(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 915850 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 915850

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F218/10
C08F214/18
C09D131/02
C09D127/12

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.12.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.12.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **16.06.1992**

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

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

15.12.1990 DE 4040130

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Hoechst Aktiengesellschaft,** 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Schlipf, Michael,** BRD, SAKSA, (DE)
2 • **Merten, Gerhard,** BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Verkkoutuvia, fluoripitoisia kopolymeerejä ja näihin kopolymeereihin perustuvia lakkoja

Förnätbara fluorhaltiga kopolymerer och på dessa kopolymerer baserade lack

Verkkoutuvia, fluoripitoisia kopolymeerejä ja näihin kopolymeereihin perustuvia lakkoja

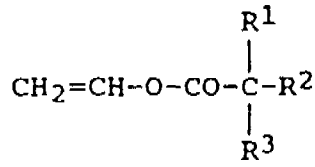
Keksintö koskee verkkoutuvia, fluoripitoisia kopolymeerejä ja näihin kopolymeereihin perustuvia lakkakoostumuksia.

Fluoripitoiset polymeerit, joiden avulla saadaan kylmä- tai lämpökovettuvien verkkouttajien vaikuttaessa lujasti tarttuvia lakkauksia, erityisesti teollisia lakkauksia, ovat yleisesti tunnettuja.

Erityisesti US-patenttijulkaisusta 4 584 343 tunnetaan lakkasysteemi, jonka perustana on fluoripitoinen kopolymeeri, joka fluoriolefiinin lisäksi sisältää vielä saippuoitumista vastustavan haaroittuneen karboksyylihapon vinyyliesterin yksiköitä ja saippuoitumista suosivan lyhytketjuisen karboksyylihapon vinyyliesterin yksiköitä. Käsitteellä "saippuoituminen" tulee käsittää tällöin tämän selitysosan yhteydessä sekä esterilohkaisua hydrolyysin avulla että alkoholyysin avulla. Saippuoitumisen avulla viime mainitut muutetaan OH-ryhmiksi ja muotoillaan sopivien kovettimien ja tavallisten lisäaineiden avulla teollisesti käyttökelpoiseksi, erityisesti nauhapäällystysmenetelmään sopivaksi lakkasysteemiksi. Sellaisilla lakkasysteemeillä on joukko erinomaisia ominaisuuksia kuten tarttuvuus, pintakovuus, kiillon- ja säänkestävyys. Nämä systeemit tosin kovetetaan nopeasti tavallisilla kovettimilla, mutta niillä on levittämisen jälkeen vielä pitkähkön ajan tietty jäännöstahmeus, joka tekee mahdolliseksi pölyhiukkasten tarttumisen ilmasta ja siten pinnan likaantumisen. Sen vuoksi oli olemassa tehtävä etsiä polymeerejä, joilla ei ole tätä haittaa.

Tämän tehtävän ratkaisemiseksi tämä keksintö asettaa käyttöön verkkoutuvan, fluoripitoisen kopolymeerin, joka koostuu

a) 10 - 60 mooliprosentista sellaisen vinyylieste-rin kopolymeroituja yksiköitä, jolla on yleinen kaava

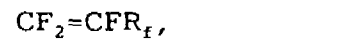


jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat alkyyliryhmiä ja jolloin koko asyy-liryhmässä on 9 C-atomia ja se koostuu isomeereistä, jois-sa on kaksi kvartaarista C-atomia ja joihin on sekoitettu 0 - 80 mol-% isomeerejä, joiden asyyliryhmässä on yksi kvartaarinen C-atomi yhdessä vähintään yhden tertiaarisen C-atomin kanssa,

b) 20 - 50 mooliprosentista sellaisen vinyylieste-rin kopolymeroituja yksiköitä, jolla on kaava

jossa R^4 on suoraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on 1 - 3 C-atomia ja jolloin 50 - 100 % vinyyliesterin b) kopolyme-roiduista yksiköistä on saippuoinnin avulla saadussa OH-muodossa, sekä

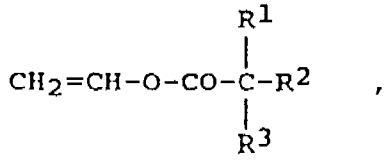
c) sellaisen perfluoriolefiinin kopolymeroiduista yksiköistä, jolla on kaava



jossa R_f on F tai perfluorialkyyliryhmä, jossa on 1 - 8 C-atomia, jolloin määrä on sellainen, että komponenttien a) + b) + c) summa on 100 mol-%, kuitenkin siten, että kopolymeerissä on vähintään 10 mol-% perfluoriolefiiniä.

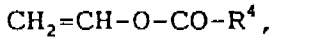
Edullisesti tämä on verkkoutuva, fluoripitoinen kopolymeeri, joka koostuu

a) 15 - 60 mooliprosentista sellaisen vinyylieste-rin kopolymeroituja yksiköitä, jolla on yleinen kaava



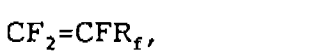
jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat alkyyliryhmiä ja jolloin koko asyyliryhmässä on 9 C-atomia ja se koostuu isomeereistä, joissa on kaksi kvartaarista C-atomia, joihin on sekoitettu 0 - 80 mol-% isomeerejä, joiden asyyliryhmässä on yksi kvartaarinen C-atomi yhdessä vähintään yhden tertiaarisen C-atomin kanssa,

b) 15 - 45 mooliprosentista sellaisen vinyylieste-rin kopolymeroituja yksiköitä, jolla on kaava



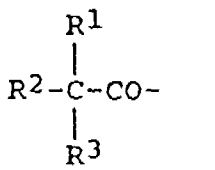
jossa R^4 on suoraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on 1 - 3 C-atomia ja jolloin 50 - 100 % vinyyliesterin b) kopolymeroiduista yksiköistä on saippuoinnin avulla saadussa OH-muodossa, sekä

c) sellaisen perfluoriolefiinin kopolymeroiduista yksiköistä, jolla on kaava



jossa R_f on F tai perfluorialkyyliryhmä, jossa on 1 - 8 C-atomia, jolloin määrä on sellainen, että komponenttien a) + b) + c) summa on 100 mol-%, kuitenkin siten, että kopolymeerissä on vähintään 20 mol-% perfluoriolefiiniä.

Keksinnön mukaisen kopolymeerin sisältämän vinyyliesterin komponentissa a) on asyyliryhmä, jolla on yleinen kaava



jossa on yhteensä 9 C-atomia ja erityisenä tunnusmerkkinä vielä yksi kvartaarinen C-atomi edellä esitetyn kaavan CO-ryhmän suhteen alfa-asemassa olevan C-atomin lisäksi. Tällöin nämä isomeerit, joissa on kaksi kvartaarista C-atomia, voivat olla yksin - erityisesti seoksena - tai sisältää 0 - 80 mol-% sellaisia isomeerejä, joissa on CO-ryhmän suhteen alfa-asemassa olevan kvartaarisen C-atomin lisäksi vielä ainakin yksi tertiaarinen C-atomi.

Edullisesti näiden vinyyliesterien asyyliryhmä on isomeeriseos, jossa kaksi kvartaarista C-atomia sisältävien isomeerien lisäksi on lisäksi vielä 0,5 - 80 mol-% isomeerejä, joissa on yksi kvartaarinen ja yksi tertiaarinen C-atomi samassa molekyylissä. Mukana voi olla myös kaikkia kolmea mainittua lajia, jolloin osuudet on valittava niin, että niiden summa on 100. Sellaiset voimakkaasti haaroittuneet vinyyliesterit vastustavat saippuoitumista käytännöllisesti katsoen täydellisesti.

Sellaisia erittäin haaroittuneita karboksyylihappoja, joiden perustana ovat nämä asyyliryhmät, voidaan valmistaa dimeroimalla isobuteenia ja sen jälkeen suorittamalla näille dimeereille Kochin synteesi hiilimonoksidin ja veden avulla. Vastaavia vinyyliestereitä voidaan valmistaa transvinyloimalla vinyyliasetaattia. Niitä voidaan saada kuitenkin myös Reppe-synteesin avulla saattamalla karboksyylihapot reagoimaan asetyleenin kanssa.

Sopivia vinyyliestereitä kopolymeerin komponenttiin b) ovat sellaiset, joilla on kaava

$$CH_2=CH-O-CO-R^4,$$

jossa R^4 on metyyli-, etyyli- tai propyyliryhmä. Edullinen on vinyyliasetaatti.

Keksinnön mukaisen kopolymeerin komponentti c) on perfluoriolefiini, jolla on kaava

$CH_2=CFR_f$,

jossa R_f on F tai perfluorialkyyliryhmä, jossa on 1 - 8 C-atomia. Esimerkkeinä näistä mainittakoon perfluoributeeni-1, perfluoriokteeni-1, perfluorihekseeni-1 ja perfluori-isobuteeni, edullisesti heksafluoripropyleeni ja erityisesti tetrafluorietyleeni, jota on edellä mainittuina osuuksina, mutta jonka osuuden ei tule ylittää 10 mooliprosenttia, edullisesti 20 mooliprosenttia.

Keksinnön mukaisten kopolymeerien valmistus tapahtuu siten, että ensin komponentin a) haaroittuneelle vinyyliesterille, komponentin b) vinyyliesterille ja komponentin c) perfluoriolefiinille suoritetaan kopolymerointi ja sitten kopolymeerin komponentti b) muutetaan emäksistä saippuointia käyttäen, erityisesti alempien alkoholien avulla 50 - 100-prosenttisesti, edullisesti 50 - 80-prosenttiseksi OH-muotoon.

Kopolymerointi suoritetaan edullisesti orgaanisissa liuottimissa, jotka liuottavat muodostuneen kopolymeerin. Tätä tarkoitusta varten sopivia liuottimia ovat erityisesti perfluoratut tai fluorilla ja kloorilla perhalogenoidut tai osittain halogenoidut liuottimet, kuten esimerkiksi 1,1,2-triklooritrifluorietaani, perfluorisyklobutaani tai 1,1,1-trifluori-2-kloorietaani. Lisäksi kyseeseen tulevat alkanolit, kuten tertiaarinen butanoli, karboksyylihappoesterit, kuten esimerkiksi butyyliasetaatti tai n-propyyliasetaatti, tai alifaattiset tai sykloalifaattiset ketonit, kuten esimerkiksi metyyli-isobutyyliketoni tai sykloheksanoni, sekä lisäksi alkyyliaromaatit, kuten esimerkiksi tolueeni tai ksyleeni, tai myös mainittujen liuottimien seokset sekä lisäksi mainittujen liuottimien seokset etanolin kanssa.

Kopolymerointi voi johtaa myös kolloidisiin dispersioihin käytettäessä emulsiopolymerointimenetelmää vesifaasissa. Sitä varten liuokseen on lisättävä emulgaat-

toreita määränä 0,01 - 2 paino-% mukana olevan vesipitoisen polymerointiväliaineen suhteen. Periaatteessa käyttökelpoisia ovat kaikki alan ammattilaiselle tutut ei-ioniset ja anioniset emulgaattorit, jotka sopivat perfluoriolefiinien emulsiopolymerointiin. Sellaisia emulgaattoreita ovat -hydrofluorikarboksyylihappojen, perfluorialkoksipropionihappojen, erityisesti perfluoripropoksipropionihapon, perfluorialkyylisulfonihappojen, perfluorialkyylifosfonihappojen sekä edullisesti pitkähköjä perfluorialkyyliketjuja omaavien, erityisesti sellaisten, joissa on 6 - 12 C-atomia perfluorialkyyliryhmässä, perfluorikarboksyylihappojen ammonium- ja alkalisuolat. Edellä mainittuja emulgaattoreita voidaan käyttää myös vapaina happoinaan ja mahdollisesti neutraloida ammoniakilla, jolloin hapon ja ammoniakin suhteella voidaan samanaikaisesti säätää myös pH-arvoa. On mahdollista käyttää myös fluoraamattomia emulgaattoreita.

Lisäksi kopolymeroinnin yhteydessä voidaan käyttää mahdollisesti puskurointiaineita. Jos tulee välttää komponentin b) vinyyliesterin ennenaikainen saippuoituminen, on tarkoituksenmukaista suorittaa kopolymerointi pH-arvojen happamalla tai korkeintaan heikosti emäksisellä alueella, siis pH-arvoilla noin 3 - 8.

Keksinnön mukaisten kopolymeerien valmistus voidaan suorittaa myös suspensiopolymerointimenetelmää käyttäen. Sitä varten säädetään vaadittava heikosti hapan tai heikosti emäksinen pH-alue lisäämällä sopivia puskurointiaineita, jotka toimivat useimmiten samanaikaisesti myös saostusaineina, kuten esimerkiksi booraksi. Voi olla tarkoituksenmukaista lisätä myös suspensiopolymeroinnin yhteydessä pienehkö määrä edellä mainittuja emulgaattoreita, jotta vältettäisiin paakkuuntumiset ja kattilakivikerrokset ja jotta saavutettaisiin kopolymeraatin tasaisempi hiukkaskoko. Sellaisten emulgaattoreiden määrä on

tällöin tavallisesti alle 150 miljoonasosaa, edullisesti alle 50 miljoonasosaa vesiliuoksen suhteen.

Mainittujen komonomeerien kopolymerointi saatetaan käyntiin radikaaleja muodostavien initiaattoreiden läsnä ollessa. Radikaalien muodostamista varten kyseeseen tulevat joko kova, energiarikas säteily tai kulloinkin käytettyyn liuottimeen tai liuotinseokseen liukoiset, radikaaleja muodostavat initiaattorit, jollaisia alan asiantuntija tuntee suuria määriä perfluoriolefiinien kopolymerointiin. Sellaisia initiaattoreita ovat erityisesti peroksidiset yhdisteet. Tässä mainittakoon esimerkiksi vain asyyliperoksidit, kuten esimerkiksi diasetyyliperoksidi, dipropionyyliperoksidi, dibutyryyliperoksidi, dibentsoyyliperoksidi, bentsoyyliasetyyliperoksidi, dilauroyyliperoksidi, dimeripihkahappoperoksidi tai diglutaarihappoperoksidi; peroksidikarbonaatit kuten esimerkiksi di-2-etyyliheksyyliperoksidikarbonaatti, disykloheksyyliperoksidikarbonaatti, bis-(4-tert.-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaatti, dimyristyyliperoksidikarbonaatti ja disetyyliperoksidikarbonaatti; sekä lisäksi kumyyliperneodekanoaatti, tert.-butyyliperneodekanoaatti, tert.-amyyliperpivalaatti, tert.-butyyliperpivalaatti, tert.-butyyliper-2-etyyliheksanoaatti, tert.-butyylipermaleinaatti, tert.-butyyliperisononanoaatti, 2,5-dimetyyliheksaani-2,5-diperbentsoaatti ja tert.-butyyliperbentsoaatti. Sopivia ovat lisäksi perfluoriasyyliperoksidit tai -hydrofluoriasyyliperoksidit. Toisen ryhmän käyttökelpoisia initiaattoreita muodostavat vesiliukoiset atsoyhdisteet.

Lisäksi kopolymerointiin vesifaasissa on mainittava vesiliukoiset perhapot, kuten peretikkahappo, sekä niiden vesiliukoiset suolat (erityisesti ammonium-, natrium- ja kaliumsuolat) tai niiden esterit, kuten esimerkiksi tert.-butyyliperoksiasetaatti ja tert.-butyyliperoksipivalaatti. Voidaan käyttää myös muiden perhappojen

vesiliukoisia suoloja, erityisesti ammonium-, kalium- ja natriumsuoloja, kuten peroksomono- ja peroksodisulfaatit, perfosfaatit, perboraatit tai perkarbonaatit. Ennen kaikkea matalahkolla lämpötila-alueella initiaattoreina voidaan käyttää myös tunnettuja redox-systeemejä mahdollisesti koaktivaattoreiden kanssa, jotka tuottavat lämpötiloissa välillä 10 - 50 °C jo riittävässä määrin radikaaleja. Alan ammattilaiselle perfluoriolefiinien polymerointiin tavallisista redox-systeemeistä mainittakoon tässä esimerkiksi vesiliukoisten peroksidisten yhdisteiden, edullisesti peroksodisulfaattien yhdistelmä vetysulfiitin tai disulfiitin kanssa tai niiden liittymistuotteet formaldehydiä (Rongalit^{R}), tiosulfaattia sekä diimiiniä vapauttavien yhdisteiden kuten esimerkiksi hydratsiinin tai atsodikarboksyylihappoamidin kanssa.

Silloin koko initiaattorimäärä voidaan lisätä polymerointiseoksen reaktion alussa. Voi kuitenkin olla tarkoituksenmukaista johtaa initiaattorin kokonaismäärä keskeytymättömästi polymeroinnin kuluessa. Samoin osa initiaattorin määrästä voidaan lisätä myös reaktion alussa ja johtaa loppu yhdellä kertaa tai erinä.

Edullista on myös lisätä sopivia säätävän vaikutuksen omaavia ketjunsiirtoaineita kopolymeroinnin yhteydessä sekä suoritettaessa kopolymerointia orgaanisessa liuottimessa että suoritettaessa sitä emulsio- tai suspensiomenetelmällä vesiliuoksessa. Ketjunsiirtoaineiksi sopivia ovat alifaattiset alkoholit tai eetterialkoholit, joissa on lyhyt ketju, alifaattiset karboksyylihappoesterit tai ketonit, dialkyyliglykolit, merkaptaanit sekä lisäksi myös tyydyttyneet alifaattiset halogeenihiilivedyt, jotka sisältävät halogeenina fluoria, klooria ja/tai bromia ja mahdollisesti vielä vetyä. Esimerkkeinä sellaisista halogeenihiilivedyistä mainittakoon tetrakloorimetaani, trikloorietaani, tetrafluoridibromimetaani sekä erityisesti trikloorimetaani (kloroformi), dikloorimetaani

(metyleenikloridi) ja tetrakloorimetaani (hiilitetrakloridi). Ketjunsiirtoaine lisätään tavallisesti polymeroinnin alussa, mutta se voidaan annostella kuitenkin myös osina ja prosessin myöhemmässä vaiheessa.

Kopolymerointi suoritetaan lämpötiloissa 0 - 100 °C, edullisesti 35 - 85 °C, jolloin tämä lämpötila määräytyy yksityiskohtaisesti erityisesti käytetyn initiaattorin laadun mukaan. Perfluoriolefiinia lisätään kopolymeroinnin yhteydessä paineen alaisena ja tämä paine pidetään sitten yllä. Se voi olla alueella arvosta hiukan yli normaalipaineen arvoon noin 40 baari, edullisesti paine pidetään arvossa 5 - 25 baari. Polymeroinnin päättämiseksi perfluoriolefiinin johtaminen keskeytetään ja odotetaan reaktion päättymistä.

Edullisesti kopolymeroinnin alussa laitetaan noin 5 - 60 paino-% teoreettisesti vaadittavasta määrästä komponentin a) ja komponentin b) vinyyliestereitä polymerointiastiaan, loppu annostellaan sitten kopolymeroinnin kuluessa perfluoriolefiinin kanssa. On kuitenkin myös mahdollista laittaa vain osa komponentin a) vinyyliesterin määrästä ja loput sen teoreettisesti vaadittavasta kokonaismäärästä johdetaan myöhemmin yhdessä komponentin b) vinyyliesterin ja perfluoriolefiinin kokonaismäärän kanssa. Lopulta polymerointi voidaan aloittaa johtamalla kaikkia komponentteja (jolloin yksi tai useampia voi olla myös esisekoitettu) samanaikaisesti ja tätä johtamista jatketaan edelleen prosessin kuluessa.

Aina valitun menetelmän mukaan kopolymeroinnin yhteydessä kopolymeeri muodostuu kirkkaana, matalan viskositeetin omaavana liuoksena, rakeisena jauheena tai vesipitoisena, kolloidisena dispersiona. Viime mainittu saostetaan ensin lisäämällä sopivaa koagulointiainetta tai käyttämällä suuria leikkausvoimia.

Niin saadulle keksinnön mukaiselle kopolymeerille suoritetaan sen jälkeen jälkikäsittely komponentin b) vi-

nyyliesterin yksiköiden saippuoimiseksi. Sitä varten jauhemainen kopolymeeri liuotetaan ensin alkanoliin, jossa on 1 - 4 C-atomia ja saostetaan sitten vedellä. Saippuointi voidaan suorittaa myös käyttäen emästen vesiliuoksia tai kvaternaarisia ammoniumhydroksideja.

Liuoksessa olevien kopolymeerin jatkokäsittelyä varten on tarkoituksenmukaista käyttää menetelmää, jossa

a) ensin poistetaan pääosa liuottimesta tislaamalla normaalipaineessa,

b) sitten poistetaan jäännösmonomeerit alipainetislauksella käyttäen erittäin viskoosin kopolymeerin pakkosyöttöä,

c) tämä erittäin viskoosi kopolymeeri liuotetaan 1 - 4 C-atomia sisältävän alkanolin ja liuottimen seokseen, jolloin tämän seoksen tulee pystyä liuottamaan myös saippuoitu tuote homogeenisesti, ja

d) suoritetaan saippuointi lisäämällä emäksistä ainetta, mahdollisesti poistetaan liuotin kohdan c) tuotteesta tislaamalla ja jäljelle jäävä erittäin viskoosi polymeeri liuotetaan lakkaliuottimeen ja

e) syntyneelle kopolymeeriliuokselle suoritetaan suodatus.

Mainitulla menetelmällä on mahdollista muuttaa komponentin b) vinyyliesterin yksiköt 50 - 100 prosentin, edullisesti 50 - 80 prosentin osuudelta OH-ryhmiksi.

Tällä tavalla saadut keksinnön mukaiset kopolymeerit liukenevat hyvin suureen määrään orgaanisia liuottimia, ennen kaikkea sellaisiin liuottimiin ja liuotinseoksiin, jollaisia käytetään tavallisesti lakkateollisuudessa.

Sellaisia liuottimia valitaan ennen kaikkea seuraavista ryhmistä: alifaattiset alkoholit, joissa on 1 - 8 C-atomia, erityisesti 4 - 8 C-atomia; polyglykolit kuten etyleenidiglykoli, etyleenitriglykoli, propyleenidiglykoli, propyleenitriglykoli; sellaisten glykolien mono-

ja dieetterit kuten esimerkiksi etyleeniglykolimonoetyylieetteri, etyleeniglykolidietyylieetteri, etyleeniglykolimonobutyylieetteri, etyleeniglykolidibutyylieetteri, propyleeniglykolimonometyylieetteri; glykoliesterit tai glykolieetteriesterit kuten esimerkiksi etyleeniglykoliasetaatti tai etyleeniglykoliasetaattietyylieetteri, propyleeniglykoliasetaattietyylieetteri ja -metyylieetteri; lisäksi alkyloidut ja dialkyloidut aromaatit kuten esimerkiksi ksyleeni ja dietyylibentseeni sekä alkyloitujen aromaattien isomeeriseokset, jollaisia myydään kauppanimillä ®Solvesso tai ®Shellsol; ketonit kuten esimerkiksi metyyli-isobutyyliketoni, sykloheksanoni ja isoforoni; karboksyylihappoesterit, erityisesti etikkahapon ja propionihapon esterit 1 - 6 C-atomia omaavien alkoholien kanssa; lisäksi vielä sellaisten liuottimien kaikki seokset, mikäli ne sekoittuvat toisiinsa homogeenisesti. Liuotettujen kopolymeerin seossuhde liuottimeen voi olla 95:5 = 5:95, edullisesti 90:10 = 10:90, ja voidaan siis valmistaa myös lakkasysteemejä, joissa on suuret sidehartsiosuudet ("high solids").

Keksinnön mukaiset kopolymeerit sisältävät OH-ryhmiä, jotka tekevät mahdolliseksi lakan kemiallisen kovettumisen levityksen jälkeen. Verkkoutumismekanismin valinnasta riippuen kovettuminen voi tapahtua lämpötiloissa 10 - 300 °C, edullisesti 15 - 250 °C.

Jos keksinnön mukaisia kopolymeerejä käytetään lämpökovettuvan lakan valmistukseen, mukaan voidaan sekoittaa erilaisia kovettimia, esimerkiksi aminomuoveja kuten melamiinihartseja ja ureahartseja, tai myös moniemäksisiä happoja ja anhydridejä sekä suojattuja polyisosyanaatteja, jolloin nämä seokset ovat yksikomponenttisia päällystyssysteemejä.

Näistä syntyy päällysteitä, jotka toimivat erinomaisesti ja joiden avulla saadaan erityisen elastisia, hyvin tarttuvia, korroosion ja sään kestäviä, erityisesti

vettä kestäviä pohjustuksia, peitelakkoja ja yksikerroslakkauksia. Sellaisten yksikomponentti-päällystyssysteemeinä olevien, modifioitujen lakkojen kovettamiseen tarvitaan kovetuslämpötiloja vähintään 80 °C. Verkkoutumisreaktiota voidaan kiihdyttää lisäämällä hapanta katalysaattoria kuten esimerkiksi p-tolueenisulfonihappoa tai sen suoloja.

Tyypillisiä esimerkkejä aminomuoveista ovat aminoryhmiä sisältävien yhdisteiden kuten melamiinin, urean, asetoguanamiinin tai bentsoguanamiinin ja aldehydien kuten esimerkiksi formaldehydin, paraformaldehydin, asetaldehydin tai glyoksaalin kondensaatiotuotteet sekä tuotteet, joita saadaan eetteröimällä näitä kondensaatiotuotteita alkoholeilla. Tätä varten käytetään edullisesti C_1-C_4-alkoholeja. Esimerkkeinä näistä mainittakoon: heksametyylieetteröity metylolimelamiini, heksabutyylieetteröity metylolimelamiini, metyylibutyylieetteröity metylolimelamiini, metyylieetteröity metylolimelamiini, butyylieetteröity metylolimelamiini ja isobutyylieetteröity metylolimelamiini. Yhteensopivuuden kannalta keksinnön mukaisen kopolymeerin kanssa on edullista käyttää metyylieetteröityjä metylolimelamiineja ja tässä erityisesti penta-bis-heksametyylieetteröityjä metylolimelamiineja.

Tyypillisiä esimerkkejä moniemäksisistä hapoista ovat akryylihartsit, joissa on vähintään kaksi karboksyyliryhmää kussakin molekyylissä, polyesterihartsit, joissa on vähintään kaksi karboksyyliryhmää kussakin molekyylissä, ja aromaattiset moniemäksiset hapot, kuten esimerkiksi trimelliittihappo ja pyromelliittihappo.

Tyypillisiä esimerkkejä moniemäksisistä happoanhydrideistä ovat meripihkahappoanhydridi, trimelliittihappoanhydridi, pyromelliittihappoanhydridi ja vinyylipolymeerit, joissa on karboksyylihappoanhydridiryhmiä.

Tyypillisiä esimerkkejä suojatuista polyisosyanaateista saadaan, kun polyuretaanikemiasta tunnettuja poly-

isosyanaatteja suojataan tavallisilla suojausaineilla, kuten esimerkiksi alkoholeilla, fenolisia OH-ryhmiä omaavilla yhdisteillä, oksiimeilla, laktaameilla, asetetikkahapon etyyliestereillä ja N-monosubstituoiduilla karboksyylihappoamideilla.

Jos kopolymeeriä toisaalta käytetään sellaisen lakan valmistukseen, jolla kovettuminen tulee tapahtumaan jo huoneenlämpötilassa, verkkouttavana aineena käytetään suojaamatonta polyisosyanaattia. Tällaisessa käytössä kovetin sekoitetaan ennen käyttöä erikseen ja käytetään kaksikomponenttista päällystyssysteemiä.

Tyypillisiä esimerkkejä polyisosyanaateista ovat alifaattiset di-isosyanaatit kuten heksametyleenidi-isosyanaatti, trimetyyliheksametyleenidi-isosyanaatti ja tetrametyleenidi-isosyanaatti; alisykliset di-isosyanaatit kuten ksyleenidi-isosyanaatti, metyylisykloheksaani-2,4- tai -2,6-di-isosyanaatti, isoforonidi-isosyanaatti ja 4,4'-metyleenibissykloheksyyli-isosyanaatti; polyisosyanaatit, joissa on biureettihaaroittuminen ja joita saadaan saattamalla mainitut polyisosyanaatit reagoimaan veden kanssa; ja polyisosyanaatit, joissa on isosyanuraattirengas ja joita saadaan polymeroimalla mainittuja di-isosyanaatteja.

Isosyanaatti-additioreaktiota nopeuttavat useat katalysaattorit, jolloin sellaiset, joilla on elektronidonori- (Lewis-emäkset) tai -akseptoriominaisuuksia (Lewis-hapot), ovat tärkeimpiä. Tertiaariset amiinit, kuten esimerkiksi trietyyliamiini, dietyylietanoliamiini, dimetyylietanoliamiini, 1,4-diatsabisyklo(2,2,2)oktaani ja sykloheksyylidimetyyliamiini ovat Lewis-emäksinä tehokkaita katalysaattoreita. Myös asylointikatalysaattorina tunnettu 4-dimetyyliaminopyridiini katalysoi isosyanaattireaktiota. Katalyyttisesti vaikuttavina Lewis-happoina tärkeimpiä ovat tinayhdisteet. Esimerkiksi tina(IV)yhdisteitä kuten esimerkiksi dibutyylitinadilauraattia ja -di-

asetaattia tai tina(II)yhdisteitä kuten tinadioktanoaattia käytetään hyvin tehokkaina katalysaattoreina.

Lopuksi mahdollista on suorittaa verkkoutus myös epoksidihartseilla, jolloin se toteutetaan lämmössä katalysaattoreiden, erityisesti litiumsuolojen ja kvaternaaristen ammoniumsuolojen avulla.

Lakkasysteemien muotoiluun voidaan käyttää kaikkia lakkateollisuudessa tavallisia pigmenttejä ja täyteaineita, erityisesti titaanidioksidia, rautaoksideja, mutta myös kadmiumsulfidia, sinkkisulfidia, lyijyvalkoista, bariumsulfaattia, pyrogeenista piihappoa, bentonia ja liitua sekä myös ftaalisyaniiniväriaineita. Pigmentointisuhde sideaine (eli keksinnön mukainen kopolymeeri) : pigmentti on painosuhdealueella 1:0,2 - 1:3,0.

Lisäksi sellaisiin lakkasekoitusohjeisiin voidaan lisätä tavallisia lisäaineita, kuten esimerkiksi juoksevuutta parantavia aineita, dispergointiaineita, kostutusaineita, UV-absorbereja tai apuaineita, kiillon tai tartunnan parantamiseksi. Mahdollisesti voidaan kuitenkin lisätä myös himmennysaineita.

Menetelmässä kopolymeerin sekoittamiseksi liuottimen, pigmentin ja muiden lisäaineiden kanssa voidaan käyttää mitä erilaisimpia tavallisia lakan valmistukseen tarkoitettuja laitteita, esimerkiksi kuulamyllyjä, lakkaravistelulaitteita, hiekkamyllyjä, suihkumyllyjä, kolmivalssimyllyjä, vaivaimia ja dissolvereita.

Mainittuja verkkouttavia aineita lisäämällä muotoilluilla lakkasysteemeillä saadaan päällysteitä, joita voidaan levittää mitä erilaisimmille substraateille ja verkkouttavasta aineesta riippuen kovettaa huoneenlämpötilassa tai polttaa kohotetuissa lämpötiloissa. Substraatteja siihen tarkoitukseen ovat erityisesti metallit kuten esimerkiksi rauta, teräs, alumiini, kupari, pronssi ja messinki, mutta myös muut kovat pinnat kuten lasi, keramiikka, betoni tai myös puu tai muovipinnat. Alustan

pitää mahdollisesti olla esikäsitelty mekaanisesti. Jos substraattimateriaali on huonosti tarttuva, voi olla tarkoituksenmukaista suorittaa pinnoitus etukäteen primerillä.

Levittäminen voidaan suorittaa kaikilla tavallisilla menetelmillä kuten sumuttamalla, raakeloimalla, harjaamalla, rullaamalla, upottamalla, valuttamalla, valssaamalla tai sivelemällä. Erityisen sopivia keksinnön mukaisten kopolymeerin perustalle muotoillut lakkasysteemit ovat sellaisten kohteiden kylmäkovettuviin päällysteisiin, jotka joutuvat alttiiksi sään vaikutuksille. Lisäksi nämä lakkasysteemit sopivat myös teollisiin polttolakkauksiin, ennen kaikkea niin kutsutulla nauhapäällystysmenetelmällä ("coil coating").

Keksinnön mukaisten polymeerien pohjalta muotoilluilla lakkasysteemeillä on yllättävänä etuna voimakkaasti lyhentynyt pölykuivumis- ja takertumattomaksikuivumisaika, eli myös päällysteen jäännöstakertuvuus katoaa täysin hyvin lyhyenä aikana, niin että ilmakehän pöly- ja likahiukkaset eivät sitten enää tartu. Tämä ei ole erityisen toivottua vain esteettisistä syistä, vaan myös säänkestävyyden kannalta, koska pinnalle kerrostuneet vieraat osaset tarjoavat aina tarttumispisteen sään haitallisille vaikutuksille.

Sitä paitsi keksinnön mukaisesti muotoilluilla lakkasysteemeillä on ainakin samassa määrin tunnettujen fluorikopolymeereihin perustuvien lakkasysteemien ominaisuudet, kuten esimerkiksi hyvä kiilto, tarttumattomuus ja suuri pigmentinottokyky, mikä taas tuo mukanaan hyvän peittävyyden jopa ohuissa levityskerroksissa.

Seuraavat esimerkit selventävät keksintöä:

Esimerkki 1

40 litran polymerointiastiaan laitetaan 20 l 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaania. Astiassa olevan aineen lämpötila saatetaan arvoon 20 °C ja sen jälkeen säiliöstä

poistetaan happi tavallisella tavalla huuhtelemalla toistuvasti typellä. Puristamalla kaksi kertaa tetrafluorietyleeniä (TFE) 1,6 baariin ylipaineeseen saadaan erä kyllästetyksi TFE:llä. Aineen kuumentamisen jälkeen lämpötilaan 75 °C puristetaan TFE samalla sekoittaen paineeseen 9 baari. Kun seokseen on lisätty 560 g vinyyliasetaattia ja 1 180 g voimakkaasti haaroittuneen, asyyliryhmässä 9 C-atomia omaavan karboksyylihapon (jolloin asyyliryhmässä on isomeeriseos, joka sisältää 28 mol-% kaksi kvaternaarista C-atomia omaavia C-ketjuja; 68 mol-% yhden kvartaarisen ja kaksi tertiaarista C-atomia omaavia C-ketjuja; 4 mol-% yhden kvartaarisen ja yhden tertiaarisen C-atomin omaavia C-ketjuja) vinyyliesteriä, polymerointipaine säädetään arvoon 10 baari puristamalla edelleen TFE:ä. Polymerointi käynnistyy lisättäessä 8 g bis-(4-tert.-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaattia, joka liuotetaan ensin 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaaniin. Polymeroinnin kuluessa lisätään vielä bis-(4-tert.-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaattia niin paljon, että polymeroitumisnopeus pysyy vakiona. Annostelemalla vielä TFE:ä astian paine pidetään arvossa 10 baari ja lisätään muita monomeerejä, vinyyliasetaattia ja voimakkaasti haaroittunutta vinyyliesteriä TFE-kulutusta vastaavasti. Jälkiannostelu suoritetaan keskeytymättömästi ja se päättyy 2 tunnin kuluttua. Yhteensä lisätään 1 500 g TFE, 2 360 g edellä mainittua voimakkaasti haaroittunutta vinyyliesteriä ja 1 120 g vinyyliasetaattia. Käynnistysaineen kokonaiskulutus on 36 g.

Kolme neljännestuntia monomeerin ja initiaattorin lisäyksen päätyttyä, sen jälkeen kun paine polymerointiastiassa on pudonnut arvoon 9,1 baari, polymerointi on päättynyt. Saadaan kirkasta kopolymeeriliuosta, jonka kiintoainepitoisuus on 17 %. Jäännösmonomeeripitoisuus voimakkaasti haaroittuneen vinyyliesterin suhteen on 1,9 % ja 1,0 % vinyyliasetaatin suhteen. Polymerointiliuoksen ja jäännösmonomeerien erottamiseksi tuoteliuokselle suo-

ritetaan tislaus. Niin saatu polymeeri on väritöntä - vaalean kellertävää. Se sisältää 37 mol-% TFE-yksiköitä, 31 mol-% edellä mainitun voimakkaasti haaroittuneen vinyyliesterin kopolymeroituneita yksiköitä ja 32 mol-% vinyyliasetaatin kopolymeroituneita yksiköitä. Saippuointia varten kopolymeeri liuotetaan seokseen, joka sisältää 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaania ja metanolia, jolloin 1 kg kopolymeeriä vaatii 1 600 ml fluorikloorihiilivetyä ja 550 ml metanolia. Kun on lisätty 10 mol-% NaOH:a kopolymeerin vinyyliasetaattiosuuden suhteen, suoritetaan saippuointi huoneenlämpötilassa 5 tunnin aikana koko ajan sekoittaen. Saippuoitumisasteen tarkkailu suoritetaan IR-spektroskopiaa käyttäen mittaamalla OH-viivat aaltoluvulla 3 500 cm^{-1}. Reaktion jälkeen reaktioliuoksen pH säädetään arvoon 6 - 7 lisäämällä etikkahappoa. Saippuointiin tarvittu liuotinseos erotetaan ohutkerroshöyrystimen avulla ja tuote liuotetaan vastaavaan lakkaliuottimeen. Epäpuhtautena mukana olevat suolat, kuten esimerkiksi natriumasetaatti erotetaan lopuksi suoritettavan painesuodatuksen avulla ja saadaan kirkasta, väritöntä - vaalean keltaista tuotetta. Sen OH-luku on 115 (saippuoitumisaste 70 %). Sen sisäinen viskositeetti mitattuna lämpötilassa 25 °C tetrahydrofuraanissa on 0,22 dl/g. Moolimassan määrityksestä geelipermeaatiokromatografian (GPC) avulla suhteellisena mittauksena tetrahydrofuraanissa saatiin polystyreenistandardin suhteen arvoksi $\bar{M}_{rel}$ = 54 300.

Tuote liukenee hyvin butyyliasetaattiin, ksyleeniin, ksyleenin ja metyyli-isobutyyliketonin seokseen (2:1), propyleeniglykolimonometyylieetteriin ja propyleeniglykoliasetaattimonometyylieetteriin. 50-painoprosenttisten liuosten viskositeettimääritys suoritettiin kuten yleensä lakoille virtaussuppilon (4 mm) avulla DIN-normin 53 211 mukaan ja siitä saatiin liuottimesta ja lämpötilasta riippuen arvoja väliltä 13 - 70 s.

Esimerkit 2 - 8

Kopolymerointi suoritetaan esimerkin 1 reaktioolosuhteiden mukaisesti, käytetyt monomeerimäärät on ilmoitettu taulukossa 1. Taulukkoon 1 on koottu myös saatujen kopolymeerien koostumus ja tärkeimmät hartsiominaisuudet (esimerkin 1 mukaisen kovetuksen jälkeen):

Taulukko 1

	2	3	4	5	6	7	8
Monomeeripanos (g)							
TFE	2750	1500	1500	1500	1750	1750	1750
Voimakkaasti haaroittunut vinyyli-esteri (määritelty esim. 1)	4310	2360	2360	2360	2000	2200	2000
Vinyyliasetaatti	2050	660	800	950	1100	1000	--
Vinyyli-n-propionaatti	--	--	--	--	--	--	1280
Kopolymeerikoostumus (mol-%)							
TFE	37	43	42	40	42	43	42
Voimakkaasti haaroittunut vinyyli-esteri	31	36	33	31	26	29	27
Vinyyliasetaatti	32	21	25	29	32	28	--
Vinyyli-n-propionaatti	--	--	--	--	--	--	31
OH-luku	116	70	87	105	132	103	130
Saippuoitumisaste (%)	70	69	72	73	79	71	80
Sisäinen viskositeetti η (dl/g)	0,22	0,26	0,23	0,22	0,20	0,20	0,21
$\bar{M}_{rel}$	54 000	61 000	58 000	56 000	50 000	52 000	52 000

Esimerkki 9

Polymerointi ja jatkokäsittely suoritetaan kuten esimerkissä 1, mutta initiaattorina käytetään dilauroyyliperoksidia ja valitaan reaktiolämpötila 80 °C. Käytettäessä 80 g lauroyyliperoksidia reaktio on päättynyt 3 tunnin 30 minuutin kuluttua. Tuotteen OH-luku on esimerkin 1 mukaan suoritetun saippuoinnin jälkeen 119 (saippuoitumisaste 72 %). Sen sisäinen viskositeetti mitattuna lämpötilassa 25 °C tetrahydrofuraanissa on 0,13 dl/g. Moolimassan määrityksestä geelipermeaatiokromatografian (GPC) avulla suhteellisena mittauksena tetrahydrofuraanissa saatiin polystyreenistandardin suhteen arvoksi $\bar{M}_{rel}$ = 39 000.

Esimerkki 10

Polymerointi ja jatkokäsittely suoritetaan kuten esimerkissä 1, mutta initiaattorina käytetään atsa-bis-(isobutyrolinitriiliä) ja valitaan reaktiolämpötila 90 °C. Käytettäessä 85 g atsa-bis-(isobutyrolinitriiliä) reaktio on päättynyt 4 tunnin 50 minuutin kuluttua. Tuotteen OH-luku on esimerkin 1 mukaan suoritetun saippuoinnin jälkeen 110 (saippuoitumisaste 67 %). Sen sisäinen viskositeetti mitattuna lämpötilassa 25 °C tetrahydrofuraanissa on 0,10 dl/g. Lopputuotteen moolimassa $\bar{M}_{rel}$ = 22 026.

Esimerkki 11

40 litran polymerointiastiaan laitetaan 16 l 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaania ja 4 l ksyleeniä. Astiassa olevan aineen lämpötila saatetaan arvoon 20 °C ja sen jälkeen säiliöstä poistetaan happi tavallisella tavalla huuhtelemalla toistuvasti typellä. Puristamalla kaksi kertaa TFE:ä 1,6 baariin ylipaineeseen saadaan erä kyllästetyksi TFE:llä. Aineen kuumentamisen jälkeen lämpötilaan 75 °C puristetaan samalla sekoittaen TFE paineeseen 9 baari. Kun seokseen on lisätty 400 g vinyyliasetaattia ja 1 180 g voimakkaasti haaroittunutta esimerkin 1 mukaista

vinyyliesteriä, polymerointipaine säädetään arvoon 10 baari puristamalla edelleen TFE:ä. Polymerointi käynnistyy lisättäessä 8 g bis-(4-tert.-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaattia, joka liuotetaan etukäteen 1,1,2-trikloori-1,2,2-trifluorietaaniin. Polymeroinnin kuluessa lisätään vielä bis-(4-tert.-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaattia niin paljon, että polymeroitumisnopeus pysyy vakiona. Annostelemalla vielä TFE:ä astian paine pidetään arvossa 10 baari ja lisätään muita monomeerejä, vinyyliasetaattia ja voimakkaasti haaroittunutta vinyyliesteriä TFE-kulutusta vastaavasti. Jälkiannostelu suoritetaan keskeytymättömästi ja se päättyy 3 tunnin kuluttua. Yhteensä lisätään 1 500 g TFE, 2 360 g edellä mainittua voimakkaasti haaroittunutta esimerkin 1 mukaista vinyyliesteriä ja 800 g vinyyliasetaattia. Käynnistysaineen kokonaiskulutus on 72 g.

Kolme neljännestuntia monomeerin ja initiaattorin lisäyksen päätyttyä, sen jälkeen kun paine polymerointiastiassa on pudonnut arvoon 9,0 baari, polymerointi on päättynyt. Saadaan kirkasta kopolymeeriliuosta, jonka kiintoainepitoisuus on 17 %. Jäännösmonomeeripitoisuus voimakkaasti haaroittuneen vinyyliesterin suhteen on 1,5 % ja 0,8 % vinyyliasetaatin suhteen. Polymerointiliuoksen ja jäännösmonomeerien erottamiseksi tuoteliuokselle suoritetaan tislaus. Niin saatu polymeeri on väritöntä - vaalean kellertävää. Se sisältää 42 mol-% TFE-yksiköitä, 33 mol-% esimerkin 1 mukaisia voimakkaasti haaroittuneen vinyyliesterin kopolymeroituneita yksiköitä ja 25 mol-% vinyyliasetaatin kopolymeroituneita yksiköitä. Esimerkin 1 mukaan suoritetun saippuoinnin jälkeen sen OH-luku on 87 (saippuoitumisaste 72 %). Sen sisäinen viskositeetti mitattuna lämpötilassa 25 °C tetrahydrofuraanissa on 0,09 dl/g. Moolimassan määrityksestä geelipermeaatiokromatografian (GPC) avulla suhteellisena mittauksena tetrahydrofuraanissa saatiin polystyreenistandardin suhteen arvoksi $\bar{M}_{rel}$ = 20 500.

Tuote liukenee hyvin butyyliasetaattiin, ksyleeniin, ksyleenin ja metyyli-isobutyyliketonin seokseen (2:1), propyleeniglykolimonometyylieettriin ja propyleeniglykoliasetaattimonometyylieetteriin. 50-painoprosenttisten liuosten viskositeettimääritys suoritettiin kuten yleensä lakoille virtaussuppilon (4 mm) avulla DIN-normin 53 211 mukaan ja siitä saatiin liuottimesta ja lämpötilasta riippuen arvoja väliltä 7 - 45 s.

Esimerkki 12

40 litran polymerointiastiaan laitetaan 20 l ksyleeniä. Astiassa olevan aineen lämpötila saatetaan arvoon 20 °C ja sen jälkeen säiliöstä poistetaan happi tavallisella tavalla huuhtelemalla toistuvasti typellä. Puristamalla kaksi kertaa TFE:ä 1,6 baariin ylipaineeseen saadaan erä kyllästetyksi TFE:llä. Aineen kuumentamisen jälkeen lämpötilaan 75 °C puristetaan samalla sekoittaen TFE paineeseen 9 baari. Kun seokseen on lisätty 560 g vinyyliasetaattia ja 1 180 g voimakkaasti haaroittunutta esimerkin 1 mukaista vinyyliesteriä, polymerointipaine säädetään arvoon 10 baari puristamalla edelleen TFE:ä. Polymerointi käynnistyy lisättäessä 12 g bis-(4-tert.-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaattia, joka liuotetaan etukäteen ksyleeniin. Polymeroinnin kuluessa lisätään vielä bis-(4-tert.-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaattia niin paljon, että polymeroitumisnopeus pysyy vakiona. Annostelemalla vielä TFE:ä astian paine pidetään arvossa 10 baari ja lisätään muita monomeerejä, vinyyliasetaattia ja voimakkaasti haaroittunutta vinyyliesteriä TFE-kulutusta vastaavasti. Jälkiannostelu suoritetaan keskeytymättömästi ja se päättyy 4 tunnin kuluttua. Yhteensä lisätään 1 500 g TFE, 2 360 g voimakkaasti haaroittunutta esimerkin 1 mukaista vinyyliesteriä ja 1 120 g vinyyliasetaattia. Käynnistysaineen kokonaiskulutus on 300 g.

Kolme neljännestuntia monomeerin ja initiaattorin lisäyksen päätyttyä, sen jälkeen kun paine polymerointiastiassa on pudonnut arvoon 9,2 baari, polymerointi on päättynyt. Saadaan kirkasta kopolymeeriliuosta, jonka kiintoainepitoisuus on 17 %. Jäännösmonomeeripitoisuus voimakkaasti haaroittuneen vinyyliesterin suhteen on 2,6 % ja 1,8 % vinyyliasetaatin suhteen. Polymerointiliuoksen ja jäännösmonomeerien erottamiseksi tuoteliuokselle suoritetaan tislaus. Niin saatu polymeeri on väritöntä - heikosti kellertävää. Se sisältää 37 mol-% TFE-yksiköitä, 31 mol-% esimerkin 1 mukaisia voimakkaasti haaroittuneen vinyyliesterin kopolymeroituneita yksiköitä ja 32 mol-% vinyyliasetaatin kopolymeroituneita yksiköitä. Esimerkin 1 mukaan suoritetun saippuoinnin jälkeen sen OH-luku on 89 (saippuoitumisaste 54 %). Sen sisäinen viskositeetti mitattuna lämpötilassa 25 °C tetrahydrofuraanissa on 0,027 dl/g. Moolimassan määrityksestä geelipermeaatiokromatografian (GPC) avulla suhteellisena mittauksena tetrahydrofuraanissa saatiin polystyreenistandardin suhteen arvoksi $\bar{M}_{rel}$ = 3 640.

Tuote liukenee hyvin butyyliasetaattiin, ksyleeniin, ksyleenin ja metyyli-isobutyyliketonin seokseen (2:1), propyleeniglykolimonometyylieetteriin ja propyleeniglykoliasetaattimonometyylieetteriin. 50-painoprosenttisten liuosten viskositeettimääritys suoritettiin kuten yleensä lakoille virtaussuppilon (4 mm) avulla DIN-normin 53 211 mukaan ja siitä saatiin liuottimesta ja lämpötilasta riippuen arvoja väliltä 6 - 39 s.

Esimerkki 13

40 litran polymerointiastiaan laitetaan 17 l ksyleeniä ja 3 l etanolia. Astiassa olevan aineen lämpötila saatetaan arvoon 20 °C ja sen jälkeen säiliöstä poistetaan happi tavallisella tavalla huuhtelemalla toistuvasti typellä. Puristamalla kaksi kertaa TFE:ä 1,6 baariin ylipaineeseen saadaan erä kyllästetyksi TFE:llä. Aineen kuu-

mentamisen jälkeen lämpötilaan 75 °C puristetaan samalla sekoittaen TFE paineeseen 9 baari. Kun seokseen on lisätty 560 g vinyyliasetaattia ja 1 180 g voimakkaasti haaroittunutta esimerkin 1 mukaista vinyyliesteriä, polymerointipaine säädetään arvoon 10 baari puristamalla edelleen TFE:ä. Polymerointi käynnistyy lisättäessä 18 g bis-(4-tert.-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaattia, joka liuotetaan ensin ksyleeniin. Polymeroinnin kuluessa lisätään vielä bis-(4-tert.-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaattia niin paljon, että polymeroitumisnopeus pysyy vakiona. Annostelemalla vielä TFE:ä astian paine pidetään arvossa 10 baari ja lisätään muita monomeerejä, vinyyliasetaattia ja voimakkaasti haaroittunutta vinyyliesteriä TFE-kulutusta vastaavasti. Jälkiannostelu suoritetaan keskeytymättömästi ja se päättyy 4 tunnin kuluttua. Yhteensä lisätään 1 500 g TFE, 2 360 g voimakkaasti haaroittunutta esimerkin 1 mukaista vinyyliesteriä ja 1 120 g vinyyliasetaattia. Käynnistysaineen kokonaiskulutus on 300 g.

Kolme neljännestuntia monomeerin ja initiaattorin lisäyksen päätyttyä, sen jälkeen kun paine polymerointiastiassa on pudonnut arvoon 9,2 baari, polymerointi on päättynyt. Saadaan kirkasta kopolymeeriliuosta, jonka kiintoainepitoisuus on 17 %. Jäännösmonomeeripitoisuus voimakkaasti haaroittuneen vinyyliesterin suhteen on 2,7 % ja 1,9 % vinyyliasetaatin suhteen. Polymerointiliuoksen ja jäännösmonomeerien erottamiseksi tuoteliuokselle suoritetaan tislaus. Niin saatu polymeeri on väritöntä - heikosti kellertävää. Se sisältää 37 mol-% TFE-yksiköitä, 31 mol-% esimerkin 1 mukaisia voimakkaasti haaroittuneen vinyyliesterin kopolymeroituneita yksiköitä ja 32 mol-% vinyyliasetaatin kopolymeroituneita yksiköitä. Esimerkin 1 mukaan suoritetun saippuoinnin jälkeen sen OH-luku on 105 (saippuoitumisaste 64 %). Sen sisäinen viskositeetti mitattuna lämpötilassa 25 °C tetrahydrofuraanissa on 0,023 dl/g.

Moolimassan määrityksestä geelipermeaatiokromatografian (GPC) avulla suhteellisena mittauksena tetrahydrofuraanissa saatiin polystyreenistandardin suhteen arvoksi $\bar{M}_{rel}$ = 3 360.

Tuote liukenee hyvin butyyliasetaattiin, ksyleeniin, ksyleenin ja metyyli-isobutyyliketonin seokseen (2:1), propyleeniglykolimonometyylieetteriin ja propyleeniglykoliasetaattimonometyylieetteriin. 50-painoprosenttisten liuosten viskositeettimääritys suoritettiin kuten yleensä lakoille virtaussuppilon (4 mm) avulla DIN-normin 53 211 mukaan ja siitä saatiin liuottimesta ja lämpötilasta riippuen arvoja väliltä 6 - 39 s.

Seuraavissa esimerkeissä käytettiin seuraavia koemenetelmiä ja testejä:

Pölykuivuminen vastaa kuivausastetta 1 DIN-normin 53 150 "Siveltävien aineiden kuivumisasteen määritys" mukaan. Takertumattomaksi kuivuminen vastaa kuivausastetta 2 DIN-normin 53 150 mukaan.

Heilurikovuus Königin mukaan: DIN-normi 53 157

Erichsen-syventymä: ISO-ohje 1520

Isku: ECCA (European Coil-Coater's Association) T 5, vastaa viitenormeja ASTM D 2794 - 69 ja ISO R 291

Lyijykynäkovuus: ECCA T 4

Taivutuskoe (T-taivutus):

Lakka levitetään alumiinipellille (Bonder Al 722). Kalvonpaksuus märkänä 100 µm, vastaa 20 - 22 µm kuivana. Yhden senttimetrin levyinen suikale tätä peltiä murretaan ulkopuolella olevan kalvon kanssa ja taivutetaan 180°. Tätä käsittelyä toistetaan samalle kaistaleelle (kasvattamalla taivutussädettä) niin kauan, että kalvo ei enää repeä (T 0 = ei repeä ensimmäisen taivutuksen yhteydessä, T 1 = ei repeä toisen taivutuksen yhteydessä, jne.).

Esimerkki 14

Seos helmimyllyssä:

- Esimerkin 2 kopolymeeri (50-painoprosenttinen liuos butyyliasetaatissa)	200,00 g
- Titaanidioksidi	122,00 g
	322,00 g

Lakkaerä:

- Helmimyllyerä kuten edellä	322,00 g
- Heksametyleenidi-isosyanaatti-trimeeri, 75-painoprosenttinen liuos (®Desmodur N 75)	52,20 g
- Dibutyylitinadilauraatti (1-prosenttinen liuos ksyleenissä)	200,00 mg

Lakan kovettuminen tapahtuu lämpötilassa 20 °C. Seos levitetään levityslaitteella lasilevylle. Päällysteelle suoritetaan erilaisia kokeita. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Koe		**Tulos**
Pölykuivuminen		30 min
Kuivuminen takertumattomaksi		60 min
Heilurikovuus	7 d	158 s
Erichesen-syvenymä	14 d	11 mm
"Sun"-testi*)	0 h	92 %
	250 h	88 %
	500 h	83 %
	750 h	80 %
	1 000 h	79 %

*) Pinnan kiillon määritys 60 asteen peiliheijastuksessa DIN-normin 67 530 mukaan (heijastunut valointen-

siteetti prosentteina säteilytetyn valointensiteetin vastatessa 100 prosenttia)

Esimerkki 15

- Esimerkin 2 kopolymeeri (50-painoprosenttinen liuos butyyliasetaatissa) 100,00 g
- Pentametyylieetteröity metylolimelamiini (®Maprenal MF 900) 5,55 g
- p-tolueenisulfonihappo 26,00 mg

Kalvopäällystys:

Kirkas lakka, raakelipäällystys 100 µm märkänä, noin 20 - 22 µm kuivana.

PMT (peak-metal-temperature): 224 - 232 °C.

Seos levitetään alumiinipellille (Bonder Al 722). Saadulle päällysteelle suoritetaan erilaisia kokeita. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

Koe	**Tulos**
Asetonikoe*	> 100
Isku	40 ip
T-taivutus	T 2
Tarttuvuus T-taivutuksen jälkeen**)	0
Lyijykynäkovuus	F

*) Pyyhkimisten lukumäärä (kaksoispyyhkimiset), kunnes päällyste kuluu käytettäessä asetonilla kastettua harsoa

**) Asteikko 0 - 5; 0 on paras arvo, tarttuvuuden visuaalinen arvostelu muodostuneessa T-taivutusrepeämässä

Esimerkki 16

- Esimerkin 2 kopolymeeri (50-painoprosenttinen liuos butyyliasetaatissa) 100,00 g
- Suojattu alifaattinen isosyanaatti, 25-painoprosenttinen liuos metoksipropyyliasetaatissa (®Additol VXL 9946) 121,70 g

Kalvopäällystys:

Seos levitetään kirkkaana lakkana alumiinipellille (Bonder Al 722). Raakelipäällys 100 µm märkänä, noin 20 - 22 µm kuivana.

PMT (peak-metal-temperature): 224 - 232 °C.

Päällysteelle suoritetaan erilaisia kokeita. Tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4

Koe	**Tulos**
Asetonikoe	> 100
Isku	40 ip
T-taivutus	T 2
Tarttuvuus T-taivutuksen jälkeen	0
Lyijykynäkovuus	H

Esimerkki 17

- Esimerkin 7 kopolymeeri (50-painoprosenttinen liuos ksyleeni-metyyli-isobutyyliketonissa 1:2) 100,00 g
- Pentametyylieetteröity metylolimelamiini (®Maprenal MF 900) 5,55 g
- p-tolueenisulfonihappo 62,50 mg

Kalvopäällystys:

Kirkas lakka, raakelipäällys 100 µm märkänä, 20 - 22 µm kuivana.

Poltto-olosuhteet: 190 °C, 15 minuuttia

Päällysteelle suoritetaan erilaisia kokeita. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5

Asetonikoe	**Tulos**
Asetonikoe	> 100
Isku	80 ip
T-taivutus	T 3
Tarttiviis T-taivutuksen jälkeen	0
Lyijykynäkovuus	H

Esimerkki 18

UV-absorberien käyttö yhdessä kylmäkovettuvien fluorilakkasideaineiden kanssa:

- Esimerkin 2 kopolymeeri (50-painoprosenttinen liuos butyyliasetaatissa) 100,00 g
- Dibutyylitinadilauraatti (1-painoprosenttinen liuos ksyleenissä) 100,00 g
- Steerisesti estetty piperidiinijohdos (®Tinuvin 292, valmistaja Ciba Geigy) 0,61 g
- 2-[hydroksi-3,5-di-(1,1-dimetyylibentsyyli)fenyyli]-2-H-bentstriatsoli, 10-painoprosenttinen liuos ksyleenissä (UV-absorberi) 6,10 g
- Heksametyleenidi-isosyanaatti-trimeeri, 75-painoprosenttinen liuos (®Desmodur N 75) 26,10 g

Käyttö:

Sumutus: 2 ristisumutusta = noin 25 - 30 µm kuivana. Kovetus tapahtuu huoneenlämpötilassa. Päällysteelle suoritetaan erilaisia kokeita. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

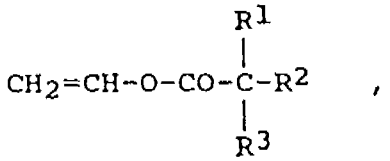
Taulukko 6

Koe	**Tulos**
Pölykuivuminen	30 min
Kuivuminen takertumattomaksi	60 min
Heilurikovuus 7 d	143 s
Sameus*)	1

Patenttivaatimukset:

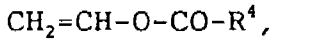
1. Verkkoutuva, fluoripitoinen kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se koostuu

a) 10 - 60 mooliprosentista sellaisen vinyylieste-rin kopolymeroituja yksiköitä, jolla on yleinen kaava



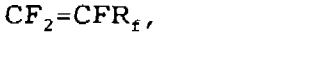
jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat alkyyliryhmiä ja jolloin koko asyyliryhmässä on 9 C-atomia ja se koostuu isomeereistä, joissa on kaksi kvartaarista C-atomia ja joihin on sekoitettu 0 - 80 mol-% isomeerejä, joiden asyyliryhmässä on yksi kvartaarinen C-atomi yhdessä vähintään yhden tertiaarisen C-atomin kanssa,

b) 20 - 50 mooliprosentista sellaisen vinyylieste-rin kopolymeroituja yksiköitä, jolla on kaava



jossa R^4 on suoraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on 1 - 3 C-atomia ja jolloin 50 - 100 % tämän vinyyliesterin b) kopolymeroiduista yksiköistä on saippuoinnin avulla saadussa OH-muodossa, sekä

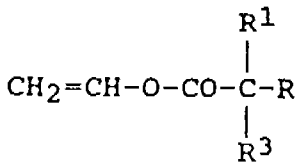
c) sellaisen perfluoriolefiinin kopolymeroiduista yksiköistä, jolla on kaava



jossa R_f on F tai perfluorialkyyliryhmä, jossa on 1 - 8 C-atomia, jolloin määrä on sellainen, että komponenttien a) + b) + c) summa on 100 mol-%, kuitenkin siten, että kopolymeerissä on vähintään 10 mol-% perfluoriolefiiniä.

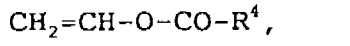
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen verkkoutuva, fluoripitoinen kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se koostuu

a) 15 - 60 mooliprosentista sellaisen vinyylieste-
5 rin kopolymeroituja yksiköitä, jolla on yleinen kaava



jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat alkyyliryhmiä ja jolloin koko asy-
10 yliryhmässä on 9 C-atomia ja se koostuu isomeereistä, joissa on kaksi kvartaarista C-atomia ja joihin on sekoitettu 0 - 80 mol-% isomeerejä, joiden asyyliryhmässä on yksi kvartaarinen C-atomi yhdessä vähintään yhden tertiaarisen C-atomin kanssa,
15

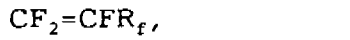
b) 15 - 45 mooliprosentista sellaisen vinyylieste-rin kopolymeroituja yksiköitä, jolla on kaava



20

jossa R^4 on suoraketjuinen alkyyliryhmä, jossa on 1 - 3 C-atomia ja jolloin 50 - 100 % tämän vinyyliesterin b) kopolymeroiduista yksiköistä on saippuoinnin avulla saadussa OH-muodossa, sekä

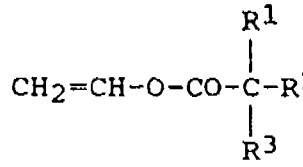
25 c) sellaisen perfluoriolefiinin kopolymeroiduista yksiköistä, jolla on kaava



30 jossa R_f on F tai perfluorialkyyliryhmä, jossa on 1 - 8 C-atomia, jolloin määrä on sellainen, että komponenttien a) + b) + c) summa on 100 mol-%, kuitenkin siten, että kopolymeerissä on vähintään 20 mol-% perfluoriolefiiniä.

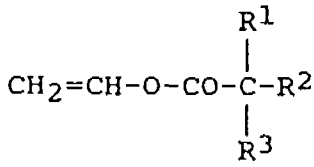
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen verkkoutuva,
35 fluoripitoinen kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että

komponentti a) koostuu sellaisen vinyyliesterin kopolymeroiduista yksiköistä, jolla on yleinen kaava



jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat alkyyliryhmiä ja jolloin koko asyyliryhmässä on 9 C-atomia ja se koostuu isomeereistä, joissa on kaksi kvartaarista C-atomia ja joihin on sekoitettu 0,5 - 80 mol-% isomeerejä, joiden asyyliryhmässä on yksi kvartaarinen C-atomi yhdessä kahden tertiaarisen C-atomin kanssa.

4. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen verkkoutuva, fluoripitoinen kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että komponentti a) koostuu sellaisen vinyyliesterin kopolymeroiduista yksiköistä, jolla on yleinen kaava



jossa R^1, R^2 ja R^3 ovat alkyyliryhmiä ja jolloin koko asyyliryhmässä on 9 C-atomia ja se koostuu isomeereistä, joissa on kaksi kvartaarista C-atomia ja joihin on sekoitettu 0,5 - 20 mol-% isomeerejä, joiden asyyliryhmässä on yksi kvartaarinen C-atomi yhdessä yhden tertiaarisen C-atomin kanssa.

5. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen verkkoutuva, fluoripitoinen kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että komponentin c) perfluoriolefiini on tetrafluorietyleeni.

6. Teolliseen käyttöön tarkoitettuja lakkakoostumuksia, jotka sisältävät tavallisia pigmenttejä ja täyteaineita, verkkouttavia komponentteja, liuottimia ja lakoille tavallisia apuaineita, t u n n e t t u siitä, että ne sisältävät 10 - 50 paino-% patenttivaatimuksen 1 mukaista polymeeriä.