

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 924701 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **924701**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C08G 63/91  
C08L 75/04  
C09D 7/12**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.10.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **16.10.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.04.1993**

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

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

18.10.1991 US 780674

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Sperry, Peter Reeves**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

**2 •Chung, Chao-Jen**, 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

**Sakeutusaine**

**Förtjockningsmedel**

## Sakeutusaineita - Förtjockningsmedel

5 Tämä keksintö koskee sakeutusaineita ja niitä sisältäviä koostumuksia. Tämä keksintö koskee myös menetelmää sakeutusaineiden valmistamiseksi. Tämä keksintö koskee myös menetelmää ei-vesipitoisten systeemien sakeuttamiseksi sekoittamalla systeemeihin sakeutusaineita.

10 Ei-vesipitoisia liuottimia, ei-vesipitoisia polymeeriliuoksia, kuten esimerkiksi alkydin liuos mineraalitärpätissä, polymeerien dispersioita ei-vesipitoisissa väliaineissa (kutsutaan ei-vesipitoisiksi dispersioiksi tai NAD-aineiksi) ja ei-vesipitoisia maaleja, maalinirrotusaineita, liimoja, musteita, tiivistysaineita, mastikseja, tilkitysaineita, pigmenttidispersioita ja pigmenttipainopastoja on useinkin edullista paksuntaa, nostaa niiden viskositeettia tai sakeuttaa.

20 Patentissa US-A-4 337 184 selostetaan reologian modifiointiainetta, joka on johdettu reaktiosta, johon osallistuu 8 moolia polyalkyleenioksidia, kuten esimerkiksi polybutyleenioksididiolia, noin 0,1 - 3 moolia polyfunktionaalista materiaalia, kuten esimerkiksi polyolia, jonka hydroksyy-  
25 lifunktionaalisuus on vähintään 3, noin 4 - 15 moolia diisosyanaattia, kuten esimerkiksi 1,10-dekametyleenidiisosyanaattia, alle noin 3 moolia vettä ja lisädi-isosyanaattia mahdollisen läsnäolevan veden kompensoimiseksi. Reologiamodifiointiaineiden sanotaan olevan hyödyllisiä  
30 orgaaniseen liuottimeen perustuvissa koostumuksissa ja erityisesti pinnoituskoostumuksissa.

35 Patentissa US-A-4 520 158 selostetaan menetelmää orgaanisen nesteeseen viskositeetin saostamiseksi, joka käsittää vaiheen, jossa muodostetaan liuos veteen liukenemattomasta polyamfolytyytistä liuotettuna polaarittomaan orgaaniseen hiilivetyneesteeseen. Paljastetut polyamfolytytit ovat ionittoman

monomeerin, sulfonaattia sisältävän monomeerin ja amiinia sisältävän monomeerin terpolymeereja.

5 Patentissa US-A-4 668 731 selostetaan stabiilia ja helposti dispergoituvaa karboksyylihappopolymeerin, kuten esimerkiksi polyakryylihapon dispersiota tai lietettä mineraalitärpätissä, joka sisältää riittävän määrän vähintään yhden olefiinin tai dieenin, kuten esimerkiksi polybutadieenin elastomeeria, joka on paisuva tai liukeneva mineraalitärpättiin. Tämän seoksen käyttöä pigmenttipastoissa ja rakenneliimoissa selostetaan.

15 Patentissa US-A-4 778 843 selostetaan reologista polyamidilisäainetta erityisesti orgaaniseen liuottimeen perustuviin koostumuksiin, joka lisäaine sisältää reaktiotuotetta, jonka ovat muodostaneet (a) polykarboksyylihappo, jossa on vähintään 5 hiiliatomia karboksyylihapporyhmää kohti; (b) aktiivista vetyä sisältävä yhdiste, jolla on kaava  $X_mRY_n$ , jossa R edustaa ryhmää, joka sisältää 2 - 12 hiiliatomia, X ja Y on toisistaan riippumatta valittu primäärisestä amino-, sekundäärisestä amino- ja hydroksyyli-ryhmästä, ja m ja n ovat vähintään 1 ja summa (m + n) on vähintään 2 edellyttäen, että vähintään 90 % reaktioon osallistuvista ryhmistä X ja Y on primäärisiä amino- ja sekundäärisiä amino-ryhmiä tai niiden seosta; ja (c) polymeeriketjun sulkuaine, joka koostuu monokarboksyylihapposta, joka on vähintään yksi tyydyttyneistä ja hydroksyloiduista ja jota ketjunsulkuainetta on läsnä riittävä määrä sulkemaan polykarboksyylihapon ja aktiivisen vety-yhdisteen reaktiotuote. Paljastetaan myös polyamidia olevan reologisen lisäaineen käyttö alifaattiseen ja aromaattiseen liuottimeen perustuvien koostumusten sakeuttamiseksi, joita koostumuksia ovat arkkitehtooniset pinnoitteet, teollisuusmaalit ja tietyt tiivistysaineet.

35 Ei ainoastaan sakeutusaineen tehokkuus ole suoran mielenkinnoon kohteena, vaan myös systeemin muut ominaisuudet,

joita sakeutusaine saa aikaan, kuten esimerkiksi varastoss-  
stabiilisuus, pigmentoitujen systeemien laskeutumista estä-  
vät ominaisuudet, reologia, pinnoitussysteemien tai liimo-  
jen sivellin- ja telasiirto ja levitys ja levitettyjen kal-  
vojen tasoittuminen ja valuminen. Bentonisavea, piidioksi-  
dia, metallisaippuonia, polyolefiinipohjaisia orgaanisia  
aineita ja hydrattua risiiniöljyä käytetään liuotinpohjai-  
sissa systeemeissä, mutta niiden tehokkuus, käsittelyn ja  
saostuksen helppous ja ominaisuuksien tasapaino eivät ole  
riittäviä kaikkiin vedettömiin, liuotinpohjaisiin syste-  
meihin.

Tämä keksintö pyrkii voittamaan alan aikaisempiin sakeutus-  
aineisiin liittyvät ongelmat aikaansaamalla sakeutusaineen,  
joka on tehokas vedettömien systeemien sakeuttamiseen.

Tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukaisesti aikaansaadaan  
menetelmä sakeutusaineen valmistamiseksi, joka on hyödylli-  
nen vedettömien koostumusten sakeutukseen, jossa menetel-  
mässä annetaan reagoida keskenään (a) vähintään yhden poly-  
olin; (b) vähintään yhden polyisosyanaatin; ja (c) vähin-  
tään yhden aktiivisen vety-yhdisteen, jolla on kaava  $R - X$ ;  
jossa X on valittu ryhmästä, johon kuuluvat primäärinen  
amino-, sekundäärinen amino- ja hydroksyyli-ryhmä ja R esit-  
tää ryhmää, joka sisältää 1 - n. 30 hiiliatomia; ja jossa  
polyisosyanaatissa olevien isosyanaattiryhmien lukumäärän  
ja polyolissa olevien hydroksiryhmien lukumäärän välinen  
suhde on n. 1,05 - 2,1.

Tämän keksinnön toisen kohdan mukaisesti aikaansaadaan sa-  
keutusaine, joka on hyödyllinen vedettömien koostumusten  
sakeuttamiseen ja joka on saatavissa tämän keksinnön ensim-  
mäisessä kohdassa määritellystä menetelmästä.

Tämän keksinnön kolmannen kohdan mukaisesti aikaansaadaan  
menetelmä vedettömän koostumuksen sakeuttamiseksi, jossa  
menetelmässä sekoitetaan vedettömään koostumukseen tämän

keksinnön ensimmäisen kohdan mukaista sakeutusainetta tai sakeutusainetta, joka on valmistettu tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukaisella menetelmällä.

5 Tämän keksinnön neljännen kohdan mukaisesti aikaansaadaan sakea vedetön koostumus, joka sisältää koostumusta, joka on valmistettu tämän keksinnön kolmannen kohdan mukaisella menetelmällä, tai vedetön koostumus, johon on sekoitettu  
10 tämän keksinnön toisen kohdan mukaista sakeutusainetta, tai vedetön koostumus, johon on sekoitettu sakeutusainetta, joka on valmistettu tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukaisella menetelmällä.

15 Termi polyoli tarkoittaa polyoleja, jotka sisältävät vähintään kaksi hydroksiryhmää. Termi polyisosyanaatti tarkoittaa polysiosyanaattia, joka sisältää vähintään kaksi isosyanaattiryhmää.

20 Edullisesti aktiivisessa vety-yhdisteessä olevien aktiivisten vetyatomien lukumäärän ja polyolissa olevien hydroksiryhmien lukumäärän yhteissumman suhde polyisosyanaatissa olevien isosyanaattiryhmien lukumäärään on alle noin 1,5.

25 Edullisesti isosyanaattiryhmien lukumäärän ja hydroksiryhmien lukumäärän välinen suhde on noin 1,1 - 1,8.

30 Menetelmä käsittää edullisesti aloitusvaiheen, jossa annetaan polyolin reagoita polyisosyanaatin kanssa reaktiotuotteen muodostamiseksi ja annetaan sitten reaktiotuotteen reagoita aktiivisen vety-yhdisteen kanssa.

Polyoli on edullisesti dihydroksipolybutadieeni, edullisesti alfa,omega-dihydroksipolybutadieeni.

35 Polyisosyanaatti on edullisesti di-isosyanaatti, edullisesti dimeerihappodi-isosyanaatti.

Aktiivinen vety-yhdiste on edullisesti yhdiste, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat tertiääriset aminoalkyylialkoholit ja tertiääriset aminoalkyyliamiinit.

5 Tämän keksinnön mukaiset sakeutusaineet ovat tehokkaita vedettömien systeemien sakeuttamiseen. Niitä on myös helppo käyttää ja ne ovat tehokkaita. Tämän vuoksi tämän keksinnön sakeutusaineet täyttävät tehokkaan sakeutusaineen tarpeen, jolla on haluttu ominaisuuksien tasapaino vedettömille liuotinpohjaisille systeemeille.

10 Missään edellä mainituissa alan aikaisemmissa kirjallisuusviitteissä ei paljasteta tämän keksinnön sakeutusaineita tai edes menetelmää niiden valmistamiseksi tai käyttämiseksi.

15 Tämän vuoksi tämä keksintö kohdistuu sakeutusaineisiin, jotka ovat hyödyllisiä vedettömien, luotinta sisältävien koostumusten sakeuttamiseksi. Sakeutusaineet ovat reaktiotuote, jonka muodostavat (a) polyoli, joka sisältää vähintään kaksi hydroksiryhmää, (b) polyisosyanaatti, joka sisältää vähintään kaksi isosyanaattiryhmää ja (c) aktiivinen vety-yhdiste, jolla on kaava  $R - X$ , jossa  $X$  on valittu ryhmästä, johon kuuluvat primäärinen amino-, sekundäärinen

20 amino- ja hydroksyyli-ryhmät, ja jossa  $R$  edustaa ryhmää, joka sisältää 1 - n. 30 hiiliatomia, ja jossa isosyanaattiryhmien ( $-N=C=O$ ) lukumäärän suhde polyolissa olevien hydroksiryhmien ( $-OH$ ) lukumäärään on välillä noin 1,05 - 2,1.

30 Aikaansaadaan myös menetelmä vedettömien systeemien, kuten esimerkiksi vedettömien liuottimien, vedettömien liuotinpohjaisten polymeeriliuosten ja vedettömien liuotinpohjaisten dispersioiden sakeuttamiseksi sekoittamalla niihin näitä uusia sakeutusaineita.

35 Tämä keksintö kohdistuu sakeutusaineisiin, jotka on valmistettu muodostamalla reaktiotuote seoksesta, joka sisältää

(a) vähintään yhtä polyolia, jossa on vähintään kaksi hydroksiryhmää, (b) vähintään yhtä polyisosyanaattia, jossa on vähintään kaksi isosyanaattiryhmää ja (c) vähintään yhtä aktiivista vety-yhdistettä, jolla on kaava  $R - X$ , jossa X on valittu ryhmästä, johon kuuluvat primäärinen amino-, sekundäärinen amino- ja hydroksyyli-ryhmä, ja jossa R edustaa ryhmää, joka sisältää 1 - n. 30 hiiliatomia, ja jossa isosyanaattiryhmien ( $-N=C=O$ ) lukumäärän suhde polyolissa oleviin hydroksiryhmiin ( $-OH$ ) on välillä n. 1,05 - 2,1.

Polyoli sisältää vähintään kaksi hydroksiryhmää, jotka hydroksiryhmät ovat käytettävissä reaktioon isosyanaatin kanssa. Polyoli voi olla additiopolymeroitu tai kondensatiopolymeroitu polyoli, kuten esimerkiksi akryylipolyoli, polyesteripolyoli, polyeetteripolyoli, polykaprolaktonipolyoli ja polyolefiinipolyoli. Polybutadieenipolyoli on etusijalla. On myös edullista että polyoli on oleellisesti lineaarinen molekyyli, jossa on kaksi primääristä pätehydroksiryhmää. Kaikkein edullisin polyoli on alfa,omega-di-hydroksipolybutadieeni. Polyolin lukukeskimääräinen moolimassa voi olla noin 1500 - 10 000. Lukukeksimääräinen moolimassa noin 3000 on etusijalla.

Polyisosyanaatti voi olla di- tai tri-isosyanaatti; se on edullisesti di-isosyanaatti, jolla on rakenne  $O = C = N - R_1 - N = C = O$ , jossa  $R_1$  on alkyleeni-, sykloalkyleeni- tai aryleeniryhmä, joko substituomaton tai substituoitu sellaisilla ryhmillä kuin halo-, alkyyl- tai aryyli-ryhmillä. Etusijalla on dimeerihappodi-isosyanaatti, joka on alifaattinen di-isosyanaatti, joka perustuu pitkäketjuiseen, dimeeroituun rasvahapporunkoon, joka sisältää noin 36 hiiliatomia.

Polyisosyanaatissa olevien isosyanaattiryhmien ( $-NCO$ ) lukumäärän suhde polyolissa olevien hydroksiryhmien ( $-OH$ ) lukumäärään on välillä noin 1,05 - 2,1. Edullisesti isosyanaattiryhmien lukumäärän suhde polyolissa olevien hydrok-

siryhmien lukumäärään on välillä noin 1,1 - 1,8.

5 Aktiivisella vety-yhdisteellä on kaava  $R - X$ , jossa  $X$  on valittu ryhmästä, johon kuuluvat primäärinen amino-, sekun-  
däärinen amino- ja hydroksyyli-ryhmä, ja jossa  $R$  edustaa  
ryhmää, joka sisältää 1 - n. 30 hiiliatomia.  $R$  voi olla  
alkyleeni-, sykloalkyleeni- tai aryleeni-ryhmä, joko substi-  
10 tuoimaton tai substituoitu sellaisilla ryhmillä kuin halo-,  
alkyyli-, aryyli-, alkoksi-, t-alkyyliaminoryhmällä yms.  
Etusijalla ovat t-alkyyliaminoalkyyliamiinit tai t-alkyy-  
liaminoalkyylialkoholit. Kaikkein edullisin aktiivinen ve-  
ty-yhdiste on  $(CH_3)_2N(CH_2)_3NH_2$ .

15 Polyisosyanaatin, polyolin ja aktiivisen vety-yhdisteen reaktio tapahtuu helposti ympäristön lämpötiloissa minkä tahansa kaikille reagensseille soveltuvan liuottimen liuok-  
sessa. On edullista, ettei liuotin sisällä ryhmiä, jotka reagoivat isosyanaatti- tai hydroksyyli-ryhmien kanssa käyte-  
20 tyissä reaktio-olosuhteissa. Tolueeni on kaikkein edulli-  
sin.

Edullisessa prosessissa muodostetaan reaktiotuote seokses-  
ta, joka sisältää vähintään yhtä polyolia, jossa on vähin-  
25 tään kaksi hydroksiryhmää; vähintään yhtä polyisosyanaat-  
tia, jossa on vähintään kaksi isosyanaattiryhmää; ja vähin-  
tään yhtä aktiivista vety-yhdistettä, jolla on kaava  $R - X$ ;  
jossa  $X$  on valittu ryhmästä, johon kuuluvat primäärinen  
amino-, sekundäärinen amino- ja hydroksyyli-ryhmä, ja jossa  
30  $R$  edustaa ryhmää, jossa on 1 - n. 30 hiiliatomia; ja jossa  
isosyanaattiryhmien lukumäärän suhde polyolissa olevien  
hydroksiryhmien lukumäärään on noin 1,05 - 2,1 ja jossa  
aktiivisten vetyatomien lukumäärän ja polyolissa olevien  
hydroksiryhmien lukumäärän summan suhde isosyanaattiryhmien  
35 lukumäärään on alle noin 1,5.

On edullista käyttää prosessia, jossa (a) muodostetaan

reaktiotuote seoksesta, joka sisältää vähintään yhtä poly-  
olia, jossa on vähintään kaksi hydroksiryhmää, ja vähintään  
yhtä polyisosyanaattia, jossa on vähintään kaksi isosya-  
naattiryhmää, jossa seoksessa isosyanaattiryhmien (-NCO)  
5 lukumäärän suhde polyolissa olevien hydroksiryhmien (-OH)  
lukumäärään on välillä noin 1,05 - 2,1; ja (b) saatetaan  
reaktiotuote kosketukseen vähintään yhden aktiivisen vety-  
yhdisteen kanssa, jolla on kaava R - X, jossa X on valittu  
ryhmästä, johon kuuluvat primäärinen amino-, sekundäärinen  
10 amino- ja hydroksyyli-ryhmä, ja jossa R edustaa ryhmää, jos-  
sa on 1 - n. 30 hiiliatomia. Edelleen on edullista käyttää  
aktiivista vety-yhdistettä määrä, joka on vähintään riittä-  
vä reagoimaan kaikkien ylimääräisten isosyanaattiryhmien  
kanssa.

15 Tämän keksinnön menetelmään vedettömän, liuotinta sisältä-  
vän koostumuksen sakeuttamiseksi liittyy tämän keksinnön  
sakeutusaineen sekoittaminen vedettömään systeemiin. Vede-  
tön systeemi voi olla liuotin, liuos tai hiukkasmaisen ma-  
20 teriaalin dispersio, kuten esimerkiksi polymeerihiukkasten  
tai pigmenttihiukkasten dispersio vedettömässä liuottimes-  
sa. Sekoitus on helppo suorittaa ilman, että pyrkisi muo-  
dostumaan kokkareita tai paakkuja, mikä pyrkimys tekisi  
välttämättömäksi suuren leikkausnopeuden sekoittimen.

25 Vedetön liuotinsysteemi saattaa sisältää lisäksi muita kom-  
ponentteja, kuten esimerkiksi emulgaattoreita, pigmenttejä,  
täyteaineita, dispergointiaineita, hikoilua estäviä apuai-  
neita, kovetusaineita, yhteensulautusaineita, kostutusai-  
30 neita, biomyrkkijä, pehmittimiä, vaahtoamisenestoaineita,  
värjäysaineita, vahoja tai hapettumisenestoaineita.

Tätä keksintöä kuvataan nyt ainoastaan esimerkkien avulla.

35 Esimerkki 1. Sakeutusaineen valmistus

Mekaanisella sekoittimella varustettuun 4-kaulaiseen pyö-  
reäpohjaiseen kolviin, joka oli varustettu Dean-Stark-lou-

kulla, lämpömittarilla ja palautusjäähdyttäjällä, lisättiin 201,8 g hydroksipäätteistä polybutadieenia (Arco Chemical Co. Poly-BD R-45 M-hartsii; 0,73 milliekvivalenttia OH/g) ja 684 g tolueenia. Dean-Stark-loukku esitäytettiin tolueenilla niin, että kiintoainepitoisuus pysyisi vakiona. Liuos kuumennettiin refluksivaksi ja vettä poistettiin aseptrooppisesti 1,5 tunnin ajan. Kolvi jäähdytettiin 27 °C:seen ja 64 g dimeerihappodi-isosyanaattia (DDI) (käytettiin alifaattista di-isosyanaattia, joka perustuu pitkäketjuiseen, dimeroituun rasvahapporunkoon, joka sisältää noin 36 hiiliatomia; "ddi 1410" (3,22 milliekvivalenttia -NCO/g), valmistaja Henkel Corporation, Resins Division, Minneapolis, MN) ja 0,226 g dibutyylitinadilauraattia (Thermolite-12, valmistaja M & T Chemicals, Inc.) lisättiin.

Liuos lämmitettiin 75 °C:seen 2,5 tunniksi. Vielä 0,53 g Thermolite-12-valmistetta lisättiin sitten ja liuosta lämmitettiin vielä 6 tuntia. 113,4 gramman lasitölkissä 60,0 g näin valmistettua reaktioseosta ja 0,238 g metanolia (joka oli kuivattu aktivoitulla molekyylliseulalla) (aktiivinen vety-yhdiste, 7,45 milliekvivalenttia) lämmitettiin 60 °C:isessa uunissa 15 tunnin ajan.

Moolimassat, jotka määritettiin geeliläpäisykromatografialla käyttäen polyesterikalibrointia, olivat painokeskimääräinen moolimassa ( $M_w$ ) = 87 000 ja lukukeskimääräinen moolimassa ( $M_n$ ) = 18 700.

Esimerkit 2-11. Lisäsakeutusaineiden valmistus

Lisäsakeutusaineita, esimerkit 2 - 11 valmistettiin esimerkin 1 menetelmän mukaisesti käyttäen erilaisia aktiivisia vety-yhdisteitä (kunkin aktiivisen vety-yhdisteen määrä oli 7,45 milliekvivalenttia, ts. sama milliekvivalenttien määrä kuin 0,238 g:lla metanolia, jota käytettiin esimerkissä 1) ja tulokset esitetään taulukossa 2.1.

Taulukko 2.1 Lisäsakeutusaineiden valmistus

Esi-	Aktiivinen				
merkki	H-yhdiste	Poly-BD	Mw	Mn	
5	2	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	R - 45M	92 100	19 400
	3	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OH	- " -	93 200	19 100
	4	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> OH	- " -	92 800	18 100
	5	CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	- " -	68 100	15 700
	6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	- " -	23 100	6 440
10	7	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	- " -	81 300	16 300
	8	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>	- " -	84 100	17 300
	9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	- " -	99 600	19 300
	10	Butyylikarbitoli	- " -	104 000	19 900
	11	Carbowax 550	- " -	52 000	17 000

15

## Esimerkit 12 - 17. Lisäsakeutusaineiden valmistus

Lisäsakeutusaineita, esimerkit 12 - 17 valmistettiin käyttäen eri aktiivisia vety-yhdisteitä, joiden tulokset on esitetty taulukossa 12.1.

20

Mekaanisella sekoittimella varustettuun 4-kaulaiseen, pyöreäpohjaiseen kolviin, joka oli varustettu Dean-Stark-loukkulla, lämpömittarilla ja palautusjäähdyttäjällä, lisättiin 113,9 g hydroksipäätteistä polybutadieenia (Arco Chemical Co. Poly-BD R-45M-hartsia; 0,73 milliekvivalenttia OH/g hartsia) ja 350 g tolueenia. Dean-Stark-loukku esitäytettiin tolueenilla niin, että kiintoainepitoisuus pysyisi vakiona. Liuos kuumenennettiin refluksivaksi ja vettä poistettiin aseotrooppisesti 1 tunnin ajan. Kolvi jäähdytettiin 60 °C:seen ja 36,1 g dimeerihappodi-isosyanaattia (DDI) (käytettiin alifaattista di-isosyanaattia, joka perustui pitkäketjuiseen, dimeoituun rasvahapporunkoon, joka sisälsi noin 36 hiiliatomia; "ddi 1410", valmistaja Henkel Corporation, Resins Division, Minneapolis, MN) 23,6 g:ssa tolueenia ja 0,45 g dibutyylitinadilauraattia (Thermolite-12, valmistaja M & T Chemicals, Inc.) lisättiin. Liuos lämmitettiin 85 °C:seen 6 tunniksi. 113,4 g:n lasitölkissä

35

75,0 g näin valmistettua reaktioseosta ja 9,9 milliekvivalenttia aktiivista vety-yhdistettä (jota oli kuivattu aktiivisella molekyyliseulalla) lämmitettiin 60 °C:ssa olevassa uunissa 15 tuntia. Moolimassat määritettiin geeliläpaisykromatografialla käyttäen polyesterikalibrointia.

Taulukko 12.1. Lisäsakeutusaineiden valmistus

Esi- merkki	Aktiivinen H-yhdiste	Poly-BD	Mw	Mn	
10	12	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	R - 45 M	97 700	13 300
	13	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	- " -	147 000	19 900
	14	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	- " -	140 000	19 700
	15	t-BuNHCH <sub>2</sub> OH	- " -	-	-
	16	$(\text{Bu})_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	- " -	100 100	16 300
15	17	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	"	-	-

Esimerkit 18 -21. Lisäsakeutusaineiden valmistus

Lisäsakeutusaineita, esimerkit 18 - 21 valmistettiin käyttäen eri aktiivisia vety-yhdisteitä ja tulokset esitetään taulukossa 18.1.

Mekaanisella sekoittimella varustettuun 4-kaulaiseen, pyöreäpohjaiseen kolviin, joka oli varustettu Dean-Stark-loukulla, lämpömittarilla ja palautusjäähdyttäjällä, lisättiin 71,5 g hydroksipäätteistä polybutadieenia (Arco Chemical Co. Poly-BD R-45HT-hartsia; 0,85 milliekvivalenttia OH/g hartsia) ja 233,3 g tolueenia. Dean-Stark-loukku esitäytettiin tolueenilla niin, että kiintoainepitoisuus pysyisi vakiona. Liuos kuumennettiin refluksoivaksi ja vettä poistettiin aseotrooppisesti 1 tunnin ajan. Kolvi jäähdytettiin 60 °C:seen ja 28,5 g dimeerihappodi-isosyanaattia (DDI) (käytettiin alifaattista di-isosyanaattia, joka perustui pitkäketjuiseen, dimeeroituun rasvahapporunkoon, joka sisälsi noin 36 hiiliatomia; "ddi 1410", valmistaja Henkel Corporation, Resins Division, Minneapolis, MN) 23,2 g:ssa tolueenia ja 0,30 g dibutyylitinadilauraattia (Thermolite-12, valmistaja M & T Chemicals, Inc) lisättiin. Liuos lämmitet-

tiin 85 °C:seen 6 tunniksi. 113,4 g:n lasitölkissä 75 g näin valmistettua reaktioseosta ja 13,67 milliekvivalenttia aktiivista vety-yhdistettä (jota oli kuivattu aktivoitulla molekyyliseulalla) lämmitettiin 60 °C:ssa olevassa uunissa 15 tuntia. Moolimassat määritettiin geeliläpäisykromatografialla käyttäen polyesterikalibrointia.

Taulukko 18.1. Lisäsakeutusaineiden valmistus

Esi- Aktiivinen

merkki	H-yhdiste	Poly-BD	Mw	Mn
18	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	R-45 HT	27 600	7 070
19	$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	"	136 000	13 800
20	n - BuOH	"	152 000	16 400
21	$\text{HN}=\text{C}-[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	"	-	-

Vertailuesimerkki 22. Di-isosyanaatin ja 3-(N,N-dimetyyliamino)-propyyliamiinin (aktiivinen vety-yhdiste) reaktiotuotteen valmistus

Kolmikaulaiseen, pyöreäpohjaiseen kolviin, joka oli varustettu magneettisekoitussauvalla, lämpömittarilla, lisäyssuppilolla ja typen syöttöputkella, lisättiin 16,96 g dimeerihappodi-isosyanaattia ja 25 g tolueenia. Typpi-atmosfäärissä ja hämmentäen lisättiin liuos, jossa oli 6,098 g 3-(N,N-dimetyyliamino)-propyyliamiinia, jota oli kuivattu aktivoitulla molekyyliseulalla, 26,95 g:ssa tolueenia, noin 20 minuutin aikana lisäyssuppilon läpi pitäen reaktioseoksen lämpötila välillä 35 - 40 °C.

Lisäyksen päätyttyä liuoksen annettiin sekoittua 5 tuntia huoneenlämpötilassa.

Esimerkki 23. Vedettömän dispersion sakeuttaminen

20 grammaan vedetöntä dispersiota (58 paino-% polymeeria dispersion painosta), jossa jatkuvana faasina oli Norpar-12-liuotin (toimittaja Exxon Chemical Co.) lisättiin sellainen määrä jotakin esimerkkien 1 - 22 sakeutusainetta, että saatiin taulukossa 23.1 esitetty sakeutusaineen väke-

vyys.

Sakeutusaine lisättiin 30 painoprosenttisenä tolueeniliuok-  
sena sekoittaen huoneenlämpötilassa.

5

Viiden minuutin ravistelun jälkeen Brookfield-viskositeetti  
mitattiin käyttäen Brookfield-viskosimetriä (malli LVT)  
käyttäen karaa nro 3 taulukossa 23.1 esitetyllä kierroslu-  
vulla.

10

Taulukko 23.1. Vedettömän dispersion sakeutus

	Esimerkki	Väkevyys (%)	Viskositeetti mPa.s	
			6 rpm	60 rpm
	-	0	100	100
15	1	2	1700	420
	2	2	1700	470
	3	2	2400	570
	4	2	2000	520
	5	2	1200	460
20	6	2	geelittyy	
	6	0,03	1700	1160
	7	2	600	310
	8	2	1400	460
	9	2	1400	400
25	10	2	1400	400
	11	2	2000	1400

30

Esimerkki 24. Vedettömän polymeeridispersioidin sakeuttaminen  
20 grammaan vedetöntä dispersiota (40 paino-% polymeeria  
vedettömän dispersioidin painosta laskettuna), jossa jatkuvana  
faasina oli Norpar-12-liuotin (Exxon Chemical Inc.), lisät-  
tiin sellainen määrä jotakin esimerkkien 1 - 22 sakeu-  
tusainetta, että saatiin taulukossa 24.1 esitetty sakeu-  
tusaineväkevyys. Sakeutusaine lisättiin 1 painoprosenttise-  
na tolueeniliuoksena sekoittaen huoneenlämpötilassa. Kun  
dispersioidin oli ravisteltu 5 minuuttia ja se oli sitten  
seissyt yli yön, Brookfield-viskositeetti mitattiin käyttä-

35

en Brookfield-viskosimetria (malli LVT) käyttäen karaa nro 3 taulukossa 24.1 esitetyllä kierrosluvulla.

Taulukko 24.1. Vedettömän dispersion sakeuttaminen

5	Esimerkki	Väkevyys (%)	Viskositeetti mPa.s	
			6 rpm	60rpm
	-	0	20	15
	12	0,032	2800	555
		0,096	8400	1610
10	13	0,032	20	15
		0,096	7560	1180
	14	0,032	20	15
		0,096	20	15
	15	0,032	20	15
15		0,096	60	40
	16	0,032	1420	400
		0,096	6000	1900
	17	0,032	20	15
		0,096	260	150
20	18	0,032	ei liukene Norpar -12:iin	
	19	0,032	170	90
		0,096	9300	1480
	20	0,032	20	10
	21	0,032	190	110
25		0,096	8700	1200
	22 (vertailu)	0,032	20	10
	Bentonisavi	0,032	20	10
	(Bentone SD-1; NL Chemicals)			
	Piidioksidi	0,032	20	10
30	(Cabosil N-70 TS; Cabot Corp.)			

Kaikki tämän keksinnön sakeutusaineet ovat tehokkaita sakeuttamaan vedetöntä dispersiota. Näytteet 14 ja 20 eivät olleet kovin tehokkaita käytetyillä väkevyyksillä; suurempia väkevyyksiä ei käytetty.

Esimerkki 25. Lisätyn liuottimen/yhteensulautusaineen vaikutus sakeutustehoon

5 31,85 grammaan vedetöntä dispersiota (40 paino-% polymeeria laskettuna dispersion kokonaispainosta) Norpar 12-liuottimessa (Exxon Chemical Inc.) lisättiin 0,8 g esimerkin 12 sakeutusaineen 1,29 painoprosenttista liuosta tolueenissa ja 0,65 g (5 paino-% polymeerin kiintoaineista) tai 1,29 g (10 paino-% polymeerin kiintoaineista) liuotinta. Viiden 10 minuutin hämmentämisen jälkeen viskositeetti mitattiin käyttäen Brookfield-viskosimetriä (malli LVT) käyttäen karraa nro 3 taulukossa 25.1 esitetyllä kierrosluvulla.

15 Taulukko 25.1. Lisätyn liuottimen/yhteensulautusaineen vaikutus sakeutustehoon

Liuotin	Väkevyys (%)	Viskositeetti mPa.s	
		6 rpm	60 rpm
Ei lainkaan	0	3000	510
Di-isopropyliadipaatti	5	4100	680
	10	3600	690
Butyylikarbitoli	5	140	100
	10	80	60
Ksyleeni	5	3540	600
	10	3400	600
i-propanoli	5	140	80
	10	-	15
Metyyliamyyliketoni	5	1600	340
	10	340	245
Texanol	5	2080	540
	10	200	180

35 Jotkut liuottimet, erityisesti vetyä sitovat liuottimet, kuten butyylikarbitoli, i-propanoli ja Texanol (toimittaja Eastman Kodak) ovat tehokkaita pienentämään tämän keksinnön sakeutusaineiden sakeutustehoa.

Esimerkki 26. Eri vedettömien liuotinpohjaisten polymeeri-  
en sakeuttaminen

Vedettömään, liuotinpohjaiseen polymeeriin lisättiin 3,0 g  
5 taulukossa 26.1 mainittua sakeutusainetta 30 painoprosent-  
tisena liuoksena tolueenissa ja taulukossa 26.1 mainittua  
liuotinta sekoittaen huoneenlämpötilassa. Vedettömän, liuo-  
tinpohjaisen polymeerin ja liuottimen määrä säädettiin  
niin, että näytteen kokonaispaino oli 20 g ja liuotinpoh-  
10 jaisen polymeerin ja sakeutusaineen yhteisväkevyys oli 45  
paino-% kiintoainetta. Näytteitä sekoitettiin sitten tynny-  
rissä yli yön ja Brookfield-viskositeetti mitattiin käyttä-  
en Brookfield-viskosimetriä (malli LVT) käyttäen karaa nro  
3 nopeudella 6 rpm.

15 Taulukko 26.1. Eri vedettömien, liuotinpohjaisten polymeeri-  
rien sakeuttaminen

Polymeeri	Liuotin	Viskositeetti, mPa.s sakeutusai- neen kanssa esimerkistä			
		ei	esim.3	esim. 6	esim. 11
Alkydipolymeeri Butyyli- Aroplaz 6440	asetaaatti	40	120	130	80
(toimittaja Ashland Chemical Corp.)					
Alkydipolymeeri Naftoli- Cargill 5070	sprii	60	130	660	170
(toimittaja Cargill Inc.)					
Akryylipoly- meeri 1	Ksyleeni/ ProAC	1250	2120	5050	1780
Akryylipoly- meeri 2	Ksyleeni/ ProAC	7950	11860	17300	12340

Tämän keksinnön sakeutusaineet ovat tehokkaita sakeuttamaan  
vedettäviä, liuotinpohjaisia polymeereja.

35 Esimerkki 27. Vedettömän liuotinpohjaisen alkydipolymeerin  
sakeuttaminen eri sakeutusaineilla  
20 grammaan vedetöntä, liuotinpohjaista pitkän öljyketjun

alkydipolymeeria (Cargill 5070; 70 paino-% polymeeria liuoksen painosta laskettuna, toimittaja Cargill, Inc.) mineraalitärpätissä lisättiin 4,67 g taulukossa 27.1 esitettyjen esimerkkien sakeutusainetta 30 painoprosenttisena tolupeeniliuoksena ja 6,13 g naftolispriitä sekoittaen huoneenlämpötilassa. Kun seosta oli tynnyrisekoitettu yön yli, Brookfield-viskositeetti mitattiin käyttäen Brookfield-viskosimetriä (malli LVT) käyttäen karaa nro 3 nopeudella 6 tai 60 rpm.

Taulukko 27.1 Vedettömän liuotinpohjaisen alkydipolymeerin sakeuttaminen eri sakeutusaineilla

Sakeutusaine	Viskositeetti, mPa.s	
	6 rpm	60 rpm
Esimerkki		
ei lainkaan	200	205
12	1140	1120
13	720	730
14	680	675
15	540	550
16	740	760
17	1260	1140
18	2420	2000
19	1760	1540
20	300	295
21	1380	1250
Vertailu 22	680	680

Tämän keksinnön sakeutusaineet ovat tehokkaita vedettömien, liuotinpohjaisten polymeerien sakeuttamisessa.

Esimerkki 28. Pigmentin vedettömän dispersion sakeuttaminen  
Vedetön titaanidioksididispersio valmistettiin seuraavasti:  
Pigmentin dispergointiaine <sup>1)</sup> (35% kiintoaineita tolupeenissa)

	5,14 g
Naftolisprii	15,12 g
Titaanidioksidi (DuPont Ti-Pure R-900)	60,0 g

-----

1) Käytetty pigmentin dispergointiaine oli 50 p-12-hydrok-  
sisteariinihappo//GMA//49MMA/lMAA, kuten on kuvannut K.E.J.  
Barrett, "Dispersion Polymerization in Organic Media", John  
Wiley & Sons, sivut 108 - 109 (1974).

5

Edellä luetellut aineosat yhdistettiin ja jauhettiin käyt-  
tään Cowles-terää nopeudella 3000 rpm 15 minuutin ajan.

10

Edellä mainittuun "jauhanteeseen" lisättiin 39,74 g nafto-  
lispriitä ja 1 g sakeutusaineliuosta (30 painoprosenttisenä  
tolueeniliuoksena). Viskositeetti mitattiin käyttäen Brook-  
field-viskosimetriä (malli LVT) käyttäen karaa nro 3 no-  
peudella 6 tai 60 rpm. Tulokset esitetään taulukossa 28.1.

15

Taulukko 28.1. Pigmentin vedettömän dispersion sakeuttami-  
nen

Sakeutusaine	Viskositeetti mPa.s	
	6 rpm	60 rpm
Esimerkki 6	1700	530
Ei lainkaan	20	20

20

Tämän keksinnön esimerkin 6 sakeutusaine oli tehokas pig-  
mentin vedettömän dispersion sakeuttamisessa.

25

Esimerkki 29. Vedettömän maalin sakeuttaminen  
Vedetön maali, jossa käytettiin sideapuaineena polymeerin  
vedetöntä dispersiota, valmistettiin seuraavasti:

Pigmentin dispergointiaine 1) (35 % kiinto- aineita tolueenissa)	51,43 g
Naftolisprii	151,16 g
Titaanidioksidi (DuPont Ti-Pure R-900)	600,0 g

30

----

35

1) Käytetty pigmentin dispergointiaine oli 50 p-12-hydrok-  
sisteriinihappo//GMA//49MMA/lMAA, kuten on kuvannut  
K.E.J. Barrett, "Dispersion Polymerization in Organic Me-  
dia", John Wiley & Sons, sivut 108 - 109 (1974).

Edellä luetellut aineosat yhdistettiin ja jauhettiin käyttäen Cowles-terää nopeudella 3000 rpm 15 minuutin ajan.

5 100 grammaan edellä esitettyä "jauhatetta" lisättiin seuraavat aineosat järjestyksessä samalla hämmentäen.

	Vedetön dispersio (65 % kiintoaineita Norpar-12-liuottimessa) (toimittaja Exxon Chemical)	172,38 g
	Di-isopropyliadipaatti	12,6 g
10	Kaksiemäksinen esteri (DuPont DBE)	12,6 g
	Dioktyyliiftalaatti	8,4 g
	Sakeutusaine (30%:nen liuos tolueenissa)	0,28 g
	Naftolisprii	17,74 g

15 Viskositeetti mitattiin käyttäen Brookfield-viskosimetriä (malli LVT) käyttäen karaa nro 3 nopeudella 6, 30 tai 50 rpm sen jälkeen, kun seoksia oli tasapainotettu 3 vuorokautta huoneenlämpötilassa. Tulokset esitetään taulukossa 29.1.

20

Taulukko 29.1. Vedettömän maalin sakeuttaminen

Sakeutusaine	Viskositeetti, mPa.s		
	6rpm	30 rpm	60 rpm
Esimerkki 6	10 600	3920	>2000
25 Ei lainkaan	100	-	90

Tämän keksinnön esimerkin 6 sakeutusaine oli tehokas vedettömän maalin sakeuttamisessa.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sakeutusaineen valmistamiseksi, joka on hyödyllinen vedettömien koostumusten sakeuttamisessa, t u n n e t t u siitä, että saatetaan reagoimaan keskenään:

(a) vähintään yksi polyoli;

(b) vähintään yksi polyisosyanaatti: ja

(c) vähintään yksi aktiivinen vety-yhdiste, jolla on kaava RX;

jossa X on valittu ryhmästä, johon kuuluvat primäärinen amino-, sekundäärinen amino- ja hydroksyyli-ryhmä; ja R edustaa ryhmää, joka sisältää 1 - noin 30 hiiliatomia; ja jossa reaktiossa polyisosyanaatissa olevien isosyanaattiryhmien lukumäärän suhde polyolissa olevien hydroksiryhmien lukumäärään on noin 1,05 - 2,1.

2, Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että aktiivisessa vety-yhdisteessä olevien aktiivisten vetyryhmien lukumäärän ja polyolissa olevien hydroksiryhmien lukumäärän yhteissumman suhde polyisosyanaatissa olevien isosyanaattiryhmien lukumäärään on alle noin 1,5.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että isosyanaattiryhmien lukumäärän suhde hydroksiryhmien lukumäärään on n. 1,1 - 1,8.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää aloitusvaiheen, jossa annetaan polyolin reagoita polyisosyanaatin kanssa reaktiotuotteen muodostamiseksi ja annetaan sitten reaktiotuotteen reagoita aktiivisen vety-yhdisteen kanssa.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyoli on dihydroksipolybutadieeni, edullisesti alfa,omega-dihydroksipoly-

butadieeni.

5 6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyisosyanaatti on di-isosyanaatti, edullisesti dimeerihappodi-isosyanaatti.

10 7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aktiivinen vetyyhdiste on yhdiste, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat tertiääriset aminoalkyylialkoholit ja tertiääriset aminoalkyyliamiinit.

15 8. Sakeutusaine, t u n n e t t u siitä, että se on hyödyllinen vedettömien koostumusten sakeuttamisessa, jotka ovat saatavissa minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisella menetelmällä.

20 9. Menetelmä vedettömän koostumuksen sakeuttamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan vedettömään koostumukseen patenttivaatimuksen 8 mukaista sakeutusainetta tai sakeutusainetta, joka on valmistettu minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisella menetelmällä.

25 10. Sakea vedetän koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 9 mukaisella menetelmällä valmistettua koostumusta, tai vedetöntä koostumusta, johon on sekoitettu patenttivaatimuksen 8 mukaista sakeutusainetta, tai vedetöntä koostumusta, johon on sekoitettu sakeutusainetta, joka on valmistettu minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisella menetelmällä.

30