiddel til dannelsen av grønne malinger som hadde følgende formuleringskonstant: Pigment/bindemiddel (alkyd pluss ikke-vandig dispersjon) = 15:85, 55 vekt% tørrstoffinnhold (løsningsmiddel for ferdigblanding var butylacetat eller xylen), og tørremidlet var en blanding av 0,06% kobolt, 0,35% zirkonium og 0,22% "Exkin" nr. 2, regnet av bindemidlet.

Ved fremstilling av gulpigmenterte farger ble det fremstilt en pigmentrivebase (kulleemøllerivebase) under anvendelse av 191,5 vektdeler jernoksidgult fra Pfizer Pigments, Inc., 150,5 vektdeler TiO₂ (R-902" fra DuPont), 233,06 vektdeler "Aroplaz" 6440 og 119,63 vektdeler xylen. Pigmentrivebasen ble ferdigblandet med alkydharpiksen, den ikke-vandige dispersjon og tørremiddel til dannelsen av en gul maling med pigment/bindemiddelforhold på 30:79 og 60 vekt% tørrstoffinnhold. Tørremidlet var en kombinasjon av 0,08% kobolt, 0,35% zirkonium og 0,32% "Exkin" nr. 2.

Malingsfilmer ble deretter påført på stålpaneler ("Bonde-rite" 1000) av hver av de fremstilte alkydmalinger. Tørretiden for hver film ble målt ifølge ASTM prøvemethode D 1640-69, 5.3.3,

med unntagelse av at enten 100 g eller 500 g vekt ble benyttet istendenfor foreslått 300 g vekt, for å se tørreeffekten. Tørretiden ble målt mot tre kontrollprøver:

Kontrollprøve 1: var en maling som ikke inneholdt ikke-vandig dispersjonspolymer ifølge oppfinnelsen og som inneholdt 100% "Aroplaz" 6440 alkyd.

Kontrollprøve 2: var en maling som inneholdt 20 vekt% av en løsningspolymer, "Primal" B-67 sammen med 80% "Aroplaz" 6440.

Kontrollprøve 3: var en maling som inneholdt 25 vekt% av en lavmolekylær løsningspolymer med Mn på 2.500 og Tg på ca. 90°C, og 75% "Aroplaz" 6440.

Sammenligningskontroll

En alkydmaling som inneholdt en alkydmodifisert polymer fremstilt på kjent måte ble også fremstilt og testet for sammenligningsformål. Dette produkt var fremstilt på følgende måte: I en firehalset rundkolbe, slik som beskrevet i eksempel 1, ble det anbrakt en sats som omfattet 408,0 g "Cargill" 5070, en fet soyaoljealkyd med 70 vekt% tørrstoffinnhold, 300,2 g heptan og 578,0 g "Varsol". Kolben ble spylt med nitrogen, holdt under et positivt nitrogentrykk og oppvarmet til 90°C. Podingssatsen utgjorde 0,6 g benzoylperoksid, 0,4 g lauroylperoksid, 103,2 g MMA, 174,0 g EA, 120,0 AN og 2,8 g akrylsyre (AA) og ble tilsatt i én porasjon, noe som resulterte i noen få graders fall i temperaturen. Etter at temperaturen hadde nådd 90°C igjen, ble monomerblanding og initiatorblanding gradvis tilsatt i løpet av 3 timer. Monomerblandingen bestod av 450 g "Varsol", 206,4 g MMA, 348,0 g EA, 240,0 g AN og 5,6 g AA. Initiatorblandingen bestod av 1,0 g benzoylperoksid, 0,6 g lauroylperoksid, 8,0 g etylacetat og 24,0 g "Varsol". Umiddelbart etter fullføring av tilsetning av disse blandinger ble den resterende mengde initiatior, som bestod av 5,6 lauroylperoksid, 8,0 g "Solvesso" 100 og 24,0 g "Varsol" tilsatt i løpet av 1 time. Reaksjonen på holdt på 90°C i ytterligere 1 time. Friedrich's-kondensatoren ble erstattet med en destillasjonskolonne og løsningsmidlet fjernet i vakuum. Sluttproduktet hadde et tørrstoffinnhold (150°C, 1,5 time) på 52,7%, en Brookfield-viskositet med spindel nr. 2 og 60 omdr./min. på 2.050 cP og en volummidlere partikkelstørrelse på 340 nm. Forholdt mellom Cargill-alkyd og ikke-vandig dispersjonspolymer var 19,2:81,8%.

Dette produkt ble anvendt til fremstilling av malinger på den ovenfor beskrevne måte, og resultatene er angitt i tabell III som et sammenligningsforsøk.

Filmegenskapene for alle de testede malinger ble målt etter 2 ukers lufttørring ved 50% fuktighet og 21°C. Filmtykkelse ble målt ved hjelp av målertype Do-40 fra General Electric og viste seg å være konstant på $38 \pm 1,3$ μm . Slagfastighet for filmene ble målt på filmer fremstilt på de ovenfor angitte paneler ved hjelp av en fallende vekttest ifølge ASTM G 14-72, men under anvendelse av panelen istedenfor et rør. Alle tørretider ble utført side om side med en kontrollprøve nr. 2 og normalisert slik at tørretiden for kontrollprøve nr. 2 var 2,8 og 6,0 timer for 100 g og 500 g prøvene. Av den grunn er klebefrihetstidene for prøver angitt nedenfor i forhold til en konstant tørretid for kontrollprøve nr. 2, noe som gjør sammenligning mellom alle prøver mer nøyaktig. Tg-data ble beregnet under anvendelse av Fox-ligningen.

171732

TABELL 3
Virkning av løselig polymers Tgc i ikke-vandig dispersjonsprodukt (NAD/alkyd)
Formulering på malings tørring (grønn maling) og slagfasthet

Prøve	NAD	LØSELIG POLYMER			NAD/ALKYD	TØRRETID, TIMER	SLAGFASTHET
		Prøve nr.	Tg	Kons., vekt%			
Kontroll 1					20/80	3,8	14,98
Kontroll 2					25/75	3,8	10,37
Kontroll 3					40/60	6,2	103,68
Sammenlikning					25/75	3,5	14,98
38	31	Cargill	5070	20	25/75	3,9	17,28
39	32	9	157	40	25/75	4,8	17,28
40	47	10	110	40	25/75	3,8	14,98
41	48	23	106	40	25/75	3,9	17,28
42	41	22	89	40	25/75	4,3	16,13
43	35	12	86	40	30/70	3,8	14,98
44	35	12	86	40	25/75	4,5	17,28
45	28	6	66	40	25/75	4,3	16,13
46	27	5	47	40	30/70	5,0	17,28
47	27	5	47	40	25/75	5,0	17,28
48	24	2	16	40	25/75	7,6	20,74
49	25	3	-10	40	40/60	6,1	20,74
50	49	13	110	40	25/75	4,5	40,32
51	50	13	110	40	25/75	4,2	40,32

25

1]

Filmkvalitet: Slagfasthet 0-10(U) uakseptabel, sprø.
10-30(A) akseptabel; 30(E) utmerket.

171732

TABELL 4

Virkning av konsentrasjon av løselig polymer (Gul maling)

NAD Prøve nr.	Konsentrasjon av løselig Polymer, vekt%	NAD/ALKYD Vektforhold	ICI-viskositet viskositet (cp)	Tørretid, timer		Slagfasthet (cm-kg)
				100g	500 g	
36	10	25/75	95	5,75	78,5	18,43 A
34	20	25/75	115	4,75	78,5	19,58 A
33	30	25/75	125	4,25	8,25	16,13 A
32	40	25/75	155	4,25	7,0	16,13 A
50	40	25/75	250	5,25	8,5	40,32 E
51	40	25/75	230	5,00	7,9	34,56 E
37	50	25/75	170	4,25	6,25	14,98 A
38	60	25/75	185	4,00	5,75	13,82 A
Kontroll 1	0	0/100	120	8-24	724	109,44 E
Kontroll 2		20/80	480	4,75	7,5	14,98 A

TABELL 5

Virkning av den løselige polymers molekylvekt, (gul maling)

NAD Prøve	NAD/ALKYD- forhold	ICI-visko- sitet, cP	Tørretid timer	
			100 g	500 g
Kontroll 2	20/80	480	5,0	6,8
39	25/75	150	4,5	6,3
32	25/75	150	4,75	6,5
40	25/75	115	5,0	6,8
Kontroll 2	20/80	350	4,5	7,0
30	40/60	410	2,75	5,0
29	40/60	190	2,75	4,5
26	40/60	110	3,0	4,5
Kontroll 2	20/80	470	4,5	6,3
41	25/75	170	4,75	7,0
42	25/75	160	4,75	7,0
43	25/75	160	4,60	6,3
44	25/75	210	4,60	7,0
45	25/75	140	4,6	7,0
46	25/75	130	6,1	7,1

Eksempel 8: Stabilitet mot pigmentbunnfelling.

Stabiliteten mot pigmentbunnfelling av alkydmalingene i eksempel 7 inneholdende den ikke-vandige dispersjon ifølge oppfinnelsen ble vurdert sammenlignet med kontroll 1 og kontroll 2. En 62,2 g amupulle som inneholdt alkydmalingene ble lagret ved romtemperatur. Malingene som inneholdt kontroll 1 og de som inneholdt kontroll 2 fase-separerte i to faser innen 24 timer. De malingene som inneholdt NAD-produktene ble værende som en fase etter 2 måneders lagring. Dette viser at den ikke-vandige dispersjon ifølge oppfinnelsen gir bedre stabilitet mot pigmentbunnfelling for alkydholdige, pigmenterte bestyrkningsmidler i forhold til kjente modifieringsmidler.

P A T E N T K R A V .

1. Ikke-vandig, alkydfri, polymer dispersjon, egnet for å nedsette tørretiden for et alkydholdig bestrykningsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder 10-60 vekt% av en første polymer og 90-40 vekt% av en andre polymer, som er dispergert i et ikke-vandig medium hvori den første polymer er løselig og hvori den andre polymer er uløselig, at den første polymer er bundet til eller adsorbent på den andre polymer, og at den første polymer har en antallsmidlere molekylvekt på 2.000-40.000 og en beregnet glasstemperatur på minst -10°C .

2. Polymer dispersjon i samsvar med krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den første polymer er dannet av én eller flere monomerer valgt blant styren, styrenisomerer, alkylestere av metakrylsyre, alkylestere av akrylsyre og vinylholdige monomerer.

3. Polymer dispersjon i samsvar med krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den andre polymer er dannet av én eller flere monomerer valgt blant akrylsyre, metakrylsyre, C_{1-4} -alkylestere av (met)akrylsyre, monoestere av glykoler, akrylamid, metakrylamid, (met)akrylnitril, vinylacetat, vinylklorid, vinylidenklorid og derivater av umettede syrer.

4. Fremgangsmåte til fremstilling av den ikke-vandige, alkydfrie polymere dispersjon ifølge et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d

a) binding eller adsorpsjon av en første polymer, som er løselig i et ikke-vandig medium, som har en antallsmidlere molekylvekt på 2.000-40.000 og en beregnet glasstemperatur på minst -10°C , til en andre polymer som er uløselig i det ikke-vandige medium, i et vektforhold mellom den første polymer og den andre polymer på fra 10:90 til 60:40, og

b) dispergering av polymerene som er bundet eller adsorbent til hverandre i et ikke-vandig medium.

5. Fremgangsmåte i samsvar med krav 4, k a r a k t e r i - s e r t v e d at den andre polymer dispersjonspolymeriseres fra én eller flere monomerer som er løselige i det ikke-vandige medium, og at den andre polymer polymeriseres fra monomeren eller monomerene i nærvær av den første polymer og det ikke-vandige medium.

6. Fremgangsmåte i samsvar med krav 4, k a r a k t e r i - s e r t v e d at den andre polymer er en kopolymer dannet ved dispersjonspolymerisasjon av minst to monomerer i det ikke-vandige medium ved tilsetning av monomerene i rekkefølge til polymerisasjonsmediet.

7. Anvendelse av den ikke-vandige, alkydfrie polymere dispersjon, ifølge et av kravene 1-3 eller fremstilt ifølge et av kravene 4-6 for nedsettelse av et alkydholdig bestrykningsmiddels tørretid.