



F1000105201B



SUOMI – FINLAND (FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 105201 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

30.06.2000

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C09D 11/02, 11/10, 7/12

(21) Patentihakemus - Patentansökning

923369

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

24.07.1992

(24) Alkupaiva - Löpdag

24.07.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

28.01.1993

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

27.07.1991 GB 9116267 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Tioxide Specialties Limited, Tioxide House, 137-143 Hammersmith Road, London W14 0QL, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •McGibbon, Graeme, 19 Delaval Road, Whitley Bay, Tyne & Wear, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Robinson, Julie Elizabeth, 251 Harrowgate Lane, Stockton on Tees, Cleveland, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Painomusteena käytettäviä vesipitoisia koostumuksia
Vattenhaltiga kompositioner att användas som tryckfärg

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee vesipitoista koostumusta, joka sopii käytettäväksi painomusteena ja joka käsittää filmiä muodostavan polymeerin vesiliuoksen tai -emulsion sisältäen titaaniyhdisteen, joka on titaaniortoesterin beeta-dikarbonyyliyhdisteen ja kaksiarvoisen alkoholin reaktiotuote. Edullisesti koostumus sisältää myös pigmenttiä tai väriä ja muita tavanomaisia painomustelisiä aineita. Titaaniyhdisteet lisäävät koostumusten adheesiota ja kuumuuden vastaisia ominaisuuksia ja päin vastoin kuin tunnetut lisäaineet, ne eivät kadota tehokkuuttaan, kun mustetta säilytetään muutamia tunteja pitempään.

Uppfinningen avser en vattenhaltig komposition, som passar för användning som trycksvärta som består av vattenlösning eller -emulsion av en filmbildande polymer innehållande en titanförening som är reaktionprodukt av en titanortoester, en beta-diketon och en tvåvärdig alkohol. Företrädesvis kompositionen innehåller också pigment eller färg och andra konventionella trycksvärta tillsatssämnen. Titanföreningarna ökar kompositionens adhesion och värmeresistans och i kontrast till de kända tillsatssämnen förlorar inte sin effektivitet när färgen lagras mer än några timmar.

Painomusteena käytettäviä vesipitoisia koostumuksia

5 Esillä oleva keksintö koskee vesipitoisia koostumuksia, jotka ovat käyttökelpoisia painomusteina, ja erityisesti vesipitoisia koostumuksia, jotka sisältävät titaaniyhdisteitä.

Vesipohjaisia painomusteita käytetään yhä enemmän, sillä niiden käyttö auttaa välttämään orgaanisten liuottimien päästöjä ilmakehään.

10 Kuitenkin on vaikea formuloida vesipitoisia painomusteita, joiden kuumuuden vastustuskyky ja adheesio moniin substraatteihin, erityisesti muovikalvoihin, olisi tyydyttävä.

15 Tunnetuilla adheesion promoottoreilla ja/tai kuumuuden vastustuslisäaineilla vesipitoisiin painomusteisiin usein on haittana, että ne menettävät tehokkuutensa, jos niitä sisältävää mustetta säilytetään muutamia tunteja kauemmin. Siten ne täytyy sekoittaa muiden musteen ainesosien kanssa juuri ennen kuin muste valmistetaan. Se on hankalaa ja voi olla tehotonta, koska mikä tahansa muste, jota ei käytetä nopeasti, ei omaa tyydyttävää adheesiota ja/tai kuumuuden vastustuskykyä.

20 Yhdisteet, kuten di-isopropoksititaani-bis(2,4-pentaanidionaatti), jotka ovat käyttökelpoisia adheesion ja kuumuuden vastustuskyvyn kasvattamiseksi liuotinpohjaisissa musteissa, ovat yleensä tehottomia vesipitoisissa musteissa, koska ne reagoivat musteessa olevan veden kanssa.

Tämän keksinnön kohteena on tarjota vesipitoinen koostumus käytettäväksi painomusteena, jolla koostumuksella on hyvä kuumuuden vastustuskyky ja hyvä adheesio muovikalvoihin. Kohteena on edelleen tarjota koostumus, jossa adheesio ja kuumuuden vastustuskyky säilyvät tyydyttävinä pitkiä aikoja.

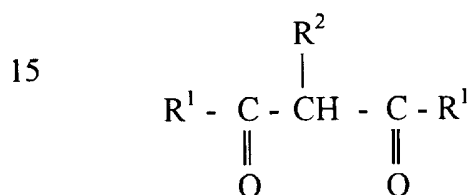
25 Keksinnön mukaisesti painomusteena käytettävä koostumus käsittää vesiemulsion tai vesiliuoksen tai kalvon muodostavan polymeerin ja titaaniyhdisteen, joka käsittää titaaniortoesterin, beeta-dikarbonyyliyhdisteen ja vähintään kaksiarvoisen alkoholin reaktiotuotteen. Keksinnön oleelliset tunnusmerkit on esitetty oheisissa patenttivaihtimuksissa.

30 Edullisesti koostumus sisältää lisäksi pigmenttiä ja muita lisäaineita, joita käytetään tavallisesti vesipitoisissa painomusteissa.

Myös keksinnön mukainen menetelmä painomusteen valmistamiseksi käsittää kalvon muodostavan polymeerin vesiemulsion tai vesiliuoksen, pigmentin ja titaaniyhdisteen, joka käsittää titaaniortoesterin, beeta-dikarbonyyliyhdisteen ja kaksiarvoisen alkoholin reaktiotuotteen, sekoittamisen.

- 5 Esillä olevan keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät oleellisena ainesosana titaaniortoesterin, beeta-dikarbonyyliyhdisteen ja kaksiarvoisen alkoholin reaktiotuotteen. Titaaniortoesterillä on yleinen kaava $Ti(OR)_4$ ja tavallisesti R esittää alkyyli-ryhmää. Edullisesti R sisältää jopa 8 hiiliatomia ja edullisemmin jopa 6 hiiliatomia. Koostumuksessa käyttökelpoisten titaaniortoestereiden esimerkit sisältävät tetra-
- 10 etyyliititanaatin, tetraisopropyylititanaatin, tetra-n-butyylititanaatin ja tetrakis(2-etyyliheksyyli)titanaatin.

Beeta-dikarbonyyliyhdisteellä, jota käytetään titaaniyhdisteen valmistamiseksi, on yleinen kaava:



- 20 jossa R^1 esittää alifaattista tai aromaattista hiilivetyryhmää, alifaattista tai aromaattista substituoitua hiilivetyryhmää, alkoksiryhmää tai substituoitua alkoksiryhmää ja R^2 esittää vetyä, alkyyli-ryhmää tai substituoitua alkyyli-ryhmää. Edullisesti R^1 ja R^2 sisältävät kumpikin alle 8 hiiliatomia. Kaksi R^1 -ryhmää beeta-dikarbonyyliyhdisteessä voivat olla samoja tai erilaisia. Esimerkkeihin sopivista beeta-dikarbonyyliyhdisteistä kuuluu 2,4-pentaanidioni, 2,4-heksaanidioni, etyyliasetoasetaatti, dietyylimalonaatti ja dibentsoyylimetaani. Useampaa kuin yhtä beeta-dikarbonyyliyhdistettä voidaan käyttää muodostamaan titaaniyhdiste, joka on käyttökelpoinen keksinnössä.

- Kaksiarvoisissa alkoholeissa, joita käytetään titaaniyhdisteiden muodostamiseksi käytettäväksi keksinnön mukaisessa koostumuksessa, voi olla lukuisia erilaisia rakenteita. Kun hydroksiryhmät ovat kiinnittyneet vierekkäisiin hiiliatomeihin, kaksiarvoisiin alkoholeihin viitataan yleisesti 1,2-dioleina ja kun hiiliatomeja, joihin hydroksiryhmät ovat kiinnittyneet, erottaa toisistaan yksi tai kaksi hiiliatomia, niin kaksiarvoiset alkoholit tunnetaan 1,3-dioleina tai 1,4-dioleina vastaavasti. Tätä terminologiaa käytetään merkitsemään hydroksiryhmien suhteellista asemaa molekyylissä
- 30 eivätkä ne ole absoluuttisia asemia. Tässä keksinnössä 1,2-diolit, 1,3-diolit ja 1,4-diolit ovat edullisia 1,3-dioleiden ollessa edullisimpia. Esimerkkeihin kaksiarvoisista
- 35

alkoholeista kuuluu 1,2-etaanidioli, 1,2-propaanidioli, 1,3-propaanidioli, 1,4-butaanidioli ja 2-metyyli-2,4-pentaanidioli. Yhtä tai useampaa kaksiarvoista alkoholia voidaan käyttää muodostamaan titaaniyhdistettä.

- 5 Vaikka termiä "kaksiarvoinen alkoholi" käytetään tässä kuvaamaan yhdisteitä, jotka sisältävät ainakin kaksi hydroksiryhmää, yhdisteet, jotka sisältävät enemmän kuin kaksi hydroksiryhmää (polyhydroksialkoholit) kuten glyseroli ja pentaerytritoli ovat myös käyttökelpoisia esillä olevassa keksinnössä.

Keksinnön edullisimmassa toteutusmuodossa titaaniyhdiste on titaaniortoesterin, asetyyliasetonin(2,4-pentaanidionin) ja 1,3-propaanidiolin reaktiotuote.

- 10 Edullisesti titaaniyhdiste on reaktiotuote, joka muodostuu yhdestä tai useammasta titaaniortoesteristä, yhdestä tai useammasta beeta-dikarbonyyliyhdisteestä tai yhdestä tai useammasta kaksiarvoisesta alkoholista niiden ollessa ainoita ainesosia.

- 15 Moolisuhde Ti: beeta-dikarbonyyliyhdiste voi vaihdella 1:0,5 - 1:4, mutta suhde on edullisesti noin 1:2. Moolisuhde Ti:kaksiarvoinen alkoholi voi vaihdella 1:0,5 - 1:10 ja edullisesti on 1:1 - 1:4. Kun Ti: beeta-dikarbonyyliyhdiste suhde on noin 1:2, niin Ti:kaksiarvoinen alkoholi suhde on edullisesti noin 1:1.

- 20 Titaaniortoesterin reaktio beeta-dikarbonyyliyhdisteen kanssa ja kaksiarvoisen alkoholin kanssa tuottaa emäalkoholin, josta titaaniortoesteri johdetaan (esim. isopropyylialkoholi tetraisopropyylititanaatista). Tässä yhdisteessä käytetyssä titaaniyhdisteessä tämän alkoholin voidaan antaa pysyä reaktioseoksessa tai se voidaan poistaa, esim. tislamalla.

- 25 Mitä tahansa sopivaa menetelmää voidaan käyttää keksinnön mukaisen titaaniyhdisteen valmistamiseksi. Tyypillisesti beeta-dikarbonyyliyhdiste lisätään hitaasti titaaniortoesteriin ja seosta sekoitetaan. Kaksiarvoinen alkoholi lisätään seuravaksi ja haluttaessa vapaa alkoholi, joka on tuotettu titaaniortoesteristä, poistetaan tislamalla.

- 30 Minkä tahansa sopivan kalvon muodostavan polymeerin vesiemulsio tai -liuos on toinen oleellinen keksinnön mukaisen koostumuksen komponentti. Yleisesti polymeeri on polymeeri, jonka on keksitty olevan käyttökelpoinen vesipitoisissa painomusteissa kuten akryyli- ja styreeni-akryylipolymeerit ja shellakka-tuettu polystyreeni.

Koostumus sisältää tavallisesti myös yhden tai useamman pigmentin tai useamman värin ja tyypilliset pigmentit, joita voidaan käyttää, ovat värilliset epäorgaaniset pig-

- mentit, valkoiset epäorgaaniset pigmentit ja värilliset orgaaniset pigmentit. Orgaanista väriä voidaan käyttää antamaan musteelle sopiva väri ja usein sitä käytetään yhdessä sameuttavan valkoisen epäorgaanisen pigmentin kanssa kuten titaanidioksidi. Havaitaan kuitenkin, että esillä olevan keksinnön mukaisen painomusteen ei välttämättä tarvitse sisältää pigmenttiä ja/tai väriä.

Esillä olevan keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät tavallisesti titaaniortoesterin reaktiotuotetta määrässä jopa 10 paino-% musteen kokonaispainosta ja edullisesti 1 - 6 % musteen painosta.

- Esillä olevan keksinnön mukaiset koostumukset voivat myös sisältää muita lisäaineita, kuten vaahdoestoainiä, liukoistusemäksiä, luisto- ja hyytymislisäaineita, tasoitusaineita jne.

- Esillä olevan koostumuksen mukaiset koostumukset ovat erityisen käyttökelpoisia musteina painosubstraateille, jotka on muodostettu polyetyleenitai yhteisekstrudoiduista polypropyleeni/polyetyleenikalvoista tai levyistä, kun musteen adheesio aineeseen on erityisen tärkeää. Koostumuksella on myös hyvä adheesio muihin kalvoihin, kuten polyvinylideenidikloridilla päällystettyyn muovimateriaaliin ja hyvä kuumuuden vastustuskyky, kun sitä käytetään monien aineiden päällä mukaanlukien muovikalvot ja paperi.

- Esillä olevan keksinnön mukaisten koostumusten adheesio voidaan määrittää lukuilla tavoilla. Yksi käytännöllinen koe koostuu koostumuksen painamisesta muovikalvolle ja annetaan painetun päällysteen kuivua. Tarraliimateippi levitetään sitten päällysteeseen ja painetta käytetään teippiin hyvän kontaktin varmistamiseksi. Teippi poistetaan nopeasti päällysteestä ja päällysteen osalle, joka jää jäljelle muovikalvoon, tehdään visuaalinen arviointi.

- Toisessa kokeessa, joka tunnetaan "märkärypistymisenä", testiä käytetään arvioimaan adheesiota, kun painettu kalvo on märkä. Tämä koe on kuvattu täydellisesti tämän jälkeen esimerkeissä.

Kuumuuden vastustuskyky arvioidaan kuumentamalla painettua ainetta laboratoriokuumasulkijassa. Tämä koe on kuvattu täydellisesti tämän jälkeen esimerkeissä.

- On keksitty, että keksinnön mukaiset koostumukset kehittävät yleisesti optimiominaisuudet arviolta 24 tuntia sen jälkeen, kun koostumukset valmistetaan. Tämä on havainnollistettu seuraavissa esimerkeissä, joissa edellä mainitut kokeet suoritetaan noin 24 tuntia koostumusten valmistamisen jälkeen.

Keksintöä valaistaan seuraavilla esimerkeillä:

Esimerkki 1

- Pyöreäpohjaiseen pulloon, jossa oli sekoitin, vesijäähdytetty tiivistäjä ja joka sisälsi tetraisopropyylititanaattia (71 g, 0,25 moolia), lisättiin pieni määrä 2,4-pentaanidionia (5 g). Reaktiopullo laitettiin sitten vesihauteeseen ja vielä 45 g 2,4-pentaanidionia lisättiin 45 minuutin ajanjakson aikana samalla varmistaen, että reaktiolämpötila ei ylittänyt 40 °C. Tähän seokseen lisättiin hitaasti propaani-1,3-diolia (19 g, 0,25 mol) 20 minuutin aikana samalla varmistaen, että lämpötila ei ylittänyt 40 °C.

Valmistettiin vesipitoinen muste seuraavaksi formulaatioksi:

10		Paino-osaa
	Perusseos	
	Akryyliharstiliuos (Joncryn 61)	9,92
	Vettä	7,44
	Iso-propanolia	7,44
15	Vaahdonestoainetta (Dispelair CF87)	0,80
	Titaanidioksidia (Tioxide RHD-2)	34,72
	Laimennin	
	Akryylihapoemulsio (Joncryn 80)	<u>39,68</u>
		100

20

(Joncryn, Dispelair ja Tioxide ovat tavaramerkkejä.)

Ainesosat, joista perusseos koostuu, sekoitetaan yhdessä kuulamylyssä 16 tuntia ja sitten laimennin sekoitettiin kuulamylyssä jatkaen sekoitusta vielä 2 tuntia.

- 25 100 paino-osaan edellä olevaa mustetta lisättiin 4 paino-osaa tämän esimerkin reaktiotuotetta.

Tämän musteen adheesio-ominaispiirteitä verrattiin ominaisuuksiin samalla musteella, joka ei sisältänyt tämän esimerkin tuotetta (kontrollimuste), käyttämällä seuraavaa standarditeippikoetta:

- 30 Kummankin musteen kaksoisalenema tuotettiin no. 1 K bar:lla (lanka-applikaattori) Shorko SCB-kalvolla (koronapurkauskäsitelty, yhteisekstrudoitu polypropyleenikalvo). Sitten kalvoa kuivattiin uunissa 80 °C:ssa 60 sekuntia ja annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan. Scotch-teipin (3M Co) palanen laitettiin alas pitkin molempia musteita peittävän käsitellyn kalvon pituutta. Kaksikymmentäneljä tuntia myöhem-

min teippi kiskaistiin kummankin musteen pinnasta yhtä aikaa alkuperäisen alene-
man suuntaan. Kalvosta poistuneen musteen osuus havainnoitiin kullekin musteelle.

Oli ilmeistä, että hyvin vähän mustetta, joka sisälsi titaaniyhdistettä (käsitelty mus-
te) poistui kun taas arviolta puolet kontrollimusteesta poistui adhesiiviteipillä.

- 5 "Märkärypistymis"-kokeessa erilliset käsitellyn ja käsittelemättömän musteen ale-
nemat tuotettiin ja kuivattiin samalla tavalla kuin edellä on kuvattu. Sen jälkeen, kun
ne olivat seisseet huoneenlämpötilassa 24 tuntia, painettu filmi laitettiin sormien ja
kämmenien väliin noin 10 cm:in etäisyydelle käsien väliin. Sitten kädet tuotiin yh-
teen, taitettiin kalvon painettu puoli rystysten väliin. Pitäen tätä kalvoa juoksevan
10 kylmän veden alla käsiä hangattiin yhteen kiertävällä liikkeellä sormien välissä
kohtalaisessa paineessa. 50 kierroksen jälkeen kalvo arvioitiin suhteessa musteen
prosenttisuuteen, joka on jäljellä hankautuneella alueella.

- Käytännöllisesti katsoen käsiteltyä mustetta ei poistunut ollenkaan tässä prosessissa,
kun taas havaittiin, että lähes kaikki käsittelemätön kontrollimuste poistui vain 10
15 kierroksen jälkeen samassa kokeessa.

- Kuumuuden vastustuskyky määritettiin BCL Laboratory Heat Sealer'in avulla. Yk-
sittäiset alenemat valmistettiin kuten edellä on kuvattu. Kuivatut kalvot taitettiin
sitten kahtia, painettu puoli painettua puolta vasten ja laitettiin kuumennettujen
(160 °C) kuumasulkijan leukojen väliin 172 kPa:n paineessa yhdeksi sekunniksi.
20 Sitten kalvot tarkastettiin musteen siirtymisen suhteen. Yksikään käsitelty muste ei
irronnut substraatista, kun taas useampi kuin puolet kontrollimusteesta siirtyi puolel-
ta toiselle.

Esimerkki 2

- 25 Titaaniyhdiste valmistettiin samanlaisella tavalla kuin esimerkissä 1 on kuvattu, tet-
raisopropyylititanaatista (71 g, 0,25 moolia), 2,4-pentaanidionista (50 g, 0,5 moolia)
ja propaani-1,2-diolistista (19 g, 0,25 moolia).

Esimerkin 1 kaltainen muste valmistettiin käyttämällä titaaniyhdistettä, joka valmis-
tettiin tämän esimerkin mukaisella menetelmällä, ja se testattiin samoin.

- 30 Adheesiokokeessa yhtään käsiteltyä mustetta ei poistunut kalvosta, kun taas puolet
kontrollimusteesta poistui. Kuumen vastustuskyvyn kokeessa vain pieniä määriä
käsiteltyä mustetta irtosi substraatista, mutta lähes kaikki kontrollimuste siirtyi yh-
delle puolelle.

Esimerkki 3

Valmistettiin titaaniyhdiste käyttämällä esimerkin 1 laitteistoa tetra-isopropyylitanaatista (71 g, 0,25 moolia), 2,4-pentaanidionista (50 g, 0,5 moolia) ja butaani-1,4-diolista (22,53 g, 0,25 moolia).

- 5 Valmistettiin samanlainen muste kuin esimerkissä 1 käyttämällä tämän esimerkin titaaniyhdistettä ja se testattiin samalla tavalla.

Adheesiokokeessa vähemmän kuin neljäsosa käsitellystä musteesta poistui filmistä kun taas lähes puolet kontrollimusteesta poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa hyvin vähän käsiteltyä mustetta irtosi substraatista, mutta lähes kaikki kontrollimuste siirtyi yhdelle puolelle.

10

Esimerkki 4

Valmistettiin titaaniyhdiste käyttämällä esimerkissä 1 kuvattua laitteistoa tetra-isopropyylitanaatista (71 g, 0,25 moolia), 2,4-pentaanidionista (50 g, 0,5 moolia) ja glyserolista (34,5 g, 0,375 moolia).

- 15 Valmistettiin samanlainen muste kuin esimerkissä 1 käyttämällä tämän esimerkin titaaniyhdistettä ja se testattiin samalla tavalla.

Adheesiokokeessa arviolta neljäsosa käsitellystä musteesta poistui filmistä, kun taas lähes puolet kontrollimusteesta poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa vähemmän kuin neljäsosa käsitellystä musteesta irtosi substraatista, mutta lähes kaikki kontrollimuste siirtyi yhdelle puolelle.

20

Esimerkki 5

Valmistettiin titaaniyhdiste käyttämällä esimerkissä 1 kuvattua laitteistoa tetra-isopropyylitanaatista (71 g, 0,25 moolia), 2,4-pentaanidionista (50 g, 0,5 moolia) ja propaani-1,3-diolista (28,5 g, 0,375 moolia).

- 25 Valmistettiin samanlainen muste kuin esimerkissä 1 käyttämällä tämän esimerkin titaaniyhdistettä ja se testattiin samalla tavalla.

Adheesiokokeessa käytännössä ei yhtään käsitellystä musteesta poistunut filmistä, kun taas lähes puolet kontrollimusteesta poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa käsiteltyä mustetta ei irronnut yhtään substraatista, mutta lähes puolet kontrollimusteesta siirtyi yhdelle puolelle.

30

Esimerkki 6

Valmistettiin titaaniyhdiste käyttämällä esimerkissä 1 kuvattua laitteistoa tetra-isopropyylititanaatista (71 g, 0,25 moolia), 2,4-pentaanidionista (50 g, 0,5 moolia) ja 2-metyyli-2,4-pentaanidiolista (29,5 g, 0,25 moolia).

- 5 Valmistettiin samanlainen muste kuin esimerkissä 1 käyttämällä tämän esimerkin titaaniyhdistettä ja se testattiin samalla tavalla.

Adheesiokokeessa käytännössä ei yhtään käsitellystä musteesta poistunut filmistä kun taas lähes puolet kontrollimusteesta poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa käsiteltyä mustetta ei irronnut yhtään substraatista, mutta lähes puolet kontrollimusteesta siirtyi yhdelle puolelle.

10

Esimerkki 7

Valmistettiin titaaniyhdiste käyttämällä esimerkissä 1 kuvattua laitteistoa tetra-n-butyylititanaatista (85 g, 0,25 moolia), 2,4-pentaanidionista (50 g, 0,5 moolia) ja propaani-1,2-diolista (19 g, 0,25 moolia).

- 15 Valmistettiin samanlainen muste kuin esimerkissä 1 käyttämällä tämän esimerkin titaaniyhdistettä ja se testattiin samalla tavalla.

Adheesiokokeessa ei yhtään käsitellystä musteesta poistunut filmistä, kun taas yksi kolmasosa kontrollimusteesta poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa käsiteltyä mustetta irtosi vain pieni määrä, mutta lähes puolet kontrollimusteesta siirtyi yhdelle puolelle.

20

Esimerkki 8

Valmistettiin titaaniyhdiste käyttämällä esimerkissä 1 kuvattua laitteistoa tetra-n-butyylititanaatista (85 g, 0,25 moolia), 2,4-pentaanidionista (50 g, 0,5 moolia) ja propaani-1,2-diolista (28,5 g, 0,375 moolia).

- 25 Valmistettiin samanlainen muste kuin esimerkissä 1 käyttämällä tämän esimerkin titaaniyhdistettä ja se testattiin samalla tavalla.

Adheesiokokeessa ei yhtään käsitellystä musteesta poistunut filmistä, kun taas yksi kolmasosa kontrollimusteesta poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa käsiteltyä mustetta irtosi vain pieni määrä, mutta lähes puolet kontrollimusteesta siirtyi yhdelle puolelle.

30

Esimerkki 9

Valmistettiin titaaniyhdiste käyttämällä esimerkissä 1 kuvattua laitteistoa tetra-isopropyylititanaatista (71 g, 0,25 moolia), 2,4-pentaanidionista (50 g, 0,5 moolia) ja dibutyylitanoliamiinista (37,25 g, 0,25 moolia).

- 5 Valmistettiin samanlainen muste kuin esimerkissä 1 käyttämällä tämän esimerkin titaaniyhdistettä ja se testattiin samalla tavalla.

Adheesiokokeessa käsitelystä musteesta arviolta neljäsosa poistui filmistä, kun taas lähes puolet kontrollimusteesta poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa käsiteltyä mustetta irtosi alle neljäsosa, mutta lähes kaikki kontrollimusteesta siirtyi yhdelle puolelle.

Esimerkki 10

Valmistettiin titaaniyhdiste käyttämällä esimerkissä 1 kuvattua laitteistoa tetra-isopropyylititanaatista (71 g, 0,25 moolia), 2,4-pentaanidionista (50 g, 0,5 moolia) ja neo-pentyyliglykolista (26 g, 0,25 moolia).

- 15 Valmistettiin vesipitoinen muste seuraavaksi formulaatioksi:

Vettä	102,9 g
Akryylihartsiluos (ICI BT20)	166,2 g
Vaahdonestoaine (Foamex 3062)	0,29 g
Isopropanoli	11,6 g

- 20 Edellä mainitut ainesosat sekoitettiin yhteen ja lisättiin monoetanoliamiinia (2,9 g) antamaan kirkas vernissa.

Vernissaan sekoitettiin seuraavat ainesosat:

Vettä	35 g
25 Vaahdonestoaine (Foamex 3062)	2,3 g
Kostutusaine (Solsperse 20000)	17,3 g
Isopropanolia	23,1 g

- 30 Sen jälkeen kun kaikki edellä mainitut ainesosat oli sekoitettu hyvin, titaanidioksidia (Tiocide RTC-90), 173,4 g, lisättiin suuren nopeuden sekoittimen (Silverson) avulla, jolloin saatiin lopullinen muste.

(BT20, Foamex, Solsperse ja Tioxide ovat tavaramerkkejä.)

100 paino-osaan edellä olevaa mustetta lisättiin 4 paino-osaa tämän esimerkin titaaniyhdistettä.

Esimerkissä 1 kuvatut kokeet suoritettiin mustenäytteelle, joka sisälsi titaaniyhdistettä (käsitelty muste), ja kontrollinäytteelle, joka ei sisältänyt titaaniyhdistettä.

- 5 Adheesiokokeessa vähemmän kuin puolet käsitellystä musteesta poistui filmistä kun taas kaikki kontrollimuste poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa käsiteltyä mustetta irtosi vain hyvin pieni määrä mutta lähes kolme neljäsosaa kontrollimusteesta siirtyi yhdelle puolelle.

Esimerkki 11

- 10 Valmistettiin titaaniyhdiste käyttämällä esimerkissä 1 kuvattua laitteistoa tetra-isopropyylititanaatista (71 g, 0,25 moolia), 2,4-pentaanidionista (50 g, 0,5 moolia) ja butaani-1,3-diolista (22,5 g, 0,25 moolia).

Valmistettiin muunneltu muste kuten esimerkissä 10 on kuvattu, joka muste sisälsi tämän esimerkin titaaniyhdistettä, ja se testattiin kuten esimerkissä 1 on kuvattu.

- 15 Adheesiokokeessa vähemmän kuin puolet käsitellystä musteesta poistui filmistä, kun taas kaikki kontrollimuste poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa käsiteltyä mustetta irtosi hyvin pieni määrä, mutta enemmän kuin kolme neljäsosaa kontrollimusteesta siirtyi yhdelle puolelle.

Esimerkki 12

- 20 Esimerkissä 1 kuvattu titaaniyhdiste lisättiin esimerkissä 11 kuvattuun musteeseen ja syntynyt muste testattiin kuten esimerkissä 1 on kuvattu.

Adheesiokokeessa käsiteltyä mustetta ei poistunut ollenkaan kalvosta, kun taas arviolta puolet kontrollimusteesta poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa käsiteltyä mustetta ei irronnut lainkaan substraatista, mutta lähes kaikki kontrollimuste siirtyi yhdelle puolelle. Märkärypistymiskokeessa käsitellystä musteesta ei poistunut käytännössä yhtään, kun taas lähes kaiken kontrollimusteen havaittiin poistuneen noin 10 kierroksen jälkeen.

Esimerkki 13

Esimerkissä 1 kuvattua titaaniyhdistettä lisättiin esimerkissä 1 kuvattuun musteeseen ja jätettiin 24 tunniksi huoneenlämpötilaan. Mustekokeet suoritettiin samalla tavalla kuin on kuvattu esimerkissä 1.

- 5 Adheesiokokeessa käsitelystä musteesta ei poistunut yhtään kalvosta, kun taas arviolta puolet kontrollimusteesta poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa käsitelystä musteesta ei irronnut yhtään substraatista, mutta lähes kaikki kontrollimusteesta siirtyi yhdelle puolelle.

Esimerkki 14

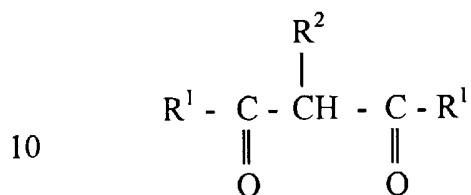
- 10 Esimerkissä 5 kuvattu titaaniyhdiste lisättiin esimerkissä 1 kuvattuun musteeseen ja jätettiin 24 tunniksi huoneenlämpötilaan. Mustekokeet suoritettiin samalla tavalla kuin on kuvattu esimerkissä 1.

Adheesiokokeessa käsitelystä musteesta ei poistunut yhtään kalvosta, kun taas arviolta puolet kontrollimusteesta poistui. Kuumuuden vastustuskykykokeessa käsitel-

- 15 lystä musteesta ei irronnut yhtään substraatista, mutta lähes kaikki kontrollimuste siirtyi yhdelle puolelle. Märkärystymiskokeessa käsitelystä musteesta ei poistunut käytännössä yhtään, kun taas lähes kaiken kontrollimusteen havaittiin poistuneen noin 10 kierroksen jälkeen.

Patenttivaatimukset

1. Painomusteena käytettävä koostumus, joka käsittää kalvon muodostavan polymeerin vesiemulsion tai vesiliuoksen ja titaaniyhdisteen, **tunnettu** siitä, että titaaniyhdiste on titaaniortoesterin, beeta-dikarbonyyliyhdisteen ja vähintään kaksi hydroksyyli ryhmää sisältävän alkoholin reaktiotuote, jolloin beeta-dikarbonyyliyhdisteellä on yleinen kaava:



- jossa R^1 on alifaattinen tai aromaattinen hydrokarbyyliryhmä, alifaattinen tai aromaattinen substituoitu hydrokarbyyliryhmä, alkoksiryhmä tai substituoitu alkoksiryhmä, ja R^2 on vety, alkyyliryhmä tai substituoitu alkyyliryhmä, ja

titaaniyhdisteen titaanin ja beeta-dikarbonyyliyhdisteen moolisuhde on 1:0,5 - 1:4 ja titaanin ja alkoholin moolisuhde on 1:0,5 - 1:10.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että titaaniortoesterillä on kaava $\text{Ti}(\text{OR})_4$, jossa R esittää alkyyliryhmää, jossa on 1-8 hiiliatomia.

3. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että beeta-dikarbonyyliyhdiste on 2,4-pentaanidioni, 2,4-heksaanidioni, etyyliasetoasetatti, dietyylimalonaatti tai dibentsoyylimetaani.

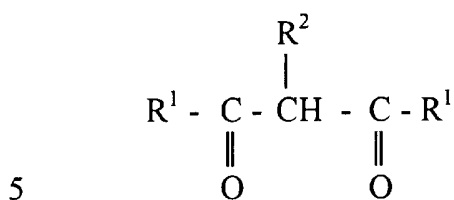
4. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vähintään kaksi hydroksyyli ryhmää sisältävä alkoholi on 1,2-dioli, 1,3-dioli tai 1,4-dioli.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vähintään kaksi hydroksyyli ryhmää sisältävä alkoholi on 1,2-etaanidioli, 1,2-propaanidioli, 1,3-propaanidioli, 1,4-butaanidioli tai 2-metyyli-2,4-pentaanidioli.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että alkoholi sisältää useamman kuin kaksi hydroksyyli ryhmää.

7. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että titaanin ja beeta-dikarbonyyliyhdisteen moolisuhde titaaniyhdisteessä on noin 1:2.

8. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että titaanimin ja vähintään kaksi hydroksyyliyhdistettä sisältävän kaksiarvoisen alkoholin moolisuhde titaaniyhdisteessä on 1:1 - 1:4.
- 5 9. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että titaanimin ja beeta-dikarbonyyliyhdisteen moolisuhde titaaniyhdisteessä on noin 1:2, ja titaanimin ja vähintään kaksi hydroksyyliyhdistettä sisältävän kaksiarvoisen alkoholin moolisuhde titaaniyhdisteessä on noin 1:1.
- 10 10. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että titaaniyhdiste valmistetaan reagoittamalla titaaniortoesteri, beeta-dikarbonyyliyhdiste ja vähintään kaksi hydroksyyliyhdistettä sisältävä kaksiarvoinen alkoholi ja poistamalla alkoholi-sivutuote.
11. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kalvon muodostava polymeeri on akryylipolymeeri, styreeni-akryylipolymeeri tai shellakka-tuettu polystyreeni.
- 15 12. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että titaaniyhdistettä on läsnä 10 paino-%:iin asti suhteessa koostumuksen kokonaispainoon.
13. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se käsittää lisäksi pigmenttiä tai väriä.
- 20 14. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se käsittää lisäksi vaahdonestoainetta, pehmenäintä, luistolisäainetta, liukoistusemäästä, hyytymislisäainetta tai tasoitusainetta.
- 25 15. Menetelmä painomusteen valmistamiseksi, joka käsittää kalvon muodostavan polymeerin vesiemulsion tai vesiliuoksen, pigmentin ja titaaniyhdisteen sekoittamisen, **tunnettu** siitä, että titaaniyhdiste on titaaniortoesterin, beeta-dikarbonyyliyhdisteen ja vähintään kaksi hydroksyyliyhdistettä sisältävän alkoholin reaktiotuote, jolloin beeta-dikarbonyyliyhdisteellä on yleinen kaava:



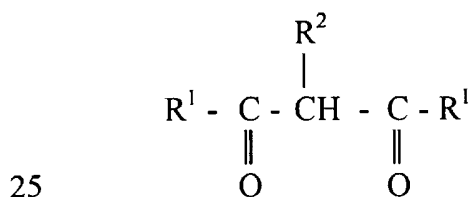
jossa R^1 on alifaattinen tai aromaattinen hydrokarbyliryhmä, alifaattinen tai aromaattinen substituoitu hydrokarbyliryhmä, alkoksiryhmä tai substituoitu alkoksiryhmä, ja R^2 on vety, alkyyliryhmä tai substituoitu alkyyliryhmä, ja

- 10 titaaniyhdisteen titaanin ja beeta-dikarbonyliyhdisteen moolisuhde on 1:0,5 - 1:4 ja titaanin ja alkoholin moolisuhde on 1:0,5 - 1:10.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että titaaniyhdiste valmistetaan lisäämällä hitaasti beeta-dikarbonyliyhdistettä titaaniortoesteriin ja sitten lisäämällä vähintään kaksi hydroksyyliiryhmää sisältävä alkoholi.

15 Patentkrav

1. Komposition att användas som tryckfärg, innefattande en vattenhaltig emulsion eller en vattenhaltig lösning av en filmbildande polymer och en titanförening, **kännetecknad** av att titanföreningen är reaktionsprodukten av en titanortoester, en beta-dikarbonylförening och en alkohol innehållande minst två hydroxylgrupper, 20 varvid beta-dikarbonylföreningen har den allmänna formeln:



där R^1 är en alifatisk eller aromatisk hydrokarbylgrupp, en alifatisk eller aromatisk substituerad hydrokarbylgrupp, en alkoxigrupp eller en substituerad alkoxigrupp, och R^2 är en väte, alkylgrupp eller en substituerad alkylgrupp, och

- 30 titanföreningen har molförhållandet mellan titan och beta-dikarbonylförening mellan 1:0,5 och 1:4 och molförhållandet mellan titan och alkohol är mellan 1:0,5 och 1:10.

2. Komposition enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att titanortoestern har formeln $\text{Ti}(\text{OR})_4$, där R betecknar en alkylgrupp innehållande 1 till 8 kolatomer.

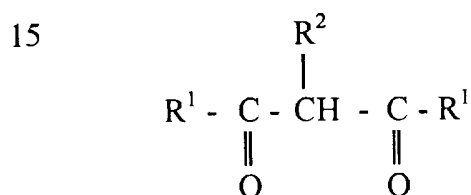
3. Komposition enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att beta-dikarbonylföreningen är 2,4-pentandion, 2,4-hexandion, etylacetoacetat, diethylmalonat eller dibensoylmetan.
4. Komposition enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att alkoholen innehållande minst två hydroxylgrupper är en 1,2-diol, en 1,3-diol eller en 1,4-diol.
5. Komposition enligt patentkrav 4, **kännetecknad** av att alkoholen innehållande minst två hydroxylgrupper är 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol eller 2-metyl-2,4-pentandiol.
- 10 6. Komposition enligt något av patentkraven 1 till 3, **kännetecknad** av att alkoholen innehåller mer än två hydroxylgrupper.
7. Komposition enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att molförhållandet mellan titan och beta-dikarbonylföreningen i titanföreningen är omkring 1:2.
- 15 8. Komposition enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att molförhållandet mellan titan och alkohol innehållande minst två hydroxylgrupper i titanföreningen är mellan 1:1 och 1:4.
9. Komposition enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att molförhållandet mellan titan och beta-dikarbonylförening i titanföreningen är omkring 1:2 och att molförhållandet mellan titan och alkohol innehållande minst två hydroxylgrupper i titanföreningen är omkring 1:1.
- 20 10. Komposition enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att titanföreningen framställs genom att en titanortoester, en beta-dikarbonylförening och en alkohol innehållande minst två hydroxylgrupper omsätts och att den alkohol som bildas som biprodukt avlägsnas.
- 25 11. Komposition enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att den filmbildande polymeren är en akrylpolymer, en styrenakrylpolymer eller en shellackburen polystyren.

12. Komposition enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att titanföreningen finns närvarande i en mängd av upp till 10 viktprocent, beräknat på kompositionens sammanlagda vikt.

5 13. Komposition enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att den vidare innefattar ett pigment eller ett färgämne.

14. Komposition enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknad** av att den vidare innefattar ett antiskummedel, ett mjukningsmedel, ett glidningsmedel, en solubilisering bas, ett skrovlighetsmedel eller ett utjämningsmedel.

10 15. Förfarande för framställning av en tryckfärg, innefattande att en vattenhaltig emulsion eller en vattenhaltig lösning av en filmbildande polymer blandas med ett pigment och en titanförening, **kännetecknat** av att av titanföreningen är reaktionsprodukten av en titanortoester, en beta-dikarbonylförening och en alkohol innehållande minst två hydroxylgrupper, varvid beta-dikarbonylföreningen har den allmänna formeln:



20

25 där R¹ är en alifatisk eller aromatisk hydrokarbylgrupp, en alifatisk eller aromatisk substituerad hydrokarbylgrupp, en alkoxygrupp eller en substituerad alkoxygrupp, och R² är en väte, alkylgrupp eller en substituerad alkylgrupp, och titanföreningen har molförhållandet mellan titan och beta-dikarbonylförening mellan 1:0,5 och 1:4 och molförhållandet mellan titan och alkohol är mellan 1:0,5 och 1:10.

16. Förfarande enligt patentkrav 15, **kännetecknat** av att titanföreningen framställs genom att beta-dikarbonylföreningen sätts till titanortoestern, varefter alkoholen, som innehåller minst två hydroxylgrupper, tillsätts.