(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 903685 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 903685

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09D 5/02
C09D133/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.07.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.07.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.01.1991**

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

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

21.07.1989 US 383944

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Landy, Frank,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •**Mercurio, Andrew,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •**Flynn, Roy,** 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
Vesipitoisia päällystekoostumuksia
Vattenhaltiga ytbeläggningskompositioner

Vesipitoisia pinnoitekoostumuksia - Vattenhaltiga beläggningskompostioner

Tämä keksintö koskee vesipitoisia pinnoitteita, erityisesti vesipitoista tien- tai katukäytävänmerkkausmaalia.

Erilaisia yrityksia vesipitoisen tienmerkkausmaalin valmistamiseksi korvaamaan liuotinpohjaisia tienmerkkausmaaleja on paljastettu alalla. Merkittävänä ongelmana on ollut, etteivät vesipitoiset maalit kuivu tarpeeksi nopeasti.

E01F 9/04 , C09D 5/00 , B05D 3/12

Patenttihakemuksessa EP-A-0 200 249 selostetaan polymeerin vesidispersion levittämistä tielle ja koostumuksen saattamista sitten kosketukseen vesiliukoisen suolan kanssa pinnoitteen saamiseksi kuivumaan nopeasti ja kestämään sadekuuron aiheuttamaa huuhtoutumista viisi minuuttia levityksen jälkeen. Tämä systeemi vaatisi kahden koostumuksen ruiskuttamista, mikä vaatisi ylimääräisen laitteiston käyttöä.

C09D 3/81 5/22 C08L 33/00 C08L 33/02

Patenttihakemuksessa EP-A-0 066 108 selostetaan vesipitoista tienmerkkauskoostumusta, jossa sideaine on puhtaan akryylihartsin, karboksyloitu styreeni/dibutyylifumaraattikopolymeerin ja polymeerisen, polyfunktionaalisen amiinin, kuten polypropyleeni-imiinin seos. Tässä patenttihakemuksessa esitetään, että paljastetut koostumukset eivät ole varastostabiileja yli 48 tuntia, minkä jälkeen polyfunktionaalista amiinia on lisättävä enemmän aktiivisuuden palauttamiseksi.

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan vesipitoinen pinnoitekoostumus, joka sisältää:

(A) anionisesti stabiloitua polymeerilateksia;
(B) liukoista tai dispergoituvaa, edullisesti liukoista polyamiinifunktionaalista polymeeria, joka on valmistettu monomeerisysteemistä, jossa edullisesti n. 20-100 paino-% systeemin monomeerista sisältää amiiniryhmän;

(C) haihtuvaa emästä määrän, joka on tehokas nostamaan koostumuksen pH-arvon tarpeeksi korkealle, jotta polyfunktionaalinen amiini olisi oleellisesti ionisoitumattomassa tilassa (deprotonaatio), mikä eliminoi polyamiinin reaktion anionisesti stabiloidun emulsion ja mahdollisten muiden anionisten aineosien kanssa, joita saattaa olla läsnä koostumuksessa. Haihtuvan emäksen on oltava tarpeeksi haihtuva, jotta se vapautuisi ilmakuivissa olosuhteissa. Tämä keksintö kohdistuu pinnoitekoostumukseen, joka kuivuu nopeasti, kehittää vedenkeston pian levityksen jälkeen ja säilyttää reaktiivisuutensa varastoinnin jälkeen.

Vesipitoinen pinnoitekoostumus sisältää anionisesti stabiloitua emulsiopolymeeria, jonka Tg on korkeampi kuin n. 0°C, tehokkaan määrän polyfunktionaalista amiinia ja haihtuvaa emästä tehokkaan määrän koostumuksen pH-arvon nostamiseksi tarpeeksi korkealle, jotta polyfunktionaalinen amiini olisi oleellisesti ionisoitumattomassa tilassa (deprotonaatio), mikä eliminoi polyamiinin reaktion anionisesti stabiloidun emulsion ja mahdollisten muiden anionisten aineosien kanssa, joita saattaa olla läsnä koostumuksessa.

Toisessa osassaan tämä keksintö kohdistuu edellä mainitun vesipitoisen pinnoitekoostumuksen käyttöön tien- tai katukäytävän merkkausmaalissa tai -maalina. Tämän keksinnön vesipitoista tien- tai katukäytävänmerkkausmaalia voidaan käyttää viivojen tai kuvioiden merkkaamiseen teihin, pysäköintialueille, kävelyteille, lentoasemien kiitoradoille jne, jotka ovat erilaisia koostumuksia, kuten asfaltti-, bitumi-tai betonipäällystettä, jossa on tai ei ole kokkareista täytettä tai pintapäällystettä. Tämä vesipitoinen tienmerkkausmaali kuivuu nopeasti kehittäen pian vastustuskyvyn huuhtoutumiselle ja renkaan kulutuspintakuvion leviämiselle.

Anionisesti stabiloitu emulsiopolymeeri voidaan valmistaa tunnetuilla menettelyillä, jotka on julkaistu aihetta käsittelevissä teoksissa kuten "Emulsion Polymerization: Theory

and Practice", D.C. Blackley, julkaissut Wiley 1975 ja "Emulsion Polymerization", F.A. Bovey et al., julkaissut Interscience Publishers 1965. Edullisesti stabiloitu lateksi on polymeeria tai kopolymeeria, joka on valmistettu monomeerisysteemistä, joka koostuu sellaisista monomeereista kuin metyyliakrylaatista, etyyliakrylaatista, butyyliakrylaatista, 2-etyyliheksyyliakrylaatista, dekyyliakrylaatista, metyylimetakrylaatista, etyylimetakrylaatista, butyylimetakrylaatista, styreenistä, butadieenistä, eteenistä, vinyyliasetaatista, "Versatic"-hapon vinyyliesteristä (tertiäärinen monokarboksyylihappo, jonka ketjunpituus on C_9, C_{10} ja C_{11}, vinyyliesteri tunnetaan myös "vinyyliversataattina"), vinyylikloridista, vinyylipyridiinistä, vinylideenikloridista, akryylinitriilistä, kloropreenistä, akryylihaposta, metakryylihaposta, itakonihaposta, maleiinihaposta ja fumaarihaposta. Polymeerit ja kopolymeerit, jotka on valmistettu monomeerisysteemeistä, jotka koostuvat sellaisista monomeereista kuin alfa-beta-etyleenisesti tyydyttämättömistä monomeereista ja niiden estereistä, erityisesti akryyli- ja metakryyliestereistä, ovat edullisia ja ne on edullista valmistaa menetelmillä, jotka on esitetty teoksessa "Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers: May, 1966", julkaissut Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pa., USA.

Dispergoiduissa lateksihiukkasissa oleva negatiivinen varaus saadaan jollakin useista tavoista, joista yleisin on anionisten pinta-aktiivisten aineiden tai dispergointiaineiden käyttö stabilisaattorina emulsiopolymeroinnin aikana tai niiden lisäys emulsioon polyeroinnin jälkeen. Ionittomia pinta-aktiivisia aineita voi luonnollisesti olla myös läsnä lateksissa näiden anionisesti stabiloitujen lateksien polymeroinnin jälkeen. Edullisia ionittomia pinta-aktiivisia aineita ja dispergointiaineita ovat rasvahartsin ja naftteenisten happojen suolat, naftaleenisulfonihapon ja formaldehydin pienen moolimassan kondensaatiotuotteet, karboksyylipolymeerit ja -kopolymeerit, joilla on sopiva hydrofiili-lipofiilitasapaino, korkeammat alkyylisulfaatit, kuten natriumlauryylisulfaatti, alkyyliaryylisulfonaatit, kuten dodekyylibenseenisulfonaatti, natrium- tai kaliumisopropyy-

libenseenisulfonatit tai isopropyylinaftaleenisulfonaatit; sulfosukkinaatit, kuten natriumdioktyylisulfosukkinaatti, korkemmat alkalimetallialkyylisulfosukkinaatit, esim. natriumoktyylisulfosukkinaatti, natrium-N-metyyli-N-palmitoyylitauraatti, natriumoleyyli-isotionaatti ja alkyyliaryylipolyetoksietanolisulfaattien tai -sulfonaattien alkalimetallisuolat, esim. natrium-t-oktyylifenoksipolyetoksietyylisulfaatti, jossa on 1-5 oksietyleeniyksikköä.

Toinen negatiivisesti varautuneen lateksin tyyppi on se, joka saadaan sen seurauksena, että polymereihin lisätään pieniä määriä happamia ryhmiä, jotka voivat olla suolamuodossa, kuten alkalimetalli- tai ammoniumsuolana. Esimerkkejä tällaisista happamista ryhmistä ovat ne, jotka ovat peräisin liitetyistä initiaattoriosasista, maleiinihaposta, vinyylisulfonihaposta, krotonihaposta, akryylihaposta, metakryylihaposta ja itakonihaposta. Happomonomeerit lisätään edullisesti niiden monomeerisysteemien aineosana, jotka polymeroidaan lateksin muodostamiseksi.

Polymeerin lasittumislämpötilan (Tg) on oltava vähintään 0°C. Polymeerit, joiden Tg on alle 0°C, eivät yleensä ole hyödyllisiä, sillä ne ovat liian pehmeitä johtaen huonoon hankauskestoon ja kiihtyneeseen lian kerääntymiseen.

Tämä keksintö voidaan toteuttaa myös käyttäen morfologialtaan monimutkaisempia polymeereja, kuten ydin-kuorihiukkasia. Näillä monimutkaisilla polymeerimorfologioilla esiintyy tavallisesti useita Tg-arvoja ja niissä voi esiintyä alle 0°C:n Tg-arvo eräänä sen useista Tg-arvoista, mutta polymeerin keskimääräisen tai tehokkaan Tg-arvon on oltava 0°C tai yli 0°C, ts. vähintään 0°C.

Varastostabiilin koostumuksen valmistamiseksi amiinia sisältävästä polymeerista ja anionisesti stailoidusta emulsiopolymeerista amiinifunktionaalista polymeeria pidetään oleellisesti ionittomassa tilassa lisäämällä riittävä määrä haihtuvaa emästä koostumuksen pH-arvon nostamiseksi lähelle sitä pistettä tai siihen pisteeseen, jossa oleellisesti

kaikki amiinifunktionaaliset ryhmät ovat ionittomassa tilassa (deprotonaatio) eivätkä tämän vuoksi reagoi anionisesti stabiloidun lateksin kanssa. Arvellaan, että haihtuvaa emästä tulisi olla läsnä riittävä määrä deprotonoimaan ainakin amiinin konjugoidun hapon. Lähtökohta sen haihtuvan emäksen määrän arvioimiseen, joka vaaditaan tämän pisteen saavuttamiseen, voidaan laskea niiden emäsekvivalenttien lukumäärästä, jotka tarvitaan kaikkien lateksissa olevien happoryhmien (ts. happoryhmien, jotka ovat peräisin: kopolymeroidusta karboksyyliryhmän sisältävästä monomeerista; pinta-aktiivisesta aineesta tai initiaattorista) ja amiiniemäksen konjugoidun hapon neutraloimiseen. Jos amiini ei ole riittävästi deprotonoitu, emulsio osoittaa havaittavia merkkejä epästabiilisuudesta ajan kuluessa, kuten viskositeetin kasvua ja mikroskooppisesti havaittavaa "hiukkasten kasautumista", joka on kokkaroitumisen/geelittymisen aikainen vaihe. Yksi ekvivalentti haihtuvaa emästä (laskettuna lateksin hapoista ja polyamiinitiittereistä) on tavallisesti tarpeeksi tuottamaan stabiilin systeemin, vaikka suuremmat määrät haihtuvaa emästä (~ 3-4 ekvivalenttia) saattavat olla tarpeen pitkäaikaistabiilisuuden saavuttamiseksi. Suurempia määriä haihtuvaa emästä voidaan käyttää poikkeamatta tämän keksinnön suojapiiristä, vaikka pinnoitteen "nopean kuivumisen" ominaisuudet saattavat huonontua. Jos valmistusprosessissa käytetty laitteisto antaa mahdollisuuksia haihtuvan emäksen menetykselle haihtumalla missään vaiheessa haihtuvan emäksen lisäyksestä tuotteen pakkaamiseen suljettuun astiaan, valmistuslaitteistoon panostettua haihtuvan amiin määrää on lisättävä häviön korvaamiseksi.

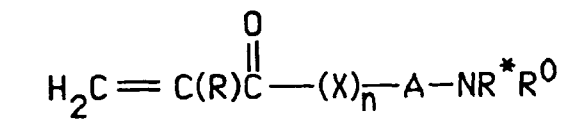
Levityksen jälkeen haihtuva emäs höyrystyy alentaen täten koostumuksen pH-arvoa. Kun koostumuksen pH-arvo laskee pisteeseen, jossa polyamiinin deprotonaatiota alkaa tapahtua, polyamiinista tulee kationinen. Nopean kuivumisen arvellaan käynnistyvän tästä polyamiinin konversiosta kationiseksi polymeeriksi anionisesti stabiloidun emulsiopolymeerin läsnäollessa, vaikka täsmällistä mekanismia, joka antaa nopean kuivumisen ominaisuuden, ei ole vahvistettu.

Tämän keksinnön koostumukset sisältävät polyfunktionaalista amiinipolymeeria. On edullista käyttää polymeeria, jossa n. 20-100% ja edullisesti vähintään 50 p-% polymeerin muodostavista monomeeriyksiköistä sisältää amiiniryhmän. Esimerkkejä edullisista amiinia sisältävistä monomeereista, jotka polymeroidaan funktionaalisen polyamiinipolymeerin muodostamiseksi, ovat jäsenet seuraavista luokista:

Amiiniluokat

1. Aminoalkyylivinyylieetterit tai -sulfidit, joissa alkyyliryhmät voivat olla suoraketjuista tai haaraketjuista tyyppiä ja sisältää 2-3 hiiliatomia ja joissa typpiatomi voi olla primäärinen, sekundäärinen tai tertiäärinen typpiatomi (US patentti n:o 2 879 178). Jälkimmäisessä tapauksessa yksi jäljellä olevista vetyatomeista voi olla korvattu alkyyli-, hydroksialkyyli- tai alkoksialkyyliryhmillä, joiden alkyylikomponenteissa voi olla 1-4 hiiliatomia, edullisesti vain yksi hiiliatomi. Erikoisesimerkkejä ovat: beta-aminoetyylivinyylieetteri, beta-aminoetyylivinyylisulfidi, N-monometyyli-beta-aminoetyylivinyylieetteri tai -sulfidi, N-monobutyyli-beta-aminoetyylivinyylieetteri tai -sulfidi ja N-monometyyli-3-aminopropyylivinyylieetteri tai -sulfidi.

2. Akryyliamidi- tai akryyliesterit, kuten ne joilla on kaava II:



$$H_2C=C(R)\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(X)_n-A-NR^*R^0 \qquad (II)$$

jossa

R on H tai CH_3;

n on 0 tai 1;

X on O tai N(H);

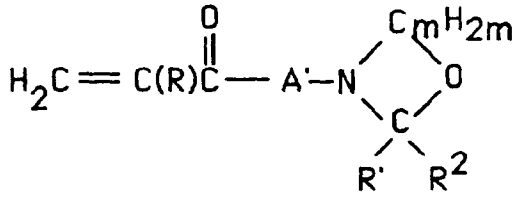
Kun n on 0, A on $O(CH_2)_x$ jossa x on 2-3, tai (O-alkyleeni)$_y$, jossa (O-alkyleeni)$_y$ on poly(oksialkyleeni)ryhmä, jonka moolimassa on välillä 88-348, jossa yksittäiset alky-

leeniradikaalit ovat samoja tai eri ryhmiä ja ovat joko eteeni- tai propeeniryhmiä; ja

kun n on 1, A on alkyleeniryhmä, jossa on 2-4 hiiliatomia; R^x on H, metyyli- tai etyyliryhmä; ja R^o on H, fenyyli-, bensyyli-, metyylibensyyli-, sykloheksyyli- tai (C_1-C_6)alkyyliryhmä.

Esimerkkejä kaavan I yhdisteistä ovat: dimetyyliaminoetyyliakrylaatti tai -metakrylaatti, beta-aminoetyyliakrylaatti tai -metakrylaatti, N-beta-aminoetyyliakryyliamidi tai -metakryyliamidi, N-(monometyyliaminoetyyli)-akryyliamidi tai -metakryyliamidi, N-(mono-n-butyyli)-4-aminobutyyliakrylaatti tai -metakrylaatti, metakryylioksietoksietyyliamiini, ja akryylioksipropoksipropoksipropyyliamiini.

3. N-akryylioksialkyyli-oksatsolidiinit ja N-akryylioksialkyylitetrahydro-1,3-oksatsiinit ja vastaavat komponentit, joissa "alkyyli"-sidos on korvattu alkoksialkyyli- ja poly(alkoksialkyyli)-sidoksilla, jotka kaikki kaava III sulkee sisäänsä:



(III)

jossa

R on H tai CH_3;

m on kokonaisluku, jonka arvo on 2-3;

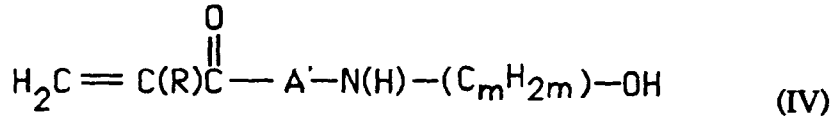
R', kun se ei ole suoraan liittynyt ryhmään R^2, on vetyatomi, fenyyli-, bensyyli- tai (C_1-C_{12})alkyyliryhmä;

R^2, kun se ei ole suoraan liittynyt ryhmään R', on vetyatomi tai (C_1-C_4)alkyyliryhmä;

kun R' ja R^2 ovat suoraan liittyneet yhteen, ne muodostavat 5- tai 6-hiilisen renkaan kaavan renkaaseen liittyneen hiiliatomin kanssa, ts. kun R' ja R^2 ovat liittyneet yhteen, ne valitaan ryhmästä, johon kuuluvat pentametyleeni- ja tetrametyleeniryhmä; ja

A' on $O(C_mH_{2m})$- tai (O-alkyleeni)$_n$, joissa (O-alkyleeni)$_n$ on poly(oksialkyleeni)ryhmä, jonka moolimassa on 88-348, jossa yksittäiset alkyleeniradikaalit ovat samoja tai erilaisia ja ovat joko eteeni- tai propeeniryhmiä.

Kaavan III yhdisteet voivat hydrolysoitua erilaisissa olosuhteissa sekundäärisiksi amiineiksi. Hydrolyysi tuottaa tuotteita, joilla on kaava IV:



(IV)

Kaavan III yhdistet on paljastettu US patenteissa n:ot 3 037 006 ja 3 502 627 ja mitä tahansa niissä paljastetuista monomeerisista yhdisteistä voidaan käyttää kopolymeerien valmistukseen, joita on tarkoitus käyttää tämän keksinnön koostumuksessa.

Esimerkkejä kaavan III yhdisteistä ovat: oksatsolidinyylietyylimetakrylaatti, oksatsolidinyylietyyliakrylaatti, 3-(gamma-metakryylioksipropyyli)-tetrahydro-1,3-oksatsiini, 3-(beta-metakryylioksietyyli)-2,2-pentametyleenioksatsolidiini, 3-(beta-metakryylioksietyyli-2-metyyli-2-propyylioksatsolidiini, N-2-(2-akryylioksietoksi)etyyli-oksatsolidiini, N-2-(2-metakryylioksietoksi)etyylioksatsolidiini, N-2-(2-metakryylioksietoksi)etyyli-5-metyylioksatsolidiini, N-2-(2-akryylioksietoksi)etyyli-5-metyylioksatsolidiini, 3-[2-(2-metakryylioksietoksi)etyyli]-2,2-pentametyleenioksatsolidiini, 3-[2-(2-metakryylioksietoksi)etyyli)]-2,2-dimetyylioksatsolidiini, 3-[2-(metakryylioksietoksi)etyyli]-2-fenyylioksatsolidiini. Polymeeri on edullisesti homopolymeeri tai kopolymeeri, joka sisältää dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidin, oksatsolidiinoetyylimetakrylaatin ja/tai dimetyyliaminoetyyli-metakrylaatin yksiköitä, kuten polyoksatsolidiinoetyylimetakrylaattihomopolymeeri.

4. Sellaisten monomeerien polymeerit, jotka kehittävät helposti amiineja hydrolyysillä, ovat hyödyllisiä amiinia sisältävänä komponenttina tai tämän sideainekoostumuksen

amiinia sisältävän komponenttipolymeerin kehittämiseen. Esimerkkejä tällaisista monomeereista ovat akryylioksiketimiinit ja -aldimiinit, kuten seuraavien kaavojen V ja VI yhdisteet:

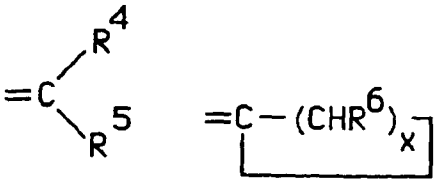
$$H_2C=(CR)-COOA''N=Q \qquad (V)$$

$$H_2C=C(R)-CO(D)_{n''-1} - (B)_{n'-1}-(A^o)_{no-1}-N=Q \qquad (VI)$$

joissa

R on H tai CH_3,

Q on valittu ryhmästä, johon kuuluvat



ja = CHR^3;

R^6 on H tai se voi olla metyyliryhmä yhdessä CHR^6-yksikössä,

R^5 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat (C_1-C_{12})-alkyyli- ja sykloheksyyliryhmät,

R^4 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat (C_1-C_{12})-alkyyli- ja sykloheksyyliryhmät,

R^3 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat fenyyli-, halofenyyli-, (C_1-C_{12})-alkyyli-, sykloheksyyli- ja (C_1-C_4)alkoksifenyyliryhmät;

A'' on (C_1-C_{12})alkyleeniryhmä;

A^o, B ja D ovat samoja tai eri oksialkyleeniryhmiä, joilla on kaava $-OCH(R^7)-CH(R^7)$, jossa R^7 on H, CH_3 tai C_2H_5;

x on kokonaisluku, jonka arvo on 4-5;

n^o on kokonaisluku, jonka arvo on 1-200;

n' on kokonaisluku, jonka arvo on 1-200; ja

n'' on kokonaisluku, jonka arvo on 1-200;

lukujen n^o-1, n' -1 ja n''-1 summan arvon ollessa 2-200.

Valaisevia kaavojen V ja VI yhdisteitä ovat:

2-[4-(2,6-dimetyyliheptylideeni)-amino]-etyylimetakrylaatti

3-[2-(4-metyylipentylideeni)-amino]propyylimetakrylaatti

beta-(bensylideeniamino)-etyylimetakrylaatti

3-[2-(4-metyylipentylideeni)-amino]-etyylimetakrylaatti

2-[4-(2,6-dimetyyliheptylideeni)-amino]-etyyliakrylaatti

12-(syklopentylideeniamino)-dodekyylimetakrylaatti

N-(1,3-dimetyylibutylideeni)-2-(2-metakryylioksietoksi)-etyyliamiini
N-(bensylideeni)metakryylioksietoksietyyliamiini
N-(1,3-dimetyylibutylideeni)-2-(2-akryylioksietoksi)-etyyliamiini
N-(bensylideeni)-2-(2-akryylioksietoksi)-etyyliamiini.

Kaavojen V ja VI yhdisteet hydrolysoituvat happamissa, neutraaleissa tai alkaalisissa vesipitoisissa väliaineissa tuottaen vastaavia primäärisiä amiineja tai niiden suoloja, joissa kaavojen ryhmästä -N=Q tulee $-NH_2$ ja O = Q. Kaavojen V ja VI yhdisteet on paljastettu US patenteissa n:ot 3 037 969 ja 3 497 485 ja mitä tahansa niissä paljastetuista monomeerisista yhdisteistä voidaan käyttää kopolymeerien valmistuksessa, joita on tarkoitus käyttää tämän keksinnön koostumusten vesiliukoisessa polymeeriosassa.

Vesiliukoisiin amiinia sisältäviin polymeereihin kuuluvat sekä täysin liukoiset että osittain liukoiset polymeerit. Sanonta vesiliukoinen amiinia sisältävä polymeeri kuvaa polymeeria, joka on täysin liukoinen joko vapaan emäksen, neutraalissa tai suolan muodossa. Jotkut polymeerit ovat liukoisia kaikilla pH-arvoilla, kun taas muut ovat liukoisia tietyllä pH-alueella, esimerkiksi välillä n. 5-10. Muut amiinia sisältävät polymeerit ovat yleensä liukenemattomia korkeilla pH-arvoilla ja liukoisia tai osittain liukoisia happamilla pH-arvoilla, erityisesti pH-alueella n. 5-7. Osittain liukoisella tarkoitetaan sekä tilannetta, jossa jokin osa polymeerista on liukoinen veteen, että tilannetta, jossa koko polymeeri liukenee misellien tai yksittäisten molekyylien kasautumien muodossa, yleensä voimakkaasti veden paisuttamina kasautumina. Viimemainittuja kutsutaan usein kolloidisiksi liuoksiksi. On edullista, että suurin osa polymeerista on liukoinen happamilla pH-arvoilla.

Yleensä amiinia sisältävät polymeerit voidaan saada liuospolymeroinnilla vesipitoisissa väliaineissa, joko neutraaleissa, alkaalisissa tai happamissa riippuen kulloinkin tavoitellusta polymeerista, kuten alalla yleisesti tiedetään,

esimerkiksi kuten US patentissa 4 119 600 selostetaan. Yleensä polymerointi suoritetaan vesipitoisessa väliaineessa, joka sisältää pienen määrän happoa, joko orgaanista tai epäorgaanista, kuten etikkahappoa tai kloorivetyhappoa. Amiinia sisältäviin polymeereihin kuuluvat kopolymeerit, joissa on jopa 80 painoprosenttia yhtä tai useampia monoetyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja, kuten metyyliakrylaattia, akryyliamidia ja metakryyliamidia. Pieniä määriä suhteellisen liukenemattomia komonomeereja voidaan myös käyttää vesiliukoisten polymeerien saamiseen. Liukenemattomat polymeerit voivat sisältää suurehkoja määriä näitä komonomeerejä. Tällaisia monomeereja ovat esimerkkeinä akrylihappoesterit (C_1-C_{18}) alkoholien kanssa ja metakryylihappoesterit alkoholien kanssa, joissa on 1-18 hiiliatomia, erityisesti (C_1-C_4) alkanolien kanssa; styreeni, vinyylitolueeni, vinyyliasetaatti, vinyylikloridi, vinylideenikloridi, substituoidut styreenit, butadieeni, substituoidut butadieenit, eteeni; ja akryyli- tai metakryylihapon nitriilit ja amidit. Komonomeeri tai komonomeerit, joita kulloinkin käytetään annetun amiinia sisältävän polymeerin valmistuksessa, riippuvat kopolymeerin valmistuksessa käytetyn, amiinia sisältävän monomeerin määrästä. Polymeerit ovat näin ollen kationisten ja valinnaisesti ionittomien vinyylimonomeerien polymeereja tai kopolymeereja. Esimerkkejä kationisista monomeereista ovat amiinit ja imiinit; muut mainitut monomeerit ovat ionittomia. Näin ollen nämä vesiliukoiset kopolymeerit eivät sisällä happamia ryhmiä muuta kuin hivenmääriä, joita saattaa olla läsnä johtuen käytetyissä monomeereissa olevista epäpuhtauksista tai pienessä määrin hydrolyysistä synteesin, varastoinnin tai käytön aikana.

Edullisesti koostumuksessa olevan polyfunktionaalisen amiinipolymeerin määrä on vähintään 0,25, edullisesti vähintään 0,4 ja edullisemmin vähintään 0,6 paino-osaa sataa paino-osaa kohti emulsion kiintoaineita. Edullisesti koostumuksessa olevan polyfunktionaalisen amiinipolymeerin määrä on korkeintaan 10 paino-osaa, edullisesti korkeintaan 5 paino-

osaa ja edullisemmin korkeintaan 2,5 paino-osaa sataa paino-osaa kohti emulsion kiintoaineita.

Haihtuvan emäksen tyypin ja määrän on oltava riittävä nostamaan koostumuksen pH suunnilleen pisteeseen, jossa polyfunktionaalinen amiini on ionisoitumaton (deprotonoitu) reaktion välttämiseksi anionisesti stabiloidun emulsion kanssa. Kaikkein edullisin haihtuva emäs on ammoniakki, jota voidaan käyttää ainoana haihtuvana emäksenä tai seoksena muiden haihtuvien tai haihtumattomien emästen kanssa. Muita edullisia haihtuvia emäksiä, joita voidaan käyttää, ovat morfoliini, alemmat alkyyliamiinit, 2-dimetyyliaminoetanoli, N-metyylimorfoliini ja etyleenidiamiini.

Täyteaineita, jatkeaineita, pigmenttejä ja muita alalla tunnettuja lisäaineita voidaan myös käyttää tämän keksinnön koostumuksissa. Jos pigmenttiä käytetään liikennemaalikoostumuksessa, sitä on edullisesti 50-60% koostumuksen tilavuudesta. Esimerkkejä pigmenteistä, joita voidaan käyttää, ovat savet, kalsiumkarbonaatti, talkki, titaanidioksidi, nokimusta ja muut erilaiset värilliset pigmentit.

On noudatettava varovaisuutta valittaessa lisäaineiden tyyppiä ja määrää, jotta vältettäisiin muuttamasta koostumuksen pH-arvoa siinä määrin, että se häiritsee varastostabilisuutta, tai puskuroimasta pH-arvoa siinä määrin, että levityksen jälkeen pH ei laske riittävästi pannakseen alulle polyamiinin protonaation. Esimerkiksi maalilla, joka on valmistettu käyttäen polyamiinia, jolla on suhteellisen alhainen pKa-arvo ja jossa on liian suuri määrä kalsiumkarbonaattia täyteaineena, voi olla ei-hyväksyttävän pitkä kovettumisaika.

Liikennemaalikoostumusten kiintoainepitoisuus on tyypillisesti välillä 35-70 til-% ja viskositeetti välillä n. 70-100 kreb-yksikköä.

Tämän keksinnön avulla aikaansaadut pinnoitteet ovat myös

erityisen hyödyllisiä muissa ulkopinnoitteissa, kuten huoltopinnoitteissa, talomaaleissa jne.

Seuraavat esimerkit kuvaavat eräitä keksinnön kohtia, eikä niitä ole pidettävä keksinnön suojapiiriä rajoittavina, jota suojapiiriä kuvataan patenttimäärityksessä ja -vaatimuksissa.

Lyhenteet

AM = akryyliamidi
DMAEMA = dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti
DMAPMA = dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidi
HEMA = hydroksietyylimetakrylaatti
MMA = metyylimetakrylaatti
OXEMA = okstasolidiinoetyylimetakrylaatti
p-OXEMA = poly-oksatsolidiinoetyylimetakrylaatti

Maalin valmistus

Koemaalit valmistettiin seuraavan standardimaalikokoonpanon mukaisesti jauhamalla yhdessä seuraavassa jauhatusaineosina lueteltuja aineosia ja lisäämällä sitten jäljellä olevat aineosat ohennuksessa. Emulsio oli butyyliakrylaatin, metyylimetakrylaatin ja metakryylihapon anioninen kopolymeeri, jonka Tg oli 20°C ja hiukkaskoko 200 nanometriä.

Jauhatusaineosat	Määrä (kg/1000 l)
Emulsio (50% kiintoaineita)	533,2
Vesi	33,1
Tamol 850 (Rohm and Haas Co.)	8,3
Triton CF-10 (Rohm and Haas Co.)	3,3
Drew L-493	1,2
TiPure R 900 (DuPont)	116,5
Silverbond B	182,0
Snowflake (kalsiumkarbonaatti)	693,9
Ohenne	
Taxanol (Rohm and Haas Co.)	26,7
Metanoli	17,5
Drew L-493	2,3
Hydroksietyyliselluloosa 250 MR (2,5%:nen vesiliuos)	17,5
	1635,3

Koemenetelmien kuvaus

Kuivumisaikakoe

Tämä koe on samanlainen kuin ASTM D1640, joka on standardikoe orgaanisten pinnoitteiden kuivumiselle huoneenlämpötilassa. Koekalvot levitetään huokosvapaalle alustalle (lasilevy tai metallilevy) sopivalla välineellä 0,3 +/- 0,025 mm:n märkäkalvopaksuuden saamiseksi. ASTM-menetelmää modifioidaan siten, että käytetään vain minimaalista peukalon painetta. Peukaloa käännetään 90°:n kulmassa sen ollessa kosketuksessa kalvoon. Kuivumisaika, jolla tämä kierto ei riko kalvoa, rekisteröidään.

Nopea poishuuhtoitumisen vastustuskyky

Koekalvot valmistetaan samalla tavoin kuin kuivumisaikakokeessa. Kun kalvot olivat kuivuneet 15 minuuttia 25,5°C:n lämpötilassa ja 50%:n suhteellisessa kosteudessa, näytteitä pidettiin kylmän, juoksevan vesivirran alla (vesijohtopaine 644-757 l/h), joka kosketti maalikalvon pintaa lähes kohtisuorasta kulmasta vinoon kulmaan. Näytteitä pidettiin juoksevan vesivirran alla viiden (5) minuutin ajan. Tämän jakson kuluttua näytteet poistettiin koevirrasta ja arvioitiin visuaalisella tarkastelulla. Näytteet, joissa ei näkynyt selvää vaikutusta, arvioitiin läpäisseiksi; ne joissa

oli lievää kalvon repeytymistä, arvioitiin rajatapauksiksi; ne näytteet, joissa esiintyi kalvon murtumista tai mitä tahansa kalvon poistumista, arvioitiin epäonnistuneiksi.

Hankauskesto

Valmistettiin kalvoja, joiden kuivapaksuus oli 0,09 nm ja niitä kovetettiin 24 tuntia 25 +/- 1°C:ssa ja 40-55%:n suhteellisessa kosteudessa. Kalvot testattiin normin ASTM D 2486 mukaisesti. Hankausjaksojen lukumäärä, jolla maalikalvo oli tietyltä alueelta täysin poistunut, rekisteröitiin.

Lämpövanhennuskoe

Puoli litraa (0,5 l) koemaalia asetettiin suljettuun purkkiin ja pidettiin suljetussa kiertouunissa 49°C:ssa yhden viikon ajan. Purkki poistettiin uunista ja maalia tarkasteltiin. Jos maali on yhä nestemäistä eikä siinä näy selviä merkkejä tiivistymisestä tai erottumisesta, sen arvioidaan läpäisseen kokeen.

Esimerkit

Vertailuesimerkki A - Polyamiinin lisääminen anioniseen polymeerilateksiin tuottaa maalin, joka ei ole varastostabiili

Maalikokoonpanoon, joka oli valmistettu edellä kuvatun reseptin mukaisesti, lisättiin 4,5 kg polyOXEMA:a (28,5% kiintoaineita). Tämän maalin konsistenssi muuttui juoksevasta seoksesta jähmettyneeksi massaksi vanhentuessaan 16 tuntia ympäristön lämpötilassa.

Esimerkki 1 - Haihtuvan emäksen lisääminen tuottaa malin, joka on varastostabiili

Vertailuesimerkin menettely toistettiin paitsi, että lisättiin 1,75 kg ammoniumhydroksidia (28%) ennen polyOXEMA:a. Maali säilyi juoksevana, kun sitä säilytettiin huoneenlämpötilassa ja se läpäisi lämpövanhennuskokeen.

Esimerkki 2 - Eri määrät polyamiinia

Koemaaleja valmistettiin lisäämällä polyamiinia (polyOXEMA), kuten esimerkissä 1, taulukossa ilmoitettu määrä painoprosentteina kalvon muodostavista kiintoaineista. Maalit levitettiin alustoille ja testattiin. Standardimaalia ilman mitään amiinia sisältävää polymeeria käytettiin tarkistuksena. Tulokset esitetään seuraavassa taulukossa:

Polyamiinin määrä (% kiintoaineita kalvon muodostavista kiintoaineista)	Nopean poishuuhtoutumisen vastustusky	Hankauskestoominaisuudet
Tarkistus	Ei läpäise	950 jaksoa
0,27% polyOXEMA	rajatapaus	-
0,62% polyOXEMA	läpäisee	760 jaksoa
1,25% polyOXEMA	läpäisee	950 jaksoa
2,5% polyOXEMA	läpäisee	910 jaksoa

Edellä olevat tulokset osoittavat, että amiinifunktionaalinen polymeeri saa aikaan nopean poishuuhtoutumisen vastustuskyvyn hyväksyttävillä hankauskesto-ominaisuuksilla. Samoin 1,25% polyOXEMA:a sisältävä maali kuivui 10 minuutissa kuivumisaikakokeessa verrattuna 20 minuutin kuivumisaikaan tarkistusmaalilla, joka ei sisällä polyamiinia.

Esimerkki 3 - Esitetään erilaisten amiinia sisältävien monomeerien muodostamien polymeerien ja kopolymeerien käyttö

Valmistettiin maaleja käyttäen mainittua amiinia sisältävää polymeeria esimerkin 1 menettelyn mukaisesti. Tarkistuksena käytettiin maalia, jossa ei ollut amiinia sisältävää polymeeria. Näytteet valmistettiin lisäämällä amiinia sisältävää polymeeria standardikokoonpanoon taulukossa mainittu määrä mitattuna painoprosentteina kalvon muodostavista kiintoaineista. Näyte-emulsiot levitettiin alustoille ja testattiin. Tulokset ilmenevät seuraavasta taulukosta:

Polyamiinin tyyppi merkkausmaalikokoonpanossa (1,25 kiintoaineprosenttia)	Nopean poishuuhtoutumisen vastustuskyky	7 vrk:n vanhennus 49°C:ssa
ei lainkaan	ei läpäise	läpäisee
pOXEMA	läpäisee	läpäisee
OXEMA/HEMA 50/50	läpäisee	läpäisee
OXEMA/MMA 70/30	läpäisee	läpäisee
DMAPMA/AM 70/30	läpäisee	läpäisee
DMAPMA/HEMA 70/30 (0,44 kiintoaine-%)	läpäisee	läpäisee
pDMAEMA	läpäisee	läpäisee

Edellä olevat tulokset osoittavat, että tämän keksinnön mukaisilla merkkausmaaleilla on sopiva poishuuhtoutumisen vastutuskyky ja ne ovat varastostabiileja jopa varastoitaessa korotetussa lämpötilassa.

Patenttivaatimukset

1. Vesipitoinen pinnoitekoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää:

a) anionisesti stabiloitua emulsiopolymeeria, jonka Tg on vähintään 0°C;

b) polyfunktionaalista amiinipolymeeria; ja

c) haihtuvaa emästä sellaisen määrän, että koostumuksella on pH, jossa oleellisesti kaikki polyfuktionaalinen amiinipolymeeri on ionittomassa tilassa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että polyfunktionaalisen amiinipolymeerin määrä on 0,25-10 paino-osaa 100 paino-osaa kohti emulsion kiintoaineita, edullisesti 0,4-5 paino-osaa 100 paino-osaa kohti emulsion kiintoaineita ja edullisemmin 0,6-2,5 paino-osaa 100 paino-osaa kohti emulsion kiintoaineita.

3. Jomman kumman edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että polyfunktionaalinen amiinipolymeeri sisältää dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidin, oksatsolidiinoetyylimetakrylaatin ja/tai dimetyyliaminoetyylimetakrylaatin yksiköitä.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että polyfunktionaalinen amiinipolymeeri on polymeeri, jossa on 20-100 painoprosenttia polymeerin muodostavia monomeeriyksiköitä, jotka sisältävät amiiniryhmän.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisen koostumuksen käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu tien- tai jalkakäytävämerkkausmaalissa tai -merkkausmaalina.

Missing

part