

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 940285 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **940285**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F265/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.01.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.01.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.07.1994**

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

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority
21.01.1993 NL 9300115

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Akzo N.V., Velperweg 76, 6824 BM Arnhem, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Buter, Roelof, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

2 • Thijssen, Ingrid Gertruda Catharina, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Ilmakuivuvia vesipohjaisia polymeeridispersioita

Lufttorkande vattenbaserade polymerdispersioner

Ilmakuivuvia vesipohjaisia polymeeridispersioita

Tämä keksintö koskee ilmakuivuvaa vesipohjaista polymeeridispersiota, joka perustuu ydin/kuoripolymeeriin ytimen ollessa alkydihartsia, jolle on oksastettu additiopolymeeriä, komposiittista polymeeridispersiota, joka on saatu emulsiopolymeroimalla additiopolymeeriä mainitun ydin/kuoripolymeerin läsnä ollessa, sekä pinnoitekoostumuksia, jotka perustuvat mainittuihin polymeeridispersioihin.

Ilmakuivuvia vesipohjaisia polymeeridispersioita, jotka perustuvat ydin/kuoripolymeeriin, jossa on alkydipolymeeriä ytimessä ja additiopolymeeriä oksastettuna sille, on kuvattu aikaisemmin US-patenttijulkaisussa 4 518 724. Tässä asiakirjassa kuvatut vesipohjaiset pinnoitekoostumukset sisältävät ainakin A) yhtä vesipohjaista hartsia, joka on valittu akryylihartsien, alkydihartsien, polyesterihartsien, akryylimodifioitujen alkydihartsien ja akryylimodifioitujen polyesterihartsien ryhmästä, sekä B) veteen liukenemattomia hartsimaisia partikkeleita, joiden keskimääräinen partikkelikoko on 0,3 - 6 μm ja jotka on saatu polymeroimalla etyleenisesti tyydyttymättömiä yhdisteitä, sekä C) haluttaessa muita lisäaineita. Esimerkki 39 on ainoa, jossa on kyse ydin/kuoripolymeeristä, jossa on alkydihartsia ytimessä ja sille on oksastettu additiopolymeeriä styreenistä, metyyylimetakrylaatista, n-butyylimetakrylaatista, 2-hydroksietyylimetakrylaatista ja akryylihaposta. Alkydihartsin osuus ydin/kuoripolymeeristä on ainoastaan 23 %, joten alkydihartsin läsnä olo vaikuttaa ainoastaan vähän tästä polymeeristä valmistetun pinnoitekoostumuksen ominaisuuksiin. On hyvin tunnettua, että pinnoitekoostumukset, jotka perustuvat suurelle osuudelle alkydihartsia, erottuvat nopeasta kuivumisestaan avoimessa ilmassa sekä siitä että niillä on korkea kiilto. Tähän saakka tunnetut pinnoitekoostumukset, joilla on juuri mainitut

suosittavat ominaisuudet, on kuitenkin valmistettu orgaanisten liuotinten pohjalta.

Tämä keksintö tuottaa nyt alkydihartseihin perustuvia vesipohjaisia polymeeridispersioita, jotka, pinnoite-
5 koostumuksissa käytettyinä, eivät ole millään tavalla huonompia kuin tunnetut alkydihartsia sisältävät pinnoitekoostumukset, jotka perustuvat orgaanisiin liuottimiin.

Tämä keksintö koskee aloituskappaleessa mainittua tunnettua tyyppiä olevaa ilmakehävettä vesipohjaista polymeeridispersiota, jossa 50 - 90 paino-% ydin/kuoripolymeeristä muodostuu alkydihartsista ja 50 - 10 paino-% muodostuu additiopolymeeristä, ja alkydihartsin

- koostumuksesta enemmän kuin 40 ja korkeintaan 80 paino-% on tyydyttymätöntä rasvahappoa, josta vähintään 5
15 mooli-% sisältää konjugoituja kaksoissidoksia,

- happoluku ei ole korkeampi kuin 5 (mg KOH/g), ja
- lukakeskimääräinen moolimassa on alueella 400 -

5 000, ja
additiopolymeerin happoluku on alueella 40 - 200 (mg
20 KOH/g).

Tämän keksinnön mukaisten vesipohjaisten polymeeridispersioiden havaittiin olevan erittäin stabiileja ja niillä on verraten matala viskositeetti, jopa pitoisuuksissa 40 paino-% ja sen yläpuolella. Havaittiin, että dispersioista, joiden alkydihartsipitoisuus oli korkea, saatujen topcoatien ominaisuudet olivat näennäisesti identtiset sellaisiin topcoateihin nähden, jotka oli saatu tavantomaisella tavalla käyttäen alkydimaaleja, jotka perustuvat orgaanisiin liuottimiin, ja niillä topcoateilla, jotka oli
25 saatu tämän keksinnön mukaisista polymeeridispersioista, oli jopa taipumus parempaan kiiltoon.

Jotta saataisiin hydrolyyttiseltä stabiilisuudeltaan riittävä alkydihartsi, ei sen happoluku saa olla korkeampi kuin 5 (mg KOH/g). Alkydihartsin matala happoluku
35 (< 5, edullisesti < 2) voidaan saada aikaan, ei-rajoitta-

vana esimerkkinä, konversiolla karboksyylihapon glysidyyliesterin tai jonkin muun monoepoksidin kanssa. Additiopolymeerillä, jonka happoluku on alle 40, havaittiin että oli mahdotonta muodostaa stabiileja polymeeridispersioita, kun taas yli 200:n olevat happoluvut tuottivat tuloksena dispersioita, joiden vedenkestävyys ei ollut riittävä.

Merkitystä on myös sillä, että alkydihartsit sisältää enemmän kuin 40, ja korkeintaan 80 paino-% tyydyttymättöntä rasvahappoa, koska muutoin ei ole mahdollista saada aikaan topcoateja, jotka ilmakehässä kuivuvat huoneenlämpötilassa tai 100 °C:ssa. Tässä yhteydessä on tärkeää, että vähintään 5 mooli-% alkydihartsissa läsnä olevista tyydyttymättömistä rasvahapoista sisältää konjugoituja kaksoissidoksia hyödyttämässä additiopolymeerin oksaspolymeeroitumista. Edullisesti 10 - 50 mooli-% tyydyttymättömistä rasvahapoista sisältää konjugoituja kaksoissidoksia.

Menettelytapa tämän keksinnön mukaisten polymeeridispersioiden valmistamiseksi on yleisesti seuraava. Ensiksi valmistetaan alkydihartsiliuos orgaaniseen liuottimeen. Seuraavaksi alkydihartsit oksastetaan additiopolymeeriin. Stabiilisuudeltaan riittävän dispersion aikaansaamiseksi on havaittu tässä menetelmässä olevan suositeltavaa käyttää alkydihartsia, jonka lukukeskimääräinen moolimassa on alueella 500 - 4 000 ja polydispersiteetti (M_w/M_n) <4, edullisesti <2.

Erityisen sopivia vesipohjaisia polymeeridispersioita voidaan saada aikaan, kun alkydihartsit koostuu:

(a) n moolista aromaattista ja/tai sykloalifaattista dikarboksyylihappoa tai sen estereitä muodostavaa ekvivalenttia,

(b) x moolista triolia, jossa on 3 - 12 hiiliatomia, ja/tai y moolista tetrafunktionaalista alkoholia, jossa on 4 - 13 hiiliatomia, ja $x + y = n + 1$,

(c) $(x + y) - (x + y + 2)$ moolista tyydyttymättöntä rasvahappoa, ja

tetraklooriftaalihappo, dimetyylitereftalaatti, dimetyyliheksahydrotereftalaatti, naftaleeni-2,6-dikarboksyylihappo, sekä difenyyli-o,o'-dikarboksyylihappo.

5 Esimerkkejä sopivista sykloalifaattisista tai aromaattisista trikarboksyylihapoista tai niiden estereitä muodostavista ekvivalenteista ovat: 1,2,3-bentseenitrikarboksyylihappo, 1,2,4-bentseenitrikarboksyylihappo, 1,3,5-bentseenitrikarboksyylihappo, trimelliittihappoanhydridi sekä heksamelliittihappoanhydridi. Edullisia dikarboksyylihappoja ovat 10 karboksyylihapot joissa on 8 - 10 hiiliatomia, kuten isoftaalihappo ja tereftaalihappo. Edullisia trikarboksyylihappoja ovat trimelliittihappo ja sen anhydridi.

15 Kun näitä polymeeridispersioita käytetään pinnoitekoostumuksissa, jotka saattavat joutua kosketukseen UV-valon kanssa, on edullista käyttää sykloalifaattisia di- tai trikarboksyylihappoja.

20 Esimerkkejä sopivista dioleista käytettäväksi valmistettaessa alkydihartseja, joita on tarkoitus käyttää tämän keksinnön mukaisesti, ovat: etyleeniglykoli, 1,3-propaanidioli, 1,6-heksaanidioli, 1,12-dodekaanidioli, 3-metyyli-1,5-pentaanidioli, 2,2,4-trimetyyli-1,6-heksaanidioli, 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidioli sekä 2-metyyli-2-sykloheksyyli-1,3-propaanidioli.

25 Esimerkkejä sopivista trioleista ovat: glyseroli, 1,1,1-trimetyloliettaani ja 1,1,1-trimetylolipropaani. Sopivana tetrafunktionaalisena alkoholina voidaan mainita pentaerytritoli.

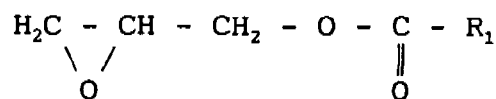
30 Niiden tyydyttymättömien rasvahappojen lukumäärä, jotka kelpaavat käytettäväksi tämän keksinnön mukaisesti käytettävien alkydihartsien valmistuksessa, on valtavan suuri. Edullisina pidetään kuitenkin mono- ja polytydyttymättömien rasvahappojen käyttöä, edullisesti sellaisten jotka sisältävät 12 - 26 hiiliatomia. Erityisiä esimerkkejä 35 ovat monotyydyttymättömät rasvahapot, kuten myristole-

iinihappo, palmitoleiinihappo, oleiinihappo, gadoleiinihappo, erukahappo, risiiniöljyhappo; bityydyttymättömät rasvahapot, kuten linoleiinihappo; trityydyttymättömät hapot, kuten linoleeni-
 5 happo, eleosteariinihappo ja likaanihappo; kvadrityydyttymättömät hapot, kuten arakidonihappo ja klupadonihappo, sekä muut tyydyttymättömät rasvahapot, jotka on saatu eläin- tai kasviöljyistä. Käytettäessä luonnon rasvaöljyjä, koostuu vähintään 80 % niistä edellä mainituista rasvahapoista tai niiden seoksista.

10 Vähintään 5 mooli-%:ssa, ja edullisesti 10 - 50 mooli-%:ssa tyydyttymättömistä rasvahapoista on konjugoituja kaksoissidoksia. Eräs esimerkki tällaisesta haposta on konjugoitu linoleiinihappo. Sellaisten rasvahappojen opti-
 15 mimmäärä, joissa on konjugoituja kaksoissidoksia, liittyy läheisesti niiden monomeerien ja initiaattoreiden luonteesseen, joita käytetään additiopolymeerin oksastamiseen ytimelle.

Matalia happolukuja (alempia kuin 2 mg KOH/g) ja kapea moolimassajakautuma (Mw/Mn-dispersiteetti alle 2,5)
 20 voidaan saada aikaan antamalla alkydin, jonka happoluku on alueella 5 - 20, reagoida monoepoksidin kanssa, kuten 1,2-epoksioktaanin kanssa tai, edullisesti, sellaisen karboksyylihapon glysidyyliesterin kanssa, joka on kaavan 1 mukainen:

25



30 jossa R₁ esittää alkyyliryhmää jossa on 4 - 40 hiiliatomia.

Alkydihartseja, jotka ovat sopivia käytettäväksi tämän keksinnön mukaisesti, voidaan saada aikaan esteröimällä suoraan rakennekomponentteja, joista osa voi jo olla muutettuna esteridioleiksi tai polyesteridioleiksi. Vaihtoehtoisesti, tyydyttyneet rasvahapot voidaan lisätä kuivuvan öljyn muodossa, kuten pellavaöljynä, tonnikalaöljynä,
 35

dehydratoituna risiiniöljynä, kookospähkinäöljynä tai dehydratoituna kookospähkinäöljynä. Lopullinen alkydiesteri muodostetaan sitten transesteröinnillä muiden lisättyjen happojen ja diolien kanssa. Tämä transesteröinti suoritetaan tavallisesti lämpötilassa, joka on alueella 115 - 250 °C, valinnaisesti liuotinten, kuten toluenin ja/tai ksyleenin ollessa läsnä. Reaktio suoritetaan yleisesti katalyyttisen määrän transesteröintikatalyyttiä läsnä ollessa. Esimerkkejä käytettäväksi sopivista transesteröintikatalyyteistä ovat p-tolueenisulfonihappo, emäksinen yhdiste, kuten amiini, tai sellaiset yhdisteet kuten sinkkioksidi, tetraisopropyliortotitanaatti, sekä trifenyylibentsyylifosfoniumkloridi.

Ydin/kuoripolymeeri saadaan aikaan additiopolymeeroimalla radikaalisesti polymeroituvia monomeerejä edellä kuvatun alkydihartsin läsnä ollessa. Tässä menetelmässä additiopolymeeri sitoutuu alkydihartsiin oksastumalla rasvahapon tyydyttymättömiin konjugoituihin kaksoissidoksiin.

Tämän keksinnön mukaisesti valmistettu ydin/kuoripolymeeri on helposti dispergoitavissa veteen sen jälkeen kun ydin/kuoripolymeerin kuoressa läsnä olevat karboksyyli-ryhmät on ainakin osittain neutraloitu trietyyliamiinilla, dimetyylietonoliamiinilla, KOH:lla, LiOH:lla, Li₂CO₃:lla tai, edullisesti, ammoniakilla, ja näin neutraloitu ydin/kuoripolymeeri on emulgoitu veteen.

Saatavilla on laaja valikoima radikaalisesti polymeroituvia monomeerejä, joista valita additiopolymeeriketjuja varten. Tässä yhteydessä voidaan mainita etyleenisesti tyydyttymättömät monokarboksyylihapot, kuten (met)akryylihappo ja krotonihappo; (syklo)alkyyli(met)akrylaatit, joissa on 1 - 12 hiiliatomia (syklo)alkyyli-ryhmässä, kuten metyyli(met)akrylaatti, etyyli(met)akrylaatti, propyyli(met)akrylaatti, isopropyyli(met)akrylaatti, butyyli(met)akrylaatti, isobutyyli(met)akrylaatti, 2-etyyliheksyyli(met)akrylaatti, oktyyli(met)akrylaatti, isobornyy-

li(met)akrylaatti, dodekyyli(met)akrylaatti ja sykloheksyyli(met)akrylaatti; dikarboksyylihapot, kuten maleiinihappo (ja sen anhydridi), fumaarihappo, itakonihappo (ja sen anhydridi); tällaisten dikarboksyylihappojen (syklo)alkyyliesterit joiden (syklo)alkyyli-ryhmässä on 1 - 12 hiiliatomia, kuten dimetyylimaleaatti, dietyylimaleaatti, dietyylifumaraatti, dipropyylimaleaatti, dibutyylimaleaatti, dibutyylifumaraatti, 2-etyyliheksyylimaleaatti, 2-etyyliheksyylifumaraatti, oktyylimaleaatti, isobornyylimaleaatti, dodekyyylimaleaatti ja sykloheksyylimaleaatti; (met)akrylaatit jotka sisältävät eetteriryhmiä, kuten 2-metoksietyylimetakrylaatti, 2-etoksietyylimetakrylaatti ja 3-metoksipropyylimetakrylaatti; hydroksialkyyli(met)akrylaatit, kuten 2-hydroksietyyli(met)akrylaatti, 2-hydroksipropyli(met)akrylaatti, 4-hydroksibutyyliakrylaatti, 6-hydroksiheksyyliakrylaatti, p-hydroksisykloheksyyli(met)akrylaatti; aromaattiset monovinyyliyhdisteet, kuten styreeni, vinyylitolueeni, α -metyylistyreeni ja vinyylinaftaleeni; muut substituoidut (met)akrylaattiyhdisteet, kuten (met)akryyliamidi, (met)akrylonitriili, N-metyloli(met)akryyliamidi ja N-alkyyli(met)akryyliamidit; muut monotydyttymättömät yhdisteet, kuten vinyylikloridi, vinyyliasettaatti, vinyylipropionaatti ja vinyylipyrrolidoni.

Hyviä tuloksia saatiin ydin/kuoripolymeerillä, jossa kuori oli saatu monomeeriseoksesta, joka sisälsi:

20 - 50 mooli-% styreeniä ja/tai α -metyylistyreeniä,

20 - 30 mooli-% (met)akryylihappoa ja

20 - 60 mooli-% jotain muuta tyydyttymätöntä yhdistettä.

Havaittiin, että tämän keksinnön mukaisten polymeeridispersioiden stabiilisuutta voitiin vielä lisätä sisällyttämällä ydin/kuoripolymeerin kuoreen korkeintaan 20 paino-% hydroksipolyetyleeniglykoli(met)akrylaattia, hydroksipolyetyleeniglykoli/polypropyleeniglykoli(met)akry-

laattia, hydroksipolypropyleeniglykoli(met)akrylaattia tai näiden alkoksijohdannaista. Alkoksipolyalkyleeniryhmien moolimassa näissä yhdisteissä on alueella 500 - 3 000, edullisesti alueella 1 000 - 2 000. Samalla tavoin hyviä tuloksia voidaan saada aikaan käyttämällä reaktiotuotetta alkoksipolyoksietylenei/oksi-propyleeni-amiinista ja mono-etyleenisesti tyydyttymättömästä monoisosyanaatista, kuten isosyanaattoetyylimetakrylaatista tai dimetyyli-m-isopropenylibentsyyli-isosyanaatista.

10 On tarpeetonta sanoa, että monomeerien ja/tai monomeeriseosten valinta on riippuvainen joukosta tekijöitä, mukaan lukien hybridipolymeerin lopullisen käyttötarkoituksen. Todellisessa käytännössä on taitavan henkilön melko helppoa ottaa huomioon nämä ja muut tekijät ja säätää monomeerien valintaa aiotun käytön mukaisesti.

15 Etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien oksas-polymerointi konjugoiduilla kaksoissidoksilla funktionalisoidun alkydihartsin läsnä ollessa suoritetaan yleisesti inertissä ympäristössä (esim. työssä) radikaali-initiaattorin läsnä ollessa. Reaktio suoritetaan edullisesti veteen liukenevassa orgaanisessa liuottimessa lämpötilassa, joka on välillä 60 - 200 °C. Orgaanisen liuottimen määrä on tavallisesti alueella 10 - 30 paino-% laskettuna reaktioseoksen kokonaismäärästä. Sopivia esimerkkejä tällaisesta liuottimesta ovat glykolieetterit ja propyleeniglykolieetterit, kuten metoksiopropanoli, butoksietanoli, isopropanoli, dietyleeniglykolin monobutyylieetteri, dietyleeniglykolin monometyylieetteri, dipropyleeniglykolin monometyylieetteri, propoksiopropanoli, dietyleeniglykolin dimetyylieetteri ja N-metyylipyrrolidoni. Lisäksi mukana voi olla pieniä määriä veteen liukenemattomia liuottimia, kuten etyylimetyyliketonia ja metyyli-isobutylyliketonia.

35 Sopivia radikaali-initiaattoreita ovat: dibentsyyliperoksidi, dikumyyliiperoksidi, metyylietyyliketoniperoksidi, kumeeni-hydroperoksidi, tert-butyloksi-2-etyylihek-

sanoaatti, tert-butyyliperbentsoaatti, tert-butyylikumyy-
 liperoksidi, di-tert-butyyliperoksidi, di-tert-butyylipe-
 roksi-3,5,5-trimetyylisykloheksaani ja 1,3-bis(tert-butyyl-
 5 li)peroksi-isopropyylibentseeni. Myös edellä mainittujen
 initiaattoreiden seokset ovat sopivia. Niiden käytettäväk-
 si valittava määrä on tavallisesti alueella noin 0,05 - 10
 paino-%, edullisesti alueella 1 - 5 paino-%, laskettuna
 monomeeriseoksen kokonaispainosta.

Tämä keksintö koskee lisäksi vesipohjaista polymeeri-
 10 ridispersiota, jossa 10 - 90 paino-%, edullisesti vähin-
 tään 30 paino-%, kiintoainepitoisuudesta on peräisin tämän
 keksinnön mukaisesta polymeeridispersiosta, ja 90 - 10
 paino-%, edullisesti vähintään 30 paino-%, on peräisin
 additiopolymeeristä, joka on saatu emulsiopolymeroinnilla
 15 tämän keksinnön mukaisen polymeeridispersioon läsnä olles-
 sa.

Laajaa monoetyleenisesti tyydyttymättömien monomee-
 rien valikoimaa voidaan käyttää tämän additiopolymeerin
 valmistamiseksi, mukaan lukien seuraavat: (syklo)alkyyli-
 20 li(met)akrylaatit, joiden (syklo)alkyyli ryhmässä on 1 - 12
 hiiliatomia, kuten metyyli(met)akrylaatti, etyyli(met)ak-
 rylaatti, propyyli(met)akrylaatti, isopropyyli(met)akry-
 laatti, butyyli(met)akrylaatti, isobutyli(met)akrylaatti,
 2-etyyliheksyyli(met)akrylaatti, oktyyli(met)akrylaatti,
 25 isobornyyli(met)akrylaatti, dodekyyli(met)akrylaatti ja
 sykloheksyyli(met)akrylaatti; aromaattiset monovinyyliyh-
 disteet, kuten styreeni, vinyylitolueeni, α -metyylistyree-
 ni ja vinyylinaftaleeni; muut substituoidut (met)akrylaat-
 tiyhdisteet, kuten (met)akryyliamidi, (met)akrylonitriili,
 30 N-metyloli(met)akryyliamidi sekä N-alkyyli(met)akryyliami-
 dit; muut monotyydyttymättömät yhdisteet, kuten vinyyli-
 kloridi, vinyyliaetaatti ja vinyylipropionaatti. Lisäksi
 voidaan käyttää pieniä määriä seuraavia: dikarboksyylihap-
 35 pojen (syklo)alkyyliestereitä, joiden (syklo)alkyyli ryh-
 mässä on 1 - 12 hiiliatomia, kuten dimetyylimaleaattia,

dietyylimaleaattia, dietyylifumaraattia, dipropyylimaleaattia, dibutyylimaleaattia, dibutyylifumaraattia, 2-etyyliheksyylimaleaattia, 2-etyyliheksyylifumaraattia, oktyylimaleaattia, isobornyylimaleaattia, dodekyyylimaleaattia ja sykloheksyylimaleaattia; (met)akrylaatteja, jotka sisältävät eetteriryhmiä, kuten 2-metoksimetakrylaattia, 2-etoksietyylimetakrylaattia ja 3-metoksipropyylimetakrylaattia; hydroksialkyyli(met)akrylaatteja, kuten 2-hydroksietyyli(met)akrylaattia, 2-hydroksipropyyli(met)akrylaattia, 4-hydroksibutyyliaakrylaattia, 6-hydroksiheksyyliakrylaattia, p-hydroksisykloheksyyli(met)akrylaattia, hydroksipolyetyleeniglykoli(met)akrylaatteja; hydroksipolypropyleeniglykoli(met)akrylaatteja sekä näiden alkoksijohdannaisia.

Emulsiopolymeroinnin aikana voidaan käyttää hyväksi anionisia tai ei-ionisia emulgointiaineita, mikäli halutaan. Sopivia anionisia emulgointiaineita ovat: kaliumlauraatti, kaliumstearaatti, kaliumoleaatti, natriumdekyyli-sulfaatti, natriumdodekyyli-sulfaatti, natriumdodekyyli-bentseenisulfonaatti ja natriumrosinaatti. Esimerkkeinä ei-ionisista emulgointiaineista voidaan mainita: lineaarinen ja haaroittunut alkyylipolyetyleeniglykoli ja alkyyliaarylipolyetyleeniglykoli, polypropyleeniglykolieetterit ja -tioeetterit, alkyylifenoksi-poly(etyleenioksi)etanolit, kuten addukti 1 moolista nonyyli-fenolia ja 5 - 12 moolista etyleenioksidia, tai mainitun adduktin sulfaatin ammonium-suola. Emulsiopolymeroinnin aikana voidaan käyttää tavantomaisia radikaali-initiaattoreita tavallisina määrinä. Sopivia radikaali-initiaattoreita ovat: ammoniumpersulfaatti, natriumpersulfaatti, kaliumpersulfaatti, bis(2-etyyliheksyyli)peroksidikarbonaatti, di-n-butyyliperoksidikarbonaatti, t-butyyliperpivalaatti, t-butyylhydroperoksidi, kumeeni-hydroperoksidi, dibentsoyyliperoksidi, dilauroyyliperoksidi, 2,2'-atsobisisobutyronitriili sekä 2,2'-atsobis-2-metyylibutyronitriili. Pelkistäviä aineita,

jotka sopivat käytettäväksi yhdessä esimerkiksi hydrope-
 roksidin kanssa ovat: askorbiinihappo, natriumsulfoksy-
 laatti, formaldehydi, tiosulfiitit, bisulfiitit, hydrosul-
 fiitit, vesiliukoiset amiinit, kuten dietyleenitriamiini,
 5 trietyleenitetra-amiini, tetraetyleenipenta-amiini, N,N'-
 dimetyylietanoliamiini, N,N-dietyylietanoliamiini, sekä
 pelkistävät suolat, kuten kobolttisulfaatti, rautasulfaat-
 ti, nikkelisulfaatti ja kuparisulfaatti. Valinnaisesti
 voidaan käyttää ketjunpituutta säätävää ainetta, kuten n-
 10 oktyylimerkaptaania, dodekyyli merkaptaania ja 3-merkpto-
 propionihappoa.

Dispergoituneet polymeeripartikkelit voivat koostua
 additiopolymeerin, kuten polyakrylaatin, ja alkydin fysi-
 kaalisesta seoksesta. Mikäli emulsiopolymeroitumisproses-
 15 sin aikana kuitenkin tapahtuu oksastumista, voi mukana
 olla osittainen kemiallinen yhdistelmä alkydihartsista ja
 additiopolymeeristä, jolloin saadaan dispergoituja poly-
 meeripartikkeleita, jotka muodostuvat osittain alkydipoly-
 meerien ja additiopolymeerien lohkopolymeereistä ja oksas-
 20 polymeereistä.

Näin muodostetun komponenttilateksin kiintoainepi-
 toisuus on 30 - 55 paino-%, edullisesti noin 35 - 50 pai-
 no-%.

Tämän keksinnön mukaisia vesipohjaisia dispersioita
 25 tai emulsioita käytetään edullisesti pinnoituskoostumusten
 muodostamiseen. Tähän tarkoitukseen käytettäessä nämä dis-
 persiot voivat sisältää joukon muita lisäaineita, jotka
 ovat tavallisia maalliteollisuudessa, kuten pigmenttejä,
 jatkamisaineita, dispergointiaineita, tiksotrooppisuus- ja
 30 reologisia aineita sekä sikkatiivejä. Sikkatiivien ryhmään
 käsitetään tavallisesti kuuluviksi monovalenttisten kar-
 boksyylihappojen, kuten nafteenihapon, oktaanihapon tai 2-
 etyyliheksaanihapon metallisaippuat sekä maa-alkalimetal-
 leista että raskasmetalleista. Itsenäisesti aktiiviset
 35 sikkatiivit sisältävät Co:a, Mn:a, Fe:a tai Ce:a; koaktii-

viset sikkatiivit voivat sisältää Pb:a, Ca:a, Zn:ä, Ba:a tai Zr:a. Sikkatiiveja käytetään tavallisesti määrinä 0,01 - 0,5 paino-% laskettuna pinnoituskoostumuksen kiintoaineen määrästä. Lisäksi tämän keksinnön mukaisiin pinnoituskoostumuksiin voidaan sisällyttää erityisiä emulgointiaineita, jotta saataisiin aikaan spontaani emulgoituminen veteen. Veteen emulgoituvia sikkatiiveja on kaupallisesti saatavilla. On helppoa määrittää kokeellisesti, minkä tyyppinen sikkatiivi sopii mihinkin sovellukseen.

5

10 Astiastabiilisuuden aikaan saamiseksi voidaan pinnoituskoostumukseen lisätä kuoren muodostumista estävää ainetta. Esimerkkejä kuoren muodostumista estävistä aineista ovat oksimit, kuten butyraldoksimi sekä etyyylimetyyliketoksimi.

15 Yleisesti hyviä tuloksia saadaan aikaan käytettäessä sikkatiivia ja kuoren muodostumista estävää ainetta kumpaakin määränä 0,01 - 1 paino-%, laskettuna kalvon muodostavien ainesosien määrästä.

Tämän keksinnön mukaiset pinnoituskoostumukset voidaan levittää mille tahansa tunnetulle alustalle, kuten puulle, synteettisille materiaaleille ja metalleille. Sopivia levitysmenetelmiä ovat telaus, sumutus, suihkutus, kastaminen ja sähköstaattinen sumutus. On tarpeetonta sanoa, että tämä pinnoituskoostumus voidaan yksinkertaisesti levittää myös sivelyllä.

20

25 Pinnoituskoostumus voidaan kuivattaa ja kovettaa monenlaisissa olosuhteissa, esim. huoneenlämpötilassa. Kiihdytetty kovettuminen voidaan saada aikaan paistamalla kohotetuissa lämpötiloissa alueella esimerkiksi 30 - 80 °C 20 - 60 minuutin jakson aikana.

30 Tämän keksinnön mukaisia pinnoituskoostumuksia voidaan käyttää pohjamaalina/täyteaineena yhtä hyvin kuin kirkkaissa ja värillisissä maaleissa.

Tätä keksintöä kuvataan nyt viitaten seuraaviin, ei-rajoittaviin esimerkkeihin.

Seuraavissa esimerkeissä kuvataan joukon tämän keksinnön mukaisia stabiileja vesipohjaisia alkydiemulsioita ja pinnoituskoostumuksia valmistamista. Näistä dispersioista mitatut ominaisuudet on lueteltu taulukossa 1. Tässä taulukossa annettu dispersioiden keskimääräinen partikkelikoko määritettiin dynaamisen valonsironnan avulla, kun dispersiot oli laimennettu kiintoainepitoisuuteen noin 0,1 paino-%. Viskositeetti määritettiin Brookfield-viskometrillä (LV - 4; 60 kierrosta minuutissa). Kiintoainepitoisuus määritettiin ASTM-menetelmän 1644-59 mukaisesti lämmittämällä 140 °C:ssa 30 minuutin jakson ajan.

Alkydihartsien valmistaminen

Alkydihartsi A

3 litran kolvissa, johon oli asennettu sekoitin, lämpömittari ja palautusjäähdyt-in, homogenisoitiin seosta joka koostui:

462 g:sta heksahydroftaalihappoanhydridiä

536 g:sta 1,1,1-trimetylolipropaania

840 g:sta auringonkukkaöljyn rasvahappoa (joka sisälsi 62 paino-% linoleiinihappoa)

285 g:sta tyydyttymätöntä rasvahappoa (joka sisälsi 65 paino-% konjugoitua linoleiinihappoa)

0,75 g:sta tetraisopropyli-*o*-titanaattia

Kolvin sisältö lämmitettiin 160 °C:seen, jossa lämpötilassa alkoi veden tislautuminen. 4 tunnin jakson aikana lämpötila kohotettiin 245 °C:seen, ja kolvin sisällön happoluku tässä lämpötilassa pidettiin arvossa < 10 (mg KOH/g). Seuraavaksi reaktioseos jäähdytettiin 180 °C:seen ja 30 minuutin jakson aikana siihen lisättiin 100 g 1,1-dimetyyli-1-heptaanikarboksyyliahapon glysidyyliesteriä (Cardura E-10, Shelliltä). 1 tunnin reaktioajan jälkeen 180 °C:ssa reaktioseoksen happoluku oli 0,7 (mg KOH/g). Tällä tavoin valmistetun alkydihartsin Mw oli 3 607, Mn oli 2 016 ja dispersiteetti Mw/Mn oli 1,79.

Alkydihartsi B

Tavalla, joka oli analoginen alkydihartsille A kuvattuun nähden, valmistettiin alkydihartsi seuraavista ainesosista:

- 5 462 g:sta heksahydroftaalihappoanhydridiä
 536 g:sta 1,1,1-trimetylolipropaania
 896 g:sta auringonkukkaöljyn rasvahappoa (joka sisälsi 62 paino-% linoleiinihappoa)
 228 g:sta tyydyttymätöntä rasvahappoa (joka sisälsi
 10 65 paino-% konjugoitua linoleiinihappoa)
 0,75 g:sta tetraisopropyyli-o-titanaattia
 100 g:sta 1,1-dimetyyli-1-heptaanikarboksyylihapon glysidyyliesteriä

15 Tällä tavoin valmistetun alkydihartsin happoluku oli 0,5 (mg KOH/g), Mw oli 3 911, Mn oli 2 137 ja disperseetti Mw/Mn oli 1,83.

Alkydihartsi C

Tavalla, joka oli analoginen alkydihartsille A kuvattuun nähden, valmistettiin alkydihartsi seuraavista ainesosista:

- 20 462 g:sta heksahydroftaalihappoanhydridiä
 536 g:sta 1,1,1-trimetylolipropaania
 933,3 g:sta auringonkukkaöljyn rasvahappoa (joka sisälsi 62 paino-% linoleiinihappoa)
 25 190 g:sta tyydyttymätöntä rasvahappoa (joka sisälsi 65 paino-% konjugoitua linoleiinihappoa)
 0,75 g:sta tetraisopropyyli-o-titanaattia
 100 g:sta 1,1-dimetyyli-1-heptaanikarboksyylihapon glysidyyliesteriä

30 Tällä tavoin valmistetun alkydihartsin happoluku oli 0,6 (mg KOH/g), Mw oli 3 861, Mn oli 2 096 ja disperseetti Mw/Mn oli 1,84.

Alkydiharts D

Tavalla, joka oli analoginen alkydihartsille A kuvattuun nähden, valmistettiin alkydiharts seuraavista ainesosista:

- 5 298,8 g:sta isoftaalihappoa
 367,2 g:sta pentaerytritolia
 1323,0 g:sta auringonkukkaöljyn rasvahappoa (joka sisälsi 62 paino-% linoleiinihappoa)
 192,4 g:sta tyydyttymätöntä rasvahappoa (joka sisälsi 65 paino-% konjugoitua linoleiinihappoa)
 10 1 g:sta tetraisopropyli-o-titanaattia
 100 g:sta 1,1-dimetyyli-1-heptaanikarboksylihapon glysidyyliesteriä

- 15 Tällä tavoin valmistetun alkydihartsin happoluku oli 1,8 (mg KOH/g), Mw oli 6 559, Mn oli 2 488 ja dispersiteetti Mw/Mn oli 2,64.

Alkydiharts E

Tavalla, joka oli analoginen alkydihartsille A kuvattuun nähden, valmistettiin alkydiharts seuraavista ainesosista:

- 20 192 g:sta trimelliittihapooanhydridiä
 402 g:sta 1,1,1-trimetylolipropaania
 840 g:sta auringonkukkaöljyn rasvahappoa (joka sisälsi 62 paino-% linoleiinihappoa)
 25 285 g:sta tyydyttymätöntä rasvahappoa (joka sisälsi 65 paino-% konjugoitua linoleiinihappoa)
 0,75 g:sta tetraisopropyli-o-titanaattia
 50 g:sta 1,1-dimetyyli-1-heptaanikarboksylihapon glysidyyliesteriä

- 30 Valmistetun alkydihartsin happoluku oli 1,9 (mg KOH/g), Mw oli 8 110, Mn oli 2 084 ja dispersiteetti Mw/Mn oli 3,89.

Alkydihartsit F

Tavalla, joka oli analoginen alkydihartsille A kuvattuun nähden, valmistettiin alkydihartsit seuraavista ainesosista:

- 5 277,2 g:sta heksahydroftaalihappoanhydridiä
 367,2 g:sta pentaerytritolia
 1209,6 g:sta auringonkukkaöljyn rasvahappoa (joka sisälsi 62 paino-% linoleiinihappoa)
 307,8 g:sta tyydyttymätöntä rasvahappoa (joka sisälsi 65 paino-% konjugoitua linoleiinihappoa)
 10 0,9 g:sta tetraisopropyli-*o*-titanaattia
 100 g:sta 1,1-dimetyyli-1-heptaanikarboksyylihapon glysidyyliesteriä

- 15 Tällä tavoin valmistetun alkydihartsin happoluku oli 1,0 (mg KOH/g), Mw oli 4 207, Mn oli 2 321 ja dispersiteetti Mw/Mn oli 1,81.

Alkydihartsit/additiopolymeeridisersioiden valmistaminen**Esimerkki I**

- 20 6 litran kolvissa, johon oli asennettu sekoitin, lämpömittari, palautusjäähdytin ja tiputussuppilo, homogenisoitiin seosta, joka koostui:

- 975 g:sta alkydihartsia A
 180 g:sta dipropyleeniglykolin monometyylieetteriä
 25 Tiputussuppilo täytettiin homogeenisellä seoksella:
 210,2 g:sta styreeniä
 91,0 g:sta akryylihappoa
 101,0 g:sta metyylimetakrylaattia
 107,6 g:sta butyylimetakrylaattia
 30 15,2 g:sta di-*t*-butyyliperoksidia

- Ilman poistamisen jälkeen kolvi ja tiputussuppilo saatettiin typpikaasukehän alaisiksi. Kolvin sisältö lämmitettiin 135 °C:seen, minkä jälkeen tiputussuppilon sisältö lisättiin tipoittain yhden tunnin aikana pitäen kolvin lämpötila 135 °C:ssa. Seuraavaksi reaktioseos pidet-
- 35

tiin tässä lämpötilassa vielä 5 tunnin ajan, minkä jälkeen kolvin sisältö jäähdytettiin 90 °C:seen ja siihen lisättiin homogeeninen seos

49,4 g:sta ammoniakkia (26,1 paino-% NH₃) ja

5 300 g:sta vettä

mitä seurasi 1 720 g:n vettä lisääminen 3 tunnin jakson aikana.

Esimerkki II

10 Valmistettiin dispersio tavalla, joka oli analoginen esimerkissä I kuvattuun nähden, sillä varauksella että tällä kertaa tiputussuppilo oli täytetty homogeenisella seoksella:

210,2 g styreeniä

91,0 g akryylihappoa

15 107,6 g metyyylimetakrylaattia

101,0 g butyyylimetakrylaattia

15,2 g di-t-butyyliperoksidia

Esimerkki III

20 Valmistettiin dispersio tavalla, joka oli analoginen esimerkissä I kuvattuun nähden, sillä varauksella että kolvissa oleva seos koostui:

975 g:sta alkydihartsia A

271 g:sta dipropyleeniglykolin monometyylietteriä, ja että tiputussuppilo oli tällä kertaa täytetty homogeenisellä seoksella:

25 260,2 g:sta styreeniä

112,6 g:sta akryylihappoa

125,1 g:sta metyyylimetakrylaattia

133,3 g:sta butyyylimetakrylaattia

30 18,8 g:sta di-t-butyyliperoksidia

Reaktion loputtua kolvin sisältöön lisättiin 90 °C:ssa homogeeninen seos:

54,6 g:sta ammoniakkia (26,8 paino-% NH₃) ja

300 g:sta vettä

35 mitä seurasi 2 025 g:n vettä lisääminen 3 tunnin jakson aikana.

Esimerkki IV

Valmistettiin dispersio tavalla, joka oli analogi-
nen esimerkissä I kuvattuun nähden, sillä varauksella että
tiputussuppilo oli tällä kertaa täytetty homogeenisella
5 seoksella:

200,9 g styreeniä
93,7 g akryylihappoa
48,3 g metyyylimetakrylaattia
157,9 g butyyylimetakrylaattia
10 24,2 g di-t-butyyliperoksidia

Reaktio suoritettiin 130 °C:ssa. Reaktion loputtua
kolvin sisältöön lisättiin 90 °C:ssa homogeeninen seos:

49,5 g:sta ammoniakkia (26,8 paino-% NH₃) ja
300 g:sta vettä

15 mitä seurasi 1917 g:n vettä lisääminen.

Esimerkki V

Valmistettiin dispersio tavalla, joka oli analogi-
nen esimerkissä I kuvattuun nähden, sillä varauksella että
kolvissa oleva seos koostui:

20 325 g:sta alkydihartsia B
60 g:sta dipropyleeniglykolin monometyylietteriä,
ja että tiputussuppilo oli tällä kertaa täytetty homogee-
nisella seoksella:

70,1 g:sta styreeniä
25 30,3 g:sta akryylihappoa
33,7 g:sta metyyylimetakrylaattia
35,8 g:sta butyyylimetakrylaattia
5,1 g:sta di-t-butyyliperoksidia

Reaktion loputtua kolvin sisältöön lisättiin
30 90 °C:ssa homogeeninen seos, joka koostui:

16,2 g:sta ammoniakkia (26,5 paino-% NH₃) ja
80 g:sta vettä

mitä seurasi 591 g:n vettä lisääminen.

Esimerkki VI

Valmistettiin dispersio tavalla, joka oli analoginen esimerkissä V kuvattuun nähden, sillä varauksella että kolvissa oleva seos koostui:

5 325 g:sta alkydihartsia B

50 g:sta dipropyleeniglykolin monometyylieetteriä, ja että tiputussuppilo oli tällä kertaa täytetty homogeenisella seoksella:

70,1 g:sta styreeniä

10 30,3 g:sta akryylihappoa

33,7 g:sta metyyylimetakrylaattia

35,8 g:sta butyyylimetakrylaattia

15 17,5 g:sta reaktiotuotetta 1 moolista alkoksipolyoksietylenei/oksipropyleeni-amiinia ja 1 moolista dimetyyli-m-isopropenyylibentsyyli-isosyanaattia

5,1 g:sta di-t-butyyli-peroksidia

Reaktion loputtua kolvin sisältöön lisättiin 90 °C:ssa homogeeninen seos, joka koostui:

16,2 g:sta ammoniakkia (26,5 paino-% NH₃) ja

20 80 g:sta vettä

mitä seurasi 486 g:n vettä lisääminen.

Esimerkki VII

Valmistettiin dispersio tavalla, joka oli analoginen esimerkissä V kuvattuun nähden, sillä varauksella että kolvissa oleva seos koostui:

25 350 g:sta alkydihartsia C

55 g:sta dipropyleeniglykolin monometyylieetteriä, ja että tiputussuppilo oli tällä kertaa täytetty homogeenisella seoksella:

30 60,0 g:sta styreeniä

26,0 g:sta akryylihappoa

28,9 g:sta metyyylimetakrylaattia

30,8 g:sta butyyylimetakrylaattia

4,3 g:sta di-t-butyyli-peroksidia

Reaktion loputtua kolvin sisältöön lisättiin 90 °C:ssa homogeeninen, seos joka koostui:

13,9 g:sta ammoniakkia (26,5 paino-% NH₃) ja
80 g:sta vettä

5 mitä seurasi 601 g:n demineralisoitua vettä lisääminen.

Esimerkki VIII

Valmistettiin dispersio tavalla, joka oli analogi-
nen esimerkissä II kuvattuun nähden, sillä varauksella
että kolvissa ollut alkydihartsi A korvattiin alkydihart-
10 silla D. Neutraloinnin jälkeen seokseen lisättiin 1816 g
demineralisoitua vettä 3 tunnin jakson aikana.

Esimerkki IX

Valmistettiin dispersio tavalla, joka oli analogi-
nen esimerkissä II kuvattuun nähden, sillä varauksella
15 että kolvissa ollut alkydihartsi A korvattiin alkydihart-
silla E. Neutraloinnin jälkeen seokseen lisättiin 1 630 g
demineralisoitua vettä 3 tunnin jakson aikana.

Esimerkki X

Valmistettiin dispersio tavalla, joka oli analogi-
20 nen esimerkissä I kuvattuun nähden, sillä varauksella että
kolvissa ollut alkydihartsi A korvattiin alkydihartsilla
F. Neutraloinnin jälkeen seokseen lisättiin 1 542 g de-
mineralisoitua vettä 3 tunnin jakson aikana.

Esimerkki IX

25 Valmistettiin dispersio tavalla, joka oli analogi-
nen esimerkissä I kuvattuun nähden, sillä varauksella että
tiputussuppilo oli tällä kertaa täytetty homogeenisella
seoksella:

204,7 g styreeniä

30 95,4 g akryylihappoa

49,2 g metyyylimetakrylaattia

160,9 g butyyylimetakrylaattia

14,8 g di-t-butyyliperoksidia

35 Reaktion loputtua kolvin sisältöön lisättiin
90 °C:ssa homogeeninen seos:

50,5 g ammoniakkia (26,8 paino-% NH_3) ja
300 g vettä

mitä seurasi 1719 g:n vettä lisääminen.

Komposiittipolymeeridisersioiden valmistaminen

5

Esimerkki XII

6 litran kolvissa, johon oli asennettu sekoitin, lämpömittari, palautusjäähdytin ja kaksi tiputussuppiloa, homogenisoitiin seosta, joka koostui:

2127,7 g:sta esimerkin III dispersiota

10

590,3 g:sta vettä

Tiputussuppilo A oli täytetty esiemulsiolla:

2 g:sta natriumdodekylibentseenisulfonaattia

328 g:sta vettä

680,2 g:sta butyyylimetakrylaattia

15

119,8 g:sta metyyylimetakrylaattia

Tiputussuppilo B oli täytetty homogeenisella seoksella:

4 g:sta ammoniumpersulfaattia

160 g:sta vettä

20

Ilman poistamisen jälkeen kolvi ja kaksi tiputussuppiloa saatettiin typpikaasun alaisiksi. Kolvin sisältö lämmitettiin 80 °C:seen, jonka jälkeen tiputussuppilon A sisältö ja 95 % tiputussuppilon B sisällöstä lisättiin kolviin kahden tunnin jakson aikana, pitäen yllä kolvin lämpötilaa. Kun kolvin sisältöä oli pidetty 80 °C:ssa 30 minuutin ajan, lisättiin loput tiputussuppilon B sisällöstä kolviin, minkä jälkeen kolvi pidettiin 80 °C:ssa vielä yhden tunnin ajan. Seuraavaksi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja lisättiin 3 g ammoniakkia (26,8 paino-% NH_3).

30

Esimerkki XIII

Valmistettiin komposiittipolymeeridispersio tavalla, joka oli analoginen esimerkissä XII kuvattuun nähden, sillä varauksella että kolvissa oleva seos koostui:

2144,8 g:sta esimerkin IV dispersiota

35

365,2 g:sta vettä

Tiputussuppilo A oli täytetty esiemulsiolla:

6 g:sta natriumdodekyylibentseenisulfonaattia

504 g:sta vettä

972 g:sta butyyylimetakrylaattia

5 228 g:sta metyyylimetakrylaattia

Tiputussuppilo B oli täytetty homogeenisella seoksella:

6 g:sta ammoniumpersulfaattia

250 g:sta vettä

10 Kahden tunnin ja 30 minuutin jakson aikana tiputussuppilon A sisältö ja 95 % tiputussuppilon B sisällöstä lisättiin kolvin sisältöön. Reaktion loputtua tuotteeseen lisättiin 4,5 g ammoniakkia (26,8 paino-% NH_3).

Esimerkki XIV

15 Valmistettiin komposiittipolymeeridispersio tavalla, joka oli analoginen esimerkissä XII kuvattuun nähden, sillä varauksella että kolvissa oleva seos koostui:

2 144,7 g:sta esimerkin IV dispersiota

573,3 g:sta demineralisoitua vettä

20 Edellä olevien esimerkkien mukaisesti valmistettujen polymeeridispersioiden ominaisuudet on lueteltu alla taulukossa 1.

Taulukko 1

	Dispersio esimerkistä	Kiintoainepit. (p-%)	Viskosi-teetti (Pa·s)	pH	Keskimääräinen partikkelikoko (nm)
5	I	39,5	0,81	8,1	99
	II	39,4	1,29	8,1	89
	III	37,6	0,44	8,1	77
	IV	37,3	0,36	8,0	65
10	V	39,5	0,30	7,7	183
	VI	44,0	1,42	7,8	320
	VII	39,0	0,33	7,7	225
	VIII	38,8	0,57	8,0	247
	IX	40,8	1,49	8,1	167
15	X	41,2	0,63	7,9	330
	XI	39,4	0,46	8,0	336
	XII	39,9	0,13	8,0	153
	XIII	44,7	0,16	8,1	156
	XIV	39,9	0,03	7,9	164

20

Pinnoituskoostumusten valmistaminen

Seuraavat esimerkit XV - XXV koskevat joukkoa tämän keksinnön mukaisia pigmentoituja pinnoituskoostumuksia. Nämä valmistettiin sisällyttämällä esimerkkien I - XI mukaisiin polymeeridispersioihin seuraavat ainesosat:

25

1) titaanidioksidia sellaisena määränä, että painosuhte pigmentti/polymeeri oli 0,65

30

2) vedellä laimennettavaa yhdistelmäkuivausainetta, joka sisälsi 3 paino-% Co:a, 3 paino-% Ba:a ja 5 paino-% Zr:a, määränä 2 paino-% laskettuna polymeerin ja pigmentin pitoisuudesta

35

3) etyyliimetyyliketoksimia kuoren muodostumista estäväksi aineeksi määränä 0,5 paino-%, laskettuna polymeeridisersion polymeerin määrästä

4) kaupallisesti saatavilla olevaa paksuntamisainetta, Primal RM-8:aa (Rohm & Haasilta) määränä 1

paino-% laskettuna polymeeridispersiön polymeerin määräs-
tä.

5 Seoksia ravisteltiin lasihelmien kanssa Red-devil-
ravistelulaitteessa 30 minuutin ajan, jonka jälkeen lasi-
helmet poistettiin suodattamalla. Valinnaisesti lisättiin
demineralisoitua vettä pinnoituskoostumuksen saattamiseksi
haluttuun viskositeettiin. Pinnoituskoostumusten kiinto-
ainepitoisuus oli alueella 40 - 50 %.

10 Esimerkkien XXVI - XXVIII mukaiset pinnoituskoostu-
mukset valmistettiin analogisella tavalla sisällyttämällä
esimerkkien XII - XIV komposiittipolymeeridispersioihin
seuraavat ainesosat:

1) titaanidioksidia sellaisena määränä, että paino-
suhde pigmentti/polymeeri oli 0,65

15 2) vedellä laimennettavaa yhdistelmäkuivausainetta,
joka sisälsi 3 paino-% Co:a, 3 paino-% Ba:a ja 5 paino-%
Zr:a, määränä 1 paino-% laskettuna polymeerin ja pigmentin
pitoisuudesta

20 3) etyylimetyyliketoksimia kuoren muodostumista
estäväksi aineeksi määränä 0,5 paino-%, laskettuna poly-
meerin määrästä

4) kaupallisesti saatavilla olevaa paksuntamisai-
netta Primal RM-8:aa (Rohm & Haasilta) määränä 0,5 paino-%
laskettuna polymeerin määrästä.

25 5) pigmentin dispergointiainetta määränä 2,5 pai-
no-% laskettuna pigmenttipitoisuudesta

6) pigmentin kostutusainetta määränä 1,25 paino-%
laskettuna pigmenttipitoisuudesta

30 7) vaahdonestoainetta määränä 0,3 paino-% laskettu-
na polymeeripitoisuudesta.

Vähintään 24 tunnin kypsytyksjakson jälkeen pigmen-
toituja pinnoituskoostumuksia levitettiin teräslevylle
(Bonder 132), joka oli esikäsitelty sinkkifosfaatilla,
sekä lasilevylle kerroksena, jonka paksuus oli 30 - 40 µm
35 (kovetuksen jälkeen).

1 viikon kuivumisen ympäristön lämpötilassa jälkeen määritettiin kovuus teräslevyllä ja kiilto sekä veden kestävyys lasilevyltä. Tulokset on kerätty taulukkoon 2. 8 viikon kuivumisen ympäristön lämpötilassa jälkeen määritettiin teräslevyltä kovuus sekä joustavuus, ja näiden mittausten tulokset on lueteltu taulukossa 3. Taulukot 2 ja 3 sisältävät lisäksi koetulokset kahdelle pigmentoidulle kaupallisesti saatavilla olevalle hartsille. Näistä vert. 1 pohjautuu white-spirit-pitoiseen alkydihartsiin ja vert. 2 pohjautuu vedellä laimennettavaan akryyliemulsioon.

Alla olevissa taulukoissa luetellut ominaisuudet määritettiin seuraavasti: Persoz-kovuus määritettiin ranskalaisen teollisuusstandardimenetelmän NF T30-016 mukaisesti, ja tulos on ilmoitettu sekunteina. Hyväksyttävä minimi on noin 40 sekuntia. Pinnoituskoostumusten joustavuus määritettiin kuulaiskukokeella standardin ASTM D2794-69 mukaisesti käyttäen kuulaa painoa 0,908 kg, kuulaa halkaisijaa 15,9 mm, ja 16,3 mm:n aukkoa. Tulokset on ilmoitettu yksiköissä kg·cm. Hyväksyttävä minimijoustavuus pinnoitetulla puolella on 35 kg·cm, ja suurin mitattava arvo on 85 kg·cm. Lisäksi suoritettiin Erichsenin loveamiskoe, ja tulokset on esitetty yksiköissä mm: arvo > 6 ilmaisee joustavaa topcoatia, kun taas arvo 2 tässä kokeessa ilmaisee, että topcoat on hauras.

Kiilto määritettiin standardin ASTM D-523 mukaisesti 60°:ssa ja 20°:ssa. Lasilevyn kiillon arvoa, joka on yli 80 60°:ssa pidetään korkeana, kun taas kiillon arvoa, joka on yli 90 60°:ssa pidetään erittäin korkeana. Veden kestävyys määritettiin upottamalla 20 °C vesihauteeseen 24 tunniksi, ja huomiota kiinnitettiin kalvon pehmenemiseen ja regeneroitumisaikaan. Koe on arvosteltu asteikolla 1 - 10, jossa "1" on erittäin huono ja "10" on erinomainen.

Taulukko 2

	Topcoat pe- rustuu pigmen- toidulle pin- noituskoostu- mukselle esi- merkistä	Pinnoitus- koostumus perustuu esimerk- kiin	Ominaisuudet 1 viikon jälkeen		
			teräksellä Persoz- kovuus (sek)	veden- kesto	lasilla kiilto 60° 20°
5	XV	I	70	9	91 82
10	XVI	II	72	9	90 80
	XVII	III	75	9	92 84
	XVIII	IV	50	9	93 83
	XIX	V	68	8	90 80
	XX	VI	50	7	74 85
15	XXI	VII	56	8	88 74
	XXII	VIII	65	9	86 72
	XXIII	IX	50	9	86 72
	XXIV	X	65	9	84 58
	XXV	XI	55	9	88 64
20	XXVI	XII	90	8	88 66
	XXVII	XIII	98	8	84 58
	XXVIII	XIV	92	8	86 62
	Vert. 1		70	9	89 80
	Vert. 2		82	5	80 55

25

Taulukossa 2 luetellut tulokset osoittavat, että joukolla koostumuksia topcoateilla, jotka on levitetty käyttäen tämän keksinnön mukaisia pinnoituskoostumuksia, on jopa korkeampi kiilto kuin topcoateilla, jotka on levitetty käyttäen tunnettuja pinnoituskoostumuksia. Lisäksi vedenkestävyys topcoateilla, joissa käytetään tämän keksinnön mukaisia pinnoituskoostumuksia on alueella hyvästä erittäin hyvään.

30

Taulukko 3

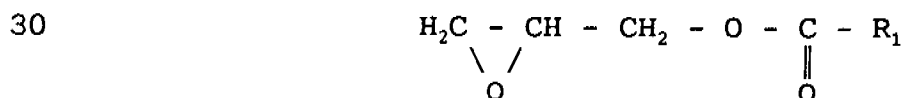
		Ominaisuudet 8 viikon jälkeen				
Topcoat perustuu pigmentoidulle pinnoituskoostumuk- selle esimerkistä		Pinnoitus- koostumus perustuu esimerk- kiin	teräksellä Persoz- kovuus (sek)	Joustavuus (kg·cm) pinnoi- tettu puoli	pinnoit- tamaton puoli	Erichsen- loveus (mm)
5						
10	XV	I	108	28	8	> 9
	XVI	II	110	28	8	8,9
	XVII	III	127	28	8	8,7
	XVIII	IV	86	30	6	> 9
	XIX	V	98	30	6	> 9
15	XX	VI	82	32	8	> 9
	XXI	VII	78	34	8	> 9
	XXII	VIII	87	78	66	8,6
	XXIII	IX	77	44	28	8,8
	XXIV	X	88	66	>85	8,6
20	XXV	XI	86	66	>85	8,6
	XXVI	XII	122	16	2	> 9
	XXVII	XIII	130	16	2	> 9
	XXVIII	XIV	125	16	2	> 9
	Vert. 1		98	48	22	8,4
25	Vert. 2		110	14	2	7,4

Taulukossa 3 luetellut tulokset osoittavat, että mekaaniset ominaisuudet topcoateilla, jotka oli levitetty käyttäen tämän keksinnön mukaisia pinnoituskoostumuksia, olivat yhtä hyvät tai jopa paremmat kuin topcoateilla, jotka oli levitetty käyttäen tunnettuja pinnoituskoostumuksia.

Patenttivaatimukset:

1. Ilmassa kuivuva vesipohjainen polymeeridisper-
sio, joka perustuu ydin/kuoripolymeeriin, jonka ytimessä
5 on alkydihartsia ja sille on oksastettu additiopolymeeriä,
t u n n e t t u siitä, että 50 - 90 paino-% ydin/kuori-
polymeeristä koostuu alkydihartsista ja 50 - 10 paino-%
koostuu additiopolymeeristä, ja alkydihartsin
- koostumuksesta enemmän kuin 40 ja korkeintaan 80
10 paino-% on tyydyttymätöntä rasvahappoa, josta vähintään 5
mooli-% sisältää konjugoituja kaksoissidoksia,
- happoluku ei ole korkeampi kuin 5 (mg KOH/g), ja
- lukukeskimääräinen moolimassa on alueella 400 -
5 000, ja
15 additiopolymeerin happoluku on alueella 40 - 200 (mg
KOH/g).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeridisper-
sio, t u n n e t t u siitä, että alkydihartsin koostuu:
(a) n moolista aromaattista ja/tai sykloalifaattis-
20 ta dikarboxyylihappoa tai sen estereitä muodostavaa ek-
vivalenttia,
(b) x moolista triolia, jossa on 3 - 12 hiiliato-
mia, ja/tai y moolista tetrafunktionaalista alkoholia,
jossa on 4 - 13 hiiliatomia, ja $x + y = n + 1$,
25 (c) $(x + y)$ moolista $(x + y + 2)$ mooliin tyydytty-
mätöntä rasvahappoa, ja
(d) 2 - 10 paino-%:sta kaavan (I) mukaista karbok-
syylihapon glysidyyliesteriä:



jossa R_1 on alkyyliryhmä, jossa on 4 - 40 hiiliatomia.

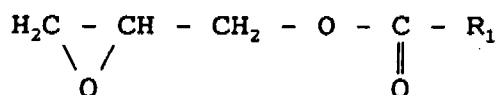
35 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeridisper-
sio, t u n n e t t u siitä, että alkydihartsin koostuu:

(a) n moolista aromaattista ja/tai sykloalifaattista trikarboksyylihappoa tai sen estereitä muodostavaa ekvivalenttia,

5 (b) x moolista diolia jossa on 2 - 12 hiiliatomia, ja/tai y moolista triolia, jossa on 3 - 12 hiiliatomia, ja $x + y = 2n + 1$,

(c) $(x + y - 1)$ moolista $(2y + x + 1 - n)$ mooliin tyydyttymätöntä rasvahappoa, ja

10 (d) 2 - 10 paino-%:sta kaavan (I) mukaista karboksyylihapon glysidyyliesteriä:



15

jossa R_1 on alkyyliryhmä, jossa on 4 - 40 hiiliatomia.

4. Yhden tai useamman edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polymeeridispersio, tunnettu siitä, että alkydihartsin lukukeskimääräinen moolimassa on 20 alueella 500 - 4 000 ja dispersiteetti (M_w/M_n) < 4, edullisesti < 2.

5. Yhden tai useamman edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polymeeridispersio, tunnettu siitä, että alkydihartsin happoluku on < 5, edullisesti < 2, konversiolla karboksyylihapon glysidyyliesterillä tai jollakin muulla monoepoksidilla.

6. Yhden tai useamman edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polymeeridispersio, tunnettu siitä, että kuori on saatu monomeeriseoksesta, joka koostuu: 30 20 - 50 mooli-%:sta styreeniä ja/tai α -metyylistyreeniä, 20 - 30 mooli-%:sta (met)akryylihappoa ja 20 - 60 mooli-%:sta jotain muuta monotyydyttymätöntä yhdistettä.

7. Yhden tai useamman edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polymeeridispersio, tunnettu siitä, että 35 kuoreen on sisällytetty korkeintaan 20 paino-% hydroksi-

polyetyleeniglykoli(met)akrylaattia, hydroksipolyetyleeniglykoli/polypropyleeniglykoli(met)akrylaattia, hydroksipolypropyleeniglykoli(met)akrylaattia tai näiden alkoksijohdannaisista, tai jotain muuta tyydyttymätöntä monomeeriä, joka sisältää hydroksi- tai alkoksipolyoksialkyleeniryhmiä ja jonka Mn on alueella 500 - 3 000.

8. Yhden tai useamman edeltävän patenttivaatimuksen mukainen polymeeridispersio, tunnettu siitä, että ainakin osa additiopolymeerin karboksyyli-ryhmistä on neutraloitu.

9. Polymeeridispersio jossa 10 - 90 paino-%, edullisesti vähintään 30 paino-%, kiintoainepitoisuudesta on peräisin yhden tai useamman edeltävän patenttivaatimuksen mukaisesta polymeeridispersiosta ja 10 - 90 paino-%, edullisesti vähintään 30 paino-%, on peräisin additiopolymeeristä, joka on saatu emulsiopolymeroimalla jonkin edeltävien patenttivaatimusten mukaisista polymeeridispersioista läsnä ollessa.

10. Pinnoituskoostumus, tunnettu siitä, että se perustuu yhden tai useamman edeltävän patenttivaatimuksen mukaiseen vesipohjaiseen polymeeridispersioon.