[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 75584

C (45) [illegible]

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ C 08 L 33/00, 31/00,
C 09 J 3/14, C 09 D 3/48

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus – Patentansökning 823876
(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag 11.11.82
(23) Alkupäivä – Giltighetsdag 11.11.82
(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig 13.05.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 31.03.88
(86) Kv. hakemus – Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet 12.11.81
USA(US) 320283 Toteennäytetty-Styrkt

(71) Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania, USA(US)

(72) Mary Louise Gioeni, Ambler, Pennsylvania,
Richard Foster Merritt, Ft. Washington, Pennsylvania, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Ammoniumliposuolaemulsiokopolymeeria sisältävät polymeeriseokset, menetelmä tuotteiden valmistamiseksi niistä ja menetelmällä saadut tuotteet - Polymerblandningar innehållande ammoniumliposaltemulsionskopolymer, förfarande för framställning av produkter av dessa och enligt förfarandet erhållna produkter

(57) Tiivistelmä

Polymeeriseokset, jotka sisältävät ammoniumliposuola-emulsiopolymeeria, ovat käyttökelpoisia päällysteseoksina tai -seoksissa, non-woven-kankaiden sideaineina tai sideaineissa, liima-aineina tai -aineissa ja samantyyppisinä tuotteina tai tuotteissa. Seokset sisältävät happoemulsiokopolymeeria ja halohydroksipropyyli- ja/tai propyleenioksidi-ammoniumliposuolaemulsiokopolymeeria, joista ainakin toinen on kalvoa muodostava. Keksintö käsittää prosessin sitkeiden, liuotintakestävien tuotteiden ja sellaisten tuotteiden, jotka on johdettu prosessista, valmistamiseksi.

(57) Sammandrag

Polymerkompositioner innehållande ammoniumliposaltemulsionspolymer är användbara som eller i beläggningskompositioner, bindemedel för non-woventyg, lim och liknande produkter. Kompositionerna innehåller en syraemulsionskopolymer och en halohydroxipropyl- och/eller propylenoxid-ammoniumliposaltemulsionskopolymer, av vilka åtminstone en är filmbildande. Uppfinningen innefattar ett förfarande för framställning av sega, lösningsmedelbeständiga produkter och sådana med förfarandet erhållna produkter.

Ammoniumliposuolaemulsiokopolymeeria sisältävät polymeeriseokset, menetelmä tuotteiden valmistamiseksi niistä ja menetelmällä saadut tuotteet

Tämä keksintö käsittää ammoniumliposuolan emulsiokopolymeeriseoksia, menetelmiä tuotteiden valmistamiseksi niistä ja menetelmällä saatuja tuotteita.

Keksinnön mukaiset polymeeriseokset ovat käyttökelpoisia käyttölämpötilassa (kuten 15 - 25°C) kovettuvina päällystysseoksina tai -seoksissa, non-woven-kankaiden sideaineina tai -aineissa ja liimoina tai liimoissa.

Korkeimmanlaatuisia, parhaiten kalvoa muodostavia polymeereja on tällä hetkellä kovetettu aminoplastisilla aineilla. Kuitenkin formaldehydin käytön ongelmien takia on tarvittu uusia päällystys-, liima- ja sideaineseoksia, jotka täyttävät sellaisten aminoplastisten seosten laatuvaatimusmäärittelyt ilman formaldehydin käyttöä.

Alhaisella energialla kovettuvia ("LEC") seoksia, jotka ovat formaldehydivapaita, on aiemminkin ehdotettu, mutta ne ovat suurimmaksi osaksi suhteellisen kalliita, eivätkä toimi monissa sovellutuksissa tarkoitustaan vastaavasti.

Öljyyn liukenevia alhaisessa lämpötilassa kovettuvia kvaternäärisiä ammoniumliposuolamonomeereja on kuvattu eurooppalaisessa patenttihakemuksessa n:o 82304030 (mikä vastaa suomalaista patenttihakemusta n:o 82/2743) samoin kuin on kuvattu homopolymeereja, sellaisten monomeerien kopolymeereja ja sellaisten monomeerien kopolymeereja, joista toinen etyleenityyppisesti tyydyttymätön monomeeri on sen tyyppinen kuin on esitetty US-patenttihakemuksessa 3 678 098. Sellaisten polymeerien aktivointi pH:ta korottamalla, mikä tekee ne reaktiivisiksi

ja nopeasti ristiliitoksia muodostaviksi päällysteiksi, side- ja liima-aineiksi, on myös tuotu julki.

Koska millään aiemmankaltaisella alhaisella energialla kovettuvalla, formaldehydivapaalla systeemillä ei ole aminoplastisten systeemien hyvin korkeatasoisia ominaisuuksia, on tämän keksinnön kohteeksi tullut saada aikaan alhaisella energialla kovettuvia, korkeatasoisia päällysteitä, sideaineita ja liimoja.

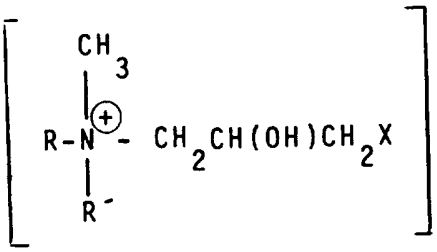
Lisäkohteena on saada aikaan ainutlaatuinen prosessi sellaisten seosten aktivoimiseksi ja reagoimiseksi, jotka tarjoavat pitkän liittymisajan (aika aktivoinnin ja kovettumisen välillä).

Toisena kohteena on saada aikaan kalvoja, päällystyksiä, side- ja liima-aineita, joilla on sopiva vetomurtolujuus ja liuottimen kestävyys.

Keksinnölle on tunnusomaista, että seos käsittää

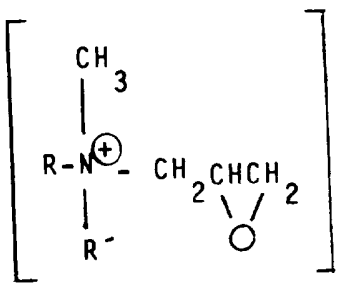
A. happokopolymeerin emulsion ja

B. sellaisen halohydroksipropyyli- ja/tai propyleenioksidiammoniumliposuolakopolymeerin emulsion, joka sisältää liposuolamonomeerien yksiköitä, joilla on kaava:



(I)

ja/tai liposuolamonomeerien yksiköitä, joilla on kaava

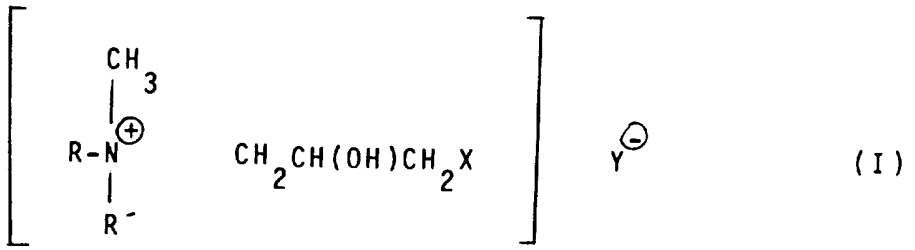


(II)

jossa
R on etyleenisesti tyydyttymätön orgaaninen ryhmä,
R´ on lineaarinen (C_1-C_4)-alkyyliryhmä, joka on mahdollisesti hydroksisubstituoitu,
X on kloori, bromi tai jodi ja
$Y^{\ominus}$ on pinta-aktiivinen anioni,
ja mahdollisesti muiden etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien, paitsi happo- tai anhydridimonomeerien yksiköitä, ja jossa A ja/tai B on kalvoa muodostava käyttölämpötilassa eivätkä A ja B ole keskenään liukoisia tai yhteensopivia.

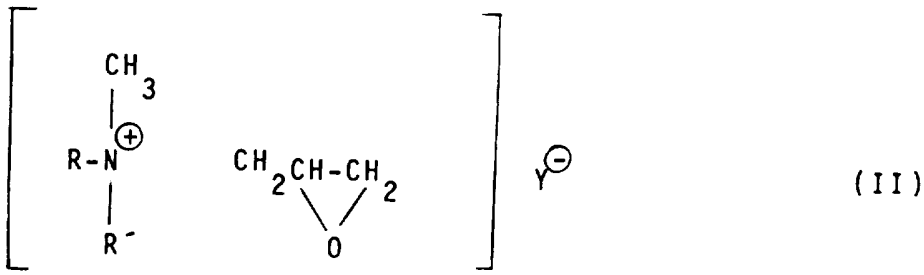
Halohydroksipropyyli-ammoniumliposuolakopolymeerin emulsio käytettäväksi tässä keksinnössä voidaan valmistaa sekoittamalla vastaavan nitraatin liuosta anionisen pinta-aktiivisen aineen suolan liuoksen kanssa, mikä muodostaa liposuolamonomeerin emulsion, ja sitten lisäämällä etyleenityyppisesti tyydyttymätöntä komonomeeria pysyvän monomeeriemulsion muodostamiseksi. Sitten voidaan lisätä sopivaa vapaiden radikaalien initiaattoria halohydroksipropyyli-ammoniumliposuolakopolymeerin emulsion muodostamiseksi.

Kvaternäärisillä ammoniummonomeereilla on kaava:



(I)

tai



(II)

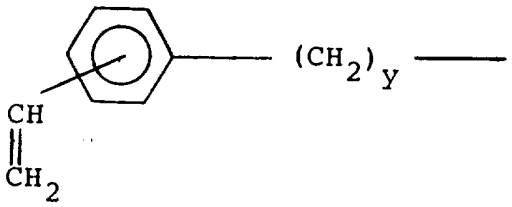
jossa
R on etyleenityyppisesti tyydyttymätön orgaaninen ryhmä,
R´ on lineaarinen C_1-C_4-alkyyliryhmä, vaihtoehtoisesti substituoitunut hydroksyylillä,
X on kloori, bromi, jodi tai halogeenin funktionaalinen ekvivalenssi ja
$Y^{\ominus}$ on pinta-aktiivisen aineen anioni.

R voi olla $CH_2=C(R^4)-C(O)Z-A-$
jossa R^4 on vety tai metyyli,
Z on happi tai $-NR^5-$
jossa R^5 on vety tai C_nH_{2n+1}
n on 1-10 ja
A on C_2-C_4-alkyleeni- tai polyoksialkyleeniryhmä, jonka kaava on $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2-$ so. polyetoksietyleeniryhmä, jossa x on 1-100,
R voi myös olla $R^3-CH_2-(CHR^2)_n-CH_2-$ (III)
jossa n on 0 tai 1

R^2 on HH tai OH ja
R^3 on alkenoksiryhmä, joka sisältää allyyliryhmän tai karbalkenoksiryhmä sisältäen kaksoissidoksen, joka on funktionaalisesti ekvivalentti eristettyyn vinyyliryhmään nähden.

Termiä "eristetty" on tässä käytetty erottamaan tätä kaksoissidosta konjugoiduista tai kumuloiduista kaksoissidoksista. Siten esimerkiksi akrylaatit ja metakrylaatit sisältävät vinyyliryhmiä, jotka ovat konjugoituneet karbonyyliryhmän kanssa, kun taas 3-butenoaatit sisältävät eristettyjä vinyyliryhmiä. Ollaan kuitenkin selvillä siitä, ettei ole olennaista, ovatko eristetyt kaksoissidokset pääteryhmissä; vastaavasti termin "funktionaalisesti ekvivalentti" on ajateltu käsittävän 2-substituoidut 5-norborneeniyhdisteet. Samalla tavalla on tunnettua, että kahdesti konjugoituneet kaksoissidokset myös toimivat funktionaalisesti ekvivalentisti eristettyihin vinyyliryhmiin nähden; tämän tyyppinen tyypillinen rakenne sisältäisi vinyleeniryhmän kahden karbonyylin välissä. Perusvaatimus on, että sellaiset ryhmät eivät vaikuta kvaternääristen yhdisteiden yleisiin ominaisuuksiin, erityisesti niiden kykyyn muodostaa additiokopolymeereja ja näiden kopolymeerien kykyyn muodostaa ristiliitoksia niihin tarkoituksiin, mitä on aiemmin kuvattu.

R voi myös olla:



(IV)

jossa y on kokonaisluku 1-4.

Mieluummin kvaternäärinen ammoniummonomeeri on helposti saatavissa oleva reaktiotuote dimetyyliaminoetyylimetakrylaatista typpihapon ja epikloorihydriinin kanssa tai epikloorihydriinin ja propyleenioksidin seoksen kanssa.

Tämä monomeeri tehdään vastaavaksi liposuolaksi anionin vaihdolla anionisella pinta-aktiivisella aineella.

Sopivia anionisia pinta-aktiivisia aineita ovat ne, jotka ovat pinta-aktiivisia vedessä, so. ne, jotka sisältävät anionia, joka konsentroituu ilma-vesirajapinnalle, ja jotka siten alentavat veden pintajännitystä. Pinta-aktiivisiin anioneihin, jotka ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä, kuuluvat ne, jotka on annettu Schwarzin ja Perryn luokittelujärjestelmässä sivuilla 15 ja 16, Surface Active Agents, Interscience Publishers 1949. Tässä käytettynä termi "pinta-aktiivinen anioni" käsittää pinta-aktiivisten anionien seokset, jotka sisältävät kaupallisia aineita, jotka usein ovat hiilivetyketjujen pituuden osalta vaihtelevien aineiden seoksia. Käyttökelpoisien pinta-aktiivisten anionien joukossa ovat sellaiset, jotka ovat suhteellisen hydrofiilisiä pinta-aktiivisten aineiden hydrofiili-lipofiilitasapainon luokittelussa.

Monenlaisia anionisia pinta-aktiivisia aineita tunnetaan, ja niitä on yleisesti luokiteltu anionin kemiallisen luonteen mukaan; erityisen käyttökelpoisia esimerkkejä ovat rikkihapon esterit tai sulfaatit, jotka ovat liittyneet suoraan tai välisidoksen kautta hydrofobiseen ryhmään, alkaanisulfonihapot, joissa sulfoni tai sulfonaatti on liittynyt suoraan hydrofobiin tai se on liittynyt välisidoksen kautta, kuten esteri- tai amidi- tai eetterisidoksen kautta, alkyyli-aromaattiset sulfonihapot jälleen joko suoraan tai epäsuorasti liittyneinä, fosfaatit tai fosforihapot, tiosulfaatit, sulfonamidit, amidorikkihapot jne.

Parempina pidettyjä anioneja ovat alkyylisulfonaatit, joissa on 6-20 hiiliatomin alkyyliryhmä, kuten lauryyli- ja myristyylisulfaatit; 8-24 hiiliatomin aromaattiset sulfonaatit, kuten dodekyylibentseenisulfonaatti; alkyyli- tai alkaryylioksietyleenisulfaatit, joissa on korkeintaan 10 oksietyleeniyksikköä ja joissa alkyyliryhmässä on ainakin 8 hiiltä ja niiden luku voi nousta 20:een asti plus oksietyleeniyksikköjen hiiliatomien luku anionissa; ja dialkyylisulfosukkinaatit, joissa on hiiliatomien kokonaismäärä 6-30 kahdessa alkyyliryhmässä. Parhaimpina pidettyjä anioneja ovat dodekyylibentseenisulfonaatti, lauryylisulfaatti, myristyylisulfaatti, tridekyylisulfaatti, dioktyylisulfosukkinaatti, di-isobutyylisulfosukkinaatti ja dioktyylifosfaatti. Eri anionisia pinta-aktiivisia aineita on tavallisesti kaupallisesti saatavissa alkalimetallisuoloina, ammoniumsuoloina tai alhaisen molekyylipainon omaavien amiinien suoloina.

Sopivat komonomeerit käsittävät mitä tahansa etyleenityyppisesti tyydyttymättömiä monomeereja, paitsi happoja tai anhydrideja, sillä kaiken hapon tulisi olla happokopolymeerin emulsiossa. Esimerkkejä komonomeereista ovat akrylaattiesterit, mielellään C_1-C_8-alkoholien estereitä, kuten etyyliakrylaatti; metakrylaattiesterit, mielellään C_1-C_8-alkoholien estereitä, kuten metyylimetakrylatti; styreeni; alkyylistyreenit; vinyyliesterit, mielellään C_1-C_{12}-happojen esterit, kuten vinyyliasetaatti; akryyliamidi; metakryyliamidi; akryylinitriili; vinyylideenikloridi; N-vinyylipyrrolidoni; maleaattiesterit; mielellään C_1-C_8-alkoholien estereitä; fumaraattiesterit, mielellään C_1-C_8-alkoholien estereitä; propyleeni; etyleeni ja muut olefiinit, vinyylikloridi, vinyylitolueeni ja tämän kaltaiset.

Kvarternäärisen ammoniumliposuolamonomeerin painomääräinen määrä kopolymeerissa on mieluummin 10 % tai vähemmän.

Lopulliseen emulsioon voidaan A sekoittaa happokopolymeerin emulsion B kanssa painosuhteessa 100:1 - 2:3 kiinteisiin aineisiin perustuen.

Happokopolymeerin emulsio voidaan valmistaa polymeroimalla yhtä tai useampaa yllä mainittua komonomeeria vähimmäismäärällä (kuten ainakin 0,5 painoprosenttia) tyydyttymätöntä happomonomeeria, johon kuuluvat monokarboksyylihapot, mieluummin akryyli-, metakryyli- ja krotonihapot ja maleiini- ja fumaarihapon puoliesterit, joista akryyli- ja metakryylihappoa pidetään parhaimpina; samoin kuin polykarboksyylihapot, kuten maleiini-, fumaari- ja mieluummin itakonihappo. Happomonomeerin määrä kopolymeerissa B voi olla noin 1-20 painoprosenttia, mieluummin 5-15 ja vielä mieluummin 8-12 prosenttia.

A:n ja B:n emulsiot ovat pysyviä kun ne sekoitetaan, jolloin pH on tavallisesti alle 6. Alkalilisäyksellä pH nousee ja emulsio aktivoituu kovettamista varten. Sopivat alkalit käsittävät natriumhydroksidin ja kaliumhydroksidin.

Yleensä seokset voidaan kovettaa suhteellisen alhaisella energialla, tavallisesti käyttölämpötilassa tai hieman sen yläpuolella, noin 176°C:een (350°F) asti, käyttökelpoisten päällystysten, sideaineiden, liima-aineiden ja sen kaltaisten muodostamiseksi.

Pidetään parempana, että toinen kahdesta polymeerista on kalvoa muodostava käyttölämpötilassa ja toinen kalvoa muodostamaton käyttölämpötilassa, niin että kalvoa muodostamaton polymeeri toimii seoksen lujittajana. Edullisesti toisella polymeerilla on T_g yli 25°C ja toisella T_g alle 20°C. Kun polymeerit on sopivasti valittu, ne eivät ole keskenään liukoisia tai yhteensopivia ja muodostuu sellainen seos kovettuneessa tuotteessa, millä voi olla erinomainen liuottimenkestävyys ja sitkeys.

Seokset voivat osoittaa hyödyllisyytensä kirkkaissa tai värillisissä päällystyksissä käytettäessä pehmeiden alustojen pinnalla, kuten vinyyli, nahka ja paperi samoin kuin kovilla alustoilla, kuten puu, metalli, mineraali ja tiepinnoilla. Päällystys näissä käyttökohteissa toimii koriste- ja/tai suojaustarkoituksissa sellaisissa, kuten kulutuskestävyys, liuottimen kestävyys, detergenttien kestävyys, hankauskestävyys, ulkonäön parantaminen jne. Värillisten painotuotteiden sideaineina ovat polymeeriseokset käyttökelpoisia painomusteissa, jotka antavat kestävän piirroksen tai koristelun kudotuille tai non-woven-kankaille, kalvoille, jäykille paneeleille jne. Joko synteettisten tai luonnon materiaalien kuidut, kuten polyolefiinit, polyesterit, raion, nailon, lasikuitu, puu, villa ja sen tapaiset, voidaan sitoa yhteen tämän keksinnön seoksilla, mikä varustaa kuntoon non-woven-kankaat sellaisia käyttötarkoituksia varten kuin vaatetuksen välivuoriksi, kuitutäytteisiksi eristeiksi, suodattavan materiaalin kilpikangaskomponenteiksi ja kestävien ja koristeellisten kankaiden eri muotoihin.

Käytettynä yksin tai yhdistelminä nämä seokset voivat saada aikaan vahvoja ja kestäviä liima-aineita, jotka ovat erityisen käyttökelpoisia kankaiden, kudottujen tai non-woven-kankaiden, kalvojen, kovien paneelien, vaahdotettujen materiaalien ja näiden kaltaisten laminointiin minä tahansa yhdistelmänä, joka muodostaa kaksoiskerros- tai monikerroslaminaatteja. Käytettynä nukituksen lisäaineena tai sen komponenttina seokset toimivat sellaisten materiaalien, kuten nailon, polyesteri tai raion, kuitunukan kiinnipitäjänä alustassa, kuten kudotussa kankaassa, non-woven-kankaassa, jäykissä paneeleissa ja vaahdoissa. Paperipyyhkeitä, nenäliinoja ja muita paperituotteita, joilla on hyvä mekaaninen kestävyys ja vedenkestävyys, voidaan valmistaa sitomalla yhteen puukuituja tai puukuitujen seoksia muiden kuitujen kanssa ja käyttämällä näitä polymeeriseoksia sideaineina.

Seuraavat esimerkit on tarkoitettu valottamaan joitakin keksinnön rajoittamattomia suoritusmuotoja. Kaikki osamäärät ja prosentit ovat painomääräisiä ellei toisin ole ilmoitettu.

Käytetyt lyhenteet:

MMA - metyylimetakrylaatti
AA - akryylihappo
EA - etyyliakrylaatti
BA - butyyliakrylaatti
AN - akryylinitriili
MA - metyyliakrylaatti
MOA - metyloliakryyliamidi

Esimerkki 1 - Happokopolymeerin emulsion valmistus

Emulsiopolymeeri 38,2 % suspensiossa valmistettiin polymeroimalla 844 osaa metyylimetakrylaattia ja 31 osaa akryylihappoa initiaattorisysteemin kanssa, mikä sisälsi yhden osan ammoniumpersulfaattia, 0,5 natriumditioniittia (Lykopon-laatu) ja 0,5 osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydia (Formopon-laatu) ja 140,8 osaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin liuosta, 23 % aktiivista emulgaattoria (Siponate DS-4) 96,5 MMA/3,5 AA-happokopolymeerin emulsion muodostamiseksi.

Esimerkki 2 - Halohydroksipropyyli-ammoniumliposuolakopolymeerin emulsion valmistus

34,5 osaa kvaternäärisen ammoniumionin (tästä lähin lyhennetään CH-DMA), mikä on saatu lisäämällä epikloorihydriiniä dimetyyliaminoetyylimetakrylaattiin, 33 % aktiivista liuosta vedessä lisättiin liuokseen, jossa oli 304,3 osaa natriumdodekyylibentseenisulfonaattiemulgaattoria liposuolan (tästä lähin lyhennetään CH-DMAL) muodostamiseksi. Ylimäärä saippuaa emulgoi liposuolamonomeerin ja 1729 osaa etyyliakrylaattia lisättiin pysyvän monomeeriemulsion muodostamiseksi. Monomeerit kopolymeroitiin yksivaiheisella prosessilla 40,6 % suspensiossa

käyttäen 2 osaa ammoniumpersulfaattia, 1 osa natriumditioniittia ja 1 osa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä initiaattoreina 98,8 EA/1,2 CH-DMAL kloorihydroksipropyyliammoniumliposuolakopolymeerin emulsion muodostamiseksi.

Esimerkki 3

Esimerkki 2 toistettiin, paitsi että käytettiin 44,4 osaa CH-DMA-liuosta, 201,4 osaa natriumdodekyylibentseenisulfonaattiliuosta (Siponate DS-4) ja 723 osaa etyyliakrylaattia ja polymeroimalla 31,3 % suspensiossa yksivaiheisella prosessilla 96,4/EA 3,6/CH-DMAL halohydroksipropyyli-ammoniumliposuolakopolymeerin emulsion valmistamiseksi.

Esimerkki 4

Esimerkki 1 toistettiin, paitsi että käytettiin 317 osaa MMA ja 83 osaa AA ja polymeroimalla 20,8 % suspensiossa 79,2 MMA/20,8 AA-happokopolymeerin emulsion valmistamiseksi.

Esimerkki 5

Esimerkki 2 toistettiin, paitsi että käytettiin 29,6 osaa CH-DMA-vesiliuosta ja 177,7 osaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin anionista emulgaattoria ja 732 osaa etyyliakrylaattia ja polymeroimalla 31,6 % suspensiossa 97,6 EA/2,4 CH-DMAL-emulsion muodostamiseksi.

Esimerkki 6

Esimerkki 1 toistettiin, paitsi että käytettiin 860 osaa MMA ja 15 osaa AA ja polymeroimalla 37,2 % suspensiossa 98,2 MMA/1,8 AA-happokopolymeerin emulsion muodostamiseksi.

Esimerkki 7 - Emulsioseosten valmistus ja aktivointi

(a) 15 osaa (kiinteiden aineiden perusteella) esimerkin 1 emulsiota lisättiin 35 osaan (kiinteitä aineita) emulsioon

esimerkistä 2 ja seosta laimennettiin vedellä. pH asetettiin 11,2:een 0,5 N-natriumhydroksidilla seoksen aktivoimiseksi. Aktivoitu seos kaadettiin petrimaljoihin, kuivattiin käyttölämpötilassa ja kovetettiin 125°C:ssa 15 minuuttia ja sen jälkeen testattiin liuottimenkestävyys ja vetomurtolujuus. Lopputulokset selostetaan jäljempänä taulukossa.

(b) Osa (a) toistettiin, paitsi että kovetettiin käyttölämpötilassa 10 päivää 125°C:n sijasta ja lopulliset ominaisuudet olivat samat kuin esimerkissä 7 (a).

Esimerkki 8 - Vertailu

Valmistettiin seos niin kuin esimerkissä 7 (a), paitsi että pH:ta ei asetettu.

Esimerkki 9 - Emulsioseosten valmistus ja aktivointi

6 osaa (kiinteitä aineita) esimerkin 1 emulsiota lisättiin 14 (kiinteitä aineita) osaan esimerkin 3 emulsiota ja aktivoitiin, kuivattiin ja kovetettiin niin kuin esimerkissä 7 (a).

Esimerkki 10 - Emulsioseosten valmistus ja aktivointi

6 osaa (kiinteitä aineita) esimerkin 4 polymeeriemulsiota lisättiin 14 osaan (kiinteitä aineita) esimerkin 3 polymeeria ja sitten seos laimennettiin, aktivoitiin, kuivattiin ja kovetettiin kuten esimerkissä 7 (a).

Esimerkki 11

10 osaa lateksia esimerkistä 6 lisättiin 10 osaan lateksia esimerkistä 3 ja sitten suoritettiin esimerkissä 7 (a) kuvattu menettelytapa.

Esimerkki 12

12 osaa lateksia esimerkistä 1 lisättiin 35 osaan lateksia esimerkistä 5 ja suoritettiin esimerkissä 7 (a) kuvattu menettelytapa.

Esimerkki 13 - Liuottimen kestävyyden arviointi
Tämä esimerkki kuvaa turpoamissuhteen arviointia ristiliitostumisen laajuuden osoituksena. Mitä suurempi ristiliitostumisen laajuus, sitä vähemmän taipumusta imeä liuotinta ja siitä johtuen alhaisemmat turpoamissuhteen lukemat.

Tässä esimerkissä osa kalvoista kustakin esimerkistä 7-12 punnittiin, upotettiin yöksi dimetyyliformamidiin (DMF) ja sitten punnittiin uudelleen. Turpoamissuhde esitetään turvonneen painon suhteena kuivapainoon. Lopputulokset on selostettu jäljempänä taulukossa.

Esimerkki 14 - Vetomurtolujuuden määritys
Osia kalvoista meistettiin kaksipäisen painonnostopainon muotoisiksi, näytteiden paksuus ja pituus mitattiin ja näytteet venytettiin murtumakohtaan asti käyttäen Instronin vetokoestajaa. Tulostettiin jännitys ja murtovenymä ja jännitysmoduli laskettiin. Tulokset on selostettu taulukossa alaotsikon "KUIVA" alla. Toiset osat kalvoista upotettiin yöksi 60°C:ssa isopropanoliin ja jännitys ja venymä mitattiin samaan tapaan. Tulokset on ilmoitettu taulukossa alaotsikon "MÄRKÄ" alla.

Esimerkit 15-19
80 EA/10 AA/10 1,3-butyleeniglykolidiakrylaatin happokopolymeerin emulsiota valmistettiin esimerkin 1 menettelytavalla, sekoitettiin esimerkin 5 emulsion kanssa eri kiinteiden aineiden suhteissa liposuolakopolymeeria happokopolymeerissa, aktivoitiin, kuivattiin, kovetettiin ja testattiin. Suhteet esimerkeissä 15-19 olivat järjestyksessä 9/1; 7/3; 1/1; 3/7; 1/9.

Esimerkit 20 ja 21 - Vertailu
Kaksi tavanomaista formaldehydilla ristiliitostettua metyloliakryyliamidihartsia (MOA) testattiin samojen ominaisuuksien osalta kuin keksinnön esimerkeissä.

Esimerkki 22

Esimerkin 2 menettelytapaa käytettiin 87 EA/10 AN/3 CH-DMAL -kopolymeerin emulsion valmistamiseksi.

Esimerkit 23-31

Happokopolymeerin emulsioseoksia ja liposuolakopolymeerin emulsioseoksia, joilla on seuraavat koostumukset, valmistettiin aiemmissa esimerkeissä kuvatuilla menettelytavoilla.

23 - 79,54 BA/5,6 CH-DMAL/13,7 MMA/1,3 AA
24 - 46,5 BA/5,6 CH-DMAL/4,65 EA/1,3 AA
25 - 69 BA/1,1 CH-DMAL/29,7 MMA/0,15 AA
26 - 54,3 EA/14 AN/1,7 CH-DMAL/25,7 MMA/4,3 AA
27 - 68,3 MA/1,7 CH-DMAL/25,7 MMA/4,3 AA
28 - 54,3 EA/14 AN/1,7 CH-DMAL/25,7 MMA/4,3 AA
29 - 52,7 EA/14 AN/13,4 POCH-DMAL/25,7 MMA/4,3 AA
30 - 68,3 MA/1,7 CH-DMAL/125,7 MMA/4,3 AA
31 - 61,3 EA/7 AN/1,7 CH-DMAL/25,7 MMA/4,3 AA

Esimerkissä 29 POCH-DMAL on kvaternäärinen ammoniumioni, joka on saatu lisäämällä 50/50 epikloorihydriinin ja propyleenioksidin seosta dimetyyliaminoetyylimetakrylaattiin.

Esimerkki 32 - Vertailu

Käytettiin kaupallista MOA-formaldehydihartsia.

TAULUKKO

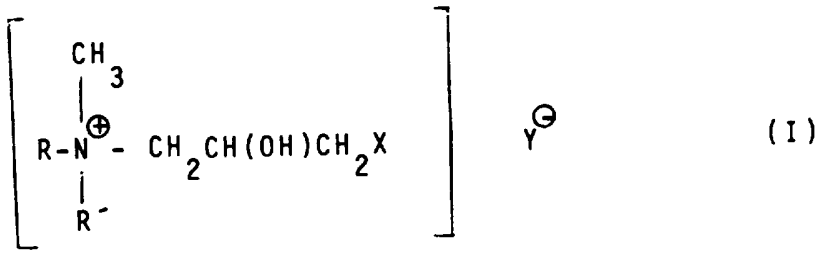
Esimerkki		Turpoamissuhde DMF	IPA	PCE	kp/m^2	Murtolujuus (psi) KUIVA	MÄRKÄ (psi)	kp/m^2	Venymä % KUIVA	MÄRKÄ
7	(a)&(b)	6,3	-	-	344470	(490)	(140)	98420	370	390
8	(vert.)	dis.	-	-	119510	(170)	(< 50)	< 35150	>1000	>1000
9		6,6	-	-	583490	(830)	(90)	63270	510	270
10		2,8	-	-	695970	(990)	(160)	112480	580	490
11		7,4	-	-	478040	(680)	(140)	98420	90	210
12		6,9	-	-	632700	(900)	(55)	38665	680	330
15		-	1,9	3,6	260110	(370)	(110)	77330	540	250
16		-	1,8	3,1	407740	(580)	(190)	133570	440	180
17		-	1,5	2,7	295260	(420)	(240)	168720	430	200
18		-	1,5	2,1	161690	(230)	(280)	196840	220	90
19		-	1,3	1,6	119510	(170)	(0)	0	160	0
20	(vert.)	-	2,4	3,7	253080	(360)	(160)	112480	430	200
21	(vert.)	-	3,0	7,0	274170	(390)	(100)	70300	430	120
22	(vert.)	8,3	-	-	435860	(620)	-		330	-
23		2,8	-	-	140600	(200)	-		1040	-
24		3,2	-	-	253080	(360)	-		1260	-
25		1,9	-	-	365560	(520)	-		1940	-
26		-	-	-	1335700	(1900)	-		360	-
27		-	-	-	1265400	(1800)	-		250	-
28		-	-	-	1335700	(1900)	(230)	161690	360	560
29		-	-	-	2038700	(2900)	(300)	210900	250	510
30		-	-	-	1265400	(1800)	(270)	189810	250	510
31		-	-	-	773300	(1100)	(150)	105450	270	390
32	(vert.)	-	-	-	1265400	1800	(300)	210900	160	70

Patenttivaatimukset

1. Seos, joka sopii käytettäväksi kovettuvana päällysteenä, sideaineena tai liimana tai osana niistä, **tunnettu** siitä, että se käsittää

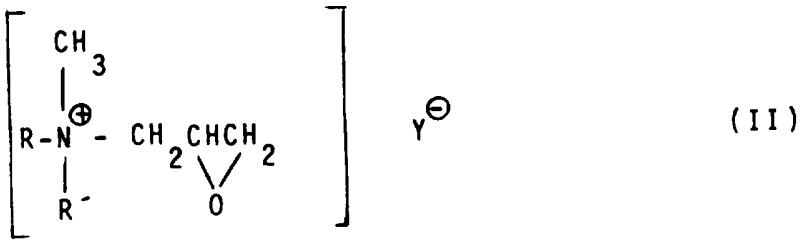
A. happokopolymeerin emulsion ja

B. sellaisen halohydroksipropyyli- ja/tai propyleenioksidiammoniumliposuolakopolymeerin emulsion, joka sisältää liposuolamonomeerien yksiköitä, joilla on kaava:



(I)

ja/tai liposuolamonomeerien yksiköitä, joilla on kaava



(II)

jossa
R on etyleenisesti tyydyttymätön orgaaninen ryhmä,
R´ on lineaarinen (C_1-C_4)-alkyyliryhmä, joka on mahdollisesti hydroksisubstituoitu,
X on kloori, bromi tai jodi ja
$Y^{\ominus}$ on pinta-aktiivinen anioni,
ja mahdollisesti muiden etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien, paitsi happo- tai anhydridimonomeerien yksiköitä, ja jossa A ja/tai B on kalvoa muodostava käyttölämpötilassa eivätkä A ja B ole keskenään liukoisia tai yhteensopivia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että
R on $CH_2=C(R^4)-C(O)Z-A-$
jossa

R^4 on H tai CH_3

Z on O tai $-NR^5-$

R^5 on H tai C_nH_{2n+1}

n on kokonaisluku 1-10 ja

A on C_2-C_4-alkyleeniryhmä tai polyoksialkyleeniryhmä, jonka kaava on $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2$, jossa x on kokonaisluku 1-100.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että pinta-aktiivinen anioni sisältää joko alkyyliryhmän, jossa on ainakin 6 hiiliatomia, tai aralkyyliryhmän, jossa on ainakin 8 hiiliatomia.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että mainittu etyleenityyppisesti tyydyttämätön monomeeri käsittää akryyli- ja/tai metakryylihapon esterin(t).

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen seos, **tunnettu** siitä, että mainittu esteri sisältää etyyliakrylaatin ja/tai metyylimetakrylaatin.

6. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen seos, **tunnettu** siitä, että mainittu happokopolymeerin emulsio sisältää enintään 99,5 painoprosenttia etyleenityyppisesti tyydyttymättömiä monomeeriyksiköitä ja vähintään 0,5 painoprosenttia tyydyttymättömän happomonomeerin yksiköitä.

7. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen seos, **tunnettu** siitä, että toinen A:sta tai B:stä on kalvoa muodostamaton käyttölämpötilassa.

8. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että A:sta tai B:stä toisella on T_g 25°C:n yläpuolella ja toisella T_g on 20°C:n alapuolella.

9. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen koostumus **tunnettu** siitä, että B sisältää kloorihydroksipropyyli-ammoniumliposuolakopolymeeria.

10. Menetelmä sitkeiden, liuotinta kestävien side- tai liima-aineiden tai päällysteiden valmistamiseksi millä tahansa edellisten patenttivaatimusten mukaisella seoksella, **tunnettu** siitä, että se aktivoidaan emäksellä ja pannaan sen jälkeen alustalle.

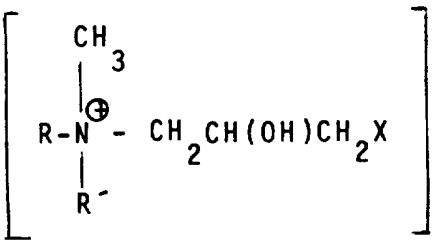
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitun koostumuksen annetaan kovettua käyttölämpötilassa kuumentamatta.

Patentkrav

1. Blandning lämplig som härdbar beläggning, bindemedel eller lim, eller som en del av dem, **kännetecknad** av att den innefattar

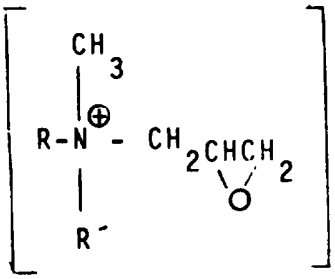
A. en emulsion av en syrasampolymer och

B. en emulsion av en halohydroxipropyl- och/eller propylenoxidammoniumliposalt-sampolymer innehållande enheter av liposaltmonomer med formeln:



(I)

och/eller enheter av liposaltmonomer med formel



(II)

vari
R är en eteniskt omättad organisk grupp,
R´ är en linjär C_1-C_4-alkylgrupp, som eventuellt är hydroxisubstituerad,
X är klor, brom eller jod, och
$Y^{\ominus}$ är en anjon av ett ytaktivt ämne,
samt eventuellt enheter av annan eteniskt omättad monomer med undantag av syra- eller anhydridmonomer, och vari A och/eller B är filmbildande vid användningstemperaturen och A och B ej är inbördes lösliga eller kombinerbara.

2. Blandning enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att
R är $CH_2=C(R^4)-C(O)Z-A-$
där
R^4 är H eller CH_3,

Z är O eller $-NR^5-$
R^5 är H eller C_nH_{2n+1},
n är ett heltal av från 1 till 10 och
A är en C_2-C_4-alkylengrupp eller en polyoxialkylengrupp med formeln $-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2$ vari x är ett heltal av från 1 till 100.

3. Blandning enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknad** av att anjonen av det ytaktiva ämnet innehåller antingen en alkylgrupp med minst 6 kolatomer eller en aralkylgrupp med minst 8 kolatomer.

4. Blandning enligt något av patentkraven 1 till 3, **kännetecknad** av att den eteniskt omättade monomeren innefattar ester(estrar) av akryl- och/eller metakrylsyra.

5. Blandning enligt patentkravet 4, **kännetecknad** av att nämnda ester innefattar etylakrylat och/eller metylmetakrylat.

6. Blandning enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att emulsion av syrasampolymeren innehåller högst 99,5 viktprocent enheter av eteniskt omättad monomer och minst 0,5 viktprocent enheter av omättad syramonomer.

7. Blandning enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den ena av A och B är icke-filmbildande vid användningstemperaturen.

8. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den ena av A och B har ett T_g-värde överstigande 25°C och den andra har ett T_g-värde understigande 20°C.

9. Komposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att B innefattar klorhydroxipropylammoniumliposaltsampolymer.

10. Förfarande för framställning av sega, lösnigsmedelsbeständiga bindemedel eller lim, klister eller beläggningar med en blandning enligt något av de föregående patentkraven **kännetecknat** av att det innefattar aktivering av nämda blanding med bas och därefter applicering av densamma på ett substrat.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, **kännetecknat** av att nämnda komposition tillåtes härda vid användningstemperaturen utan uppvärmning.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 678 098 (C 08 f 3/64).