(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 933219 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 933219

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09D109/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.07.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.07.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.04.1994**

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

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

13.10.1992 US 959879

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Rohm and Haas Company,** Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Adamson, Linda Ann,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Nkansah, Asare,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Merritt, Richard Foster,** Ft. Washington, PA 19034, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Lee, Jungsik,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä käsittelyajan pidentämiseksi vesiliukoisella päällystekoostumuksella

Förfarande för att förlänga behandlingstiden för vattenlöslig beläggningskomposition

Menetelmä vesipitoisen pinnoituskoostumuksen avoimen ajan pidentämiseksi

Keksintö liittyy menetelmään vesipitoisen pinnoituskoostumuksen avoimen ajan pidentämiseksi. Tämä keksintö liittyy myös vesipitoiseen pinnoituskoostumukseen, joka pysyy muokkauskelpoisena alustalle levittämisen jälkeen.

Polymeerejä sisältäviä vesipitoisia dispersioita, kuten maaleja, värejä, liimoja ja painomusteita, käytetään lisääntyvässä määrin niiden turvallisuuden, taloudellisuuden, levityshelppouden ja helpon puhdistettavuuden vuoksi. Vesipitoiset pinnoitteet, kuten lateksimaalit, kuivuvat nopeasti verrattuna liuotinpinnoitteisiin, kuten alkydimaaleihin. Koska vesipitoiset pinnoitteet kuivuvat lyhyemmässä ajassa kuin liuotinpinnoitteet, voidaan toinen pinnoite levittää lyhyemmässä ajassa, esimerkiksi noin 3 - 5 tunnin kuluessa. Vesipitoisille pinnoitteille ominaisen nopean kuivumisen vuoksi ei usein ole riittävästi aikaa hetkeä aikaisemmin sivellyn kostean pinnan uudelleensivelyyn sen ulkonäön parantamiseksi tai uuden maalin levittämiseen hetkeä aikaisemmin siveltyyn kosteaan pintaan aiheuttamatta virheellisyyksiä, kuten siveltimen jälkiä, kiillon häviämistä tai lopullisessa kuivuneessa pinnoitteessa näkyviä päällekkäisiä maalikerroksia.

Tässä keksinnössä käytettynä tarkoittaa "päällekkäiskerros" alustalla olevaa aluetta, johon on levitetty uusi pinnoitekerros, joka peittää osittain vieressään olevan aiemmin sivellyn mutta vielä kostean alustan osan.

Maalien ollessa kyseessä on haluttua yhdistää kostean maalatun alueen reunat uuteen lisättyyn maaliin siten, ettei kuivuneessa pinnoitteessa näy näkyvää päällekkäiskerrosta. "Maalisauman tasoitus" tai "tasoittaa maalisauma" tarkoittaa

kykyä tehdä tämä reunojen saumaton yhteenliittyminen niin, ettei tästä jää näkyviin mitään havaittavaa "sauma"viivaa.

Tässä keksinnössä käytettynä tarkoittaa "avoin aika" tai "kostean reunan aika" sitä aikaa, jona pinnoite säilyy muokattavana sen jälkeen, kun se on levitetty alustalleen, mikä mahdollistaa saumakohtaan lisätyn uuden pinnoitteen uudelleensivelyn tai "sulauttamisen" siten, ettei tästä synny edellä mainittuja virheellisyyksiä. Avoin aika on näkyvämpi ongelma tapauksissa, joissa halutaan muunlaista kuin tasaista tai himmeää pinnan ulkonäköä, kuten kiiltäväpintaisissa maaleissa ja kiiltomaaleissa, koska kiiltopinta nostaa esiin pinnan virheellisyydet.

Vesipitoisen pinnoitteen kuivumisen aikana lateksipolymeeripartikkelit muuttavat muotoaan ja sulautuvat yhteen muodostaen yhtenäisen kalvon veden haihtuessa. Tämä tapahtumasarja, josta käytetään nimitystä "kalvon muodostuminen" tai "yhteensulautuminen", on palautumaton, koska veden lisäys kuivuneeseen tai kuivuvaan kerrokseen ei dispergoi polymeeripartikkeleja uudelleen. Yhteensulautumisen tapahduttua on vesipitoista pinnoitetta mahdotonta sivellä uudelleen ja yhdistää sauma aiemmin siveltyyn alueeseen.

Vesipitoisten pinnoitteiden kuivumisominaisuudet, kuten kuivumisaika, juoksevuus ja kuivuneen pinnoitteen kiilto, eivät ole helposti säännösteltävissä, koska ne ovat riippuvaisia siitä, kuinka nopeasti pinnoitteessa oleva vesi haihtuu. Vesipitoisten pinnoitteiden kuivumiskäyttäytyminen on riippuvainen lämpötilasta, kosteusolosuhteista ja levityksen aikana ja tämän jälkeen vallitsevasta ilmavirran nopeudesta. Pinnoitteet voivat esimerkiksi kuivua miltei hetkessä kuumien, kuivien tai tuulisten olosuhteiden vallitessa, joiden seurauksena saumautuvuusominaisuudet heikkenevät ja avoimet ajat pidentyvät. Tällaiset olosuhteet

pyrkivät lisäksi myös heikentämään kalvonmuodostuksen laatua, josta voi olla tuloksena halkeamia, heikko juoksevuus, heikko kiilto ja heikko tartunta alustaan.

Orgaanisiin liuottimiin dispergoitujen polymeerikoostumusten kuivumisominaisuudet ovat erilaisia kuin vesipitoisten polymeeripinnoitteiden, koska liuottimilla tai liuotinseoksella on yleensä laajalla alueella olevat kiehumispisteet ja haihtumisnopeudet veteen verrattuna. Tätä kiehumispisteiden vaihtelualuetta voidaan käyttää liuotinperusteisen pinnoitteen kuivumisominaisuuksien säätämiseen erityisten sovellutusten vaatimusten mukaisesti. Esimerkiksi alkydimaalit valmistetaan käyttäen hiilivetyliuottimia, joiden valinta perustuu sopivaan kuivumisnopeuteen, joka minimoi valumisen, juoksemisen ja pölyn kertymisen mahdollistaen samalla hyvän "yhteensulautumisen" alueiden rajalla.

Tällaisten orgaanisten liuotinten käyttöön perustuvien pinnoitteiden haittoihin kuuluvat jälkien ja välineiden siistimiseen liittyvät hankaluudet, orgaanisten liuottimien toksiset ominaisuudet, ympäristöä saastuttavat ominaisuudet, haju, kuivuneen maalikalvon tahmeus, kuten esimerkiksi tarttuvuus, ja orgaanisten liuottimien suhteellisen suuret kustannukset.

Vesipitoisille pinnoitteille ominaisen nopean kuivumisen ongelman ratkaisemiseksi on tavallisena käytäntönä ollut lisätä näihin pinnoitteisiin veteen liukoisia liuottimia avoimen ajan pidentämiseksi käyttäen riittävän suuria määriä, kuten esimerkiksi 10 - 20 %, nesteen kokonaismäärästä tai tätä suurempaa määrää. Näitä menetelmiä on tarkasteltu julkaisuissa M.D. Andrews, "Influence of Ethylene and Propylene Glycols on Drying Characteristics of Latex Paints, Journal of Paint Technology 46 (1974) 40, D.A. Sullivan, "Water and Solvent Evaporation from Latex and Latex Paint Films, "Journal of Paint Technol. 47 (1975) 60 ja C.R. Martens, Waterborne Coatings, Van Nostrand Reinhold, s. 153

(1981). Näissä viitteissä ammattikirjallisuuteen tarkastellaan lyhytketjuisten alkoholien ja glykolien käyttöä rinnakkaisliuottimina vesipitoisissa pinnoitteissa lateksipartikkelien yhteensulautumisen helpottamiseksi, tasoittumisen parantamiseksi ja avoimen ajan pidentämiseksi. Nämä rinnakkaisliuottimet kuitenkin tekevät tyhjäksi vesipitoisten pinnoitteiden luonteenomaiset edut, kuten turvallisuuden, pienen tarttuvuuden, vähäisen hajun ja vähäisesti ympäristöä saastuttavan luonteen.

Toinen lähestymistapa vesipitoisten pinnoitteiden avoimen ajan pidentämiseksi on ollut pinta-aktiivisten haihtumista ehkäisevien aineiden käyttö veden haihtumisen säännöstelemiseksi. US-patenttijulkaisussa 4 647 610 on kuvattu menetelmä veden haihtumisennopeuden pienentämiseksi vesipitoisista polymeeripinnoitteista, kuten lateksipinnoitteista, lisäämällä pieniä määriä alifaattisia pinta-aktiivisia yhdisteitä, joissa on noin 16 atomin pituinen tai tätä pitempi tyydyttynyt ja haaroittumaton hiiliketju ja jotka sisältävät yhden tai useamman hydrofiilisen ryhmän. Haihtumista ehkäiseviin aineisiin kuuluu ensisijassa pitkiä, suoraketjuisia alkoholeja, eetterialkoholeja ja karboksyylihappojen suoloja. Näiden alkoholien ja suolojen arvellaan pidentävän vesipitoisen pinnoitteen avointa aikaa vähentämällä veden haihtumisnopeutta erittäin tiukkaan pakattujen ja tiiviiden yhden molekyylin paksuisten kerrosten muodostumisen johdosta ilman ja veden rajapinnassa. '610-patenttijulkaisussa ei ole kuvattu menetelmää sellaisen vesipitoisen pinnoitteen avoimen ajan pidentämiseksi, joka on valmistettu käyttäen modifioivaa yhdisteettä, joka on komplementaarinen lateksipolymeerin suhteen ja reagoi tämän kanssa.

Patenttijulkaisussa US-A-4 952 622 on kuvattu sellaisten polymeeripartikkelien valmistus, joiden pintaan on liitetty amfifiilisiä molekyylejä, joissa on ionittuvia tai yhteensaatettuna reagoimaan kykeneviä ryhmiä. Menetelmässä vaaditaan, että partikkeleja sisältävä lateksi tuodaan kosketuk-

seen amfifiilisen yhdisteen kanssa polymeerin lasiutumisvyöhykkeen alueella, kunnes amfifiilisen yhdisteen hydrofobinen osa on "sekoittunut" polymeerin makromolekyyliketjuihin. '622-patenttijulkaisussa on kuvattu näiden partikkelien käyttö ja niiden dispersiot biologisissa sovelluksissa, mutta siinä ei kuvata tai ehdoteta, että näitä partikkeleita voitaisiin käyttää vesipitoisen pinnoitteen avoimen ajan parantamiseen.

Tässä keksinnössä on yritetty ratkaista tekniikan tason mukaisiin pinnoituskoostumuksiin liittyviä ongelmia.

Tämän keksinnön ensimmäisen kohteen mukaisesti siitä saadaan käyttöön menetelmä alustan päällystämiseksi vesipitoisella pinnoitteella, jossa vesipitoinen pinnoite käsittää lateksipolymeerin, jossa on ensimmäinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä ja modifioiva yhdiste, jossa on toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä, joka on komplementaarinen lateksipolymeerin ensimmäisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän suhteen.

Tämän keksinnön toisen kohteen mukaisesti siitä saadaan käyttöön koostumus vesipitoisen pinnoitteen avoimen ajan pidentämiseksi, joka käsittää lateksipolymeerin, jossa on ensimmäinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä ja modifioivan yhdisteen, jossa on toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä, joka on komplementaarinen lateksipolymeerin ensimmäisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän suhteen.

Tämän keksinnön kolmannen kohteen mukaisesti siitä saadaan käyttöön yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän sisältävän modifioivan yhdisteen käyttömuoto sellaisen vesipitoisen pinnoituskoostumuksen avoimen ajan pidentämiseksi, jossa on yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän sisältävää lateksipolymeeria, jolle modifioivalle yhdisteelle on ominaista, että sen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä

ryhmä on komplementaarinen lateksipolymeerin yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän suhteen.

Tämän keksinnön neljännen kohteen mukaisesti siitä saadaan käyttöön yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän sisältävän lateksipolymeerin käyttömuoto sellaisen vesipitoisen pinnoituskoostumuksen avoimen ajan pidentämiseksi, jossa on yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän sisältävää modifioivaa yhdistettä, jolle lateksipolymeerin yhteensaatettuna reagoimaan kykenevälle ryhmälle on ominaista, että se on komplementaarinen modifioivan yhdisteen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän suhteen.

Modifioivan yhdisteen konsentraatio on edullisesti alueella 0,1 - noin 10 paino-% kiintoainetta vesipitoisessa pinnoituskoostumuksessa olevan lateksipolymeerin kiintoaineiden kokonaispainon perusteella ilmoitettuna.

Modifioiva yhdiste on edullisesti amfifiilinen yhdiste, joka lisäksi käsittää ainakin neljän hiiliatomin suuruisen hydrofobisen osan.

Amfifiilisen yhdisteen painokeskimääräinen moolimassa on edullisesti alle noin 10 000.

Lateksipolymeerissä ja amfifiilisessä yhdisteessä olevat komplementaariset yhteensaatettuna reagoimaan kykenevät ryhmät ovat edullisesti ionisoituva pari, jotka ovat positiivisesti ja negatiivisesti varautuneita atomeja tai happoja ja emäksiä.

Lateksipolymeerissä ja modifioivassa yhdisteessä olevat komplementaariset yhteensaatettuna reagoimaan kykenevät ryhmät ovat edullisesti kovalenttisesti sitoutunut pari, jotka ovat asetoasetaatti-aldehydi; asetoasetaatti-amiini; amiini-aldehydi; amiini-anhydridi; amiini-isosyanaatti; amiimi-epoksi; aldehydi-hydratsidi; happo-epoksi; happo-

karbodi-imidi; happo-kloorimetyyliesteri; happo-kloorimetyyliamidi; happo-anhydridi; happo-atsiridiini; epoksimerkaptaani; ja isosyanaatti-alkoholi.

Lateksipolymeeri käsittää edullisesti 0,5 paino-%:sta noin 10 paino-%:iin ja edullisesti 0,5 paino-%:sta noin 5 paino-%:iin kokonaiskoostumuksesta ionisoituvaa happoryhmää.

Lateksipolymeeri on edullisesti jokin akryyli-, styreeni-akryyli-, styreenibutadieeni- tai vinyyliasetaatti-polymeerilateksi.

Lateksipolymeerin keskimääräinen partikkelikoko on edullisesti noin 30:stä noin 800:aan nanometriä ja edullisesti noin 90:stä noin 500:aan nanometriä.

On edullista, että modifioivassa yhdisteessä oleva toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä sitoutuu kovalenttisesti lateksipolymeerissä olevaan komplementaariseen kovalenttisesti sitoutuneeseen ensimmäiseen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevään ryhmään.

Tämän keksinnön etuna on se, että se pidentää pinnoitteen avointa aikaa. Tämä tarkoittaa yksityiskohtaisesti sitä, että se pidentää aikaa, jona vesipitoinen pinnoite säilyy muokkauskelpoisena sen jälkeen, kun sitä on levitetty alustalle. Menetelmän käyttö vaatii sitä, että muodostetaan vesipitoinen pinnoite yhdistämällä valittu modifioiva yhdiste ja lateksipolymeeri keskenään ja levitetään näin muodostunut pinnoite alustalle. Tämä tarkoittaa vielä yksityiskohtaisemmin sitä, että modifioiva yhdiste ja lateksipolymeeri sisältävät komplementaarisia ryhmiä, jotka yhteensaatettuna kykenevät reagoimaan keskenään.

Tämä keksintö liittyy tämän vuoksi menetelmään lateksipolymeeriä sisältävän vesipitoisen pinnoitteen avoimen ajan pidentämiseksi. Menetelmää on käytettävä siten, että hanki-

taan käyttöön lateksipolymeeri, joka sisältää ensimmäisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän, ja modifioiva yhdiste, joka sisältää toisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän, joka on komplementaarinen lateksipolymeerissä olevan ensimmäisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän suhteen, muodostetaan vesipitoinen pinnoite yhdistämällä modifioiva yhdiste ja lateksipolymeeri keskenään ja levitetään näin yhdistetty vesipitoinen pinnoite alustalle. Tämä keksintö liittyy myös vesipitoiseen pinnoituskoostumukseen, jonka avointa aikaa on saatu pidennettyä.

Edellä olevan esityksen perusteella tämä keksintö liittyy menetelmään lateksipolymeeria sisältävän vesipitoisen pinnoitteen, kuten esimerkiksi lateksimaalien, avoimen ajan pidentämiseksi. Tämän keksinnön mukainen avoimen ajan parannus on myös käyttökelpoinen muiden vesipitoisten polymeeripinnoituskoostumusten yhteydessä, kuten esimerkiksi maalien, värien, vernissojen, liimojen ja musteiden yhteydessä.

Tämän keksinnön mukaisesti on vesipitoisen pinnoitteen sisältämässä lateksipolymeerissä ja valitussa modifioivassa yhdisteessä oltava komplementaariset yhteensaatettuna reagoimaan kykenevät ryhmät. Polymeereihin, joita voidaan käyttää vesipitoisessa pinnoitteessa, kuuluvat esimerkiksi emulsiopolymeerit ja kolloidiset dispersiot, kuten dispersiot, joita on kuvattu teoksessa C.R. Marten, Waterborne Coatings, Van Nostrand Reinhold, s. 41 - 51 (1981).

Lateksipolymeerissä ja modifioivassa yhdisteessä olevat komplementaariset yhteensaatettuna reagoimaan kykenevät ryhmät tekevät mahdolliseksi sitoutumisen ionisidoksen tai kovalenttisen sidoksen avulla. Ionien komplementaariseen sitoutumiseen kuuluvat hapon ja emäksen välinen vuorovaikutus ja negatiivisesti ja positiivisesti varautuneiden atomien sitoutuminen ioniparin välityksellä.

Komplementaaristen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevien ryhmien välityksellä tapahtuvaan kovalenttiseen sitoutumiseen voivat sisältyä ryhmät, jotka ovat asetoasetaatti-aldehydi; asetoasetaatti-amiini; amiini-aldehydi; amiini-anhydridi; amiini-isosyanaatti; amiimi-epoksi; aldehydi-hydratsidi; happo-epoksi; happo-karbodi-imidi; happo-kloorimetyyliesteri; happo-kloorimetyyliamidi; happo-anhydridi; happo-atsiridiini; epoksi-merkaptaani; ja isosyanaatti-alkoholi.

Kunkin parin ensimmäinen tai toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä voi esiintyä lateksipolymeerissä tai modifioivassa yhdisteessä.

Lateksipolymeeri on emulsiopolymeeri, jossa on ainakin yksi yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä. Lateksipolymeeri voi lisäksi sisältää useamman kuin yhden yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän. Lateksipolymeeri on edullisemmin emulsiopolymeeri, jossa on yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ionisoituva happoryhmä, kuten esimerkiksi akryyli, metakryyli, itakoni, akonitiini, sitrakoni, krotoni, maleiini, fumaari, akryylihappodimeeri, vinyylisulfonihappo, akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihappo (AMPS), fosfonoetyylimetakrylaatti (PEM), sulfonoetyylimetakrylaatti (SEM) ja niin edelleen.

Sopivia emulsiopolymeerejä, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisessa vesipitoisissa pinnoitteissa, voidaan tehdä tällä alalla tunnettujen tavanomaisten emulsiopolymerointimenetelmien avulla. On edullista, että lateksipolymeeri on emulsiohomopolymeeri tai -kopolymeeri, ja se on edullisemmin vinyylimonomeerista muodostettu emulsiopolymeeri, kuten vinyyliasetaatti, akryylimonomeeri tai styreenimonomeeri, jollaisia käytetään tyypillisesti veteen perustuvien maalien, värien, liimojen ja vernissojen valmistamisessa.

Edullisiin lateksipolymeereihin kuuluvat homopolymeerit ja kopolymeerit, jotka on valmistettu: (1) 1- - 18-hiiliatomisen alifaattisen hapon vinyyliestereistä, ja edullisimmin vinyyliasetaatista; (2) 1- - 18-hiiliatomisen alkoholin akryylihappoestereistä ja metakryylihappoestereistä, ja valmistukseen käytetään edullisimmin metyyliakrylaattia, etyyliakrylaattia, butyyliakrylaattia, 2-etyyliheksyyliakrylaattia, metyylimetakrylaattia, etyylimetakrylaattia ja butyylimetakrylaattia; ja (3) mono- ja dieteenityyppisesti tyydyttymättömistä hiilivedyistä, kuten eteenistä, isobuteenista, styreenistä ja alifaattisista dieeneistä, kuten butadieenistä, isopreenistä ja kloropreenistä.

Vinyyliestereihin kuuluvat polyvinyyliasetaatti ja vinyyliasetaatin kopolymeerit, jotka on valmistettu käyttäen yhtä tai useampaa seuraavista monomeereistä, jotka ovat vinyylikloridi, vinyylideenikloridi, styreeni, vinyylitolueeni, akrylonitriili, metakrylonitriili sekä yksi tai kaksi yhdistettä, jotka edustavat mainittuja akryyli- ja metakryylihappoestereitä. Vesipohjaisissa maaleissa käytetään edelleen tavanomaisesti myös yhden tai useamman edellä mainitun akryyli- tai metakryylihappoesterin kopolymeerejä yhden tai useamman monomeerin kanssa, jotka ovat vinyyliasetaatti, vinyylikloridi, vinyylideenikloridi, styreeni, vinyylitolueeni, akrylonitriili ja metakrylonitriili. Käytetään myös eteenin, isobuteenin ja styreenin homopolymeerejä ja yhden tai useamman tällaisen hiilivedyn kopolymeereja akryylihapon tai metakryylihapon, yhden tai useamman esterin, nitriilin tai amidin kanssa, tai vinyyliesterien, kuten vinyyliasetaatin ja vinyylikloridin, kanssa, tai vinylideenikloridin kanssa. Dieenipolymeereja käytetään tavallisesti vesipohjaisissa maaleissa kopolymeerien muodossa, joihin on käytetty yhtä tai useampaa monomeeria, jotka ovat styreeni, vinyylitolueeni, akrylonitriili, metakrylonitriili ja jokin edellä mainituista akryylihappo- tai metakryylihappoestereistä. Tämän keksinnön mukaisessa edullisessa sovellutusmuodossa lisätään kopolymeerien

valmistukseen käytettävään monomeeriseokseen pieni määrä happomonomeeria, joka määrä on esimerkiksi 0,5 paino-%:sta 5,0 paino-%:iin tai vielä tätäkin enemmän, ja edullisesti noin 1,0 paino-%. Käytettyihin happoihin kuuluvat akryyli-, metakryyli-, itakoni-, akonitiini-, sitrakoni-, krotoni-, maleiini- ja fumaarihappo ja akryylihapon dimeeri ja niin edelleen.

Lateksipolymeeri voi olla myös askelemulsiopolymeeri, kuten esimerkiksi ydin-kuori-polymeeri, jossa yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä sijaitsee kuoren pinnalla tai polymeerin suhteellisesti hydrofiilisemman osan pinnalla.

Lateksipolymeeri on edullisemmin anionisesti stabiloitu emulsiopolymeeri, jonka pinnalla on negatiivinen -10 millivoltin suuruinen tai tätä suurempi pintapotentiaali (korkeampi tarkoittaa tässä keksinnössä käytettynä negatiivisemmin varautunutta, kuten esimerkiksi -20 millivolttia), zetapotentiaalimäärityksellä määritettynä.

Keskimääräinen "partikkelikoko" eli emulsiopolymeerin halkaisija voi olla noin 30 nanometristä noin 800 nanometriin ja se on edullisemmin noin 90:sta noin 500:aan nanometriin, ja edullisimmin noin 200 nanometriä. Tässä keksinnössä käytettynä tarkoittaa "partikkelikoko" painokeskimääräistä nanometreissä ilmoitettua halkaisijaa ja se voidaan määrittää elektronimikroskoopisesti. Emulsiopolymeerien moolimassat ovat tavallisesti tyypillisesti noin 100 000:sta noin 5 000 000:aan painokeskimääräisesti ilmoitettuna ja tavallisimmin yli 500 000.

Modifioivan yhdisteen täytyy sisältää ainakin yhden vesiliukoisen ryhmän, jollaisia ryhmiä ovat esimerkiksi polyoksieteeni, polyvinyylialkoholi, polyakryyliamidi ja poly-n-vinyylipyrrolidoni, tai luonnonpolymeeri, kuten tärkkelys. Modifioivan yhdisteen täytyy myös sisältää toisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän, joka on komplemen-

taarinen lateksipolymeerissä olevan ensimmäisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän suhteen. Modifioiva yhdiste voi lisäksi sisältää yhden tai useamman komplementaarisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän. Termillä "komplementaarinen" tarkoitamme sitä, että modifioiva yhdiste ja lateksipolymeeri sitoutuvat kemiallisesti vastaavien yhteensaatettuna reagoimaan kykenevien ryhmien kesken tapahtuvaan reaktioon johtavan vuorovaikutuksen avulla.

Edullinen modifioiva yhdiste on amfifiilinen yhdiste, jossa on ionisoituvia tai happo-emäs-reaktioon kykeneviä ryhmiä. Käyttökelpoisissa amfifiilisissä yhdisteissä on sekä hydrofobisia että hydrofiilisiä ryhmiä. Amfifiilisen yhdisteen hydrofobisen osan on sisällettävä ainakin neljä hiiliatomia ja se voi olla haaroittunut, suoraketjuinen, aromaattinen, tyydyttynyt tai tyydyttymätön. Amfifiilisen yhdisteen hydrofiilinen osa on vesiliukoinen ja tähän voi sisältyä polyoksieteeni, polyoksipropeeni, polyakryyliamidi tai polyvinyylialkoholi. Amfifiilisen yhdisteen painokeskimääräinen moolimassa, M_W, on alle noin 10 000.

Käyttökelpoisiin amfifiilisiin yhdisteisiin voivat kuulua kvaternääriset ammoniumsuolat, kuten esimerkiksi Ethomeen® 0/25 -yhdisteen kvaternäärinen suola, jota pitää kaupan Akzo Chemicals Inc -yhtiö. Tämä suola on kvaternäärinen polyetoksyloitu ammoniumsuola, jolla on kaava $C_{18}H_{35}(CH_3)N-(CH_2CH_2O)_xH(CH_2CH_2O)_yH$(I), jossa X + Y = 15 ja jonka moolimassa noin 942. Kvaternäärinen suola sisältää positiivisesti varautuneen typpiryhmän, joka voi muodostaa komplementaarisen parin lateksipolymeerin kanssa, joka sisältää anionisen ryhmän, kuten esimerkiksi karboksylaattiryhmän.

Toinen käyttökelpoinen amfifiilinen yhdiste on Union Carbide -yhtiöstä saatavissa oleva Triton® RW-150, joka on polyetoksyloitu amiini, jonka kaava on t-$C_{12-14}NH(CH_2CH_2O)_{15}H$.

Edullinen amfifiilinen yhdiste on tertiäärinen polyetoksyloitu amiini, jolla on kaava $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2O)_xH(CH_2CH_2O)_yH$, jossa X + Y = 15 ja jonka moolimassa noin 949 (Ethomeen® 18/25, jota pitää kaupan Akzo Chemicals Inc -yhtiö). Amiiniemäs on toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä, joka kytkeytyy kiinni lateksiin, jossa ensimmäisenä yhteensaatettuna reagoimaan kykenevänä ryhmänä on happo, ja joka saatetaan reagoimaan tämän kanssa.

Edullinen kovalenttisesti sitoutuneen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevistä komplementaarisista ryhmistä muodostunut pari muodostuu modifioivana yhdisteenä käytettävästä Jeffamine® ED-600:sta (Texaco Chemical Company -yhtiöstä saatavilla oleva yhdiste), joka saatetaan reagoimaan asetoasetaattia sisältävän lateksin kanssa. (Tätä on käsitelty esimerkissä 13). Jeffamine® ED-600 on pääasiassa polyeteenioksidirunkoon perustuva polyeetteridiamiini. Amiini (Jeffamine® ED-600) on toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä, joka saatetaan reagoimaan lateksin kanssa, joka ensimmäisenä yhteensaatettuna reagoimaan kykenevänä ryhmänä sisältää asetoasetaattia.

Lateksipolymeeri ja valittu modifioiva yhdiste voidaan yhdistää vesipitoiseen pinnoitteeseen monin eri tavoin. Vesipitoinen pinnoite voidaan formuloida käyttäen lateksipolymeeria ja modifioiva yhdiste voidaan tämän jälkeen lisätä lisäaineeksi vesipitoiseen pinnoitteeseen. On edullista, että modifioiva yhdiste yhdistetään ensin lateksipolymeeriin ja seosta sekoitetaan esimerkiksi ainakin suunnilleen 10 minuuttia kunnes tämä on sekoittunut lateksipolymeeriin. Lateksipolymeeri ja modifioiva yhdiste voidaan jättää sekoituksen jälkeen tasapainottumaan esimerkiksi yön yli.

Vesipitoinen pinnoite formuloidaan tämän jälkeen käyttäen modifioivan yhdisteen ja lateksin seosta.

Toisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän sisältävää modifioivaa yhdistettä lisätään lateksipolymeeriin sellainen määrä, että sen pitoisuudeksi saadaan 0,01:stä noin 10:een mooliekvivalenttia lateksipolymeerissa olevan ensimmäisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän mooliekvivalenttimäärän perusteella ilmoitettuna. Modifioivaa yhdistettä lisätään lateksipolymeeriin edullisemmin sellainen määrä, että sen pitoisuudeksi saadaan 0,1:sta 1,0:aan mooliekvivalenttia.

Modifioivan yhdisteen konsentraatio lopullisessa vesipitoisessa pinnoitteessa on 0,1:sta 10 paino-%:iin kiintoaineita vesipitoisessa pinnoitteessa olevan lateksipolymeerin kokonaiskiintoainepainon perusteella ilmoitettuna, ja tämä on edullisesti 2:sta 10:een paino-% kiintoaineita ja edullisimmin 4:stä 8:aan paino-% kiintoaineita.

4,5 litraa (yksi gallona) emulsiomaalia sisältää tavallisesti noin 0,22 - 1,26 kg (0,5 - 3 naulaa) lateksipolymeerin kiintoaineita ja noin 0,09 - 2,26 kg (0,2 - noin 5 naulaa) hienojakoista pigmenttiä. Tyypillisiä pigmenttejä ovat titaanidioksidi ja muut titaanipigmentit, lyijyvalkoinen, sinkkioksidi, sinkkisulfidi, bariumsulfaatti, kalsiumkarbonaatti, litoponi, silika, talkki, kiille, savimineraalit, rautaoksidi, hiilimusta, kadmiumsulfidi, toluidiinipunainen, kromioranssi, kromikeltainen, kromivihreä ja muut tällä alalla tunnetut pigmentit. Seokseen voidaan lisätä myös muita synteettisiä pigmenttejä, mukaanlukien pigmentit, kuten esimerkiksi Ropaque®-peittopolymeeri. Pinnoitteisiin, jotka sisältävät hapettumalla kovettuvia tyydyttymättömiä polymeerejä, lisätään joskus sikkatiivejä, kuten esimerkiksi kobolttia ja mangaania. Maaliformulaatioihin voidaan myös lisätä pieniä määriä muita pinnoitteiden lisäaineita, kuten esimerkiksi vaahdonestoaineita, vaahtoa vähentäviä aineita, yhteensulautumista edistäviä aineita, pinta-aktiivisia aineita, dispergointi-

aineita, homeenestoaineita, paksuteaineita, kostutusaineita, biosidejä ja muita näitä vastaavia aineita.

Vesipitoisen pinnoitteen avoin aika voidaan määrittää levittämällä pinnoitetta siveltimellä alustalle ja määrittämällä se aika, jolloin uusi tuore maali ei silmin tarkasteltuna sulaudu tai sekoitu hyvin alustalleen ennen levitettyyn kosteaan pinnoitteeseen. Tällä me tarkoitamme sitä, että tutkimus voidaan tehdä tekemällä toinen pinnoite osittain ensimmäisen pinnoitteen päälle kolmen minuutin välein (esimerkiksi katso valaiseva esimerkki 3) ja määrittämällä maksimiaika (avoin aika), jota ennen juoksevuus, tasoittuvuus ja siveltimen jäljet ovat huomattavasti erilaisia toistensa päälle kerrostetulla alueella, kun tätä verrataan ensimmäiseen pinnoitteeseen. Tutkimus voidaan myös tehdä maalaamalla toinen pinnoite ensimmäisen pinnoitteen kanssa yhdensuuntaiseksi ja tämän yli viiden minuutin väliajoin ja määrittämällä maksimiaika (avoin aika), jona toisessa maalikerroksessa ei havaita kuivuneessa pinnoitteessa olevia virheellisyyksiä, kuten esimerkiksi siveltimenjäljet, kiillon häviäminen, pintavaurio (näitä seikkoja on käsitelty esimerkiksi esimerkissä 6). Toisessa avoimen ajan menetelmässä pyyhitään vastasivellyltä alustalta maalikerrosta pois X:n muotoisten ristien alueelta ja tämän jälkeen sivellään toinen maalikerros ensimmäiseen maalikerrokseen jääneen ristinmuotoisen alueen päälle ja tämän suhteen poikittain kolmen minuutin välein (näitä seikkoja on käsitelty esimerkiksi esimerkissä 9). Tämän tutkimuksen avoin aika määriteltiin maksimiajaksi, jona ohennettuja ristejä ei voitu havaita.

Seuraavat esimerkit kuvaavat sellaista vesipitoisen pinnoitteen avoimen ajan parantamismenetelmää, johon tämä keksintö kohdistuu.

Esimerkki 1 - Lateksin ja modifioivan yhdisteen seoksen valmistus: näyte 1

26,45 g modifioivaa yhdistettä (Ethomeen® 18/25, jota käytettiin 33 paino-%:in kiintoainepitoisuudessa) lisättiin 519,65 g:aan vesipitoista emulsiota (41,4 paino-% kiintoaineita), joka sisälsi 49 % 2-etyyliheksyyliakrylaatti (EHA)/23 % styreeni (St)/27 % akrylonitriili (AN)/1,0 % metakryylihappo (MAA) -lateksia. Metakryylihappo oli ensimmäinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä ja amiini (Ethomeen® 18/25) oli toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 10 minuuttia ja sen annettiin tasapainottua yön yli, jotta ensimmäinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä ja toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä olisivat saaneet reagoitua keskenään.

Esimerkki 2 - Vesipitoisen pinnoitteen valmistus näytettä 1 käyttäen

Kontrollimaali tehtiin esitettyyn tavalliseen maaliformulaatioon käyttäen 49 % EHA/23 % St/27 % AN/1,0 % MAA -emulsiopolymeeria, jossa ei ollut modifioivaa yhdistettä (kiintoainepitoisuus 41,4 paino-%). Näyte 1 arvioitiin samassa maaliformulaatiossa.

Ainesosa	Määrä (paino-osaa) Kontrolli-maali	Näytteen 1 mukainen maali
Cowls-liuotuslaitteessa sekoitettavat ainekset		
Propeeniglykoli	70	70
Dispergointiaine	35	35
Vaahdonestoaine	4,2	4,2
Biosidi	1,7	1,7
Neutraloiva emäs	0,8	0,8
Polyuretaanipaksuteaine	29,4	29,4
Rutiilititaanidioksidi	250,0	250,0
Vesi	38,9	15,6
Lateksi	547,8	--
Näytteen 1 mukainen lateksiseos	---	545,7
Yhteensulatusaine	22,7	22,7
Vaahdonestoaine	2,5	2,5
Neutraloiva emäs	1,4	0,6
Polyuretaanipaksuteaine	38,0	56,7

Pigmentin tilavuuskonsentraatio = 22,68 %

Kiintoaineiden tilavuus = 33,07 %

Esimerkki 3 - Näytettä 1 sisältävän maalin avoimen ajan määritys

Avoin aika määritettiin seuraavasti. Kontrollimaali ja näytettä 1 sisältävä maali siveltiin kummatkin erikseen pitkittäin puoliksi sivellylle paperiselle maalikartalle (12H-levitysmäärä-Leneta-kartta) käyttäen luonnollista levitysnopeutta. Toinen kerros kutakin tutkittavaa maalia siveltiin kolmen minuutin välein pituussuunnassa eri kohtiin maalaamattomalta alueelta käsin ensimmäiseen maalikerrokseen siten, että se peitti ainakin puolet ensimmäisestä maalikerroksesta. Maalien annettiin kuivua 21 °C:ssa (70 °F:ssa) ja 50-%:ssa suhteellisessa kosteudessa 24 tuntia.

Avoin aika määriteltiin maksimiaikana, jona toinen maalikerros sekoittui hyvin ensimmäiseen päällekkäisten kerrosten kohdalla. Tällä tarkoitamme sitä, että tämä maksimiaika (avoin aika) määräytyi sellaisen kolmen minuutin välin perusteella, jota ennen päällekkäisten kerroksen alueen juoksevuus, tasoittuvuus ja siveltimenjäljet erosivat huomattavasti ensimmäisessä pinnoitteessa havaitusta.

Kontrollimaalin ja näytettä 1 sisältävän maalin avoimen ajan tutkimuksen tulokset on esitetty taulukossa 1

Taulukko 1 Avoimen ajan määritystulokset

	Kontrollimaali	Näytettä 1 sisältävä maali
Avoin aika (minuutteja)	3	12

Kontrollimaalin avoin aika oli 3 minuuttia ja siinä esiintyi huomattavia eroavuuksia päällekkäisten kerrosten alueella esiintyvässä juoksevuudessa, tasoittuvuudessa ja siveltimenjäljissä ensimmäiseen kerrokseen verrattuna kuuden minuutin ja tätä pidempien aikojen kohdalla. Näytettä 1 (EHA/St/AN-lateksi, johon oli sekoitettu Ethomeen® 18/25:ta) käyttäen valmistetun maalin avoin aika oli 12 minuuttia ja siinä esiintyi huomattavia eroavuuksia päällekkäisten kerrosten alueella esiintyvässä juoksevuudessa, tasoittuvuudessa ja siveltimenjäljissä ensimmäiseen kerrokseen verrattuna 15 minuutin ja tätä pidempien aikojen kohdalla.

Esimerkki 4 - Lateksin ja modifioivan yhdisteen seoksen valmistus: näyte 2

Ethomeen® 0/25:n kvaternäärisen suolan valmistus

102 g:aan Ethomeen® 0/25:tä lisättiin 29,3 g metyylijodidia. Seosta sekoitettiin ja sitä kuumennettiin 80 °C:ssa 6 tuntia. Tulokseksi saatu tuote oli Ethomeen® 0/25:n kvaternäärinen suola.

48,56 g modifioivaa yhdistettä (Ethomeen® 0/25:n kvaternäärinen suola, jonka kiintoainepitoisuus oli 19,35 paino-%) lisättiin 469,74 g:aan vesipitoista emulsiota (kiintoainepitoisuus 50,0 paino-%), joka sisälsi lateksia, jonka koostumus oli 46 % butyyliakrylaatti (BA)/53 % metyylimetakrylaatti (MMA)/1,0 % metakryylihappo (MAA).

Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 10 minuuttia ja sen annettiin tasapainottua yön yli, jotta ensimmäinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä ja toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä olisivat saaneet reagoitua keskenään.

Esimerkki 5 - Vesipitoisen pinnoitteen valmistus näytettä 2 käyttäen

Valmistettiin esitetyn formulaation mukainen kontrollimaaliformulaatio käyttäen emulsiopolymeeriseosta 46 % BA/53 % MMA/1,0 % MAA, jossa ei ollut modifioivaa yhdistettä (kiintoainepitoisuus 50,0 paino-%).

Näyte 2 arvioitiin samassa formulaatiossa lukuunottamatta sitä, että maaliin lisättiin kobolttti- ja mangaanisikkatiiveja.

Ainesosa	Määrä (paino-osaa) Kontrollimaali	Näytteen 2 mukainen maali
Cowls-liuotuslaitteessa sekoitettavat ainekset		
Propeeniglykoli	72	72
Dispergointiaine	13,9	13,9
Vaahdonestoaine	1,0	1,0
Rutiilititaanidioksidi	267,6	267,6
Vesi	5,0	5,0
Vesi	168,9	62,1
Lateksi	489,1	----
Näytteen 2 mukainen lateksiseos	---	518,3
Yhteensulatusaine	24,5	24,4
Vesipitoinen kobolttisikkatiivi	--	4,9
Vesipitoinen mangaanisikkatiivi	--	4,9
Vaahdonestoaine	1,0	1,0
Polyuretaanipaksuteaine	25,6	98,2

Pigmentin tilavuuskonsentraatio = 23,65 %

Kiintoaineiden tilavuus = 33,95 %

Esimerkki 6 Näytettä 2 sisältävän maalin avoimen ajan määritys

Avoin aika määritettiin seuraavasti. Sekä kontrollimaalia että näytettä 2 sisältävää maalia siveltiin pituussuuntaisesti suljetulle kartalle käyttäen luonnollista levitysnopeutta. Kunkin tutkittavan maalin toinen kerros siveltiin 5, 10, 15 ja 20 minuutin välein eri osiin karttaa kartan neljännekselle ja samansuuntaisesti ensimmäisen kerroksen kanssa ja tämän peittäen. Maalit kuivattiin 21 °C:ssa (70 °F:ssa) ja 65-%:sessa suhteellisessa kosteudessa. Avoin aika määriteltiin maksimiajaksi, jona toisessa

maalikerroksessa ei kuivuneessa pinnoitteessa esiintynyt virheellisyyksiä, mukaan lukien siveltimenjälkiä, kiillon häviämistä ja pintavauriota. Pintavauriolla tarkoitamme sitä, että kuivunut pinnoite oli mennyt pilalle tai ryppyinen.

Kontrollimaalin ja näytettä 1 sisältävän maalin avoimen ajan tutkimuksen tulokset on esitetty taulukossa 2

Taulukko 2 Avoimen ajan määritystulokset

	Kontrolli-maali	Näytettä 2 sisältävä maali
Avoin aika (minuutteja)	<5	15

Kontrollimaalin avoin aika oli alle 5 minuuttia ja siinä oli kuivuneessa pinnoitteessa olevassa toisessa kerroksessa olevia virheellisyyksiä 5 minuutin ja tätä pidempien aikojen kohdalla. Näytettä 2 (BA/MMA/MAA-lateksi, joka oli sekoitettu Ethomeen® 0/25:n kvaternääriseen suolaan) käyttäen valmistetun maalin avoin aika oli 15 minuuttia ja siinä esiintyi kuivuneessa toisessa kerroksessa olevia virheellisyyksiä 20 minuutin ja tätä pidempien aikojen kohdalla.

Esimerkki 7 - Lateksin ja modifioivan yhdisteen sekoituksen valmistus: näyte 3

27,9 grammaa modifioivaa yhdistettä (Triton® RW-150, jonka kiintoainepitoisuus oli 33 paino-%), lisättiin 500 g:aan vesipitoista emulsiota (kiintoainepitoisuus 46 paino-%), joka sisälsi lateksia, jonka koostumus oli 46 % butyyliakrylaatti (BA)/53 % metyylimetakrylaatti (MMA)/1,0 % metakryylihappo (MAA). Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 10 minuuttia ja sen annettiin tasapainottua yön yli, jotta ensimmäinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä ja toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä olisivat saaneet reagoitua keskenään.

Esimerkki 8 - Vesipitoisen pinnoitteen valmistus näytettä 3 käyttäen

Valmistettiin esitetyn formulaation mukainen kontrollimaali-formulaatio käyttäen emulsiopolymeeriseosta 46 % BA/53 % MMA/1,0 % MAA, jossa ei ollut modifioivaa yhdistettä (kiintoainepitoisuus 46,0 paino-%). Näyte 3 formuloitiin samaan formulaatioon

	Määrä (paino-osaa)	
Ainesosa	Kontrollimaali	Näytteen 3 mukainen maali
Cowls-liuotuslaitteessa sekoitettavat ainekset		
Propeeniglykoli	20,3	20,3
Dispergointiaine	35	35
Vaahdonestoaine	4,2	4,2
Biosidi	1,7	1,7
Metyylikarbitoli	16,8	16,8
Neutraloiva emäs	0,8	0,8
Polyuretaanipaksuteaine	29,4	29,4
Rutiilititaanidioksidi	250	250
Vesi	110,8	121,5
Lateksi	519,6	-----
Näytteen 3 mukainen lateksiseos	----	536,4
Yhteensulatusaine	17,4	19,4
Vaahdonestoaine	2,6	2,6
Neutraloiva emäs	2,5	--
Polyuretaanipaksuteaine	39,4	53,5

Pigmentin tilavuuskonsentraatio = 22,68 %

Kiintoaineiden tilavuus = 33,07 %

Esimerkki 9 - Näytettä 3 sisältävän maalin avoimen ajan määritys

Avoin aika määritettiin seuraavasti. Sekä kontrollimaali että näytettä 3 (46 % BA/53 % MMA/1,0 % MAA -lateksi, johon oli sekoitettu Triton® RW-150:tä) sisältävä maali siveltiin pituussuunnassa noin 5,1 cm (2 tuumaa) levyiselle suljetun kartan osalle. Välittömästi tämän jälkeen maalikerrosta ohennettiin kaapimalla X:n muotoisten ristien alueelta ylhäältä alas käyttäen joustavaa lastaa (tongue depressor). Kutakin tutkittavaa maalia siveltiin toinen kerros kolmen minuutin välein ensimmäisessä kerroksessa olevan ohennetun ristin yli ja tätä vastaan kohtisuoraan. Avoin aika määriteltiin maksimiajaksi, jona kaavitut ristit eivät olleet havaittavia. Tällä tarkoitamme sitä että tämä maksimiaika (avoin aika) on se viimeinen kolmen minuutin väli, jota ennen pois pyyhitty risti oli näkyvissä kuivuneessa maalikerroksessa.

Kontrollimaalin ja näytettä 3 sisältävän maalin avoimen ajan tutkimuksen tulokset on esitetty taulukossa 2

Taulukko 3 Avoimen ajan määritystulokset

	Kontrolli-maali	Näytettä 3 sisältävä maali
Avoin aika (minuutteja)	3	9

Kontrollimaalin avoin aika oli 3 minuuttia ja ristit olivat näkyvissä kuivuneessa maalissa kuuden minuutin ja tätä pidempien aikojen kohdalta. Näytettä kolme käyttäen valmistetun maalin avoin aika oli 9 minuuttia ja ohennetut ristit olivat näkyvissä kuivuneessa kerroksessa 12 minuutin ja tätä pidempien aikojen kohdalta.

Esimerkki 10 - Lateksin ja modifioivan yhdisteen seoksen valmistus: näyte 4

Aldehydipääteryhmän sisältävän polyvinyylialkoholin valmistus

600 g:aan 20 paino-%:sta polyvinyylialkoholiliuosta vedessä (Airvol® 203, joka on saatavilla Air Products -yhtiöstä), lisättiin 16,0 g natriumperjodaattia. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 3 tuntia aldehydipääteryhmän (toisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän) sisältävän polyviny ylialkoholin valmistamiseksi.

Aldehydipääteryhmän sisältävän polyvinyylialkoholin yhdistäminen BA/MMA/AAEM/MAA-lateksiin

115 g:aan 20 paino-%:sta aldehydiryhmään päättyvän polyvinyylialkoholin liuosta lisättiin 400 g vesipitoista emulsiota (kiintoainepitoisuus 45,8 paino-%), joka sisälsi lateksia, jonka koostumus oli 39 % butyyliakrylaatti (BA)/50 % metyylimetakrylaatti (MMA)/9 % asetoasetoksietyylimetakrylaatti (AAEM)/2 % metakryylihappo (MAA). AAEM oli ensimmäinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 6 tuntia, jotta komplementaariset aldehydi-asetoasetaattiryhmät voitaisiin saattaa reagoimaan keskenään.

Esimerkki 11 - Vesipitoisen pinnoitteen valmistus näytettä 4 käyttäen

Valmistettiin esitetyn formulaation mukainen kontrollimaaliformulaatio käyttäen emulsiopolymeeriseosta 39 % BA/50 % MMA/9 % AAEM/2,0 % MAA, jossa ei ollut modifioivaa yhdistettä (kiintoainepitoisuus 46,2 paino-%). Näyte 4 formuloitiin samaan formulaatioon.

Ainesosa	Määrä (paino-osaa) Kontrolli-maali	Näytteen 4 mukainen maali
Cowls-liuotuslaitteessa sekoitettavat ainekset		
Propeeniglykoli	70	70
Dispergointiaine	35	35
Vaahdonestoaine	4,2	4,2
Biosidi	1,7	1,7
Neutraloiva emäs	0,8	0,8
Polyuretaanipaksuteaine	29,4	29,4
Rutiilititaanidioksidi	250,0	250,0
Vesi	87,0	34,4
Lateksi	525,6	-----
Näytteen 4 mukainen lateksiseos	----	598,4
Yhteensulatusaine	17,0	17,6
Vaahdonestoaine	2,5	2,5
Neutraloiva emäs	----	1,7
Polyuretaanipaksuteaine	33,0	19,7

Pigmentin tilavuuskonsentraatio = 22,68 %

Kiintoaineiden tilavuus = 33,07 %

Esimerkki 12 - Näytettä 4 sisältävän maalin avoimen ajan määritys

Avoin aika määritettiin käyttäen esimerkissä 3 kuvattua suoritustapaa. Tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4 Avoimen ajan määritystulokset

	Kontrolli-maali	Näytettä 4 sisältävä maali
Avoin aika (minuutteja)	3	6 - 9

Kontrollimaalin avoin aika oli 3 minuuttia ja päällekkäisten kerrosten alueella esiintyi huomattavia eroja juoksevuudessa, tasoittuvuudessa ja siveltimenjäljissä verrattuna ensimmäiseen pinnoitteeseen kuuden minuutin ja tätä pidempien aikojen kohdalla. Näytettä 4 (BA/MMA/AAEM/MAA-emulsio, joka oli sekoitettu terminaalisen aldehydiryhmän sisältävään polyvinyylialkoholiin) käyttäen valmistetun maalin avoin aika oli 6 minuutista noin 9 minuuttiin. Tällä tarkoitamme sitä, että päällekkäisten kerrosten alueella ei ollut havaittavia eroja juoksevuudessa, tasoittuvuudessa ja siveltimenjäljissä verrattuna ensimmäiseen pinnoitteeseen 6 minuutin kohdalla ja että 9 minuutin kohdalla esiintyi pieniä eroavuuksia juoksevuudessa, tasoittuvuudessa ja siveltimen jäljissä. 12 minuutin ja tätä pidempien aikojen kohdalla oli päällekkäisten kerrosten alueella huomattavia eroavuuksia juoksevuudessa, tasoittuvuudessa ja siveltimen jäljissä verrattuna ensimmäiseen pinnoitteeseen.

Esimerkki 13 - lateksin ja modifioivan yhdisteen seoksen valmistus: näyte 5

25,6 g modifioivaa yhdistettä (Jeffamine® ED-600, jonka kiintoainepitoisuus oli 45,6 paino-%) lisättiin 511,6 g:aan vesipitoista emulsiota (kiintoainepitoisuus oli 45,6 paino-%), joka sisälsi lateksia, jonka koostumus oli 39 % butyyliakrylaatti (BA)/50 % metyylimetakrylaatti (MMA)/9 % asetoasetoksietyylimetakrylaatti (AAEM)/2 % metakryylihappo (MAA). Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä 10 minuutta ja sen annettiin tasapainottua yön yli ensimmäisen ja toisen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevän ryhmän välisen reaktion mahdollistamiseksi.

Esimerkki 14 - Vesipitoisen pinnoitteen valmistus käyttäen näytettä 5

Valmistettiin esitetyn formulaation mukainen kontrollimaali-formulaatio käyttäen emulsiopolymeeriseosta 39 % BA/50 % MMA/9 % AAEM/2 % MAA, jossa ei ollut modifioivaa yhdistettä (kiintoainepitoisuus 46,0 paino-%). Näyte 5 formuloitiin samaan formulaatioon.

Ainesosa	Määrä (paino-osaa) Kontrolli-maali	Näytteen 5 mukainen maali
Cowls-liuotuslaitteessa sekoitettavat ainekset		
Propeeniglykoli	70	70
Dispergointiaine	35	35
Vaahdonestoaine	4,2	4,2
Biosidi	1,7	1,7
Neutraloiva emäs	0,8	0,8
Polyuretaanipaksuteaine	29,4	29,4
Rutiilititaanidioksidi	250,0	250,0
Vesi	78,8	70,0
Lateksi	532,6	--
Näytteen 5 mukainen lateksiseos	-----	537,2
Yhteensulatusaine	24,2	24,2
Vaahdonestoaine	2,5	2,5
Neutraloiva emäs	3,0	2,0
Polyuretaanipaksuteaine	24,8	26,0

Pigmentin tilavuuskonsentraatio = 22,68 %
Kiintoaineiden tilavuus = 33,07 %

Esimerkki 15 Näytettä 5 sisältävän maalin avoimen ajan määritys

Avoin aika määritettiin käyttäen esimerkissä 3 kuvattua suoritustapaa. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5 Avoimen ajan määritystulokset

	Kontrolli-maali	Näytettä 5 sisältävä maali
Avoin aika (minuutteja)	3	>12

Kontrollimaalin avoin aika oli 3 minuuttia ja päällekkäisten kerrosten alueella esiintyi huomattavia eroja juoksevuudessa, tasoittuvuudessa ja siveltimenjäljissä verrattuna ensimmäiseen pinnoitteeseen kuuden minuutin ja tätä pidempien aikojen kohdalla. Näytettä 5 (BA/MMA/AAEM/MAA-emulsio, johon oli sekoitettu Jeffamine® ED600:aa) käyttäen valmistetun maalin avoin aika oli yli 12 minuuttia. Tällä tarkoitamme sitä, että päällekkäisten kerrosten alueella ei ollut havaittavia eroja juoksevuudessa, tasoittuvuudessa ja siveltimenjäljissä verrattuna ensimmäiseen pinnoitteeseen 12 minuutin kohdalla. Koska tutkimusmenetelmässä käytetty aika ulottui 12 minuuttiin asti, saatiin näytettä 5 käyttäen valmistetun maalin avoimeksi ajaksi yli 12 minuuttia.

Patenttivaatimukset

1. Lateksipolymeerin, joka sisältää ensimmäisen reaktiokykyisen ryhmän, ja modifioivan yhdisteen, joka sisältää toisen reaktiokykyisen ryhmän, joka yhteensaatettuna reagoi mainitun ensimmäisen reaktiokykyisen ryhmän kanssa, yhdistelmän käyttö vesipitoisessa pinnoitekoostumuksesta sen avoimen ajan pidentämiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että modifioivan yhdisteen konsentraatio on 0,1:sta noin 10:een paino-% kiintoaineita laskettuna vesipitoisessa pinnoituskoostumuksessa olevan lateksipolymeerin kiintoaineiden kokonaispainosta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että modifioiva yhdiste on amfifiilinen yhdiste, joka käsittää ainakin 4 hiiliatomia sisältävän hydrofobisen osan.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että amfifiilisen yhdisteen painokeskimääräinen molekyylipaino on alle noin 10 000.

5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että lateksipolymeerissä ja amfifiilisessä yhdisteessä olevat komplementaariset, yhteensaatettuna reagoimaan kykenevät ryhmät ovat ionisoituva pari, jonka muodostavat positiivisesti ja negatiivisesti varautunut atomi tai happo ja emäs.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että lateksipolymeerissä ja modifioivassa yhdisteessä olevat komplementaariset, yhteensaatettuna reagoimaan kykenevät ryhmät ovat kovalenttisesti sitoutunut pari, jonka muodostavat asetoasetaatti-aldehydi; asetoasetaatti-amiini; amiini-aldehydi; amiini-anhydridi; amiini-isosyanaatti; amiini-epoksi; aldehydi-hydratsidi; happo-epoksi; happo-karbodiimidi; happo-kloorimetyyliesteri; happo-kloorimetyyliamidi;

happo-anhydridi; happo-atsiridiini; epoksi-merkaptaani; tai isosyanaatti-alkoholi.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että lateksipolymeeri käsittää ionisoituvan happo-ryhmän, jota on 0,5 paino-%:sta noin 10 paino-%:iin ja edullisesti noin 0,5 paino-%:sta noin 5 paino-%:iin kokonaiskoostumuksesta.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että lateksipolymeeri on jokin akryyli-, styreeniakryyli-, styreenibutadieeni- tai vinyyliasetaattipolymeerilateksi.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että lateksipolymeerin keskimääräinen partikkelikoko on noin 30:stä noin 800:aan nanometriä ja edullisesti noin 90:stä noin 500:aan nanometriä.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että modifioivan yhdisteen toinen yhteensaatettuna reagoimaan kykenevä ryhmä on sitoutunut kovalenttisesti lateksipolymeerissä olevaan komplementaariseen, ensimmäiseen kovalenttisesti sitoutuneeseen, yhteensaatettuna reagoimaan kykenevään ryhmään.

Missing

part

Hak.n:o 933219

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US -A-4596668, H01B 1/00
US-A-4619960, C08L 27/06
US-A-4952622, C08K 9/00

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

Käännä Vänd

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

18/1-01

Allekirjoitus