(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 942336 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 942336

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09D143/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.05.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.05.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **21.11.1994**

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

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

20.05.1993 US 065883

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Rohm and Haas Company,** 100 Independence Mall West, Philadelphia Pa. 19106-2399, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Emmons, William David,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Finch, William Christopher,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Morgan, Meredith Ann,** 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 polymeerilateksin adsorption säätämiseksi titaanidioksidiin

Förfarande för kontroll av adsorptionen av polymerlatex på titandioxid

Menetelmä polymeerilateksin adsorption säätämiseksi titaanidioksidin pinnalla - Metod att kontrollera adsorption hos polymerlatex på titandioxid

Tämä keksintö koskee yleisesti menetelmää vesipitoisten koostumusten valmistamiseksi, jotka sisältävät polymeerilateksia ja titaanidioksidipigmenttiä ja tarkemmin sanoen sellaisten vesipitoisten koostumusten käyttöä, jotka on valmistettu pinnoitekoostumuksiksi.

Polymeerilateksin vesidispersioita käytetään valtavan moninaisten kaupallisesti tärkeiden tuotteiden, kuten maalien, pinnoitteiden, pohjamaalien, mastiksien, tilkitysaineiden, kuitukangasmateriaalien sideaineiden ja liimojen valmistukseen. Usein polymeerilateksi sisällytetään seokseen jatkuvan faasin muodostamiseksi, kun vesi häviää, tuotteen sitomiseksi yhteen ja tärkeiden fysikaalisten ominaisuuksien aikaansaamiseksi.

Titaanidioksidi on ollut monia vuosia valittu pigmentti läpikuultamattomuuden antamiseksi muovilevyille ja -kalvoille ja erityisesti pinnoitteille, jotka on muodostettu pinnoitekoostumuksista ja maaleista. Maaleissa titaanidioksidi on tyypillisesti kokoonpanon kallein komponentti. Pinnoiteteollisuuden jatkuvana tavoitteena on ollut saavuttaa haluttu läpikuultamattomuusaste pinnoitteessa samanaikaisesti, kun käytetään mahdollisimman vähän titaanidioksidipigmenttiä. Eräs tapa, jolla tämä tehdään, on käyttää titaanidioksidia, jolla on optimaalinen keskimääräinen hiukkaskoko ja hiukkaskokojakautuma valon sироamiseksi. Toinen tapa käyttää tehokkaasti hyväksi käytettyä titaanidioksidia, on dispergoida tämä pigmentti mahdollisimman hyvin.

Agglomeroituneet tai kasautuneet titaanidioksidipigmenttihiukkaset luovuttavat vähemmän kuin täyden potentiaalisen osuutensa

pinnoitteiden suorityskyvylle mitä tulee esimerkiksi pinnoitteen läpikuultamattomuuteen ja väriaineen voimakkuuteen.

Maalin tai pinnoitteen läpikuultamattomuuskyky tai peittokyky on kuivuneessa pinnoitteessa olevien titaanipigmenttihiukkasten välimatkan funktio. Titaanidioksidihiukkasten valonsirontaominaisuudet tunnetaan hyvin. Titaanidioksidivalmistajat ovat pitkälle optimoineet peittotarkoituksiin käytettyjen titaanidioksidihiukkasten keskimääräisen koon ja kokojakautuman sironnan maksimoimiseksi. Maksimi valonsironta esiintyy, kun titaanidioksidihiukkasten halkaisija on noin 200 - 250 nanometria ja ne ovat erillään, kaukana toisistaan luokkaa muutamia hiukkashalkaisijoita niin, että viereisten hiukkasten valonsironnan välillä on mahdollisimman vähän interferenssiä.

Käytännössä kuitenkin, esimerkiksi maalien seostuksessa tiedostetaan yleisesti, että kun tarpeeksi titaanidioksidihiukkasia on dipsergoitu polymeeriseen pinnoitteen kalvonmuodostusaineeseen läpikuultamattomuudeltaan hyväksyttävien kalvojen saamiseksi, saavutettu läpikuultamattomuusaste on merkittävästi pienempi kuin teoreettisesti voitaisiin ennustaa yhden titaanidioksidihiukkasen valonsirontapotentiaalista kerrottuna hiukkasten kokonaislukumäärällä kalvon läpi kulkevan valon reitillä.

On tunnistettu lukuisia tekijöitä, jotka ovat osittain syynä läpikuultamattomuuden heikentymiseen teoreettisista ennusteista. Jos kaksi tai useampia titaanidioksidihiukkasia on todellisessa kosketuksessa keskenään tai jopa jos ne ovat lähempänä toisiaan kuin optimaalinen välimatka, hiukkaset käyttäytyvät kuten yksi ainoa suurempi kasautunut hiukkanen ja johtavat pienentyneeseen valonsirontaan. Näin tapahtuu, ellei titaanidioksidihiukkasten kasautumia hajoteta riittävästi dispergointiprosessin aikana. Kuitenkaan, vaikka titaanidioksidihiukkasten kasautumat hajotetaan täysin dispergointiprosessin

aikana, hiukkasten sattumanvarainen jakautuminen ei saa aikaan maksimisirontaa, joka teoriassa olisi saavutettavissa, jos hiukkaset olisivat jakautuneet optimaalisesti.

Lähisukuisessa ilmiössä, josta käytetään nimitystä "ahtaaminen" titaanidioksidihiukkaset on pakotettu lähemmäksi toisiaan kuin toivottu optimi pelkästään käytettävissä olevan tilan puutteen vuoksi. Tätä käytettävissä olevan tilan puutetta voi aiheuttaa se tila, jonka varaavat itselleen muut pinnoitteen täyteaineet ja jatkeaineet, joilla on vastaava koko tai jotka ovat suurempia kuin pigmenttihiukkaset. Polymeeristen sideaineiden tapauksessa, jotka ovat luonteeltaan hiukkasmaisia ennen kalvonmuodostusta, kuten esimerkiksi lateksi- tai emulsiopolymeerien ja vedettömien dispersiopolymeerien tapauksessa itse sideainepolymeerihiukkaset voivat ahdata pigmenttihiukkasia varsinkin, jos niillä on vastaava tai suurempi koko kuin titaanidioksidihiukkasilla.

On olemassa jatkuva tarve parantaa epäorgaanisten materiaalien, kuten titaanidioksidin tehokasta hyväksikäyttöä vesipitoisissa pinnoitekoostumuksissa ja siten parantaa pinnoitekoostumusten läpikuultamattomuutta ja muita suorituskykyominaisuuksia.

On havaittu, että sellaisten täysin seostettujen pinnoitekoostumusten viskositeetti, jotka sisältävät yhdistelmähiukkasia, joissa valitut polymeerilateksihiukkaset ovat adsorboituneet titaanidioksidihiukkasiin, ei ole ollut stabiili ja on pyrkinyt kasvamaan ajan kuluessa. Tämän vaikutuksen arvellaan olevan yhteydessä valittujen polymeerilateksihiukkasten jatkuvaan adsorboitumiseen titaanidioksidihiukkasiin varastoinnin aikana ja mahdolliseen yhdistelmähiukkasten kasautumien muodostumiseen, jotka sisältävät kaksi tai useampia titaanidioksidihiukkasia. Viskositeetin jatkuva kasvu varastoinnin aikana on yleensä epämieluisaa useimpiin sovellutuksiin, koska pinnoitekoostumukset seostetaan usein niin, että niillä on haluttu,

ennalta määrätty viskositeetti ja/tai reologia levityksen aikana. Jonkinlaista hallintaa viskositeetin kohoamiseen tällaisissa systeemeissä voidaan saavuttaa lisäämällä ionitonta pinta-aktiivista ainetta ja/tai optimoimalla valittujen polymeerilateksihiukkasten hiukkaskokoa niin, että polymeerilateksihiukkasten ja titaanidioksidihiukkasten välinen lukumääräsuhde on tarpeeksi suuri titaanidioksidihiukkasten pinnan peiton maksimoimiseksi adsorboituneilla polymeerilateksihiukkasilla.

Tämän keksinnön pyrkimyksenä on voittaa edellä mainittu ongelma.

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan menetelmä vesidispersion valmistamiseksi, joka sisältää valittuja polymeerilateksihiukkasia ja titaanidioksidipigmenttihiukkasia ja valittujen polymeerilateksihiukkasten adsorboitumisen säätämiseksi titaanidioksidihiukkasten pintaan, jossa menetelmässä: a) valmistetaan valittujen polymeerilateksihiukkasten dispersio tai suspensio vesipitoiseen väliaineeseen, joissa valituissa polymeerilateksihiukkasissa on vähintään yksi divetyfosfaattia oleva funktionaalinen ryhmä; b) sekoitetaan keskenään titaanidioksidipigmenttihiukkasia, edullisesti dispergoituna vesipitoiseen väliaineeseen ja valitut polymeerilateksihiukkaset; c) annetaan valittujen polymeerilateksihiukkasten adsorboitua titaanidioksidihiukkasiin; ja d) lisätään tehokas määrä kaksiemäksistä fosfaattia valittujen polymeerilateksihiukkasten ja titaanidioksidihiukkasten seokseen.

Tämä keksintö kohdistuu hallittuun adsorptioprosessiin yhdistelmähiukkasten vesidispersion valmistamiseksi, joista yhdistelmähiukkasista jokainen sisältää lukuisia valittuja polymeerilateksihiukkasia adsorboituneena titaanidioksidihiukkasen pintaan. Esillä olevassa prosessissa vältetään yhdistelmähiukkasten pitkän ajan kasautuminen, joka saattaa muuten

nostaa haitallisesti viskositeettia.

Tuloksena olevia, esillä olevan keksinnön aikaansaamia yhdistelmähiukkasia voidaan käyttää seostettujen vesipitoisten koostumusten, kuten pinnoitekoostumusten, maalien ja musteiden valmistuksessa, jotka vuorostaan tuottavat pinnoitteita, joilla on parantunut läpikuultavuus verrattuna aikaisemman tekniikan kokoonpanoihin. Itse pinnoitekoostumukset osoittavat hyvää viskositeettistabiilisuutta ja parantunutta höytälöitymisen vastustuskykyä valmistuksen aikana. Lisäksi aikaansaadaan etuja lukuisissa eri pinnoitesovellutusten ominaisuuksissa mukaanluettuna peittokyky, kiilto, paksunnosaineen teho, lietteen yhteensopivuus, juoksevuus ja tasoittuvuus, väriaineen vastaanottokyky, värin epätasaisuus, synereesi, valkoisuus, metallin naarmuntumiskesto ja vesitäplän vastustuskyky.

Titaanidioksidihiukkaset on edullista dispergoida vesipitoiseen väliaineeseen lietteen tai pigmenttijauhatteen muodostamiseksi. Tämän vaiheen voi suorittaa pigmentin toimittaja pigmenttilietteen ("lietelaatua oleva titaanidioksidi") saamiseksi tai titaanidioksidin kuivalaatua voidaan käyttää lietteen valmistukseen paikalla, jossa pinnoitekoostumusta valmistetaan. Tämän jälkeen vesidispersio sekoitetaan yhteen vesipitoisen väliaineen kanssa, joka sisältää dispergoituneita polymeerilateksihiukkasia. Edullisesti titaanidioksidihiukkasia sisältävä vesidispersio lisätään polymeerilateksihiukkasia sisältävään vesidispersioon eikä päinvastoin. Nämä polymeerilateksihiukkaset valitaan niistä, joissa on vähintään yksi divetyfosfaattia oleva funktionaalinen ryhmä, kuten niistä, jotka on valmistettu emulsiopolymeroimalla kopolymeroituvien monomeerien seosta, joka sisältää kopolymeroituvaa divetyfosfaatti-funktionaalista monomeeria. Nämä polymeerilateksihiukkaset adsorboituvat titaanidioksidihiukkasille ja niistä käytetään vaihtoehtoisesti nimitystä "valitut polymeerihiukkaset" esillä olevassa patenttimäärityksessä ja -vaatimuksissa. Kaksiemäksistä fosfaattia

syötetään sitten titaanidioksidihiukkasten ja valittujen polymeerilateksihiukkasten seokseen esimerkiksi lisäämällä vesiliukoista fosfaattisuolaa. Edullisesti kaksiemäksistä fosfaattia lisätään määrä, joka on tehokas ehkäisemään viskositeetin jatkuvaa kasvua.

Titaanidioksidipigmenttihiukkaset dispergoidaan suoraan vesipitoiseen väliaineeseen, joka jo sisältää valitut polymeerilateksihiukkaset. Haluttaessa voidaan käyttää epäorgaanisten hiukkasten dispergointiainetta, vaikka on edullista välttää hiukkasdispergointiaineita, joiden arvellaan pienentävän valittujen polymeerilateksihiukkasten adsorboitumismäärää titaanidioksidihiukkasiin, kuten niitä, jotka sisältävät suuren määrän happofunktionaalisia jäännöksiä, kuten polyhappojen suoloja, esimerkiksi natriumpolyakrylaattia. Tällaisista hiukkasdispergointiaineista voidaan käyttää nimitystä "vahvat" dispergointiaineet.

Näin ollen esillä olevassa keksinnössä polymeerilateksihiukkasten annetaan adsorboitua titaanidioksidihiukkasiin ennalta määrätty määrä tai ennalta määrätty ajanjakso. Joissakin tapauksissa vain kymmenen minuutin ajanjakso on riittävä. Edullisesti adsorboitumisen annetaan jatkua vähintään puolen tunnin ajan ja tyypillisesti puolesta tunnista neljään tuntiin. Tässä vaiheessa kaksiemäksistä fosfaattia syötetään valittujen polymeerilateksihiukkasten ja titaanidioksidihiukkasten seokseen. Edullisesti kaksimeäksistä fosfattia syötetään tehokas määrä, ts. määrä, joka on tehokas säätämään viskositeetin kehittymistä, jonka tällä hetkellä arvellaan aiheutuvan valittujen polymeerilateksihiukkasten adsorboitumisesta edelleen. Kaksiemäksisen fosfaatin syöttö on edullista suorittaa lisäämällä pieni määrä vesiliukoista fosfaattisuolaa, edullisesti kaksiemäksistä suolaa, kuten kaksiemäksistä ammoniumfosfaattia, pienen määrän ollessa edullisesti 0,25 - 2 painoprosenttia (laskettuna titaanidioksidikiintoaineista ja ilmoitettuna kaksiemäksisenä ammoniumfosfaattina). Kaksiemäksisen

fosfaatin syötön arvellaan päättävän tehokkaasti adsorptioprosessin tiettyjen titaanidioksidilaatujen osalta ja näin ollen adsorboituminen voidaan määrätä näillä laaduilla mille tahansa halutulle tasolle.

Näin ollen esillä oleva keksintö saa aikaan keinon sellaisten tuotteiden varastostabiilisuuden parantamiseksi, jotka on seostettu käyttäen yhdistelmähiukkasia, jotka sisältävät titaanidioksidia ja adsorboituneita polymeerilateksihiukkasia.

Titaanidioksidihiukkasia on saatavissa kaupallisesti sekä vesipitoisten lietteiden muodossa että kuivana pigmenttinä ja useilla eri pintakäsittelyillä riippuen aiotusta sovellutuksesta. Jotkut kaupallisesti saatavien lietteiden komponentit, kuten natrium- tai ammoniumpolyelektrolyyttidispergointiaineet saattavat hidastaa polymeerilateksihiukkasten adsorboitumista titaanidioksidihiukkasiin samoin kuin tietyt pintakäsittelytkin. Tästä johtuen adsorboitumisen määrä ja voimakkuus riippuvat sekä titaanidioksidin laadusta ja fysikaalisesta muodosta että käytettyjen polymeerilateksihiukkasten luonteesta. Esillä oleva keksintö saa aikaan keinon lisätä saatavissa olevaa peittokykyä ja vähentää peittokyvyn vaihtelevuutta, jotka liittyvät muuten eri titaanidioksidilaatuihin.

Valitun polymeerilateksin lisäksi muita komponentteja voidaan lisätä riippuen vesipitoisen koostumuksen sovellutuksesta. Koostumukseen voidaan sisällyttää esimerkiksi kalvon muodostavaa sideainetta, kuten suhteellisen pehmeää polymeerilateksia samoin kuin muita tavanomaisia komponentteja, joita käytetään seostetun pinnoitekoostumuksen aikaansaamiseen, kuten yhteensulautusaineita, säilytysaineita, paksunnosaineita ja reologiansäätöaineita.

Esillä olevan keksinnön eräässä toteutusmuodossa valitut polymeerilateksihiukkaset on edullista polymeroida monomeerista,

joka saa aikaan polymeerin, joka on kova tai jäykkä lämpötilassa, jossa vesipitoista koostumusta on määrä käyttää, kuten monomeerista, joka aikaansaa polymeerimateriaalia, jonka tehollinen lasisiirtymälämpötila on vähintään 20 °C, edullisemmin vähintään 35 °C ja vielä edullisemmin vähintään 50 °C koostumuksen kyseessä ollen, jota levitetään ympäristön tai huoneenlämpötilassa (ts. 20 - 23 °C:ssa). Korkeammat lämpötilat saattavat olla sopivampia korkeamman lämpötilan sovellutuksiin, kuten lämpökovetettuihin pinnoitteisiin.

Esillä olevan keksinnön toisessa toteutusmuodossa tämän keksinnön prosessissa tarkastellaan vähintään kahden tyyppisen polymeerilateksihiukkasen seoksen valmistusta, joista ensimmäinen tyyppi ovat valitut polymeerilateksihiukkaset, joiden tehollinen lasisiirtymälämpötila on edullisesti vähintään 20 °C, edullisemmin vähintään 35 °C ja vielä edullisemmin vähintään 50 °C. Poymeerilateksihiukkasen toinen tyyppi lisätään sideaineen muodostamiseksi titaanidioksidipigmenttihiukkasille. Seosta voidaan käyttää seostettujen koostumusten, kuten pinnoitekoostumusten valmistukseen, joilla on parannettu läpikuultamattomuus.

Edellä olevan keksinnön kolmannessa ja tällä hetkellä edullisessa toteutusmuodossa valitulla polymeerilateksilla on suhteellisen alhainen tehollinen lasisiirtymälämpötila, ts. -50...+20 °C ja se toimii koostumuksen sideaineena.

Vielä muussa toteutusmuodossa sideaineena käytetään kahta tai useampaa pehmeiden polymeerihiukkasten tyyppiä, joista yksi tai useampi on valittua polymeerilateksia.

Esillä olevan keksinnön aikaansaama parannettu läpikuultamattomuus ja muut pinnoitteiden suorituskykyominaisuudet saavat edullisesti aikaan suuremman joustavuuden vesipitoisten koostumusten valmistuksessa, jotka sisältävät polymeerilateksia ja

dispergoitunutta titaanidioksidipigmenttiä. Esimerkiksi joissakin tapauksissa esillä oleva prosessi saa aikaan keinon pienentää titaanidioksidipigmentin määrää, joka vaaditaan halutun läpikuultamattomuuden aikaansaamiseen. Kun valittua polymeerilateksia käytetään pinnoitekoostumuksissa, esillä oleva prosessi saa aikaan parannetut pinnoiteominaisuudet, kuten läpikuultamattomuuden tai peittokyvyn, sävyn voimakkuuden, mekaaniset ominaisuudet, "ICI"- tai "kartio ja levy"-viskositeetin (suuri leikkausnopeus), kiillon ja hankauskestoisuuden. Prosessi sa myös aikaan pinnoitekoostumuksia, jotka tuottavat pinnoitteita, joilla on parannettu läpikuultamattomuus annetulla titaanidioksidipigmenttitasolla. Esillä olevan keksinnön prosessin aikaansaama tärkeä parannus on seostettujen pinnoitekoostumusten värin vastaanottokyvyn parannus. Samoin parannuksia voidaan saada mekaanisessa stabiilisuudessa, kemiallisessa stabiilisuudessa, lisätyn väriaineen pyrkimyksessä erottua, ja metallin naarmuuntumiskestossa.

Tämän keksinnön prosessissa käytetyt, valitut polymeerilateksihiukkaset ovat erityisen hyödyllisiä pinnoitteiden ja niistä muodostettujen maalien suorituskykyominaisuuksien prantamisessa. Vaihtoehtoisesti keksinnön prosessi tarjoaa kyvyn seostaa pinnoitteita ja kalvoja, joilla on oleellisesti yhtä hyvät suorituskykyominaisuudet kuin tavanomaisilla synteemeillä, mutta kalliin titaanidioksidipigmentin pienemmillä väkevyyksillä ja siten alhaisemmin kustannuksin. Esillä olevan keksinnön prosessissa tarkastellaan edelleen täysin seostettujen vesipitoisten koostumusten valmistusta vesipitoiset pinnoitekoostumukset mukaanluettuna käyttäen valittuja polymeerihiukkasia, ja senjälkeistä täysin seostettujen vesipitoisten koostumusten käyttöä tuotteiden muodostamiseksi mukaanluettuna pinnoitteet ja pinnoitetut tuotteet.

Tämän keksinnön prosessissa tarkastellaan valittujen polymeerilateksihiukkasten dispersion tai suspension valmistusta vesipi-

toiseen väliaineeseen. Nämä polymeerilateksihiukkaset valitaan adsorboitumaan edullisesti dispergoituihin titaanidioksidihiukkasiin yhdistelmähiukkasten aikaansaamiseksi, joista jokainen sisältää sekä titaanidioksidihiukkasen että adsorboituneita polymeerilateksihiukkasia. Titaanidioksidihiukkaset pysyvät dispergoituneina vesipitoiseen väliaineeseen polymeerilateksihiukkasten adsorboitumisen aikana ja sen jälkeen, ts. sinä aikana, kun ne muuttuvat yhdistelmähiukkasiksi. Valitut polymeerilateksihiukkaset voidaan valita adsorboitumaan voimakkaasti titaanidioksidihiukkasille. Joissakin tapauksissa valittujen polymeerilateksihiukkasten arvellaan itse asiassa adsorboituvan palautumattomasti titaanidioksidihiukkasille. Ainakin joissakin tapauksissa arvellaan, että adsorboituneet polymeerilateksihiukkaset syrjäyttävät aikaisemmin adsorboituneen pigmentin dispergointiaineen.

Tämän keksinnön prosessissa käytetään valittuja polymeerilatekseja käytettäväksi vesipitoisissa koostumuksissa, jotka sisältävät titaanidioksidipigmenttihiukkasia. Monissa tapauksissa titaanidioksidipigmenttihiukkaset dispergoidaan alunperin käyttäen pigmentin dispergointiainetta, kuten polyelektrolyyttidispergointiainetta tai steeristä stabilointiainetta.

Tämä prosessi saa aikaan ratkaisun ongelmaan, kuinka käytännössä käyttää hyväksi valittuja polymeerilateksihiukkasia sellaisten vesipohjaisten pinnoitteiden läpikuultamattomuuden parantamiseksi, jotka sisältävät titaanidioksidipigmenttihiukkasten suuria väkevyyksiä, adsorboimalla valittuja polymeerilateksihiukkasia titaanidioksidihiukkasiin yhdistelmähiukkasten muodostamiseksi tarkoituksena valmistaa täysin seostettuja pinnoitekoostumuksia samalla, kun parannetaan täysin seostettujen pinnoitekoostumusten pitkäaikaisstabiilisuutta.

Polymeerilateksihiukkasia, joilla on valittu koostumus, koko ja pintavaraus, voidaan tehokkaasti käyttää esillä olevan keksin-

nön prosesississa yhdessä titaanidioksidihiukkasten kanssa väkevissä dispersioissa. Valitujen polymeerilateksihiukkasten arvellaan toimivan prosessissa adsorboitumalla titaanidioksidihiukkasten pintaan minkä tahansa alunperin adsorboidun pigmentin dispergointiaineen läsnäollessa. Vaikkei sitouduta mihinkään esillä olevan keksinnön prosessin molekyylimekanismin määrättyyn teoriaan, arvellaan tällä hetkellä, että titaanidioksidihiukkasten pintaan alunperin adsorboitu pigmentin dispergointiaine on tasapainossa vesipitoisessa väliaineessa alunperin olevan pigmentin dispergointiaineen kanssa, että alkuperäinen pigmentin dispergointiaine ei peitä täydellisesti titaanidioksidihiukkasten pintaa joka hetki ja että ainakin osa titaanidioksidihiukkasen pinnasta on käytettävissä valittujen polymeerilateksihiukkasten adsorptioon.

Edullisten polymeerilateksihiukkasten arvellaan adsorboituvan olennaisen palautumattomasti titaanidioksidihiukkasten pintaan, joten ajan kuluessa alkuperäinen pigmentin dispergointiaine korvautuu pinnalla ainakin jossain määrin polymeerilateksilla. Polymeerilateksi on edullista valita aikaansaamaan tämä voimakas adsorboituminen. Tämä voidaan toteuttaa eri tavoin. Eräässä tällä hetkellä edullisessa toteutusmuodossa polymeerilateksi polymeroidaan monomeeriseoksesta, joka sisältää vähintään yhden polymeroituvan, etyleenisesti tyydyttymättömän divetyfosfaattiesterin, kuten 2-hydroksietyylimetakrylaatin divetyfosfaattiesterin.

Esillä oleva prosessi on erityisen hyödyllinen pinnoitteiden ja niistä muodostettujen kalvojen läpikuultamattomuuden, kiillon, suuren leikkausnopeuden viskositeetin, värin kehittymisen, läpäisevyyden ja mekaanisten ominaisuuksien parantamiseen. Vaihtoehtoisesti keksintö tarjoaa kyvyn seostaa pinnoitteita ja kalvoja, joilla on oleellisesti yhtä hyvät suorituskykyominaisuudet kuin tavanomaisilla systeemeillä, mutta pienemmillä titaanidioksidipigmenttihiukkasten pitoisuuksilla ja siten

alemmilla kustannuksilla.

Esillä olevan keksinnön prosessi on erityisen hyödyllinen alkaalisella pH-alueella, jolla vesipitoisia pinnoitekoostumuksia ja maaleja usein seostetaan, kuten pH-välillä 7 - 10.

Titaanidioksidihiukkasia, joita on saatettu aikaisempiin pintakäsittelyprosesseihin, voidaan käyttää esillä olevan keksinnön prosessissa. Titaanidioksidia on saatavissa esimerkiksi eri tyyppisillä aikaisemmilla pintakäsittelyillä, jotka saavat aikaan alumiinioksidia tai piidioksidia tai niiden seoksia olevat pinnoitteet, kuten A. Brisson et al. ovat selostaneet julkaisussa J. Coatings Tech. 63, 59 - 65 (1991).

Esillä olevan keksinnön prosessin arvellaan olevan jossain määrin riippuvainen valittujen polymeerilateksihiukkasten ja titaanidioksidipigmenttihiukkasten suhteellisista pitoisuuksista ja hiukkaskoosta siten, että enemmän polymeerilateksihiukkasia vaaditaan suuremmilla titaanidioksidin pitoisuuksilla optimisuorituskyvyn saamiseksi. On edullista käyttää tarpeeksi valittua polymeerilateksia optimaalisten suorituskykyominaisuuksien saamiseksi täysin seostettuihin tuotteisiin, jotka on valmistettu tätä prosessia käyttäen.

Riippuen valittujen polymeerilateksihiukkasten ja titaanidioksidipigmenttihiukkasten suhteellisesta hiukkaskoosta ja suhteellisista lukumääräisistä pitoisuuksista on havaittu joissakin tapauksissa, että sen jälkeen, kun yhdistelmähiukaksia on muodostettu adsorboimalla aluksi valittuja polymeerilateksihiukkasia titaanidioksidihiukkasiin, on tapahtunut kohoamista yhdistelmähiukkasten vesidispersion viskositeetissa tai niiden vesipitoisten pinnoitekoostumusten viskositeetissa, joihin yhdistelmähiukkasia on dispergoitu. Vaikka viskositeetin kohoamisen mekanismia ei tunneta, sen katsotaan tällä hetkellä aiheutuvan yhdistelmähiukkasten kasautumista esimerkiksi siten,

että yksi ainoa valittu polymeerilateksin hiukkanen muodostaa "sillan" kahden titaanidioksidihiukkasen välille. Esillä olevan keksinnön prosessi saa edullisesti aikaan keinon pysäyttää tämä epämieluisa viskositeetin kohoaminen. Vaikka tämän keksinnön prosessin mekanismia ei täysin ymmärretä, ajatellaan tällä hetkellä, että saattamalla yhdiste, jossa on yksi ainoa funktionaalinen ryhmä, kuten kaksiemäksistä fosfaattia oleva funktionaalinen ryhmä vaikuttamaan titaanidioksidihiukkasten pintaan, tällainen valittujen polymeerilateksihiukkasten aiheuttama "sillanmuodostus" voidaan ehkäistä.

Valmistettaessa pinnoitekokoonpanoja, joilla on halutut suorituskykyominaisuudet, ei ole välttämätöntä, että keksinnön prosessissa käytetty valittu polymeerilateksi toimii myös pinnoitteen tai kalvon polymeerisena sideaineena, vaikka tämä saattaa olla mahdollista tai jopa toivottavaa joissakin tapauksissa, kuten eräässä tällä hetkellä edullisessa toteutusmuodossa. Sensijaan toista polymeerilateksimateriaalia, jonka lasisiirtymälämpötila on taipuvainen aikaansaamaan hyvät kalvonmuodostusominaisuudet levitysolosuhteissa, voidaan lisätä suorittamaan tämä tehtävä. "Lasisiirtymälämpötilalla" tarkoitetaan toisen kertaluokan faasinmuutoslämpötilaa määritettynä kokemusperäisesti mekanisin menetelmin kuten kiertopunosanalyysillä tai laskettuna monomeerikoostumuksesta Foxin menetelmällä. "Tehollisella lasisiirtymälämpötilalla" tarkoitetaan sellaisen polymeerimateriaalin toisen kertaluokan faasinmuutoslämpötilaa, jota on modifioitu lisäämällä alhaisen moolimassan yhdisteitä, kuten yhteensulautusaineita ja liuotinta. Valitun polymeerilateksin tehtävä on sitävastoin parantaa polymeerisideainelateksi- ja titaanidioksidipigmenttihiukkasten muodostaman kalvon läpikuultamattomuutta. Tämän tehtävän suorittamiseksi saattaa olla toivottavaa, että valitut polymeerilateksihiukakset ovat suhteellisen kovia ja että niillä on suhteellisen korkea tehollinen lasisiirtymälämpötila sovellutusolosuhteissa, esimerkiksi vähintään 20 °C, edullisemmin

vähintään 35 °C ja vieläkin edullisemmin vähintään 50 °C. Näin ollen tämän keksinnön ensimmäinen tällä hetkellä edullinen toteutusmuoto saa aikaan valittujen läpikuultamattomuutta parantavien "kovien" polymeerilateksihiukkasten ja valitsemattomien, kalvon muodostavien "pehmeiden" polymeerilateksihiukkasten vesipitoisen seoksen käytettäväksi seostettujen vesipitoisten koostumusten, kuten pinnoitekoostumusten valmistuksessa.

Esillä olevan keksinnön prosessin tällä hetkellä edullisessa toteutusmuodossa valitut polymeerilateksihiukkaset eivät itse saa aikaan sideainetta täysin seostetun vesipitoisen koostumuksen muodostamalle tuotteelle. Koska hiukkasten ei vaadita valuvan ja muodostavan kalvoa, ne voivat olla kovempia kuin sideaineen aikaansaamiseen käytetyt hiukkaset. Näin ollen polymeerihiukkasilla voi olla korkeampi tehollinen lasisiirtymälämpötila kuin polymeerihiukkasilla, joita käytetään toimimaan sideaineena ja/tai niihin voi sisältyä kovettavia määriä silloittumista. Tässä tapauksessa polymeerilateksi voidaan valmistaa myös standardi emulsiopolymerointitekniikalla, mutta tyypillisesti ne eivät ole sopivia käytettäväksi kalvon muodostavana sideaineena.

Mitä tulee esillä olevassa prosessissa käytettyjen, valittujen polymeerilateksihiukkasten ja titaanidioksidipigmenttihiukkasten keskimääräiseen hiukkaskokoon tai halkaisijaan on yleensä edullista, että valittujen polymeerilateksihiukkasten keskihalkaisija on 20 nanometristä ("nm") neljä kertaa titaanidioksidipigmenttihiukkasten halkaisijaan ja edullisemmin 20 nm:sta samaan halkaisijaan kuin titaanidioksidipigmenttihiukkasilla. Eräässä tällä hetkellä edullisessa toteutusmuodossa, kun kyseessä ovat valitut "kovat" polymeerilateksihiukkaset, 30 - 100 nm:n keskimääräinen polymeerilateksin halkaisija on edullinen ja 50 - 80 nm:n keskimääräinen polymeerilateksin halkaisija on erityisen edullinen.

Esillä olevan keksinnön prosessin toisessa tällä hetkellä edullisessa toteutusmuodossa itse valitut polymeerilateksihiukkaset aikaansaavat sideaineen täysin seostetun vesipitoisen koostumuksen muodostamalle tuotteelle. Tässä tapauksessa 80 - 600 nm:n keskimääräinen polymeerilateksihiukkasen halkaisija on edullinen ja alle 135 nm:n keskimääräinen hiukkashalkaisija on edullisempi ja 105 nm:n hiukkaskoko on erityisen edullinen. Tässä tapauksessa polymeerilateksi voidaan valmistaa myös standardi emulsiopolymerointitekniikalla. Valittujen polymeerilateksihiukkasten optimikoon arvellaan riippuvan jossain määrin valittuihin polymeerilateksihiukkasiin liittyvästä funktionaalisuustasosta hiukkaskoon vaihdellessa kääntäen verrannollisesti funktionaalisuustasoon nähden.

Titaanidioksidihiukkasten (ja minkä tahansa muiden pigmenttien, joita koostumus saattaa sisältää) pitoisuus pinnoitekokoonpanossa ilmoitetaan kokoonpanon pigmentin tilavuuspitoisuutena. Kokoonpanon pigmentin tilavuuspitoisuus (jäljempänä käytetään lyhennettä "PVC") määritellään kokoonpanossa olevien epäorgaanisten hiukkasten tilavuusmääränä mukaanluettuna titaanidioksidi- ja muut pigmenttihiukkaset samoin kuin jatkeainehiukkaset jaettuna koostumuksessa olevien tällaisten epäorgaanisten hiukkasten ja polymeeristen lateksihiukkasten kiintoaineiden tilavuusmäärän summalla ja ilmoitettuna tässä prosentteina. Edullisesti esillä olevan keksinnön mukaisesti valmistettujen koostumusten PVC on 5 - 60 % ja edullisemmin 10 - 50 %.

Pigmenttihiukkasten, jatkeainehiukkasten ja emulsiopolymeerihiukkasten kokonaispitoisuus kokoonpanossa ilmoitetaan tyypillisesti kiintoaineiden tilavuusprosentteina kokoonpanolle. Kiintoaineiden tilavuusprosentti on ilmaisu kiintoaineiden laimennusmäärälle nestemäisessä kantoaineessa, kuten vedessä.

Tämän keksinnön toteutuksessa käytetyillä polymeerilatekseilla

voi olla monomeerikoostumukset ja hiukkaskoot, jotka ovat läheistä sukua polymeerisille lateksisideaineille, jotka on valmistettu tekniikassa tunnetulla standardiemulsiopolymerointitekniikalla.

Valitut polymeerilateksihiukkaset voidaan valmistaa millä tahansa menetelmällä, joka saa aikaan adsorboitumista indusoivia funktionaalisia ryhmiä sisältävien yhdisteiden, kuten divetyfosfaatti-funktionaalisten monomeerien kopolymeroitumisen. Tämän keksinnön menetelmässä hyödylliset valitut polymeerilateksihiukkaset voidaan valmistaa useilla vaihtoehtoisilla menetelmillä. Eräässä tällaisessa prosessissa monomeeriseos, josta polymeerilateksi polymeroidaan, sisältää vähintään yhtä alkoholin divetyfosfaattiesteriä, jossa alkoholi sisältää polymeroituvan olefiinisen ryhmän, kuten polymeroituvan vinyyliryhmän. Esimerkkejä tällaisista divetyfosfaattiestereistä ovat allyylifosfaatti, allyyli-Cellosolve^{R}-fosfaatti, hydroksietyylimetakrylaattifosfaatti, bis(hydroksietyyli)fumaraatin ja -itakonaatin mono- tai difosfaatti. Erityisesti polymeeriset lateksihiukkaset, jotka on polymeroitu monomeeriseoksista, jotka sisältävät 2-hydroksietyylimetakrylaatin divetyfosfaattiesteriä, ovat edullisia. Cellosolve on yhtiön Eastman Kodak Chemical Co. tavaramerkki.

Vaihtoehtoisesti polymeeriset lateksihiukkaset voidaan valmistaa polymeroimalla ja sen jälkeen tekemällä ne funktionaalisiksi, jolloin saadaan valittuja polymeerilateksihiukkasia. Tekniikkaan perehtyneet voivat käyttää eri synteettisiä reittejä sopivasti funktionalisoitujen polymeerilateksihiukkasten valmistukseen. Esimerkiksi amiinifunktionaalisen polymeerilateksin voitaisiin antaa reagoida emäksisissä olosuhteissa yhdisteen kanssa, joka sisältää sekä epoksi- että fosfaattifunktionaalisia ryhmiä. Samoin epoksifunktionaalisen lateksin voitaisiin antaa reagoida yhdisteen kanssa, joka sisältää sekä fosfaatti- että aminoryhmiä.

Näin ollen tämä keksintö kohdistuu vesipitoisiin dispersioihin, pinnoitekoostumuksiin ja pigmenttilietteisiin, jotka sisältävät valittuja polymeerilateksihiukkasia ja titaanidioksidipigmenttihiukkasia, jotka valitut polymeerilateksihiukkaset sisältävät divetyfosfaattiesteriä olevia funktionaalisia ryhmiä.

Nämä divetyfosfaattiesteriä olevat funktionaaliset ryhmät voivat olla peräisin polymeerilateksihiukkasista, jotka on polymeroitu monomeerista, joka sisältää vähintään yhtä polymeroituvaa divetyfosfaattifunktionaalista monomeeria, vaikka muitakin menetelmiä divetyfosfaattiesteri-funktionaalisten polymeerilateksien valmistamiseksi voidaan käyttää. Polymeroituva, divetyfosfaattifunktionaalinen monomeeri voidaan valita alkoholin divetyfosfaattiestereistä, joka alkoholi sisältää polymeroituvan ryhmän, joka on valittu polymeroituvista vinyyliryhmistä ja polymeroituvista, ei-vinyylisistä olefiiniryhmistä. Polymeroituva divetyfosfaatti-funktionaalinen monomeeri voidaan valita 2-hydroksietyylimetakrylaatin divetyfosfaattimonoesteeristä ja 2-hydroksietyylimetakrylaatin divetyfosfaattimonoesterin ja 2-hydroksietyylimetakrylaatin fosforihappodiesterin seoksista.

Esillä olevassa keksinnössä käytetty polymeerilateksi voidan valmistaa millä tahansa alalla tunnetulla tekniikalla, kuten suspensiopolymeroinnilla tai emulsiopolymeroinnilla. Emulsiopolymerointitekniikka lateksipolymeerihiukkasten vesidispersioiden valmistamiseksi etyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista on polymeerialalla hyvin tunnettu ja mitä tahansa tavanomaista emulsiotekniikkaa, kuten yhden tai usean syöttökerran panosprosesseja ja jatkuvatoimisia prosesseja voidaan käyttää. Haluttaessa voidaan valmistaa monomeeriseos ja lisätä se vähitellen polymerointiastiaan. Polymerointiastiassa olevaa monomeerikoostumusta voidaan vaihdella polymeroinnin kuluessa esimerkiksi muuttamalla astiaan syötettävän monomeerin koostumusta. Lateksipolymeerihiukkaset voidaan valmistaa käyttäen

siemenpolymeeriemulsiota emulsiopolymeroinnilla tuotettujen hiukkasten lukumäärän säätämiseksi alalla tunnetulla tavalla. Lateksipolymeerihiukkasten hiukkaskokoa voidaan säätää säätämällä pinta-aktiivisen aineen aloituspanosta alalla tunnetulla tavalla. Polymeerilateksien valmistusta selostetaan yleisesti teoksessa D.C. Blackley, Emulsion Polymerization (Wiley New York, 1975). Akryylipolymeerilateksien valmistusta kuvataan esimerkiksi tiedonannossa Emulsion Polymerization of Acrylic Polymers, Bulletin, Rohm and Haas Company, Philadelphia.

Polymerointi-initiaattoria voidaan käyttää suoritettaessa polymeerilateksihiukkasten polymerointia. Esimerkkejä polymerointi-initiaattoreista, joita voidaan käyttää, ovat polymerointi-initiaattorit, jotka hajoavat termisesti polymerointilämpötilassa muodostaen vapaita radikaaleja. Esimerkkejä ovat sekä vesiliukoiset että veteen liukenemattomat yhdisteet. Esimerkkejä vapaita radikaaleja kehittävistä initiaattoreista, joita voidaan käyttää, ovat persulfaatit, kuten ammonium- tai alkalimetalli- (kalium, natrium tai litium) persulfaatti; atsoyhdisteet, kuten 2,2'-atsobis-(isobutyronitriili), 2,2'-atsobis-(2,4-dimetyylivaleronitriili) ja 1-t-butyyliatsosyanosykloheksaani; hydroperoksidit, kuten t-butyylihydroperoksidi ja kumeenihydroperoksidi; peroksidit, kuten bentsoyyliperoksidi, kaprylyyliperoksidi, di-t-butyyliperoksidi, etyyli-3,3'-di(t-butyyliperoksi)butyraatti,etyyli-3,3'-di(t-amyyliperoksi)butyraatti, t-amyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti ja t-butyyliperoksipivilaatti; peresterit, kuten t-butyyliperasetaatti, t-butyyliperftalaatti, ja t-butyyliperbentsoaatti; samoin kuin perkarbonaatit, kuten di(1-syano-1-metyylietyyli)peroksidikarbonaatti; ja perfosfaatit.

Polymerointi-initiaattoreita voidaan käyttää yksin tai hapettavana komponenttina redoksisysteemissä, joka sisältää myös pelkistävää komponenttia, kuten askorbiinihappoa, omenahappoa, glykolihappoa, oksaalihappoa, maitohappoa, tioglykolihappoa tai

alkalimetallisulfiittia, tarkemmin sanoen hydrosulfiittia, hyposulfiittia tai metabisulfiittia, kuten natriumhydrosulfiittia, kaliumhyposulfiittia ja kaliummetabisulfiittia tai natriumformaldehydisulfoksylaattia. Pelkistävästä komponentista käytetään usein nimitystä kiihdytin.

Initiaattoria ja kiihdytintä, joista käytetään yhteisesti nimitystä katalyytti, katalyyttisysteemi tai redoksisysteemi, voidaan käyttää kumpaakin 0,001 - 5 %:n määrä laskettuna kopolymeroitavien monomeerien painosta. Kiihdyttimiä, kuten koboltin, raudan, nikkelin tai kuparin kloridia voidaan käyttää pieniä määriä. Esimerkkejä redoksikatalyyttisysteemeistä ovat tert.-butyylihydroperoksidi/natriumformaldehydisulfoksylaatti/Fe(II) ja ammoniumpersulfaatti/natriumbisulfiitti/natriumhydrosulfiitti/Fe(II). Polymerointilämpötila voi olla huoneenlämpötilasta 90 °C:seen ja se voidaan optimoida tavanomaisella tavalla käytetylle katalyyttisysteemille.

Ketjunsiirtoaineita voidaan haluttaessa käyttää polymeerin moolimassan säätämiseen. Esimerkkejä ketjunsiirtoaineista ovat merkaptaanit, polymerkaptaanit ja polyhalogeeniyhdisteet. Esimerkkejä ketjunsiirtoaineista, joita voidaan käyttää, ovat alkyylimerkaptaanit, kuten etyylimerkaptaani, n-propyylimerkaptaani, n-butyylimerkaptaani, isobutyylimerkaptaani, t-butyylimerkaptaani, n-amyylimerkaptaani, isoamyylimerkaptaani, t-amyylimerkaptaani, n-heksyylimerkaptaani, sykloheksyylimerkaptaani, n-oktyylimerkaptaani, n-dekyylimerkaptaani, n-dodekyylimerkaptaani; alkoholit, kuten isopropanoli, isobutanoli, lauryylialkoholi ja t-oktyylialkoholi; halogenoidut yhdisteet, kuten hiilitetrakloridi, tetrakloorietyleeni ja triklooribromietaani. Yleensä voidaan käyttää 0 - 10 paino-% monomeeriseoksen painosta laskettuna. Polymerin moolimassaa voidaan säätää muilla alalla tunnetuilla tekniikoila, kuten valitsemalla initiaattorin ja monomeerin välinen suhde.

Katalyytti ja/tai ketjunsiirtoaine voidaan liuottaa tai dispergoida erilliseen tai samaan nestemäiseen väliaineeseen ja lisätä vähitellen polymerointiastiaan. Monomeeri joko puhtaana tai liuotettuna tai dispergoituna nestemäiseen väliaineeseen voidaan lisätä samanaikaisesti katalyytin ja/tai ketjunsiirtoaieen kanssa. Lisämääriä initiaattoria tai katalyyttiä voidaan lisätä polymerointiseoksen jäännösmonomeerin "kiinnisaamiseksi" sen jälkeen, kun polymerointi on mennyt oleellisesti loppuun, jäännösmonmeerin polymeroimiseksi kuten polymerointialalla hyvin tiedetään.

Polymeerilateksihiukkasten kasautumista ehkäistään tyypillisesti sisällyttämällä stabiloivaa pinta-aktiivista ainetta polymerointiseokseen. Yleensä kasvavat lateksihiukkaset stabiloidaan emulsiopolymeroinnin aikana yhdellä tai useammalla pinta-aktiivisella aineella, kuten anionisella tai ionittomalla pinta-aktiivisella aineella tai niiden seoksella, kuten polymerointialalla hyvin tiedetään. Monia esimerkkejä emulsiopolymerointiin sopivista pinta-aktiivisista aineista esitetään teoksessa McCutcheon's Detergents and Emulsifiers (MC Publishing Co., Glen Rock, NJ), jota julkaistaan vuosittain. Muun tyyppisiä stabilointiaineita, kuten suojakolloideja voidaan myös käyttää. On kuitenkin edullista, että sen stabiloivan pinta-aktiivisen aineen tai muun tyyppisen stabiloivan aineen määrä ja tyyppi, jota käytetään polymerointireaktion aikana, valitaan niin, ettei polymerointireaktion vesipitoiseen tuotteeseen jäävä stabiloiva aine häiritse merkittävästi seuraavaa tämän keksinnön prosessin läpikuultamattomuuden parannusta. Edelleen varautuneiden initiattorin osasten ja varautuneita funktionaalisia ryhmiä sisältävän kopolymeroidun monomeerin, kuten kopolymeroitujen happofunktionaalisten monomeerien tiedetään myötävaikuttavan tuloksena olevien polymeerilateksihiukkasten stabiilisuuteen. On tärkeää havaita, että stabiloivat pinta-aktiiviset aineet, kopolymeroidut, vahvasti happamat monomeerit ja initiaattorin jäännösosaset voivat myös häiritä seuraavaa esillä

olevan keksinnön prosessin läpikuultamattomuuden parannusta. Näin ollen polymerointiolosuhteiden säätäminen aikaansaamaan initiaattorin jäännösosasten ja pinnalla olevan hapon haluttu taso saattaa olla erittäin tärkeää polymeerilateksihiukkasten aikaansaamisessa käytettäväksi esillä olevan keksinnön proessissa.

Esillä olevan keksinnön prosessissa hyödylliset polymeerilateksit voidaan valmistaa suuresta joukosta polymeroituvia monomeereja, kuten esimerkiksi monoetyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista, kuten alfa,beta-monoetyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista, kuten alkyyliakrylaateista ja metakrylaateista. "Akryylipolymeerilateksilla" tarkoitetaan polymeerilateksia, joka on polymeroitu monomeereista, jotka sisältävät oleellisesti polymeroituvia monomeereja, joissa on akryyliryhmä ($-COCH=CH_2$) tai metakryyliryhmä ($-COC(CH_3)(=CH_2$) ja erityisesti yli 80 paino-% (met)akryylimonomeereja laskettuna monomeerien kokonaispainosta. Polymeerilateksien seoksia voidaan myös käyttää.

Esimerkkejä polymeerilatekseista, joita voidaan käyttää tämän keksinnön prosessissa, ovat ne, jotka on polymeroitu etyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista, kuten alfa,beta-etyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista, mukaanluettuna styreeni, butadieeni, alfa-metyylistyreeni, vinyylitolueeni, vinyylinaftaleeni, eteeni, vinyyliasetaatti, vinyyliversataatti, vinyylikloridi, vinylideenikloridi, akryylinitriili, metakryylinitriili, (met)akryyliamidi, (met)akryylihapon eri (C_1-C_{10})alkyyliesterit; esimerkiksi metyyli(met)akrylaatti, etyyli(met)akrylaatti, n-butyyli(met)akrylaatti, isobutyyli(met)akrylaatti, 2-etyyliheksyyli(met)akrylaatti, sykloheksyyli(met)akrylaatti, n-oktyyli(met)akrylatti, n-dekyyli(met)akrylaatti, n-dodekyyli(met)akrylaatti, tetradekyyli(met)akrylaatti, n-amyyli(met)akrylaatti, neopentyyli(met)akrylaatti, syklopentyyli(met)akrylaatti, lauryyli(met)akrylaatti, oktyy-

li(met)akrylaatti, palmityyli(met)akrylaatti ja stearyyli(met)akrylaatti; muut (met)akrylaatit, kuten isobornyyli(met)akrylaatti, bentsyyli(met)akrylaatti, fenyyli(met)akrylaatti, 2-bromietyyli(met)akrylaatti, 2-fenyylietyyli(met)akrylaatti ja 1-naftyyli(met)akrylaatti; alkoksialkyyli(met)akrylaatti, kuten etoksietyyli(met)akrylaatti; etyleenisesti tyydyttymättömien di- ja trikarboksyylihappojen ja anhydridien mono-, di-, ja trialkyyliesterit, kuten etyylimaleaatti, dimetyylifumaraatti, trimetyyliakonitaatti ja etyylimetyyli-itakonaatti. Esillä olevassa patenttimäärityksessä ja -vaatimuksissa "(met)akrylaatti" tarkoittaa sekä "akrylaattia" että "(met)akrylaattia" ja "met)akryyli" tarkoittaa sekä "metakryyliä" että "akryyliä". Etyleenisesti tyydyttymättömään monomeeriin voi kuulua myös vähintään yksi monietyleenisesti tyydyttymätön monomeeri, joka on tehokas nostamaan moolimassaa ja silloittamaan polymeerin. Esimerkkejä monietyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista, joita voidaan käyttää, ovat alkyyli(met)akrylaatti, tripropyleeniglykolidi(met)akrylaatti, dietyleeniglykolidi(met)akrylaatti, etyleeniglykolidi(met)akrylaatti, 1,6-heksaanidioli-di(met)akrylaatti, 1,3-butyleeniglykolidi(met)akrylaatti, polyalkyleeniglykolidi(met)akrylaatti, diallyyliftalaatti, trimetylolipropaanitri(met)akrylaatti, divinyylibentseeni, divinyylitolueeni, trivinyylibentseeni ja divinyylinaftaleeni.

Niiden monomeerien lisäksi, jotka ovat "funktionaalisia" siinä mielessä, että ne sisältävät yhden tai useampia polymeroituvia, etyleenisesti tyydyttymätömiä ryhmiä, monomeereja, jotka sisältävät myös yhden tai useampia muita funktionaalisia ryhmiä, voidaan käyttää tämän keksinnön prosessissa käytettyjen polymeerilateksien valmistuksessa. Näiden funktionaalisten monomeerien tärkeä luokka on se, jonka muodostavat ne poymeroituvat, etyleenisesti tyydyttymättömät monomeerit, joissa on happamia funktionaalisia ryhmiä. Esimerkkejä näistä ovat akryylihappo, metakryylihappo, beta-akryylioksipropionihappo ja akryylihapon, etakryylihapon, alfa-klooriakyylihapon, alfa-vinyyliakryyliha-

pon, krotonihapon, alfa-fenyyliakryylihapon, kanelihapon, kloorikanelihapon, beta-styryyliakryylihapon, itakonihapon ja maleiinihapon korkeammat yksihappoiset oligomeerit.

Esillä olevan keksinnön prosessissa käytetyt valitut polymeerilateksihiukkaset on polymeroitava monomeerista, joka sisältää vähintään yhden kopolymeroituvan yhdisteen, jossa on adsorboitumista indusoivia funktionaalisia ryhmiä, kuten divetyfosfaattiesteri-funktionaalisia monomeereja. Esimerkkejä divetyfosfaatti-funktionaalisesta monomeerista ovat alkoholin divetyfosfaattiesterit, joissa alkoholi sisältää myös polymeroituvan vinyyli- tai olefiinisen ryhmän, kuten allyylifosfaatti, allyyli-Cellosolve^{R}-fosfaatti, bis(hydroksimetyyli)fumaraatin tai -itakonaatin mono- tai difosfaatti, (met)akryylihappoestereiden johdannaiset, kuten esimerkiksi hydroksialkyyli(met)akrylaattien fosfaatit, kuten 2-hydroksietyyli(met)akrylaatti, kuten Kayamer^{R} (yhtiön Nikon Kayaku Co., Ltd tavaramerkki) PM-1, PM-2, PA-1 ja PA-2 -monomeerit ja 3-hydroksipropyyli(met)akrylaatit mukaanluettuna fosfaatit. Esimerkkejä divetyfosfaattiesterijohdannaisista, joita voidaan käyttää, ovat vinyylibentsyylifosfaatit ja:

$CH_2 = CCH_3CO_2CH_2CH_2OPO(OH)_2$

$CH_2 = CCH_3CO_2CH_2CH[OPO(OH)_2]CH_3$

$CH_2 = CCH_3CO_2CH_2CH_2CH_2OPO(OH)_2$

$CH_2 = CCH_3CO_2CH_2CHOHCH_2OPO(OH)_2$

Muita kopolymeroituvia, adsorboitumista indusoivia monomeereja ovat kopolymeroituvat fosfonaattifunktionaaliset monomeerit. Esimerkkejä kopolymeroituvista fosfonaattifunktionaalisista monomeereista ovat 2-metakryyliamido-2-metyylipropaanifosfonihappo, propeeni-2-fosfonihappo ja alfa-fosfonostyreeni. Edullisesti adsorboitumista indusoivat monomeerit, jotka ovat erittäin kopolymeroituvia ja jotka liittyvät erittäin suuressa määrin poymeerilateksihiukkasiin, ovat etusijalla. Niinpä divetyfosfaattifunktionaaliset monomeerit ovat tällä hetkellä

etusijalla.

Näin ollen esillä oleva keksintö kohdistuu myös vesipitoisiin dispersioihin, pinnoitekoostumuksiin ja pigmenttilietteisiin, jotka sisältävät valittuja polymeerilateksihiukkasia ja titaanidioksidipigmenttihiukkasia, joissa valitut polymeerilateksihiukkaset on polymeroitu monomeerista, joka sisältää vähintään yhtä polymeroituvaa divetyfosfaatti-funktionaalista monomeeria, joka on valittu divetyvinyylibentsyylifosfaateista ja yhdisteistä $CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH_2CH_2OPO(OH)_2$,
$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH[OPO(OH)_2]CH_3$,
$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH_2CH_2OPO(OH)_2$ ja
$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH_2CHOHCH_2OPO(OH)_2$.

Pieniä määriä happofunktionaalista kopolymeroituvaa monomeeria, kuten metakryylihappoa ja/tai akryylihappoa sisällytetään tyypillisesti polymeerilateksien valmistukseen kolloidistabiliisuuden aikaansaamiseksi. Esillä olevan keksinnön tällä hetkellä edullisessa toteutusmuodossa käytetty valittu polymerilateksi on, kuten edellä mainittiin, polymeroitu monomeeriseoksesta, joka sisältää vähintään yhtä (met)akryylihappoesterin fosforihapon osittaisesterijohdannaista, joka sisältää edullisesti divetyfosfaattimonoesteriä. Muun tyyppisiä kopolymeroituvia funktionaalisia monomeereja voi sisältyä tuotteeseen riippuen lopullisesta sovellutuksesta, johon esillä olevan keksinnön prosessilla valmistettu tuote on tarkoitettu. Esimerkiksi pieniä määriä tarttumista edistäviä kopolymeroituvia monomeereja voi myös sisältyä tuotteeseen. Esimerkkejä muun tyyppisistä funktionaalisissta monomeereista ovat hydroksifunktionaaliset monomeerit, kuten 2-hydroksietyyli(met)akrylaatti, aminofunktionaaliset monomeerit, kuten dimetyyliaminoetyyli(met)akrylaatti, epoksifunktionaaliset monomeerit, kuten glysidyylimetakrylaatti. Esimerkkejä synteettisistä polymeerilatekseista, joita voidaan käyttää, ovat akryylikopolymeerilateksit, kuten butyyliakrylaatti/metyylimetakrylaat-

ti/happo- ja etyyliakrylaatti/metyylimetakrylaatti/happokopolymeerilateksit; vinyyliasetaattihomopolymeeri- ja -kopolymeerilateksit, kuten eteeni/vinyyliasetaattikopolymeerilateksit; ja styreeni/butadieenikopolymeerilateksit.

Samalla kun polymeerilateksisideaineen kemiallinen koostumus on tärkeä pinnoitteen tai kalvon tuloksena olevien ominaisuuksien saavuttamiselle, kun polymeerilateksi toimii myös sideaineena, polymeerilateksin lasisiirtymälämpötila ja happofunktionaalisuuden määrä voivat myös olla tärkeitä tämän keksinnön tarkoituksiin.

Valitun polymeerilateksin hiukkaskoko, hiukkaskokojakautuma ja moolimassa voidaan valita kulloisenkin polymerointiprosessin valinnalla, kuten esimerkiksi käyttämällä määrättyjä initiaattori- ja ketjunsiirtosysteemejä, kuten polymerointialalla hyvin tiedetään. Polymeerilateksin keskimääräinen hiukkaskoko ja moolimassa ovat tärkeitä sekä läpikuultamattomuuden parannuksen suhteen että mitä tulee polymeerilateksin ominaisuuksiin, kun sitä käytetään sideaineena täysin seostetussa vesipitoisessa koostumuksessa.

Edullisesti esillä olevan keksinnön prosessissa käytetyn valitun polymeerilateksin keskihiukkashalkaisija on alueella, joka vaihtelee suunnilleen neljä kertaa titaanidioksidipigmenttihiukkasten keskihiukkashalkaisijasta alaspäin 20 nm:iin asti. Esimerkiksi, jos käytettävien titaanidioksidihiukkasten keskihiukkaskoko on 200 nanometria, polymeerilateksihiukkasen keskihiukkashalkaisijan tulisi olla välillä 20 - alle 800 nanometria. Kovat polymeerilateksihiukkaset, joiden keskihiukkashalkaisija on edullisesti 50 - 80 nm, ovat etusijalla tämän keksinnön toteutusmuodossa. Pehmeät, valitut polymeerilateksihiukkaset, joiden hiukkashalkaisija tai keskihiukkaskoko on alle 135 nanometria, ovat etusijalla toisessa, 105 nm:n keskihiukkaskoon ollessa erityisen edullinen tässä toteutusmuodossa.

"Keskihiukkaskoolla" tai "keskihiukkashalkaisijalla" tarkoitetaan keskiarvoa, joka on määritetty kokeellisesti näennäiselastisella valonsirontatekniikalla, jollaista toteutetaan esimerkiksi laitteella Model BI-90 Particle Sizer, valmistaja Brookhaven Instruments Corp.

Tämän keksinnön tällä hetkellä edullisessa toteutusmuodossa polymeerilateksin hiukkaskoko säädetään aikaansaamaan ennalta määrätyllä pigmentin kiintoaineiden tilavuuspitoisuustasolla polymeerilateksihiukkasten ja titaanidioksidihiukkasten välinen lukumääräsuhde riittävän suureksi niin, että jokaisen titaanidioksidihiukkasen pinta voidaan peittää tai kyllästää tehokkaasti adsorboituneilla polymeerilateksihiukkasilla yhdistelmähiukkasten muodostamiseksi, mikä pienentää todennäköisyyttä, että adsorboitunut polymeerilateksi "muodostaa sillan" kahden tai ueamman titaanidioksidihiukkasen välille muodostaen epämieluisia, viskositeettia nostavia kasautumia ja kovia paakkuja. Silloinkaan, kun titaanidioksidihiukkaset ovat "kyllästettyjä" adsorboituneilla valituilla polymeerilateksihiukkasilla, tämän keksinnön yhdistelmähiukkaset eivät muodosta "kapseloituja" hiukkasia siinä mielessä, että polymeerin jatkuva kerros sulkisi titaanidioksidihiukkasen pinnan sisäänsä.

Tapauksessa, jossa valittua polymeerilateksia käytetään ainoana sideaineena puolikiiltävälle maalille tai himmeälle maalille, joka on seostettu pigmentin kriittisen tilavuuspitoisuuden alapuolelle, 105 nm:n hiukkaskoko on edullinen polymeerilateksihiukkasille. On havaittu, että tämä hiukkaskoko tekee mahdolliseksi puolikiiltävien ja himmeiden maalien onnistuneen seostamisen useimmilla titanidioksidihiukkasten laaduilla. Näissä olosuhteissa ymmärretään tällä hetkellä, että tämä hiukkaskoko saa aikaan riittävän lukumäärän sideainehiukkasia niin, että titaanidioksidihiukkasen pinta on kyllästetty, mikä estää höytälöitymisen sillanmudostuksella. Jos PVC-arvo nostetaan liian korkeaksi tai jos osa valitusta polymeerilateksista

korvataan toisella, ei-adsorboivalla polymeerilateksisideaineella, seurauksena voi olla jonkin verran sillanmuodostuksen aiheuttamaa höytälöitymistä ja siitä seuraavaa kovien paakkujen muodostumista.

Kaksiemäksistä fosfaattia voidaan saada mukaan lisäämällä vesiliukoista kaksiemäksistä fosfaattisuolaa valittujen polymeerilateksihiukkasten ja titaanidioksidihiukkasten seokseen. Esimerkkejä vesiliukoisista kaksiemäksisistä fosfaattisuoloista, joita voidaan käyttää, ovat kaksiemäksinen ammoniumfosfaatti, kaksiemäksinen natriumfosfaatti ja kaksiemäksinen kaliumfosfaatti. Kaksiemäksinen ammoniumfosfaatti on erityisen edullinen, koska pinnoitekoostumusten pH säädetään usein ammoniakilla. Ammoniakin haihtuminen pinnoitekoostumuksen levittämisen jälkeen pienentää pinnoitteen vesiherkkyyttä, joka saattaisi muuten olla seurauksena haihtumattoman suolan vastaionin, kuten natriumin tai kaliumin läsnäolosta. Kaksiemäksinen fosfaatti voidaan valmistaa vesiliuoksena fosforihaposta ja ammoniakista, liuottamalla kiinteää kaksiemäksistä ammoniumfosfaattia veteen, yksiemäksisen amoniumfosfaatin liuoksesta jne. Muita kaksiemäksisen fosfaatin lähteitä ovat polyfosfaatit, kuten pyrofosfaatit ja heksametafosfaatit.

Titaanidioksidipigmenttiä on saatavissa eri laatuina useilta toimittajilta ja toimittaja on optimoinut erikoistitaanidioksidilaatuja aiottuun loppukäyttösovellutukseen, kuten erittäin kiiltäviin maaleihin yleiskäyttösovellutuksiin. Titaanidioksidihiukkasia voidaan valmistaa joko kloridiprosessilla tai sulfaattiprosessilla ja valmistusmenetelmä voi vaikuttaa tuotteiden fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin pinta-ominaisuudet mukaanluettuna. Titaanidioksidihiukkasia voidaan esikäsitellä epöorgaanisten pintakerrosten, kuten piidioksidia, alumiinioksidia, sirkoniumoksidia tai piidioksidin ja alumiinioksidin seoksia olevien kerrosten aikaansaamiseksi titaanidioksidihiukkasten pinnalle. Samoin titaanidioksidipig-

menttien toimittajat käyttävät toisinaan yksioikeudella valmistettuja orgaanisia pinnoitteita.

Lisäksi pienimolekyylisiä yhdisteitä, kuten silaaneja tai titanaatteja voidaan adsorboida titaanidioksidihiukkasten pintaan ja antaa reagoida sen kanssa ja tuloksena olevia pinnan kohtia voidaan sen jälkeen modifioida kemiallisesti. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat N-2-aminoetyyli-3-aminopropyylitrimetoksisilaani, 3-aminopropyylitrimetoksisilaani, 3-metakryylioksipropyylitrimetoksisilaani ja vinyylitriasetoksisilaani. Vaihtoehtoisesti muita yhdisteitä voidaan yksinkertaisesti adsorboida titaanidioksidipigmenttihiukkasten pintaan. Tärkeimpiä esimerkkejä näistä ovat alhaisen moolimassan polyelektrolyytit, kuten tavanomaiset pigmenttien dispergointiaineet.

Esillä olevan keksinnön prosessin toteutus riippuu kulloinkin käytetystä titaanidioksidilaadusta. Tällä hetkellä ei ymmärretä, mikä määrää voiko esillä olevaa prosessia käyttää, vaikka arvellaan, että titaanidioksidin pintaominaisuudet saattavat olla tärkeitä. Joka tapauksessa se, voidaanko esillä olevaa prosessia käyttää parannettujen pinnoiteominaisuuksien tuottamiseen määrätyn titaanidioksidilaadun suhteen, voidaan helposti määrittää kokeellisesti.

Joillakin titaanidioksidilaaduilla on havaittu, että lisätty kaksiemäksinen fosfaatti toimii edullisesti absorboitumista edistävänä aineena. Tällaisissa tapauksissa saattaa olla toivottavaa lisätä kaksiemäksistä fosfaattia joko titaanidioksidihiukkasdispersioon tai valitun polymeerilateksihiukkasen dispersioon ennenkuin se sekoitetaan tai pian sen jälkeen, kun ne sekoitetaan keskenään adsorboitumisnopeuden ja/tai määrän nostamiseksi.

Yleensä pienet määrät melko heikkoja dispergointiaineita ovat toivottavia maaleissa, jotka on valmistettu tämän keksinnön

prosessilla. Esimerkiksi 0,5 % Tamol SG-1-valmistetta tai vaihtoehtoisesti Tamol 1124-valmistetta on edullinen titaanidioksidipigmentin kuivalle laadulle, koska tällä hetkellä arvellaan, että valittujen polymeerilateksihiukkasten on kyettävä kilpailemaan tehokkaasti dispergointiaineen kanssa adsorboitumisesta titaanidioksidihiukkasten pintaan. Lisäksi adsorboituneet valitut polymeerilateksihiukkaset saavat aikaan maalin lopullisen stabiilisuuden, joten suuria määriä dispergointiainetta ei tarvita. Kaupallisissa titaanidioksidilietteissä käytettyjen dispergointiaineiden arvellaan yleensä olevan riittäviä, eikä muita pigmentin dispergointiaineita arvella tarvittavan, kun lietelaatuisia titaanidioksidihiukkasia käytetään tämän keksinnön prosessissa. Sitävastoin erittäin happamien dispergointiaineiden suurten määrien käytön arvellaan estävän tehokkaasti adsorboitumisen.

Esimerkkejä esillä olevan keksinnön prosessissa käytettäväksi sopivista anionista polyelektrolyyttiä olevista pigmentin dispergointiaineista ovat kopolymeerit, joihin kuuluvat kopolymeroitu maleiinihappo, kopolymeerit, jotka sisältävät kopolymeroitua akryylihappoa, kopolymeerit, jotka sisältävät kopolymeroitua metakryylihappoa.

Tavanomaisten polyelektrolyyttidispergointiaineiden läsnäololla on merkittävä vaikutus esillä olevan keksinnön läpikuultamattomuuden parantamiseen. Vaikka tavanomaisten vesiliukoisten polyelektrolyyttidispergointiaineiden pienillä, luokkaa 0,5 paino-% tai alle sen olevilla pitoisuuksilla on vain vähäinen haitallinen vaikutus läpikuultamattomuuden parantamiseen, näiden tavanomaisten vesiliukoisten polyelektrolyyttidispergointiaineiden suurempien pitoisuuksien käytöllä voi olla merkittävä haitallinen vaikutus läpikuultamattomuuteen. Tämän arvellaan tällä hetkellä olevan verrannollisen polymeerilateksihiukkasten adsorboitumisen vähenemiseen titaanidioksidihiukkasiin.

Joissakin tapauksissa on mahdollista toteuttaa esillä olevan keksinnön prosessi käyttämättä pigmentin dispergointiainetta titaanidioksidipigmenttihiukkasten dispergointiin, vaikka muissa tapauksissa on yleensä edullista, että pigmentin dispergointiainetta käytetään.

Polymeerilateksihiukkasten adsorboitumisen titaanidioksidipigmenttihiukksten pinnalle arvellaan tällä hetkellä olevan titaanidioksidipigmenttihiukkasten pinnalla oleva adsorboivan osan tyypin ja määrän, titaanidioksidipigmenttihiukkasen pinnalla olevan pintakäsittelyn, pigmentin ja sideaineen pinta-alan, seoksessa olevien dispergointiaineiden määrän ja tyypin, käytetyn paksunnosainetyypin, seoksen ionivahvuuden ja muiden, kilpailevien molekyylien läsnäolon tai puuttumisen monimutkainen funktio. Yhdessä näiden tekijöiden arvellaan määräävän adsorboitumistason, mikä vaikuttaa viskositeettiin, viskositeetin stabiilisuuteen, peittokykyyn, kiiltoon ja tarttumiseen.

Esillä olevan keksinnön eräässä tällä hetkellä edullisessa toteutusmuodossa emulsiopolymerointiprosessia käytetään polymeerilateksin valmistukseen monomeeriseoksesta, joka sisältää yhtä tai useampia fosforihapon etyleenisesti polymeroituvia johdannaisia, kuten fosforihapon ja 2-hydroksietyylimetakrylaatin yhtä tai useampia osittaisestereitä. Esimerkkejä tällaisista osittaisestereistä on esitetty edellä ja niitä ovat fosforihapon ja hydroksietyylimetakrylaatin monoesteri, fosforihapon ja hydroksietyylimetakrylaatin diesteri ja niiden seos. Tuloksena olevat fosforihappoesteri-funktionaaliset polymeerilateksihiukkaset johtavat parannettuun läpikuultamattomuuteen verrattuna polymeerilateksiin, joka on valmistettu monomeeriseoksesta, joka ei sisällä fosforihappoesteri-funktionaalista monomeeria.

Esillä olevan keksinnön prosessi voi parantaa merkittävästi niiden titaanidioksidia sisältävien emulsiomaalikokoonpanojen

peittokykyä (määritettynä mittaamalla maalin sirontakerroin), joilla on sama PVC-arvo verrattuna sellaisen maalikokoonpanon sirontakertoimeen, joka on valmistettu käyttäen tavanomaisia polymeerilatekseja. Vaihtoehtoinen tapa ilmaista tätä parannusta on, että tämän keksinnön prosessi tekee mahdolliseksi pienentää PVC-arvoltaan 20 %:n titaanidioksidimaalikokoonpanon PVC-arvoa jopa 20 prosenttiyksikköä tai enemmän samalla, kun saavutetaan sama sirontakerroin tai peittoaste kuin voidaan saada käyttäen tavanomaista polymeerilateksia.

Tämän lisäksi esillä olevalla prosessilla valmistettujen maalikokoonpanojen parannettu suorituskyky saavutetaan silloinkin, kun läsnä on huomattavia määriä suuren hiukkaskoon jatkeaineita, kuten kalsiumkarbonaattia ja alumiinisilikaattia, joita tällaisissa kokoonpanoissa tyypillisesti käytetään.

Lisäksi parannettu peittokyky, joka on saavutettavissa käyttäen tämän keksinnön prosessia, toteutuu, kun pinnoitekokoonpano valmistetaan käyttäen tavanomaisia paksunnosaineita, jotka ovat yhteenliittyvää tai yhteenliittymätöntä tyyppiä. Tämä parannus riippuu valitusta paksunnosaineesta. Koska peittokyky, joka on saavutettavissa käyttäen yhteenliittyviä paksunnosaineita, on usein suurempi kuin se, joka on saavutettavissa käyttäen tavanomaisia paksunnosaineita, kuten hydroksietyyliselluloosaa ("HEC") olevia paksunnosaineita, suurempi peittokyvyn kasvu voidaan usein saavuttaa käyttämällä esillä olevan keksinnön prosessia yhdessä tavanomaisen paksunnosaineen, kuten HEC:n kanssa kuin mitä on saavutettavissa muuten vastaavalla pinnoitekokoonpanolla, jossa käytetään yhteenliittyvää paksunnosainetta. Kuitenkin sekä pinnoitekoostumusten muunnelmat, jotka on paksunnettu selluloosapaksunnosaineilla, että muuten vastaavat muunnelmat, jotka on paksunnettu yhteenliittyvillä paksunnosaineilla, osoittavat vertailukelpoisia peittävyystasoja, kun käytetään esillä olevaa prosessia. Näin ollen, kun käytetään esillä olevan keksinnön prosessia, peittävyystaso

pyrkii olemaan riippumaton käytetyn paksunnosaineen tyypistä. Tämä tulos on yllättävä ja poikkeava tuloksesta, joka tyypillisesti saadaan, kun maalit seostetaan käyttäen tavanomaisia polymeerilatekseja. Tällaisissa tavanomaisissa systeemeissä seostetun maalin peittävyysominaisuus voi vaihdella suuresti käytetyn paksunnosaineen funktiona. Tämän keksinnön prosessi tarjoaa tämän vuoksi maalinseostajille suuremman mahdollisuuden valita paksunnosaineita lopulliseen maalikokoonpanoon tarvitsematta kantaa huolta paksunnosainevalikoimasta, joka vaikuttaa haitallisesti maalin lopullisiin peittävyysominaisuuksiin.

Joissakin tapauksissa osoittautuu, että on olemassa riippuvuus käytetyn paksunnosainetyypin ja pigmentin dispergointiaineen ja adsorboitumistehon välillä. Esimerkiksi jos käytetään tavanomaista hydroksietyyliselluloosapaksunnosainetta, saattaa olla mahdollista käyttää erittäin hapanta pigmentin dispergointiainetta, kuten Tamol 731-valmistetta, kun taas samoilla maaleilla, jotka on paksunnettu yhteenliittyvällä paksunnosaineella, ei ehkä esiinny adsorptiota. On havaittu, että paksunnosaineen määrä, jota vaaditaan esillä olevan keksinnön mukaisesti valmistetuissa maaleissa, on usein oleellisesti pienempi kuin mitä tavanomaisilla maaleilla vaaditaan. Osoittautuu, että yhdistelmähiukkasella on suurempi tehollinen tilavuus kuin vastaavalla titaanidioksidihiukkasella, mikä yleensä antaa maaleille suuremman viskositeetin. Lisäksi yhdistelmähiukkasten jonkinasteinen heikko yhteenliittyminen saattaa myötävaikuttaa toisinaan havaittuihin korkeisiin viskositeetteihin.

Sitäpaitsi sen lisäksi, että tämän keksinnön prosessi parantaa maalikokoonpanojen peittävyyttä, sen on havaittu myös parantavan edullisesti maalikokoonpanojen värin hyväksyttävyyttä, metallin naarmuuntumisen vastustuskykyä ja suuren leikkausnopeuden viskositeettia verrattuna maalikokoonpanoihin, jotka on valmistettu käyttäen tavanomaisia polymeerilatekseja samoin kuin parantavan maalikokoonpanojen korroosionkestoa.

Titaanidioksidihiukkasten lisäksi, joilla on tyypillisesti suhteellisen pieni hiukkaskoko, luokkaa 200 - 250 nm, muita pigmenttihiukkasia, kuten suuren hiukkaskoon jatkepigmenttihiukkasia, joita sisällytetään tyypillisesti moniin pinnoitekokoonpanojen tyyppeihin raaka-ainekustannusten alentamiseksi, voidaan myös käyttää titaanidioksidipigmenttihiukkasten lisäksi esillä olevan keksinnön prosessissa. Esimerkkejä suuren hiukkaskoon jatkepigmenttihiukkasista, joita voidaan käyttää, ovat kalsiumkarbonaatti, alumiinisilikaatti, ja amorfinen piidioksidi.

On edullista, että jatkeainejauheet lisätään valittujen polymeerilateksihiukkasten ja titaanidioksidihiukkasten seokseen sen jälkeen, kun sitä on sekoitettu noin tunnin ajan, mikäli mahdollista. Ainakin joissakin tapauksissa jatkeainejauheen ennenaikaisen lisäyksen tai jatkeaineen jauhamisen titaanidioksidin kanssa yhteisenä jauhatteena on havaittu johtavan huononpaan peittävyyteen, koska arvellaan, että jatkeaineeseen liittynyt ylimääräinen dispergointiaine toimii heikentäen adsorboitumista. Jos halutaan jauhaa jatkeaine yhdessä titaanidioksidijauheen tai lietteen kanssa, on edullista, että käytetään alle 0,5 painoprosentin dispergointiainemäärää, mikäli mahdollista.

Samoin vesipitoinen väliaine, jossa titaanidioksidihiukkasia jauhetaan polymeerilateksidispergointiaineen kanssa, voi sisältää myös veteen sekoittuvia liuottimia, kuten glykoleja ja glykolieettereitä, jotka ovat tavanomaisia pinnoitealalla. Esimerkkejä käytetyistä veteen sekoittuvista liuottimista ovat propyleeniglykoli, etyleeniglykoli ja etyleeniglykolimonometyylieetteri. Vesipitoiset pinnoitekoostumukset seostetaan usein alkaalisella pH-alueella anionisesti varautuneen lateksisideaineen stabiloimiseksi agglomeroitumista vastaan ja muista syistä. Vesipitoisten pinnoitekoostumusten seostamisen periaatteista on esitetty katsaus esimerkiksi teoksessa Formulation of Organic Coatings toimittanut N.I. Gaynes, D. van Nostrad Co.

Inc., Princeton, NJ 1967) sivuilla 189-230.

Esillä oleva keksintö kohdistuu vesipitoisiin dispersioihin, jotka sisältävät valittuja polymeerilateksihiukkasia ja titaanidioksidipigmenttihiukkasia, joita voidaan käyttää useissa eri sovellutuksissa. Joissakin tapauksissa "pehmeää" (ts. alhaisen lasisiirtymälämpötilan, kuten luokkaa -50...+30 °C olevaa) polymeerilateksia voidaan lisätä dispersioon, tyypillisesti yhdessä muiden komponenttien jatkuvan lisäyksen kanssa, jolloin pehmeä polymeerilateksi toimii koostumuksen sideaineena. Usein sideaineen muodostavat lateksipolymeerihiukkaset sisältävät karboksyylifunktionaalisia ryhmiä. Sopivissa olosuhteissa karboksyyliryhmät ionisoituvat ja tuloksena olevat varaukset lateksihiukkasen pinnalla stabiloivat sähköstaattisesti lateksin ennenaikaista agglomeroitumista vastaan. Usein haihtuvaa emästä, tyypillisesti ammoniakkia käytetään pinnoitekoostumuksen pH-arvon säätöön. Kun pinnoitekoostumus levitetään pinnoitettavalle alustalle, haihtuva emäs häviää ja pinnoitekoostumuksen pH laskee, mikä destabiloi sideaineen lateksihiukkaset ja siten edistää agglomeroitumista jatkuvan sideainekalvon muodostamiseksi.

Sideaineen muodostavien polymeerilateksihiukkasten, valittujen polymeerilateksihiukkasten ja titaanidioksidipigmenttihiukkasten lisäksi esillä olevan keksinnön prosessin mukasiesti valmistetut vesipitoiset pinnoitekoostumukset voivat sisältää tyypillisiä pinnoitteiden aineosia. Ne voivat esimerkiksi sisältää edellä mainittuja jatkepigmenttejä, kuten kalsiumkarbonaattia ja amorfista piidioksidia; vaahdonestoaineita; biomyrkkyaineita, kuten sinkkioksidia, 2-N-oktyyli-4-isotiatsoli-3-onia ja fenyylielohopea-asetaattia; yhteensulautusaineita, kuten dietyleeniglykolimonoetyylieetteriasetaattia ja etyleeniglykolimonobutyylieetteriasetaattia; pehmittimiä, kuten dialkyyliftalaatteja dibutyyliftalaatti ja dioktyyliftalaatti mukaanluettuna; jäätymis-sulamisstabilisaattoreita, kuten

etyleeniglykolia, propyleeniglykolia ja dietyleeniglykolia; ionittomia kostutusaineita, kuten rasvahappojen polyetylenoksilaatteja, alkanoleja, alkyylifenoleja ja glykoleja; polyelektrolyyttiä olevia pigmentin dispergointiaineita; paksunnosaineita, kuten polyelektrolyytti- ja selluloosapaksunnosaineita; reologian säätöaineita, kuten yhteenliittyviä paksunnosaineita; värjäysaineita, kuten värillisiä pigmenttejä ja väriaineita; hajusteita; keraliuottimia.

Mitä tulee lisäysjärjestykseen, on edullista, että titaanidioksidipigmenttijauhate tai -liete lisätään valittujen polymeerilateksihiukkasten vesidispersioon eikä päinvastoin niin, että voidaan välttää tilanteet, joissa titaanidioksidihiukkasia on tilapäisesti "ylimäärin" suhteessa polymeerilateksihiukkasiin ja mahdollisuus kovien paakkujen muodostumiseen ylimäärin olevien titaanidioksidihiukkasten aiheuttamalla polymeerilateksihiukkasten sillan muodostavalla höytälöitymisellä. Lisäksi koska yhdistelmähiukkasia käyttäen valmistetuilla maaleilla pyrkii olemaan suurempi tehollinen kiintoainetilavuus kuin vastaavilla tavanomaisilla maaleilla, on edullista, että maalin laimennusaineosat, kuten propyleeniglykoli ja ylimääräinen vesi lisätään polymeerilateksihiukkasten vesidispersioon ennen titaanidioksidijauhatteen tai -lietteen lisäystä niin, ettei maalin kiintoainetilavuus ylitä kriittistä tasoa valmistuksen aikana.

Seuraavat valaisevat esimerkit kuvaavat esillä olevan keksinnön prosessia valitun emulsiopolymeerin parametrien funktiona. Nämä esimerkit auttavat alaan perehtyneitä esillä olevan keksinnön ymmärtämisessä; ne eivät kuitenkaan rajoita esillä olevaa keksintöä millään tavoin. Seuravissa esimerkeissä prosentuaalinen koostumus on laskettu painon mukaan ellei toisin ilmoiteta.

Seuraavia koemenetelmiä käytetään esimerkkien koostumusten arvioimiseen.

Adsorptio mitattiin seuraavasti: 4 g maalia laimennetaan 31 grammalla Acrysol RM-1020-valmisteen, Acrysol RM-825-valmisteen ja veden esiseosta 50 ml:n sentrifugiputkessa. Paksunnosaineen esiseos valmistetaan 7 g:sta Acrysol RM-1020-valmistetta, 0,2 g:sta Acrysol RM-825-valmistetta ja 130 g:sta vettä, mikä jäljittelee paksunnosaineen määrää tyypillisen maalin jatkuvassa faasissa. Maalia sentrifugoidaan 60 minuuttia nopeudella 5000 rpm käyttäen Sorvall SS-3-sentrifugia. Yläpuolinen neste ja ne kaksi vesijaetta, joita käytetään lujasti pakkautuneen materiaalin varovaiseen pesuun, punnitaan. Yläpuolisen nesteen kiintoaineista, laimennusseoksessa olevan paksunnosaineen painosta ja sideaineen ja TiO_2:n painosta alkuperäisessä 4 gramman maalinäytteessä lasketaan sitten se sideaineen paino, joka ei ole yläpuolisessa nesteessä on on tämän vuoksi adsorboitunut. Tässä laskelmassa ei tehdä korjausta maalissa olevan liukenevan materiaalin eikä lujasti pakkautuneessa materiaalissa olevan jatkuvan faasin (yläpuolinen neste) suhteen. Kummankaan näistä korjauksista ei uskota kuitenkaan olevan suuri. Arvot ilmoitetaan milligrammoina sideainetta, joka on adsorboitunut grammaa kohti TiO_2:a (mg/g) mitattuna mainittuina ajankohtina.

Peittävyys mitattiin käyttäen menetelmää, joka on johdettu normista ASTM D-2805-70 ja modifioitu standardi lasilevyjen käyttämiseksi. Ohuiden kalvojen levitykset suoritettiin kolmasti ja paksujen kalvojen levitykset yhden kerran.

Kiilto mitattiin 20 ja 60 asteen kulmissa käyttäen menetelmiä, joka oli johdettu normista ASTM D-523-89, käyttäen Glossguard II-kiiltomittaria (Gartner/Neotec Corp.) Leneta 5C-levyillä, jotka oli pinnoitettu levityksellä, joka oli tehty käytten 0,0762 cm:n Bird-kalvolevitintä. Koekappaleet kiinnitettiin tasomaiselle, kovalle pinnalle ennen mittausta.

Kovat paakut arvosteltiin silmämääräisesti ja pienitehoisella

(Bausch and Lomb 10x) optisella mikroskoopilla.

Tasapainotettu KU-viskositeetti (pienen leikkausnopeuden viskositeetti) mitattiin käyttäen menetelmää, joka oli johdettu normista ASTM-D-562-81. Tasapainotettu arvo aikaansaatiin hetkellä, jolloin lämpövanhennuksen, jäätymis-sulamis- ja telastabiilisuusnäytteet mitattiin. Arvot ilmoitetaan käsin sekoitettuna (HS) ja 2 minuuttia sekoittimella sekoitettuna (SH).

Tasapainotettu ICI-viskositeetti (suuren leikkausnopeuden viskositeetti) mitattiin käyttäen normista ASTM D-3205-77 johdettua menetelmää. Tasapainotettu arvo aikaansaatiin hetkellä, jolloin lämpövanhennetut, jäätymis-sulamis- ja telastabiilisuusnäytteet mitattiin.

Tasapainotettu Brookfield-viskositeetti mitattiin menetelmällä, joka oli johdettu normista ASTM D-2196-68, käyttäen Brookfield-viskosimetria malli LVT. Tasapainotettu arvo aikaansaatiin hetkellä, jolloin lämpövanhennetut näytteet mitattiin, käyttäen karaa 4 nopeudella 60 rpm.

Lämpövanhennettu viskositeetti mitattiin käyttäen menetelmää, joka oli johdettu normista ASTM D-562-55. Näytteitä lämpövanhennettiin 240 tuntia uunissa, joka oli 66 °C:ssa. Arvot ilmoitetaan sekoitettuna KU-arvona (SHKU) ja lämpövanhennetun näytteen sekoitettuna KU-arvona miinus tasapainotetun näytteen sekoitettu KU-arvo (delta SHKU). ICI-arvot ilmoitetaan samalla tavoin.

Lämpövanhennuksen synereesi luokiteltiin kvalitatiivisesti maalin pinnalla olevan kirkkaan kerroksen määrän suhteen.

Jäätymis-sulamisstabiilisuus mitattiin saattamalla näytteet viiden jäätymis/sulamisjakson sarjaan. Ilmoitetut arvot ovat sekoitettu KU (SHKU) ja jäätymis-sulamisnäytteen sekoitettu KU

miinus tasapainotetun näytteen sekoitettu KU (delta SHKU). Maalit tarkistettiin jokaisen jakson jälkeen sen varmistamiseksi, että ne olivat yhä juoksevia. Viskositeetit mitattiin 5 jakson jälkeen.

Hankauskestoisuus mitattiin käyttäen menetelmää, joka oli johdettu normista ASTM D-2486-74A: vaihe, jossa asteikkolevyn ensimmäinen osa oli näkyvissä (ensimmäinen läpäisy), ja vaihe, jossa asteikkolevyn yksi kokonainen viiva oli näkyvissä kiilan koko leveydeltä (ensimmäinen viiva) merkittiin muistiin. Hankauskoe keskeytettiin tässä vaiheessa.

Tarttuvuus ja rakkulan vastustuskyy mitattiin käyttäen menetelmää, joka oli johdettu normista ASTM D-246-74A. Kaksi kerrosta, jotka siveltiin 4 tunnin välein, levitettiin alkydi- (Duron Green), kalkkiakryyli- ja kalkkiöljylevyille. Levyjen annettiin kuivua 1 - 7 vuorokautta, ennenkuin ne asetettiin sumukaappiin. Levyt luokiteltiin rakkuloiden suhteen 1 ja 5 tunnin sumukaapissa olon jälkeen. Tarttuvuus testattin ristiviivoitus- (XH) ja veitsikuorinta- (KP) menetelmillä 5 tunnin sumukaapissa olon jälkeen.

Esimerkki A

Valmistettiin tyypillinen tavanomainen 20 %:n PVC-arvon kiiltävä maali (vertailuesimerkki A) seuraavan kokoonpanon mukaan:

Komponentit	paino (g)
Vesi	30
Propyleeniglykoli	20
Colloid™ 643-vaahdonestoaine	1
Tamol® 731-dispergointiaine (25 % kiintoaineita)	8,19
Ti-Pure® R-900-titaanidioksidi	204,72

Colloid on yhtiön Rhone-Poulenc Corp. tavaramerkki. Tamol 731 on polymeerisen karboksyylihapon natriumsuola, polykarboksy-

laattidispergointiaine (Tamol on yhtiön Rohm and Haas Company tavaramerkki). Ti-Pure on yhtiön Du Pont de Nemours Co. tavarmerkki. Ti-Pure R-900 on rutiilititaanioksidin pinnoitelaatu. Näitä komponentteja jauhettiin suurinopeuksisella kiekkodispergointilaitteella pigmenttijauheen muodostamiseksi ja ne laimennettiin pienemmällä nopeudella seuraavalla seoksella:

Komponentit	paino (g)
Rhoplex^{R} AC-61-polymeerilateksi	493,75
Colloid 643-vaahdonestoaine	4
Texanol^{R}-yhteensulautusaine	22,96
Triton^{R} GR-7M pinta-aktiivinen aine	2
Propyleeniglykoli	59
Nuosept^{R} 95-säilytysaine	6
Vesi ja Natrosol^{R} 250 MR-selluloosapaksunnosaine	165,07

Rhoplex on yhtiön Rohm and Haas Company tavaramerkki. Texanol on yhtiön Eastman Kodak Co. tavaramerkki. Triton on yhtiön Union Carbide Company tavarmerkki. Nuosept on yhtiön Noudex, Inc. tavaramerkki. Natrosol on yhtiön Hercules, Inc. tavaramerkki. Seos paksunnetaan Stormer-viskositeettiin 80 KU lisäämällä selluloosapaksunnosaineen vesiliuosta ja seoksen pH säädetään arvoon 9 lisäämällä ammoniakkia.

Esimerkin A aikaansaamiseksi vertailuesimerkin A maalin seostusprosessi toistettiin korvaamalla 493,75 g:n Rhoplex AC-61-määrä seoksella, jossa oli 419,66 g Rhoplex AC-61 (46,5 % kiintoaineita) ja 92,04 g polymeerilateksia, jonka lasisiirtymälämpötila oli 65 °C, hiukkaskoko 71 nm ja jossa oli 6 % fosfoetyylimetakrylaattia (lateksi A, 37,4 % kiintoaineita). Veden kokonaispaino säädettiin saman kokonaiskiintoainepitoisuuden ylläpitämiseksi lopullisessa maalissa. Kubelka-Munksirontakertoimet määritettiin kaikille maaleille käyttäen

normin ASTM D 2805-70 muunnosta.

Tulokset esitetään taulukossa I.

Taulukko I

Esimerkki	Dispergointiaine	Sideaine	Sirontakerroin
Vert.A	1 % Tamol 731	AC-61	7,26
A	1 % Tamol 731	AC-61/lateksi A	7,77

Taulukon I tulokset osoittavat, että kun polymeerilateksia, jossa on fosfoetyylimetakrylaattia (esimerkki A), sekoitetaan tavanomaiseen lateksiin, saadaan parannettu läpikuultamattomuus verrattuna pelkkään tavanomaiseen lateksiin, mitä Kubelka-Munk-sirontakertoimet heijastelevat.

Esimerkki B

Valmistettiin akrylaattipolymeerilateksiemulsio, jonka laskettu lasisiirtymälämpötila oli 14 °C, hiukkaskoko 161 nm ja kokonaiskiintoainepitoisuus 45 paino-%, käyttäen yksivaiheista, vähittäisen lisäyksen termistä prosessia, monomeerista, joka sisälsi 1,3 paino-% metakryylihappoa ja 1 paino-% fosfoetyylimetakrylaattia (lateksi B). Valmistettiin pigmenttijauhate jauhamalla yhdessä suurella nopeudella 200 paino-osaa Ti-Pure R-900-titaanidioksidia, 8 paino-osaa Tamol 731-pigmentindispergointiainetta 1 paino-osa Colloid 643-vaahdonestoainetta, 20 paino-osaa propyleeniglykolia ja 30 paino-osaa vettä. 495,6 paino-osaan lateksia B sekoitettiin pienellä nopeudella 7,57 paino-osaa vettä ja 22,64 paino-osaa Texanol:ia. Tämän jälkeen lateksi B/Texanol-seokseen lisättiin 9,70 paino-osaa Triton X-405-pinta-aktiivia, 49,57 paino-osaa vettä, 4 paino-osaa Colloid 643-vaahdonestoainetta, 59 paino-osaa propyleeniglykolia ja 6 paino-osaa Nurosept 95-säilytysainetta. Tähän seokseen lisättiin jauhate, ja sen jälkeen 100,4 paino-osaa 5,0 painoprosenttista Natrosol 250 MR-hydroksiselluloosapaksunnosaineen vesiliuosta lisättiin, jolloin saatiin maali (esimerkki B),

jonka PVC-arvo oli 20 %, laskettu kiintoainetilavuus 32 % ja laskettu kiintoainepaino 42,1 %. Maalin peittokykyä ja kiiltoa arvioitiin ja niitä verrattiin tarkistusmaaliin, joka oli valmistettu polymeerilateksista, joka oli tehty käyttäen samanlaista prosessia, mutta jättäen pois fosfoetyylimetakrylaatti (vertailuesimerkki B) ja tulokset esitetään taulukossa II ja ne osoittavat parantunutta peittokykyä ja kiiltoa käytettäessä tämän keksinnön prosessia.

Taulukko II

Esimerkki	Peittokyky	20 %:n kiilto	60°n kiilto
Vert. B	6,9	14	54
B	7,8	24	63

Esimerkki C

1300 g:aan ionivaihdettua vettä, jota sekoitettiin typpiatmosfäärissä 85 °C:ssa, lisättiin 4 g ammoniumpersulfaattia 24 g:ssa ionivaihdettua vettä ja 60 g siemenlateksia. Monomeeriemulsio, joka oli valmistettu 600 g:sta ionivaihdettua vettä, 28 g:sta Siponate DS-4-valmistetta, 900 g:sta butyyliakrylaattia, 876,6 g:sta metyylimetakrylaattia ja 23,4 g:sta metakryylihappoa, lisättiin 200 minuutin aikana yhdessä 2 g:n kanssa ammoniumpersulfaattia 100 g:ssa ionivaihdettua vettä ylläpitäen 85 °C:n lämpötilaa. Reaktion päätyttyä dispersio jäähdytettiin ja suodatettiin. Tuotteessa (lateksi C) oli 45,6 % kiintoaineita ja sen pH oli 3 keskihalkaisijan ollessa 196 nm.

Lateksin C valmistukseen käytetty prosessi toistettiin paitsi, että 18 g metyylimetakrylaatista korvattiin yhtä suurella painomäärällä Kayamer (yhtiön Nikon Kayaku Co. Ltd tavaramerkki) PM-1-valmistetta (monomeeriseos, joka sisältää noin 52 % hydroksietyylimetakrylatin ja fosforihapon monoesteriä ja 33 % diesteriä). Tuotteen (lateksi D) kiintoainepitoisuus oli 46,1 % ja pH 2,6 keskihiukkaskoon ollessa 185 nm.

Valmistettiin sävytetty titaanidioksididipsersio 180 g:sta ionivaihdettua vettä, 7,2 g:sta Tamol 731-dispergointiainetta (25 % kiintoaineita), 3,0 g:sta Nopco NXZ-vaahdonestoainetta, 600 g:sta Ti-Pure R-902-valmistetta ja 30 g:sta Colortrend-lamppunokidipsersiota. Lateksin C ja lateksin D näytteet sädettiin pH-arvoon 9 ammoniakin 28 %:sella vesiliuoksella ja niitä käytettiin sellaisten maalien seostamiseen, joissa Ti-Pure R-902-pigmentin PVC-arvo oli 14 % (vertailuesimerkki C ja esimerkki C): 29,5 g:aan Ti-Pure R-902-dispersiota lisättiin 7,8 g vettä, 83,9 g pH-arvon 9 omaavaa lateksia C, 2,6 g Texanol-yhteensulautusainetta, 7,2 g propyleeniglykolia ja 24,0 g Natrosol 250 MR-hydroksietyyliselluloosapaksunnosaineen 2,5 %:sta vesiliuosta. Lateksi D seostettiin samalla tavoin, tarvittiin vain 82,8 g ja 8,9 g vettä. Näiden kahden maalin annettiin tasapainottua 7 vrk ja sen jälkeen niiden Y-reflektanssi mitatiin käyttäen 45°/0°:n reflektometria (Colorguard, Gardner Instruments). Valon sirontateoriasta saadaan, että sirontakertoimen S ja adsorptiokertoimen K välinen suhde saadaan kaavasta

$$S/K = 2R/(1-R)^2$$

jossa R on reflektanssi kuivan maalikalvon äärettömän paksusta kerroksesta. Annetulla titaanidioksidin PVC-arvolla erot samalla tavoin sävytettyjen maalikalvojen Y-reflektanssissa johtuvat pelkästään eroista titaanidioksidin sirontatehossa. Titaanidioksidi hallitsee sirontaa, kun taas sävytysaine hallitsee adsorptiota, jota voidaan tällöin pitää vakiona. Prosentuaalinen ero kahden samalla tavoin sävytetyn maalin sirontakertoimessa esitetään kaavalla:

$$((S2-S1)/S1)x100 = ((R2(1-R1)^2/R1(1-R2)^2-1)x100$$

Tulokset esitetään taulukossa III.

Taulukko III

Esimerkki	Lateksi	Y-reftektanssi
Vert. C	C	0,504
C	D	0,540

Nämä tulokset osoittavat, että fosfaattia sisältävä sideaine (lateksi D) johtaa kasvaneeseen Y-reflektanssiin verrattuna standardisideaineeseen (lateksi C), joka kasvu vastaa titaanidioksidin 25 %:n sirontatehon kasvua kuivassa maalikalvossa.

Esimerkit 1-8

Valmistettiin tyypillinen tavanomainen PVC-arvoltaan 20 %:n puolikiiltävä maali (esimerkki 2) seuraavan kokoonpanon mukaisesti.

Valmistettiin esiseos sekoittamalla yhteen 11,34 g Triton^{R} X-405 ionitonta pinta-aktiivia, 26,40 g Texanol^{R}-yhteensulautusainetta (Texanol on yhtiön Eastman Kodak Co. tavaramerkki), 4,01 g Colloid 643-vaahdonestoainetta, 65,11 g propyleeniglykolia, ja 6,01 g Nurosept^{R} (Nuosept on yhtiön Nuodex, Inc. tavaramerkki) 95-säilytysainetta ja esiseos sekoitettiin 576,5 g:aan akryylipolymeerilateksin vesidispersiota (45,8 paino-% kiintoaineita), jonka keskihiukkaskoko oli 107 nm ja joka oli valmistettu emulsiopolymeroimalla monomeeriseosta, joka sisälsi kopolymeroituvaa divetyfosfaatti-funktionaalista monomeeria (lateksi E). Tämän jälkeen lisättiin 19,8 g vettä. 306,7 g Ti-Pure^{R} (Ti-Pure on yhtiön DuPont de Nemours Co. tavaramerkki) R-942-titaanidioksidilietettä mitattiin ja sekoitettiin hitaasti polymeerilateksidispersioon. Sen jälkeen lisättiin 17,03 g Acrysol^{R} RM-1020-reologianmodifiointiainetta, 8,84 g vettä ja 0,88 g ammoniakin vesiliuosta (28 paino-%), jolloin saatiin maalikoostumus (esimerkki 1), jonka laskettu pigmentin tilavuuspitoisuus oli 20,0 %, laskettu kiintoaineiden tilavuuspitoisuus oli 36,5 % ja laskettu kiintoaineiden painopitoisuus oli 49,6 %. Acrysol on yhtiön Rohm and Haas Company tavaramerkki.

Edellä esitetty prosessi toistettiin paitsi, että 19,8 grammalla kaksiemäksisen ammoniumfosfaatin (diammoniumvetyfosfaatti, CAS rek. nro 7783-28-0) 10-painoprosenttista vesili-

uosta korvattiin se vesi, joka lisättiin esiseoksen jälkeen, jolloin saatiin esimerkin 2 maali.

Samalla tavoin valmistettiin esimerkit 3 ja 4 käyttäen korvaavana aineena samaa painomäärää ammoniumsulfaatin ja ammoniumbentsoaatin 10-painoprosenttisia vesiliuoksia samassa järjestyksessä. Esimerkki 5 valmistettiin odottamalla, kunnes lietettä, sideainetta ja esiseosta (ilman paksunnosainetta) oli sekoitettu puolitoista tuntia pienellä nopeudella, ennenkuin lisättiin kaksiemäksisen ammoniumfosfaatin liuos sen sijaan, että lisäys olisi tehty välittömästi esiseoksen jälkeen. Sen jälkeen lisättiin paksunnosaine. Samalla tavoin valmistettiin esimerkit 6, 7 ja 8 korvaamalla esimerkissä 5 käytetty kaksiemäksisen ammoniumfosfaatin liuos vedellä, ammoniumsulfaatin vesiliuoksella ja ammoniumbentsoaatin vesiliuoksella samassa järjestyksessä. Pienen leikkausnopeuden viskositeetit mitattiin jaksottain käyttäen Stormer-viskosimetriä sen jälkeen, kun maaleja oli sekoitettu mekaanisesti noin 2 minuuttia kohtalaisella nopeudella ja ne ilmoitetaan Krebs-yksiköissä. Suuren leikkausnopeuden viskositeetit mitattiin käyttäen kartio 9 ja levy-ICI-viskosimetria. Tulokset esitetään taulukossa A yhdessä jaksoittaisten viskositeettimittausten tulosten kanssa. Nämä tulokset osoittavat, että kaksiemäksisen ammoniumfosfaatin lisäys (esimerkit 1 ja 5) ehkäisevät adsorboitumista verrattuna tarkistusnäytteisiin (esimerkit 2 ja 6), kun taas sulfaatti (esimerkit 3 ja 7) ja bentsoaatti (esimerkit 4 ja 8) molemmat parantavat adsorboitumista.

TAULUKKO A

	Esimerkki 1	Esimerkki 2	Esimerkki 3	Esimerkki 4
Adsorptio (mg/g)				
4 - 6 tuntia	120	270	340	320
5 vrk	156			
12 vrk	146			
Viskositeetti (KU/ICI)				
20 min	80/1,15	87/1,20	94/1,45	88/1,35
5 - 6 tuntia	85/1,25	92/1,42	98/1,65	95/1,50
1 vrk	88/1,28	96/1,50	101/1,70	98/1,63
5 vrk	89/1,35	98/1,62	102/1,75	99/1,70
12 vrk	89/1,40	97/1,64		

TAULUKKO A (JATKOA)

	Esimerkki 5	Esimerkki 6	Esimerkki 7	Esimerkki 8
Adsorptio (mg/g)				
4-6 tuntia	330	290	360	330
1 vrk	292	326	386	357
5 vrk	274	321	380	359
Vis-kositeetti (KU/ICI)				
20 min	94/1,40	91/1,32	94/1,45	91/1,45
5-6 tuntia	93/1,42	91/1,40	99/1,60	95/1,45
1 vrk	95/1,43	95/1,48	101/1,70	97/1,65
5 vrk	95/1,45	98/1,60	102/1,75	99/1,70
12 vrk	94/1,50	96/1,64	100/1,85	99/1,78

Esimerkit 9-11

Esimerkkien 1 ja 5 prosessi toistettiin esimerkkien 9 ja 10 valmistamiseksi samassa järjestyksessä. Esimerkki 11 valmistettiin samalla prosessilla kuin esimerkki 2. Esimerkiessä 9 ja 11 kaksiemäksinen ammoniumfosfaatti ja vesi lisättiin esiseokseen. Vertailuesimerkki 1 valmistettiin esimerkin 6 prosessin mukaisesti paitsi, että riittävä määrä Tamol® (Tamol on yhtion Rohm and Haas Company tavaramerkki) 731-polykarboksylaattidispergointiaineen 25 painoprosenttista vesiliuosta dispergointiaineen 1 paino-% kiintoaineipitoisuuden saamiseksi titaanidioksi-

din kiintoaineista laskettuna, lisättiin sen jälkeen, kun maalia oli sekoitettu puolitoista tuntia. Vertailuesimerkki 2 on puolikiiltävä tarkistusmaali, joka perustuu kaupalliseen akryylipolymeerilateksisideaineeseen. Esimerkkien 9-11 ja vertailuesimerkkien 1 ja 2 adsorptio ja viskositeettistabiilisuus mitattiin kuten edellä ja ilmoitetaan taulukossa B. Lisäksi jäätymis-sulamisstabiilisuudet mitattiin seuraamalla viskositeettia viiden jäätymis-sulamisjakson jälkeen ja useita maalin suorituskykyominaisuuksia, kuten peittokyky, kiilto (20°/60°), kovat paakut ja tarttuvuus ja rakkulanmuodostus alkydin pinnalla samoin kuin viskositeetti, polymeerilateksin adsorptio, peittokyky ja kiilto näytteiden 10 vrk:n lämpövanhennuksen jälkeen 60 °C:ssa, mitattiin käyttäen edellä esitettyjä menetelmiä ja ne ilmoitetaan myös taulukoissa B ja C. Nämä tulokset osoittavat, että kaksiemäksinen ammoniumfosfaatti säätää viskositeetin kehittymistä aikaansaaden maaleja, jotka ovat monilta avainsovellutusten suorituskykyominaisuuksilta verrattavissa kaupallisiin materiaaleihin samalla, kun ne myös saavat aikaan parantuneen kiillon ja peittokyvyn.

TAULUKKO B

	Esimerkki 9	Esimerkki 10	Esimerkki 11	Vert. esimerkki 1	Vert. esimerrki 2
Adsorptio (mg/g)					
1 vrk	80	221	237	301	
5 vrk	78	263	232	292	
Viskositeetti (KU/ICI)					
10 min	83/1,25	91/1,41	86/1,28	90/1,30	94/1,40
1,5 tuntia	84/1,20		89/1,30	91/1,33	97/1,38
4 tuntia	83/1,22	90/1,39	93/1,35	94/1,45	96/1,40
7 tuntia	83/1,25		83/1,41	94/1,41	96/1,40
1 vrk	86/1,25	90/1,41	96/1,45	97/1,51	96/1,41
2 vrk	88/1,25	90/1,42	98/1,55	97/1,55	97/1,41
5 vrk	85/1,28		98/1,58	98/1,67	96/1,45
1 vko	85/1,30		97/1,65	101/1,70	95/1,41
2 vko	86/1,31	93/1,45	105/1,75	104/1,75	96/1,49
Peittokyky	7,7	8,2	8,4		6,6
Kiilto (20/60)	25/63	25/62	24/62	27/63	18/59
Kovat paalut	jälkiä	jälkiä	jälkiä		jälkiä
Lämpövanhennetut näytteet:					
Viskositeetti	86/1,45	93/1,62	93/1,67	93/1,69	101/1,48
Adsorptio	55	179	319	371	
Peittokyky	7,8	8,1	8,4		6,4
Kiilto	34/70	33/69	30/66		22/63
Jäätymis-sulamis-näytteet:					

Stormer-vis-kositeetti			102		99
ICI-vis-kositeetti			1,75		1,58

TAULUKKO C

	Esim. 9	Esim. 10	Esim. 11	Vert. esim. 1	Vert. esim. 2
Alkydi Rakkula 8 viikkoa vanha levy					
1 vrk kuiva, 1 h	10	10	10	10	10
1 vrk kuiva, 5 h	10	10	10	10	10
7 vrk kuiva, 1 h	10	10	10	10	10
7 vrk kuiva, 5 h	10	10	10	10	10
Alkydi tarttuvuus (8 viikkoa vanha levy)					
1 vrk kuiva, 5 h (XH/KP)	10/2	10/5	7/0	4/0	9,9/5
7 vrk kuiva, 5 h (XH/KP)	10/7	10/7	10/8	10/8	10/8
Alkydi Rakkula (11 viikkoa vanha levy)					
1 vrk kuiva, 1 h	10	10	10	10	10
1 vrk kuiva, 5 h	10	10	10	8F	10

7 vrk kuiva, 1 h	10	10	10	10	10
7 vrk kuiva, 5 h	10	10	10	10	10
Alkydi tarttuvuus (11 viikkoa vanha levy)					
1 vrk kuiva, 5 h (XH/KP)	10/7	9,7/2	0/0	0/0	10/3
7 vrk kuiva, 5 h (XH/KP)	10/6	9,9/6	9,6/5	10/7	9,8/8

Esimerkit 5-6

Esimerkkien 9-11 ja vertailuesimerkkien 1 ja 2 prosessit toistettiin esimerkkien 12-14 ja vertailuesimerkkien 3 ja 4 valmistamiseksi samassa järjestyksessä paitsi, että Ti-Pure-R-942-titaanidioksidiliete korvattiin Ti-Pure R-742-titaanidioksidilietteellä. Adsorptio ja viskositeettistabiilisuus ja esimerkkien 9--11 ja vertialuesimerkkien 3 ja 4 maalin levitys- ja suorituskykyominaisuudet mitattiin kuten edellä ja ne ilmoitetaan taulukoissa D ja E. Nämä tulokset osoittavat, että kaksiemäksisen ammoniumfosfaatin aikaansaama viskositeetin kehittymisen hallinta ei rajoitu määrättyyn titaanidioksidipigmentin laatuun ja se, voidaanko viskositeetin kehittymistä hallita tällä tavoin, voidaan määrittää kokemusperäisesti.

TAULUKKO D

	Esim. 12	Esim. 13	Esim. 14	Vert. esim. 3	Vert. esim. 4
Adsorptio (mg/g)					
1 vrk	- 17	192	200	352	
7 vrk		128	268		
1 kk	-50		334	427	
5 vko	-46	147	352		
Viskositeetti (KU/ICI)					
10 min.	76/1,18	90/1,45	82/1,20	90/1,40	91/1,45
1,5 h		90/1,35		94/1,35	93/1,40
4 h	76/1,10		87/1,12	95/1,40	
7 h					
1 vrk	77/1,10	86/1,41	95/1,41	100/1,50	95/1,45
2 vrk	76/1,10	86/1,31	94/1,42		96/1,41
5 vrk	79/1,10	89/1,30	105/1,51	105/1,60	100/1,53
1 vko	77/1,10	85/1,30	104/1,60		97/1,45
3 vko	78/1,10	86/1,32	106/1,78	108/1,80	98/1,50
Peittokyky	6	7,7	8,3	8,6	6,3
Kiilto (20/60)	23,4/65,5	32,5/70,9	35/71,7	36,9/71,6	26,3/67,9
Kovat paakut	jälkiä	jälkiä	jälkiä	jälkiä	jälkiä
Lämpövanhennetut näytteet:					
Viskositeetti	88/1,38	103/1,80	110/2,10	114/2,10	107/1,60
Adsorptio	-3	244	403	657	
Peittokyky	7,1	8	8,1	8,5	7,1
Kiilto	43,8/79,2	39,5/74,8	35,5/70,0	43,2/74,9	23,2/64,6

Synereesi	voimakas	voimakas	voimakas	voimakas	voimakas
Jäätymis-sulamis-näytteet:					
Stormer-viskoiteetti			109	101	
ICI-viskositeetti			1,72	1,62	

TAULUKKO E

	Esim. 12	Esim. 13	Esim. 14	Vert.-esim. 3	Vert.-esim. 4
Alkydi Rakkula (8 viikkoa vanha levy)					
1 vrk, kuiva, 1 h	10	10	10	10	10
1 vrk, kuiva, 5 h	10	10	10	10	10
7 vrk, kuiva, 1 h	10	10	10	10	10
7 vrk, kuiva, 5 h	10	10	10	10	10
Alkydi Tarttuvuus (8 viikkoa vanha levy)					
1 vrk, kuiva, 5 h (XH/KP)	10/3	9,8/5	9/2	4/0	9,8/3
7 vrk, kuiva, 5 h (XH/KP)	10/7	10/7	10/8	10/7	9,8/7
Alkydi Rakkula (11 viikkoa vanha levy)					
1 vrk, kuiva, 1 h	10	10	10	10	10
1 vrk, kuiva, 5 h	10	10	10	8F	10
7 vrk, kuiva, 1 h	10	10	10	10	10
7 vrk, kuiva, 5 h	10	10	10	10	10
Alkydi Tarttuvuus (11 viikkoa vanha levy)					
1 vrk, kuiva, 5 h (XH/KP)	9/1	1/0	0/0	0/0	9/1
7 vrk, kuiva, 5 h (XH/KP)	10/5	10/4	9,5/5	9,8/5	6/4

Esimerkit 15-30

Taulukossa F luetellaan lukuisia eri titaanidioksidilaatuja yhdessä niiden fysikaalisten ja kemiallisten avainominaisuuksien kanssa mukaanluettuna niiden pintakerrosten laji, vesidispersion pH (ts. titaanidioksidi vedessä), niiden öljyabsorptioarvot, keskihiukkaskoko mikroneissa, se onko ne valmistettu kloridi- vai sulfaattiprosessilla ja titaanidioksidin painoprosentti kaupallisessa tuotteessa.

TAULUKKO F

Titanidioksidilaatu	Pinnoite	pH	Öljyn adsorptio	Keskihiukkaskoko	TiO_2-prosessi	TiO_2-%
Kuivalaadut:						
TiPure R-700	Al/org	7,3	12,5	0,27	Kloridi	97
TiPure R-900	Al	9,5	16	0,31	Kloridi	94
TiPure R-902	Al/Si	8,7	17	0,32	Kloridi	91
TiPure R-960	Al/paljon Si	7,4	18	0,34	Kloridi	89
Tiona RCL-535	Al(org ?)	7-9	14-18			95
Tioxide R-HD2	Al/org		20		Sulfaatti	94,5
Tioxide R-HD6X	Al/org		18	0,22		95
Tioxide TR-92	Al/Zr/org		18	0,23		93,5
Titanox 2101	Al/Si		20		Sulfaatti	92
Lietelaadut:						
R-942 (liite 902)	Al/Si	8,7	17	0,32	Kloridi	91

RCS-535 (liete 535)	Al/(org ?)	7-9	14-18			95
RCS-9 (liete RCL-9)	Al	6,5-8,5				94
R-HD6X liete	Al/org		18	0,22		95
Kronos 4102 (liete 2102)	Al/Zr	7-8,3	16			94

Tioxide on yhtiön Tioxide Inc. tavaramerkki. Titanox on yhtiön Kronos Inc. tavaramerkki. Tiona on yhtiön SCM Chemicals tavaramerkki. Kronos on yhtiön Kronos, Inc. tavaramerkki.

Valmistettiin puolikiiltäviä kuivalaatua olevia maaleja käyttäen tämän keksinnön prosessia, edellä esitettyjä titaanidioksidipigmenttejä ja seuraavaa kokoonpanoa:

Komponentit	Paino (g)
Vesi	12
Propyleeniglykoli	65
Foamaster VL-vaahdonestoaine	1
Tamol® SG-1 (35 % kiintoaineita)	3,65
Titaanidioksidi	204,72
Polymeerinen akryylilateksi F (47,2% kiintoaineita)	492,60
Triton® X-405 ioniton pinta-aktiivi	9,96
Ropaque® OP-62 läpikuultamaton polymeeripigmentti	28,80
Texanol®-yhteensulautusaine	22,96
Foamaster™ VL-vaahdonestoaine	1,00
Vesi	125,4
Acrysol® RM-825-reologianmodifiointiaine/ paksunnosaine	0,50
Acrysol RM-1020-reologianmodifiointiaine/ paksunnosaine	28,40
Vesi	9,8

Foamaster on yhtiön Henkel Corp. tavaramerkki. Acrysol on yhtiön Rohm and Haas Company tavaramerkki.

Edellä esitetyille komponenteille käytettiin seuraavaa lisäysjärjestystä: ensin Ropaque OP-62 läpikuultamaton polymeeripigmentti sekoitettiin valittuun polymeerilateksiin, lateksiin F,

minkä jälken lisättiin veden, Triton X-405 ionittoman pinta-aktiivin, Texanol-yhteensulautusaineen ja Foamaster VL-vaahdonestoaineen esiseos. Seuraavaksi lisättiin pigmenttijauhate, joka oli valmistettu jauhamalla kulloistakin titaanidioksidia suurinopeuksisessa dispergointilaitteessa 20 minuuttia seuraavassa seoksessa:

?????

Tamol SG-1 on polymeerinen dispergointiaine, jossa ei ole suurta happofunktionaalisuuden määrää verrattuna "vahvoihin" dispergointiaineisiin.

Noin 10 minuutin sekoittamisen jälkeen lisätään reologianmodifiointiaine/paksunnosaineet ja pieni määrä vettä kokonaiskiintoaineipitoisuuden säätämiseksi. "Välittömän lisäyksen" DAP-maalien kyseessä ollen 17,4 g alkuperäisestä vedestä korvattiin 17,44 g:lla 10 painoprosenttista DAP:a. "Viivytetyn lisäyksen" DAP-maalien kyseessä ollen sama määrä lisättiin sen jälkeen, kun esiseosta, sideainetta, läpikuultamatonta polymeeria ja titaanidioksidia oli sekoitettu puolitoista tuntia. Saatujen maalien laskettu pigmentin tilavuuspitoisuus oli 27,4 % ja laskettu kiintoaineiden tilavuus oli 34,0 % ja laskettu kokonaiskiintoaineipitoisuus painosta laskettuna oli 47,0 %.

Puolikiiltävät lietelaatua olevat maalit valmistettiin käyttäen tämän keksinnön prosessia, edellä mainittuja titaanidioksidipigmenttejä ja seuraavaa kokoonpanoa:

Komponentit	Paino (g)
Polymeerinen akryylilateksi F (47,2 % kiintoaineita)	492,60
Triton^{R} X-405 ioniton pinta-aktiivi	9,96
Esiseos:	
Kathon LX 1,5 säilytysaine	1,80
propyleeniglykoli	64,93
vesi	47,95
Texanol^{R}-yhteensulautusaine	24,28
titaanidioksidiliete (75,5 paino-% kiintoaineita)	330,47
Ropaque^{R} OP-62 läpikuultamaton polymeeri	28,77
Sekoita 1,5 tuntia ja lisää sitten:	
kaksiemäksinen ammoniumfosfaatti (10 paino-%)	17,44
Foamaster VL-vaahdonestoaine	2,00
Acrysol RM-1020-reologian modifiointi-aine/paksunnosaine	18,91
vesi	16,09

Komponenttien lisäysjärjestys oli edellä esitetty järjestys ja puolitoista tuntia kului pigmenttilietteen ja kaksiemäksisen ammoniumfosfaatin vesiliuoksen lisäyksen välillä.

Valmistettiin kuivalaatua olevia maaleja ensin 0,5 %:sta Tamol SG-1-jauhatteita käyttämättä kokoonpanossa DAP:a. Jos korkean KU-viskositeetin ongelma oli välittömästi ilmeinen, maali valmistettiin lisäämällä 0,69 % DAP:a (titaanidioksidin painosta) ennen jauhatteen sekoittamista mukaan. Jos mitään viskositeettiongelmaa ei välittömästi ilmennyt, valmistettiin "SG-1/DAP"-maali lisäten DAP 1,5 tuntia sen jälkeen, kun jauhatetta ja sideainetta oli ensin sekoitettu keskenään. Jos SG-1-maalit osoittautuivat riittämättömiksi arvosteltuna viskositeetin

vähittäisenä ajautumisena ylöspäin, prosessi toistettiin käyttäen 0,5 % Tamol 1124-dispergointiainetta, "vahvempaa" dispergointiainetta kuin Tamol SG-1 jauhatteessa jälkimmäisen sijasta. Jos vuorostaan Tamol 1124-maalit osoittautuivat riittämättömäksi, prosessi toistettiin korvaamalla jauhatteessa edellä mainittu seoksella, jossa oli 0,5 % sitruunahappoa ja 0,05 % Tamol 731-dispergointiainetta. Lietekokoonpanoja käytten prosessi oli yksinkertaisempi, koska mikään lietekokoonpanoista ei osoittanut mitään viskositeettiongelmia. Tämän vuoksi valmistettiin kaksi maalia kutakin lietettä käyttäen: yksi ilman DAP:a ja yksi lisäten DAP 1,5 tunnin kuluttua. Paksunnosainemäärät säädettiin niin, että KU-alkuviskositeetiksi saatiin noin 85 - 105 ja vettä lisättiin kiintoaineiden vakio tilavuuspitoisuuden aikaansaamiseksi. Kuiva- ja lietelaatua olevat tarkistusmaalit valmistettiin käyttäen tavanomaisia kokoonpanoja.

Kutakin seostettua maalia verrattiin vastaavaan tarkistusmaaliin, joka oli valmistettu käyttäen kaupallista puolikiiltävää akryylilateksisideainetta, Rhoplex^{R} SG-10M, peittokyvyn, kiillon, huoneenlämpötilan viskositeettistabiilisuuden ja huoneenlämpötilan synereesin suhteen. Rhoplex on yhtiön Rohm and Haas Company tavaramerkki. Näiden arvostelujen tulokset esitetään taulukossa G.

TAULUKKO G

Esimerkki	Laatu	Dispergointiaine	DAP:n lisäys	Peittokyvyn kasvu	Kiillon kasvu	Synereesi	Paksuntimen teho	Viskositeetti-stabiilisuus
	Kuiva laadut:							
15	DuPont R-700	SG-1	1,5 h	+2 %	+6	++	+	hyvä
16[1]	DuPont R-900	sitruunahappo	heti	+10 %	-6	=	+	hyvä
17	DuPont R-902	SG-1	ei lainkaan	+6 %	+11	++	+	hyvä
18	DuPont R-960	1124	heti	+4 %	+0	+	+	hyvä
19	Tiona RCL-535	SG-1	ei lainkaan	+7 %	+18	++	+	hyvä
20	Tioxide R-HD2	1124	1,5 h	+5 %	+6	+	=	vähäinen
21	Tioxide R-HD6X	SG-1	1,5 h	+8 %	+13	++	+	hyvä
22	Tioxide TR-92	sitruunahappo	heti	+17 %	+14	++	+	hyvä
23	Titanox 2101	1124	1,5 h	+10 %	+0	=	+	hyvä
	Lietelaadut:							
24	TiPure R-942 (liete 902)	ei lainkaan	1,5 h	+31 %	+15	+	+	hyvä
25	Tioxide RCS-535 (liete 535)	ei lainkaan	1,5 h	+14 %	+16	+	+	hyvä
26	Tioxide RCS-9 (liete RCL-9)	ei lainkaan	1,5 h	+20 %	+17	+	+	kohtalainen
27	Tioxide R-HD6X liete	ei lainkaan	1,5 h	+7 %	+18	=	+	hyvä
28	Kronos 4102 (Liete 2102)	ei lainkaan	1,5 h	+0 %	+0	-	+	hyvä

Neljästätoista testatusta titaanidioksidilaadusta kokoonpanoja, joilla oli hyväksyttävät viskositeetin kasvut tasapainotilassa (< 5 KU:n muutos 1 vuorokauden ja 1 viikon lukemien välillä ja alle 0,3 yksikön muutos ICI-viskositeetissa) oli 13 näistä laaduista. Näistä 13 laadusta kaikilla paitsi kahdella oli merkittävät peittokyvyn kasvut, jotka vaihtelivat 4 %:sta (R-960) 31 %:iin (R-942). Näihin peittokyvyn kasvuihin liittyi jopa 18 pisteen kasvut 20°:n kiillossa ja jopa 22 pisteen kasvut 60°:n kiillossa. Lisäksi huoneenlämpötilan synereesi parani 10:llä 14:sta testatusta laadusta. Tulokset olivat erityisen hyvät lietelaaduilla. Yleensä lietelaaduilla saatiin erinomaiset tulokset, kun lietteeseen ei lisätty mitään dispergointiainetta. Kuivalaaduilla 0,5 % dispergointiainetta oli riittävä määrä ja Tamol 1124- tai sitruunahappodispergointiaine aikaansai toisinaan viskositeetin lisästabiilisuutta huoneenlämpötilassa. DAP:n vaikutus adsorptioon vaihteli, mutta yleensä se oli hyödyllinen kokoonpanossa. Kuitenkin joissakin tapauksissa se oli tehokkaampi, jos se lisättiin alussa ja muissa tapauksissa se oli tehokkaampi, jos se lisättiin sen jälkeen, kun titaanidioksidihiukkasia ja valitun polymeerilateksin hiukkasia oli sekoitettu keskenään vähintään noin tunnin ajan.

Tamol SG-1-valmisteella dispergoitujen kuivien titaanidioksidilaatujen ja lietelaatujen peittokyvyssä oli vain vähän näennäistä vaihtelevuutta, kun niitä käytettiin yhdessä valitun polymeerilateksin, lateksin F kanssa. Näin ollen tämä keksintö saa edullisesti aikaan keinon varmistaa, että suorituskykyerot eri tyyppisten titaanidioksidien, titaanidioksididispersoidien (kuivajauhettu/liete) ja titaanidioksidierien välillä minimoituvat.

Paenttivaatimukset

1. Menetelmä vesidispersion valmistamiseksi, joka sisältää valitun polymeerilateksin hiukkasia ja titaanidioksidipigmentin hiukkasia, ja valitun polymeerilateksin hiukkasten adsorboitumisen säätämiseksi titaanidioksidihiukkasiin, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä:

a) valmistetaan valitun polymeerilateksin hiukkasten dispersio tai suspensio vesipitoiseen väliaineeseen, jonka valitun polymeerilateksin hiukkasissa on vähintään yksi divetyfosfaattifunktionaalinen ryhmä;

b) sekoitetaan keskenään titaanidioksidipigmenttihiukkasia, edullisesti dispergoituna vesipitoiseen väliaineeseen, ja valitun polymeerilateksin hiukkasia;

c) annetaan valitun polymeerilateksin hiukkasten adsorboitua titaanidioksidihiukkasiin; ja

d) lisätään tehokas määrä kaksiemäksistä fosfaattia valitun polyumeerilateksin hiukkasten ja titaanidioksidihiukkasten seokseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaksiemäksinen fosfaatti aikaansaadaan lisäämällä vesiliukoista fosfaattisuolaa valitun polymeerilateksin hiukkasten ja titaanidioksidihiukkasten seokseen.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen fosfaattisuola on kaksiemäksinen ammonioumfosfaatti.

4. Patenttivaatimusken 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valitun polymeerilateksin hiukkaset valmistetaan polymeroimalla monomeereja, jotka sisältä-

vät ainakin yhtä kopolymeroituvaa divetyfosfaatti-funktionaalista monomeeria.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfaattisuola lisätään vähintään kymmenen minuuttia ja edullisesti ajanjakson aikana, joka vaihtelee puolesta tunnista neljään tuntiin niiden vesipitoisten väliaineiden ensimmäisen sekoituksen jälkeen, jotka sisältävät titaanidioksidipigmentin hiukkasia ja valitun polymeerilateksin hiukkasia.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätty fosfaattisuolan määrä on 0,25 - 2 paino-% laskettuna titaanidioksidikiintoaineista ja ilmoitettuna kaksiemäksisenä ammoniumfosfaattina.

7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valitun polymeerilateksin hiukkasten keskihiukkaskoko on alle 135 nm, edullisesti alle 105 nm.

8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valittu polymeerilateksi sisältää divetyfosfaattiesteri-funktionaalisia ryhmiä ja valittu polymeerilateksi on polymeroitu monomeerista, joka sisältää vähintään yhtä polymeroituvaa, divetyfosfaatti-funktionaalista monomeeria, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat:
2-hydroksietyylimetakrylaatin fosforihappomonoesteri,
2-hydroksietyylimetakrylaatin fosforihappodiesteri,
3-hydroksipropyylimetakrylaatin fosforihappomonoesteri ja
3-hydroksipropyylimetakrylaatin fosforihappodiesteri,
divetyvinyylibentsyylifosfaatit,
$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CH[OPO(OH)_2]CH_3$ ja
$CH_2=CCH_3CO_2CH_2CHOHCH_2OPO(OH)_2$.

9. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valitun polymeerilateksin tehollinen lasisiirtymälämpötila on yli 20 °C ja edullisesti yli 50 °C.

10. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valitun polymeerilateksin hiukkasten keskikoko on 20 nanometristä neljään kertaan titaanidioksidipigmenttihiukkasten keskihiukkaskoko ja edullisesti valitun polymeerilateksin hiukkasten keskikoko on puolesta titaanidioksidipigmenttihiukkasten keskikoosta yhtä suureen kuin titaanidioksidipigmenttihiukkasten keskikoko.

11. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valitun polymeerilateksin tehollinen lasisiirtymälämpötila on alle 20 °C ja valitun polymeerilateksin keskihiukkaskoko on sellainen, että vastaavan pinnoitetuotteen ennalta määrätyllä pigmentin tilavuuspitoisuudella se saa aikaan tarpeeksi valitun polymeerilateksin hiukkasia jokaisen titaanidioksidihiukkasen pinnan peittämiseksi tehokkaasti yhdistelmähiukkasia muodostettaessa.

12. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä lisäksi sekoitetaan polymeerilateksisideainehiukkasten vesidispersioon vesidispersio, joka sisältää valitun polymeerilateksin hiukkasia ja titaanidioksidipigmenttihiukkasia.

13. Missä tahansa edellä olevassa patenttivaatimuksessa määritellyn menetelmän mukaisesti valmistettu pinnoitekoostumus, t u n n e t t u siitä, että sen PVC-arvo on edullisesti 5 - 60 %.



Missing part