(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 933593 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 933593

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08L 83/08
C08L101/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **27.01.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **13.08.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **03.09.1993**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **27.01.1992 PCT/US1992/000643**

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

14.02.1991 US 663331

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **S.C. Johnson Commercial Markets, Inc.,** 8310 16th Street, Sturtevant, WI 53177-0902, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Calhoun, Glenn C.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Sekoitetut polymeerikoostumukset
Blandade polymerkompositioner

Sekoitetut polymeerikoostumukset

Tekniikan ala

Keksintö koskee polymeerikoostumuksia, jotka joko liukenevat tai dispergoituvat veteen helposti ja joita muutoin voidaan luonnehtia "sekoitetuiksi" polymeerikoostumuksiksi tai yksinkertaisesti "seoksiksi", jotka sisältävät vähintään yhden happofunktionaalisen vinyylipolymeerin ja vähintään yhden aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin. Vinyylipolymeerissä on vähintään kaksi happofunktionaalista riippuvaa osuutta ja siloksaanipolymeerissä on vähintään kaksi aminofunktionaalista riippuvaa osuutta. Nämä sekoitetut polymeerikoostumukset voidaan levittää erilaisille alustoille pintapäällysteiksi, joita voidaan luonnehtia "valesilloittuneiksi" emäsliukoisiksi verkoiksi, joiden pintaominaisuudet ovat parantuneet.

Tekniikan taso

Lukuisat tutkijat, jotka ovat pintapäällystyksen asiantuntijoita, tuntevat hyvin niin kutsutut "ionomeerihartsit". "Ionomeerihartseja" kutsutaan kenties useammin "ionikopolymeereiksi". Joka tapauksessa nämä aineet - kutsuttiinpa niitä "ionomeerihartseiksi" tai "ionikopolymeereiksi" - ovat hyvin tunnettuja, käyttökelpoisia kaupallisia pintapäällystysmateriaaleja.

Erityisesti US-patenttijulkaisut 3 328 367, 3 404 134 ja 3 471 460, kaikissa keksijänä Rees, esittävät kukin tiettyjä karboksyylihappopitoisia kopolymeerejä, joissa on rakenteellisesti spesifisiä orgaanisia diamiiniradikaaleja, jotka ovat liittyneet kopolymeerin ionisoituneisiin karboksyyliryhmiin. Ionisesti silloittuneet "eteeni/metakryyli"-happopitoiset kopolymeerit samoin kuin "eteeni/akryyli"-happopitoiset kopolymeerit ovat todellakin molemmat kuvaavia tämän tyyppisistä kaupallisista suulakepuristettavista "ionomeerihartseista". Muita "ionomee-

rihartseja" on esitetty US-patenttijulkaisuissa 4 154 618, Burke, 4 619 973, Smith Jr. ja 4 663 228, Bolton et al.

Tietyt niin kutsutut "polysiloksaanit" ovat muita hyvin tunnettuja käyttökelpoisia kaupallisia pintapäällystemateriaaleja.

Tässä yhteydessä erilaiset kaupalliset polysiloksaanit tunnetaan hyvin veden kestävyydestään samoin kuin kyvystään muodostaa pintapäällysteitä tai kalvoja, joilla on suhteellisen alhainen pintaenergia, mitkä molemmat ovat toivottavia fysikaalisia ominaisuuksia.

Polysiloksaanit - joita usein teknisesti kutsutaan "epäorgaanisiksi" polymeereiksi - voidaan tehdä ainakin osaksi luonteeltaan "orgaanisiksi" tiettyjä orgaanisia ryhmiä tuomalla. Esimerkiksi tuomalla tiettyjä organoaminoryhmiä niin kutsuttuihin "epäorgaanisiin" polysiloksaaneihin tiedetään saatavan näille polysiloksaaneille tiettyjä haluttuja aminofunktionaalisia "aktiivisominaisuuksia". Erityisesti US-patenttijulkaisu 3 576 779, Holdstock et al., kuvaa ainekoostumusta, jota kutsutaan "suolaksi", joka on valmistettu amino-osuuden sisältävästä organosiloksaanikopolymeeristä ja alifaattisesta karboksyylihaposta. US-patenttijulkaisu 3 631 087, Lewis et al., kuvaa vielä yhtä tämän tyyppistä ainekoostumusta, jota kutsutaan niin sanotuksi "oksastetuksi" organopolysiloksaaniksi, jolla on tietty rakenne. US-patenttijulkaisussa 3 631 087 amino-osuuden sanotaan kykenevän oksastumaan polysiloksaanirunkoon, jolloin saadaan toivottu riippuva funktionaalinen ryhmä, ja polymeroituvien "orgaanisten" monomeerien kuten akryylihapon ja sen johdannaisten sanotaan pystyvän oksastumaan näin organopolysiloksaaniin. US-patenttijulkaisu 4 661 551, Mayer et al., kuvaa vielä erästä tunnettua polysiloksaaniainekoostumusta, jonka sanotaan sisältävän suolan vesiliukoisesta orgaanisesta tai epäorgaanisesta haposta ja polysiloksaanista. US-patenttijulkaisu 4 670 500, Gupta, esittää vielä erään päällysteai-

nekoostumuksen tai tämän tyyppisen kalvon, jonka sanotaan sisältävän aminofunktionaalista silikonipolymeeriä samoin kuin niin sanottua "metallikelaatti"-tyyppistä akryylipolymeeriä. Julkaisussa '500 tällaista päällystekoostumusta kutsutaan seokseksi.

Emäsliukoisille päällysteille, joita pystytään levittämään erilaisille alustapinnoille "luisto"-laadun ollessa parempi ja jotka pystyvät myös antamaan näille alustoille vedenkestävyys-, liuotinkestävyys- ja/tai korroosiokestävyysomonaisuudet, on nykyisin suuri kaupallinen kysyntä.

Lisäksi eri syistä olisi sekä toivottavaa että edullista kyetä valmistamaan "ionomeerinen" silloittuva ainekoostumus käyttäen väliaineena tai kantajana vettä, jotka koostumukset voisivat sisältää happofunktionaalisen vinyylipolymeerin ja veteen liukenemattoman aminofunktionaalisen polysiloksaanin. Nykyisin on todella monia syitä, jotka tekevät minkä tahansa orgaanisen liuottimen käytön väliaineena tai kantajana erittäin epäsuotavaksi.

Nykyisin on esimerkiksi huomattava määrä hallinnollisia, kaupallisia ja muita intressejä, jotka koskevat niiden haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ("VOC" (Volatile Organic Compounds)) kokonaismäärän alentamista, joita on mukana erilaisissa kaupallisissa ja kuluttajille suunnatuissa ainekoostumuksissa ja/tai -formulaatioissa. Näin ollen olisi toivottavaa, että alustan pintapäällysteenä käytettävä polymeeriseos olisi vesiliukoinen.

Tältä kannalta uudet sekoitetut polymeeriset koostumukseni ovat joko kokonaan liukenevia tai helposti dispergoituvia veteen. Siitä johtuen uudet sekoitetut polymeeriset koostumukseni ovat nykyisin erittäin toivottavia. Olen esimerkiksi havainnut, että keksintöni mukaiset sekoitetut polymeeriset koostumukset levitettyinä vesiliuoksina erilaisille alustoille antavat alustoille paremmat liuotinkestävyys- (tietyissä tilanteissa), veden kestä-

vyys- ja korroosiokestävyysominaisuudet. Alustoja ovat rajoittamatta asfaltti, kartonki, keramiikka, betoni. kankaat, lasi, linoleumi, metalli, paperi, muovi, kivi, kaakeli, puu ja laaja valikoima muita huokoisia ja ei-huokoisia alustoja.

Yhteenveto keksinnöstä

Eräänä kohteena keksinnössäni ovat tietyt uudet sekoitetut polymeeriset ainekoostumukset, jotka ainutlaatuisen fysikaalisen kokoonpanonsa vuoksi ovat joko veteen liukoisia tai helposti dispergoituvia. Uusia polymeerisia koostumuksiani voidaan kenties tässä yhteydessä tarkemmin kutsua "seoksiksi", jotka sisältävät vähintään yhden happofunktionaalisen vinyylipolymeerin ja vähintään yhden aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin. Keksintöni mukaiset polymeerikoostumukset antavat erilaisille alustoille pintapäällysteen, jota kutsutaan "valesilloittuneiksi" emäsliukoisiksi polymeeriverkoiksi, joilla on tiettyjä toivottuja pintaominaisuuksia.

Tällaiset sekoitetut polymeerikoostumukset (tai "seokset") käsittävät yleensä 60 - 99,9 paino-osaa happofunktionaalista vinyylipolymeeriä ja 0,1 - 40 paino-osaa aminofunktionaalista siloksaanipolymeeriä. Vinyylipolymeerissä on vähintään kaksi happofunktionaalista riippuvaa osuutta ja siloksaanipolymeerissä on vähintään kaksi aminofunktionaalista riippuvaa osuutta. Siloksaanipolymeerissä voi erityisesti olla riippuvia aminofunktionaalisia ryhmiä vähintään kahdessa eri sivuketjussa tai siinä voi olla riippuvia aminofunktionaalisia ryhmiä vähintään kahdessa ketjun eri päässä tai siinä voi olla mukana kaksi erilaista riippuvaa aminofunktionaalista ryhmää, joista toinen on sivuketjussa ja toinen ketjun päässä.

Keksintöni mukaiset uudet polymeeriseokset "annostellaan" edullisesti vesiväliaineesta. Näin annosteltuna vesiformulaatio, joka sisältää uuden polymeerisen seokseni, sisältää siten vettä välttämättömänä aineosana ja li-

säksi alkaalista tai "emäksistä" aineosaa määrän, joka on tehokas estämään vesiseoksessa olevan vinyylipolymeerin happofunktionaalisia osuuksia reagoimasta kemiallisesti seoksessa olevan siloksaanipolymeerin aminofunktionaalisten osuuksien kanssa. Tällainen emäs on edullisesti haihtuva. Keksintöni mukaista uutta polymeeristä seosta voidaan siis edelleen luonnehtia "haihtuvaksi vesiväliaineeksi", jossa edellä mainittu emäs on liuotettu (tai dispergoitu kaikkialle) väliaineeseen, tarkoituksena tuottaa haihtuva vesiliuos, joka sisältää paitsi happofunktionaalisen vinyylipolymeerin myös aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin.

Keksinnön mukaiset vesipitoiset "seokset" sisältävät siis välttämättä haihtuvia komponentteja edellä mainittujen happofunktionaalisen vinyyli- ja aminofunktionaalisen siloksaanipolymeeriaineosan lisäksi.

Toisena kohteena keksinnössäni on menetelmä uusien vesipitoisten polymeeristen sekoitettujen koostumusten levittämiseksi alustan pintaan tarkoituksena saada alustalle "valesilloittunut" emäsliukoinen polymeerinen verkko.

Keksintöni muut kohteet ja piirteet esitetään yksityiskohtaisesti jäljempänä.

Teollinen sovellettavuus

Monista syistä keksinnön mukaiset näin liuotetut tai näin dispergoidut vesipitoiset polymeeriset koostumukset voivat olla alunperin sameita sillä hetkellä kun ne on valmistettu tai varastointijakson jälkeen, mutta olen havainnut, että keksinnön mukaiset vesipitoiset polymeeriset ainekoostumukset yleensä kirkastuvat sekoitettaessa. Lisäksi haihtuvien komponenttien haihdutuksen jälkeen keksinnön mukaiset vesipitoiset sekoitetut polymeeriset koostumukset levittyvät erilaisille alustoille "valesilloittuneina" emäsliukoisina polymeeriverkkoina, joilla on lu-

kuisia parantuneita pintaominaisuuksia tai -piirteitä. Sopivia alustoja tähän tarkoitukseen on lueteltu aiemmin.

Näin saaduilla valesilloittuneilla polymeeriverkoilla on tyypillisesti paitsi vedenkestävyysominaisuuksia tai fysikaalisia ominaisuuksia myös tiettyjä "parempia" liuotinkestäviä fysikaalisia ominaisuuksia. Esimerkiksi liuottimia, joita kohtaan valesilloittuneilla polymeeriverkoilla on liuotinkestävyysominaisuuksia, ovat alifaattiset hiilivedyt kuten bentseeni, tolueeni ja ksyleeni. Muita liuottimia, joita kohtaan polymeeriverkoilla on liuotinkestäviä fysikaalisia ominaisuuksia tai -piirteitä, ovat alifaattiset hiilivedyt kuten pentaani, heksaani ja petroliöljytisle, joka tunnetaan "petrolieetterinä". (Katso esim. sivu 551 kirjasta "Handbook of Chemical Synonyms and Trade Names", julkaistu 1978, Technical Press, Ltd., Oxford, Englanti). Vielä eräitä hyvin tunnettuja kuvaavia liuottimia tässä yhteydessä ovat esterit, eetterit, ketonit, nitratut tai klooratut hiilivedyt ja alkoholit.

Vielä lisäksi, riippuen uuden seokseni ainutlaatuisessa koostumuksellisessa kokoonpanossa olevien sekä happofunktionaalisen vinyylipolymeerin että aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin suhteellisista määristä, näin sekoitetut polymeeriset koostumukset voivat olla niin formuloituja, että niistä pystytään saamaan niin sanottuja "valesilloitettuja" polymeeriverkkoja, joilla on paitsi ennalta valitut vedenkestävät ja liuotinkestävät fysikaaliset ominaisuudet tai piirteet myös tiettyjä parannettuja yhtenäiseen kalvoon tarvittavia fysikaalisia ominaisuuksia.

Edelleen riippuen koostumuksellisessa kokoonpanossa olevan siloksaanipolymeerin kokonaismäärästä sekoitetut polymeeriset koostumukset voidaan helposti formuloida siten, että saadaan valesilloittuneita polymeeriverkkoja, joiden kitkakerroin on merkittävästi alentunut. (Toisin sanoen tietyn päällysteen tai kalvon niin kutsuttu "luis-

to"-laatu voi lisääntyä merkittävästi). Alan ammattilaiset tietävät täysin, että tällainen fysikaalinen ominaisuus tai piirre voi toisinaan olla erittäin toivottava.

Keksinnön mukaiset vesipitoiset polymeeriset koostumukset ovat siten erityisen käyttökelpoisia tarkoituksiin, joissa sopivalle alustalle levitetään vesikantoinen pintapäällyste tai -kalvo. Keksinnön mukaiset sekoitetut polymeeriset koostumukset voidaan myös sisällyttää erilaisiin nykyisin tunnettuihin vesikantoisiin päällystekoostumuksiin samoin kuin tietyt hyvin tunnetut kalvon muodostavat aineosat tarkoituksena parantaa niiden päällysteformulaatioiden tiettyjä fysikaalisia ominaisuuksia tai piirteitä, joita nykyisin valmistetaan tunnetuilla menetelmillä. Esimerkiksi keksintöni mukaiset uudet sekoitetut polymeeriset koostumukset voidaan sisällyttää tiettyihin sen tyyppisiin päällystekoostumuksiin kuin on esitetty US-patenttijulkaisuissa 3 308 078 ja 3 320 196, molemmissa keksijänä Rogers.

Paras tapa keksinnön toteuttamiseksi

Keksintöni mukaiset koostumukset tai seokset käsittävät yleisesti 60 - 99,9 paino-osaa happofunktionaalista vinyylipolymeeriä ja 0,1 - 40 paino-osaa aminofunktionaalista siloksaanipolymeeriä laskettuna vinyyliä sisältävän ja siloksaania sisältävän sekoitetun polymeerisen koostumuksen kokonaispainosta. Edullisesti seokset käsittävät 80 - 99,9 paino-osaa happofunktionaalista vinyylipolymeeriä ja 0,1 - 20 paino-osaa aminofunktionaalista siloksaanipolymeeriä. Lisäksi, kuten edellä lyhyesti mainittiin, vinyylipolymeerissä on vähintään kaksi happofunktionaalista riippuvaa osuutta ja siloksaanipolymeerissä on vähintään kaksi aminofunktionaalista riippuvaa osuutta.

Seos sisältää edelleen, kuten edellä mainittiin, riittävän määrän haihtuvaa vesiväliainetta ja väliaineessa olevaa emästä tarkoituksena saada aikaan haihtuva vesiliuos, joka sisältää paitsi happofunktionaalisen vinyyli-

polymeerin myös aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin. Vesiväliaineessa olevan emäksen määrä on tehokas estämään vinyylipolymeerin happofunktionaalisia osuuksia reagoimasta siloksaanipolymeerin aminofunktionaalisten osuuksien kanssa. Tällainen "emäksinen" aineosa on edullisesti haihtuva.

Haihtuva vesiväliaine käsittää siis tyypillisesti veden ja emäksen.

Haihtuva vesiväliaine voi valinnaisesti sisältää lisäksi sellaisia veteen sekoittuvia haihtuvia orgaanisia nesteitä kuten asetonia, alkoholia, eetteriä, glyymiä, diglyymiä, etyleeni- ja propyleeniglykolia, glyserolia, niin kutsuttua "matalan molekyylipainon omaavaa" polyeteenioksidia samoin kuin sen alkyyli- ja dialkyylieettereitä (ts. oksideja ja eettereitä, joiden lukukeskimäärinen molekyylipaino on pienempi kuin noin 200), dimetyyliformamidia, dimetyyliasetamidia, N-metyyli-2-pyrrolidonia ("NMP") ja näiden erilaisia seoksia ja yhdistelmiä.

Kuitenkin, kuten edellä mainittiin, saattaa olla suotavaa minimoida kaikkien tällaisten orgaanisten liuotinten määrä, joita tuodaan keksintöni mukaiseen polymeeriseen seokseen.

Edelleen keksintöni periaatteiden mukaan sopiva haihtuva emäs on valittu seuraavista: haihtuvat amiinit, ammoniakki ja niiden erilaiset seokset. Haihtuvia amiineja, jotka ovat sopivia keksinnössäni, ovat rajoittamatta metyyliamiini, dimetyyliamiini, trimetyyliamiini, etyyliamiini, dietyyliamiini, trietyyliamiini, propyyliamiini, isopropyyliamiini, di-isopropyyliamiini, dipropyyliamiini, butyyliamiini, sek-butyyliamiini, tert-butyyliamiini sekä näiden erilaiset seokset ja yhdistelmät.

Edullisesti happofunktionaalinen vinyylipolymeeri on karboksyylihappo-osuuden sisältävä vinyylipolymeeri, jonka molekyylipaino on alueella noin 1 000 - 2 000 000 ja jonka happoluku on noin 100 - 700. Kaikkialla tässä pa-

tenttihakemuksessa tulee ymmärtää, että viittaukset molekyylipainoon tarkoittavat lukukeskimääräistä molekyylipainoa ("Mn") ellei toisin mainita.

Termi "happoluku" on tässä määritelty kaliumhydroksidimilligrammamääräksi, joka tarvitaan neutraloimaan riippuvat happamat happo-osuudet, joita on yhden gramman näytteessä edellä mainittua vinyylipolymeeriä. Neutraloituminen tapahtuu pH:ssa 7 ja neutraloitumisen määritys tapahtuu titraamalla näyte tislatussa vedessä vallitsevassa noin 25 °C lämpötilassa käyttäen fenolftaleiinia loppupisteen indikaattorina.

Keksintööni sopivissa happofunktionaalisissa vinyylipolymeereissä on ainakin kaksi karboksyylihappofunktionaalista riippuvaa osuutta. Sopivat vinyylipolymmerit tässä mielessä käsittävät 10 - 90 paino-% happofunktionaalista vinyylimonomeeria, 10 - 90 paino-% aromaattista vinyylimonomeeria ja 0 - 40 paino-% ei-aromaattista monomeeria.

Sopivia happofunktionaalisia vinyylimonomeereja ovat rajoittamatta akoniittihappo, akryylihappo, beta-karboksietyyliakrylaatti, kanelihappo, krotonihappo, fumaarihappo, itakonihappo, omenahappo, metakryylihappo ja niiden seokset. Sopivia ovat myös tietyt monomeerit, joiden sanotaan sisältävän niin kutsuttuja "latentteja" happo-osuuksia kuten sykliset anhydridit. Näin ollen sopivia syklisiä anhydridejä ovat rajoittamatta itakonianhydridi, maleiinianhydridi ja niiden seokset.

Sopivia aromaattisia vinyylimonomeereja ovat rajoittamatta styreeni, alfa-metyylistyreeni, beta-metyylistyreeni, cis-stilbeeni, trans-stilbeeni, para-metyylistyreeni, tert-butyylistyreeni, vinyylinaftaleeni ja niiden erilaiset seokset ja yhdistelmät.

Sopivia ei-aromaattisia monomeereja ovat rajoittamatta alfa-olefiinit, vinyyliesterit ja -eetterit, akrylaatti- ja metakrylaattiesterit, akryyliamidit ja metak-

ryyliamidit, vinyyliamidit sekä niiden erilaiset seokset ja yhdistelmät.

Edullisesti haihtuvassa vesiseoksessa olevan haihtuvan emäksen määrä suhteessa läsnä olevaaan happofunktionaaliseen vinyylipolymeeriin on noin 100 - 350 mooli-%

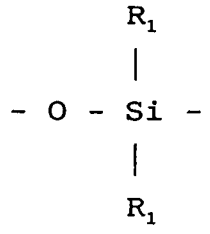
Edullisesti aminofunktionaalinen siloksaanipolymeeri on alkyyliamino-osuuden sisältävä silikonipolymeeri, joka on veteen liukenematon. Tällaisen aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin molekyylipaino on noin 1 000 - 30 000 ja viskositeetti noin 10 - 5 000 senttipoisia (cPs). Termin "veteen liukenematon" määritellään tarkoittavan, että aminofunktionaalista siloksaanipolymeeriä on liuoksessa vähemmän kuin 1 gramma noin 25 °C lämpötilassa 1 000 grammaa kohti tislattua vettä.

Polymeeriseoksessa olevan aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin määrä suhteessa siinä olevaan happofunktionaaliseen vinyylipolymeeriin on noin 0,1 - 40 paino-% Edullisesti polymeeriseoksessa olevan aminofunktionaalisen siloksaanin määrä siinä olevaan happofunktionaaliseen vinyylipolymeeriin nähden on noin 0,1 - 20 paino-%.

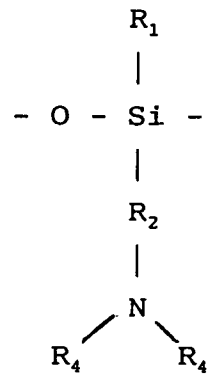
Keksintööni sopivien aminofunktionaalisten siloksaanipolymeerien rakenne määritellään seuraavasti.

$R_3(R_1)_2Si\text{-}(A)_{a1}(B)_{b1}(A)_{a2}(B)_{b2}\ldots(A)_{an}(B)_{bn}O\text{-}Si(R_1)_2R_3$

jossa "A":lla on rakenne



ja jossa "B":llä on rakenne



ja jossa summat "a1" + "a2" + ... "an" samoin kuin "b1" + "b2" + ... "bn" ovat riippumattomasti kumpikin kokonaislukuja, joiden arvot ovat välillä 1 - 300, rajat mukaanluettuina.

Edellä esitetyn kemiaalisen rakenteen loppuosa määritellään seuraavasti.

R_1 edustaa yksiarvoista radikaalia, kuten alkyyliä (esim. C_{1-4}), fenyyliä ja niiden yhdistelmiä. R_2 edustaa kaksiarvoista radikaalia, esimerkiksi 2 - 20-hiilistä alkyleeniosuutta, 6 - 20-hiilistä aryleeniosuutta, 7 - 20-hiilistä aryylialkyleeniosuutta ja niiden yhdistelmiä. R_3 edustaa yksiarvoista radikaalia kuten alkyyliä (esim. C_{1-4}), fenyyliä, aminon sisältävää alkyyliryhmää tai aryyliryhmää tai aryylialkyyliryhmää, ja niiden yhdistelmiä. R_4 edustaa vetyä, yksiarvoista radikaalia, esimerkkeinä R_3:lle luetellut, ja niiden yhdistelmiä.

Tällainen rakenne on siis ominainen satunnaisesti substituoidulle polysiloksaanikopolymeerille.

Menetelmä valesilloitetun polymeeriverkon valmistamiseksi

Eräs menetelmä polymeeriseosten valmistamiseksi valesilloitetun emäsliukoisen polymeeriverkon levittämistä varten sopivalle alustalle on yhdistää vähintään yksi edellä esitetyn tyyppinen happofunktionaalinen vinyylipolymeeri sellaisen määrän kanssa haihtuvaa vesiväliainetta, joka on tehokas liuottamaan vinyylipolymeerin, tarkoituk-

sena on saada aikaan vesiliuos. Vesiliuokseen lisätään sitten emästä sellainen määrä, joka on tehokas liuottamaan happofunktionaalisen vinyylipolymeerin ja tekemään (vesiliuoksessa olevan) vinyylipolymeerin happofunktionaaliset osuudet reagoimattomiksi (siinä olevien) aminofunktionaalisten osuuksien suhteen.

Seuraavaksi, samalla kun vesiliuosta sekoitetaan, vähintään yksi aminofunktionaalinen siloksaanipolymeeri tuodaan vinyylipolymeerin sisältävään vesiliuokseen, jolloin vesiliuoksessa olevan aminofunktionaalisen polymeerin määrä on tehokas, pidettäessä väliaineen pH arvossa 7,5 tai korkeampana, tuottamaan vesiväliaineen, joka sisältää liuenneen vinyylipolymeerin ja liuenneen tai dispergoituneen siloksaanipolymeerin. Tällaisessa vesiväliaineessa aminofunktionaalisten osuuksien (siloksaanipolymeerissä) suhde happofunktionaalisiin osuuksiin (vinyylipolymeerissä) on noin 1:10 000 - 1:2,5. Tällainen vesiväline, kuten aiemmin on lyhyesti mainittu, sisältää haihtuvia komponentteja.

Sitten osa polymeeripitoisesta haihtuvasta väliaineesta levitetään alustalle ja sen jälkeen haihtuvat komponentit - mukaan luettuna haihtuva emäs - haihdutetaan alustalle levitetystä polymeerikoostumuksesta, joka sisältää haihtuvan vesiväliaineen, jolloin saatu kalvo käsittää edellä mainitun valesilloittuneen emäsliukoisen polymeeriverkon alustalla.

Kun valesilloittuneen polymeeriverkon käsittävä kalvo halutaan poistaa alustalta, levitetään tehokas määrä emästä niin kutsutulle "valesilloittuneelle" polymeeriverkolle liuottamaan polymeeriverkko, minkä jälkeen nyt liuennut polymeeri voidaan helposti poistaa alustalta.

Haluamatta sitoutua mihinkään teoriaan, mutta haluten tehdä selostuksesta täydellisen, arvellaan nykyisin, että kaikkialla polymeeriverkossa oleva emäsliukoinen valesilloittuminen tapahtuu haihtuvan emäksen ja muiden

haihtuvien komponenttien haihdutuksen jälkeen tuloksena ionisten sidosten muodostumisesta, jotka on saatu muodostumaan tässä esitetyn sekoitetun polymeerisen kooostumuksen vinyylipolymeerikomponentin happofunktionaalisten ja siloksaanipolymeerikomponentin aminofunktionaalisten osuuksien välille.

Alan ammattilaisille on myös selvää, että "valesilloitetut" seokset voidaan valmistaa hyvin tuunetuilla polymeerien sekoitusmenetelmillä, kuten sulasekoituksella tai sekoittamalla polymeerit yhteiseen liuottimeen ja poistamalla liuotin sen jälkeen.

Yksityiskohtainen kuvaus esimerkeistä

Seuraavat esimerkit on esitetty varsinaisen keksinnön erilaisten periaatteiden ja toteutusten havainnollistamiseksi selvemmin alan ammattilaisille. Sellaisena niitä ei ole kuitenkaan tarkoitettu rajoittamaan keksintöä, vaan ne ovat pikemminkin havainnollisia keksintöni niin sanotuista "parhaista" näkökohdista ja/tai piirteistä ja sellaisina ne siis katsotaan edullisiksi toteutuksiksi.

Seuraavissa erilaisissa esimerkeissä kunkin polymeerin molekyylipaino on määritetty geelipermeaatiokromatografia ("GPC") -menetelmällä käyttäen eluenttina tetrahydrofuraania ("THF") ja polystyreenistandardia. Käytettyjä polystyreenistandardeja, joita valmistaa Polymer Laboratories Limited, Church Stretton, Iso-Britannia, luonnehtivat lähemmin lukukeskimääräiset molekyylipainot 2 250 000, 1 030 000, 570 000, 156 000, 66 000, 28 500, 9 200, 3 250 ja 1 250.

Esimerkki 1

Valesilloittunut polymeerikalvo ja menetelmä sen valmistamiseksi

Erästä edullista toteutusta keksintöni mukaisesta uudesta polymeerisestä seoksesta käytettiin "valesilloittuneen" polymeeriverkon valussa kalvoksi kaupalliselle polypropeenille.

Erityisesti tähän pääsemiseksi yhdistettiin 40 g emäsliukoista happofunktionaalista vinyylipolymeeriä - noin 25 °C lämpötilassa noin 20 minuutin kuluessa - 160 g kanssa ammoniakin (NH_3) vesiliuosta sellaisen vinyylipolymeeripitoisen haihtuvan vesiväliaineen valmistamiseksi, jossa on 1,4 NH_3-ekvivalenttia yhtä vinyylipolymeerin happofuntionaalisen osuuden ekvivalenttia kohti. Vinyylipolymeerin sisältävä haihtuva vesiväliaine sisälsi siis 20 paino-% polymeeriä kokonaispainosta laskettuna. Tällaiset vinyylipolymeerit, jotka on valmistettu US-patenttijulkaisun 4 546 160, Brand et al., periaatteiden mukaisesti sisälsivät noin 37,4 paino-% alfa-metyylistyreenimonomeeria, noin 30,7 paino-% styreenimonomeeria, noin 31,9 paino-% akryylihappomonomeeria. Tällaisen polymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino oli noin 4 000. Käytetty ammoniakkivesiliuos valmistettiin tarkemmin sanoen laimentamalla 15,7 ml 28 paino-%:sta ammoniakkivesiliuosta tislatulla vedellä kokonaistilavuuteen 200 ml.

Näin valmistettu vinyylipolymeerin sisältävä haihtuva vesiväliaine jaettiin sitten kahteen (2) yhtä suureen 100 g:n osaan. Toinen tällainen 100 g:n osa pantiin syrjään "vertailutarkoituksia" varten.

Toiseen 100 g:n osaan vinyylipolymeerin sisältävää haihtuvaa vesiväliainetta lisättiin - noin 25 °C vallitsevassa lämpötilassa ja noin 5 minuutin aikana - noin 2,2 g amiinifunktionaalista siloksaanipolymeeriä, jonka molekyylipaino oli noin 8 000, viskositeetti 550 - 600 senttistokea "emäksen" ekvivalenttiarvo noin 2,0 milliekvivalenttia nestegrammaa kohti. Tällaista aminofunktionaalista siloksaanipolymeeriä, jota valmistaa Wacker Silicones Corporation, Adrian, Michigan, kutsutaan lähemmin "EF 14882"-siloksaanipolymeeriksi.

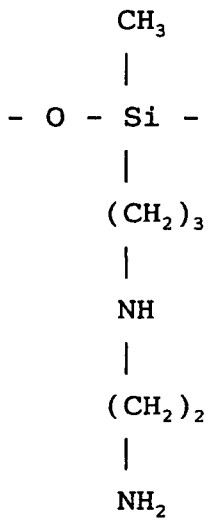
Alan ammattilaiset tietävät oikein hyvin, että termi "poisi" on niin sanottu "cgs"-viskositeettiyksikkö, että yksi poisi on sata (100) senttipoisia ("cPs"), että

termi "stoke" on niin kutsuttu kinemaattisen viskositeetin "cgs"-yksikkö, että yksi stoke on sata (100) senttistokea ("cstk"), että niin kutsuttu "cgs"-tiheysyksikkö esitetään yksikkönä grammaa per kuutiosenttimetri ja että viskositeettiarvo on yhtä suuri kuin kinemaattisen viskositeettiarvon ja tiheysarvon tulo. Viskositeettiarvo saadaan siis cgs-yksiköissä kertomalla kinemaattinen viskositeettiarvo, cgs-yksiköissä, tiheysarvolla, myös cgs-yksiköissä.

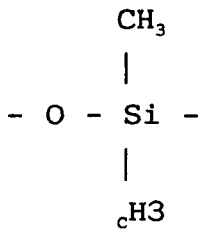
Keksintöön sopivalla aminofunktionaalisella siloksaanipolymeerillä on seuraava kemiallinen rakenne.

$(CH_3)_3$-Si-$(D)_{d1}(E)_{e1}(D)_{d2}(E)_e2$ ...$(D)_{dn}(E)_{en}$O-Si-$(CH_3)_3$

jossa "D":llä on rakenne



ja jossa "E":llä on rakenne



ja jossa summat "d1" + "d2" + ... "dn" samoin kuin "e1" + "e2" + ... "en" ovat kukin kokonaislukuja, joiden arvot ovat välillä 1 - 100 rajat mukaan lukien.

Edellä esitetty kemiallinen rakenne esittää siis satunnaista silikonikopolymeeriä, joka sisältää vähintään yhden aminofunktionaalisen sivuketjun.

Alunperin näin lisätyn siloksaanipolymeerin todettiin muodostavan kerroksen, joka oli erillään vinyylipolymeerin sisältävästä haihtuvasta vesiväliaineesta. Sitten kohtalaisesti sekoittaen noin yhden minuutin ajan ja noin 25 °C vallitsevassa lämpötilassa vinyylipolymeeripitoisen ja siloksaanipolymeeripitoisen haihtuvan vesiväliaineen havaittiin tulevan sameaksi seokseksi. Kuitenkin edelleen kohtalaisesti sekoittaen vielä noin neljän minuutin ajan - edelleen 25 °C:ssa - haihtuvan vesiväliaineen havaittiin sen jälkeen kirkastuvan homogeeniselta näyttäväksi liuokseksi. Näin saadun kirkkaan liuoksen, joka sisälsi liuenneen vinyylipolymeerin ja liuenneen siloksaanipolymeerin, pH:n todettiin olevan noin 9,5.

Seuraavaksi välittömästi edellä esitettyä emäsliuosta (joka sisälsi liuenneen vinyylipolymeerin ja liuenneen siloksaanipolymeerin) verrattiin edellä esitettyyn "vertailunäytteeseen", nimittäin vinyylipolymeerin sisältävään vesiväliaineeseen (ilman aminofunktionaalista siloksaanipolymeeriä) seuraavasti. Tarkemmin sanoen edellä esitettyä emäsliuosta samoin kuin "vertailunäytettä" levitettiin kumpaakin 100 grammaan määrä vastaavalle polypropeenitestiliuskalle.

Haihtuvien komponenttien haihdutuksen jälkeen todettiin kummankin alustalle levitetyn polymeeriä sisältävän vastaavan nestenäytteen muodostavan noin 25 °C lämpötilassa haihdutuksen kestäessä noin 10 tuntia kummallekin polypropeenitestiliuskalle läpinäkyvän kalvon. Näin saadun vinyylipolymeeriä ja silikonipolymeeriä sisältävän kalvon todettiin olevan liukkaampi kuin näin saadun vinyylipoly-

meerin sisältävän kalvon (joka ei sisältänyt silikonipolymeeriä). Kuitnekin tämän kalvon todettiin liukenevan helposti emäkseen.

Sen jälkeen noin 10 grammaa näin valmistettua vinyylipolymeeriä sisältävää kalvoa murskattiin käsin ja pantiin sen jälkeen "Soxhlet"-uuttosormustimeen. Sormustimen sisältö uutettiin sitten tunnetuilla uuttomenetelmillä noin 4 tunnin aikana käyttäen 250 ml American Chemical Societyn ("ACS") reagenssilaatuisia kaupallisia heksaaneja (käytetään tyypillisesti refluksointiliuottimena) tavallisessa "Soxhlet"-uuttolaitteessa. Näitä ACS-reagenssilaatuisia heksaaneja myy Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin.

Edellä esitetyllä menetelmällä valmistettiin erikseen 10 gramman "vertailumäärä" vinyylipolymeeriä sisältävää kalvoa (ts. kalvo **ei** sisältänyt silikonipolymeeriä).

Näin saadut heksaaniuuttoliuokset kuivattiin erikseen kaliumkarbonaatilla, kaupallisella kuivausaineella, ja suodatettiin sen jälkeen.

Heksaanit ja muut haihtuvat aineet poistettiin sitten noin 0,1 Torricellin ("torr") paineessa käyttäen tavallista vakuumilaitteistoa.

Heksaaniin liukoinen haihtumaton aine, joka jäi jäljelle haihtuvien aineiden haihdutuksen jälkeen, punnittiin sitten tavallisella analyyttisellä tasapainovaa'alla ja kokonaispainon todettiin olevan 0,0102 grammaa. Sitä vastoin sen heksaaniin liukoisen 10 gramman näytteen, joka **ei** sisältänyt silikonia painoksi määritettiin analyyttisellä tasapainovaa'alla noin 0,0037 grammaa. Itse silikonipolymeerin todettiin liukenevan helposti käytettyihin heksaaneihin.

Valmistettiin lisää kuivia kalvoja esimerkin 1 mukaisesta polymeerisestä seoksesta oleellisesti siten kuin edellä on esitetty ja näiden kalvojen liukoisuus eri liuottimiin määritettiin. Erityisesti määritettiin kuivat-

tujen kalvojen liukoisuus käyttäen 50 grammaa edellä esitettyä esimerkin 1 mukaista vinyylipolymeerin ja silikonipolymeerin sisältävää vesiliuosta. Kuivattujen kalvojen liukoisuus määritettiin silmämääräisesti panemalla 0,1 grammaa kalvoa 5 ml:an varsinaista liuotinta. Esimerkin 1 mukaisesta seoksesta saatujen kalvojen todettiin olevan yleensä liukenemattomia laajaan valikoimaan tavallisia liuottimia. Tavallisia liuottimia tässä yhteydessä olivat heksaanit, tolueeni, dietyylieetteri, tetrahydrofuraani ("THF"), metyleenikloridi ja vesi.

Kalvon todettiin hieman turpoavan näin testattuna, kun liuottimena käytettiin joko isopropanolia tai etanolia. Kalvon todettiin turpoavan paljon näin testattuna metanolissa ja se näytti samealta geeliltä.

Toinen "vertailunäyte" valmistettiin 50 grammasta edellä esitettyä vinyylipolymeerin sisältävää vesiliuosta, joka ei sisältänyt silikonia. Liukoisuuskäyttäytymisen todettiin olevan oleellisesti samanlaista kuin edellä esitetyille vinyylipolymeerin ja silikonipolymeerin sisältäville kalvoille paitsi, että toisen vertailiunäytteen todettiin liukenevan helposti metanoliin ja näin liuotettuna kalvo antoi kirkkaan liuoksen.

Nämä liukoisuushavainnot on koottu seuraavaan taulukkoon I. Sekoitetut koostumukset sisälsivät 10 paino-% silikonia sisältävää polymeeriä.

Taulukko I

Silikonia sisältävien ja vinyylipolymeeriä sisältävien sekoitettujen koostumusten ja vertailunäytteiden liukoisuus eri liuottimiin

Liuotin	Silikonia ja vinyylipolymeeriä sisältävä sekoitettu koostumus	Vertailu
Heksaanit	E	E
Tolueeni	E	E
Dietyylieetteri	E	E
Tetrahydrofuraani	E	E
Metyleenikloridi	E	E
Isopropyylialkoholi	H.L.	H.L.
Etyylialkoholi	H.L.	H.L.
Metyylialkoholi	T	L
Vesi (pH=7,0)	E	E
Vesi (pH=10,0)	L	L

E = ei liuennut, H.L. = liukeni hieman tai turposi hieman, L = liukeni, T = turposi.

Esimerkki 2

Valesilloitetut polymeerikalvot ja niiden kontaktikulmamittaukset

Jotta havainnollistettaisiin silikonilisäyksen vaikutusta keksinnön mukaisten kalvojen tiettyihin fysikaalisiin ominaisuuksiin, valmistettiin sarja vinyylipolymeeriä ja silikonipolymeeriä sisältäviä vesiliuoksia oleellisesti samoin kuin esimerkin 1 yhteydessä esitettiin sillä poikkeuksella, että vesiliuoksessa olevan silikonipolymeerin määrää muuteltiin, jotta vastaava muutos kontaktikulmassa tulisi osoitetuksi kuten seuraavassa taulukossa II on esitetty.

Yleisesti ottaen mitä suurempi kontaktikulma sitä suurempi on kestävyys pinnan kastelevalle vedelle.

Taulukko II

Veden kontaktikulma silikonia ja vinyylipolymeeriä sisältävissä sekoitetuissa koostumuksissa olevan silikoni-paino-%:n funktiona

Aminofunktionaalista silikonia, paino-%	Kontaktikulma (astetta)
0,0	84,7 ± 1,3
1,4	87,0 ± 3,6
2,6	91,5 ± 0,7
5,9	93,1 ± 1,8
10,3	95,2 ± 1,3

Ennalta puhdistetut kaupalliset mikroskooppilasilevyt (myy Corning Glass Works, Corning, New York) päällystettiin 25 mikronin paksuisella kerroksella kutakin edellä mainittua vesipitoista polymeeriseosta (valmistettu oleellisesti esimerkin 1 mukaisella menetelmällä) käyttäen säädettävää mikrometri ("MICROM") -kalvonlevittäjää (tai niin kutsuttua "lääkärin veistä"), jota myy Paul N. Gardner Company Inc., Pompano Beach, Florida. Mikroskooppilasilevyjen, jotka oli päällystetty näin valmistetuilla vesipitoisilla polymeeriseoksilla, annettiin sitten kuivua vallitsevassa noin 25 °C lämpötilassa noin 24 tunnin ajan. Lasilevyjen kuivuessa niiden todettiin päällystyneen kirkkaalla, hauraalla kalvolla.

Veden kontaktikulma kalvopäällysteisillä levyillä mitattiin sitten tunnettuun tapaan käyttäen tavallista Rame'-Hart 100-07-00-mallista heijastavaa kulmamittaria, jota valmistaa Rame'-Hart Inc., Mountain Lakes, New Jersey.

Tasan 5 mikrolitran tippa deionisoitua vettä pantiin kullekin kalvopäällysteiselle mikroskooppilevylle ja annettiin sen jälkeen tasapainoittua noin 25 °C vallitsevassa lämpötilassa noin 1 minuutin ajan. Vesitipan kontaktikulma mitattiin sen jälkeen.

Mittaus suoritettiin ainakin 3 kertaa kultakin levyltä.

Tulokset on esitetty edellä taulukossa II.

Esimerkki 3

Toisen valesilloitetun polymeerikalvon valmistus

Toista edullista toteutusta uudesta polymeerisesta seoksestani käytettiin samoin toisen valesilloitetun polymeeriverkon valmistamiseksi polypropeenille esimerkin 1 mukaisella menetelmällä.

Tarkemmin sanoen valmistettiin valesilloitettu polymeeriverkko, joka valettiin kalvoksi kaupalliselle polypropeenille oleellisesti samalla tavalla kuin esitettiin esimerkin 1 yhteydessä paitsi, että käytetty emäsliukoinen happofunktionaalinen vinyylipolymeeri (valmistettu myös US-patenttijulkaisun 4 546 160 periaatteiden mukaisesti) sisälsi noin 59,3 paino-% styreenimonomeeria, noin 32,7 paino-% akryylihappomonomeeria ja noin 8 paino-% alfa-metyylistyreeniä ja sen lukukeskimääräinen molekyylipaino oli noin 4 000.

Esitetyt esimerkin 3 mukaiset vinyyliä sisältävät ja silikonia sisältävät polymeeriset vesiseokset kirkastuivat oleellisesti samalla tavoin kuin edellä esitettiin esimerkin 1 yhteydessä. Saatujen kalvojen todettiin samoin olevan kirkkaita.

Näin ollen liukoisuushavainnot esimerkistä 3 on koottu seuraavaan taulukkoon III. Sekoitetut koostumukset sisälsivät 10 paino-% silikonia sisältävää polymeeriä.

Taulukko III

Silikonia sisältävien ja vinyylipolymeeriä sisältävien sekoitettujen koostumusten liukoisuus

Liuotin	Silikonia ja vinyylipolymeeriä sisältävä sekoitettu koostumus	Vertailu
Heksaanit	E	E
Tolueeni	E	E
Dietyylieetteri	E	E
Tetrahydrofuraani	E	E
Metyleenikloridi	E	E
Isopropyylialkoholi	H.L.	H.L.
Etyylialkoholi	H.L.	H.L.
Metyylialkoholi	T	L
Vesi (pH=7,0)	E	E
Vesi (pH=10,0)	L	L

E = ei liuennut, H.L. = liukeni hieman tai turposi hieman, L = liukeni, T = turposi.

Kontaktikulmahavainnot esimerkistä 3 on koottu seuraavaan taulukkoon IV.

Taulukko IV

Veden kontaktikulma silikonia ja vinyylipolymeeriä sisältävissä sekoitetuissa koostumuksissa olevan silikoni-paino-%:n funktiona

Amiinifunktionaalista silikonia, paino-%	Kontaktikulma (astetta)
0,0	79,1 ± 2,2
1,1	86,5 ± 1,3
2,3	90,8 ± 0,5
5,1	94,2 ± 1,1
9,9	95,0 ± 0,9

Esimerkki 4

Vielä yhden valesilloitetun polymeerikalvon valmistus

Keksintöni havainnollistamiseksi edelleen 0,5 grammaa "F-756"-laatuista aminofunktionaalista silikonia nestettä, jota valmistaa Wacker Silicones Corporation, Adrian, Michigan, lisättiin sekoitettuun liuokseen, jossa oli 4,5 grammaa edellä esitettyä esimerkin 3 mukaista vinyylipolymeeriä 20 grammassa 2,5 molaarista ("M") ammoniakkivesiliuosta. "F-756"-laatuinen silikonineste tunnetaan kenties paremmin niin kutsuttuna "alkyleenidiaminofunktionaalisena" polydimetyylisiloksaaninesteenä, jonka molekyylipaino on noin 1350, viskositeetti noin 20 cPs (vallitsevassa 25 °C lämpötilassa) ja "emäs"-ekvivalenttiarvo 1,5 milliekvivalenttia emästä yhtä nestegrammaa kohti.

"F-756"-laatuisen silikonin lisäyksen kohtalaisella sekoituksella havaittiin alunperin muuttavan edellä esitetyn vinyylipolymeerin kirkkaan vesiliuoksen sameaksi seokseksi. Noin 4 minuutin kohtalaisen sekoituksen jälkeen samean seoksen todettiin tulevan kirkkaaksi nesteeksi. Kuivattujen kalvojen, jotka oli valmistettu esitetystä

esimerkin 4 mukaisesta polymeeriseoksesta käyttäen edellä esimerkissä 1 esitettyä kalvonmuodostusmenetelmää, todettiin samoin tulevan kirkkaaksi, hauraaksi kiinteäksi aineeksi haihdutettaessa vaihtuvat komponentit.

Erilaiset havainnot esimerkin 4 liuotinliukoisuudesta on koottu seuraavaan taulukkoon V. Sekoitetut koostumukset sisälsivät 10 paino-% silikonia sisältävää polymeeriä.

Taulukko V
Silikonia sisältävien ja vinyylipolymeeriä sisältävien sekoitettujen koostumusten liukoisuus

Liuotin	Silikonia ja vinyylipolymeeriä sisältävä sekoitettu koostumus	Vertailu
Heksaanit	E	E
Tolueeni	E	E
Dietyylieetteri	E	E
Tetrahydrofuraani	E	E
Metyleenikloridi	E	E
Isopropyylialkoholi	H.L.	H.L.
Etyylialkoholi	H.L.	H.L.
Metyylialkoholi	T	L
Vesi (pH=7,0)	E	E
Vesi (pH=10,0)	L	L

E = ei liuennut, H.L. = liukeni hieman tai turposi hieman, L = liukeni, T = turposi.

Kontaktikulmahavainnot esimerkistä 4 on koottu seuraavaan taulukkoon VI.

Taulukko VI

Veden kontaktikulma silikonia ja vinyylipolymeeriä sisältävissä sekoitetuissa koostumuksissa olevan silikoni paino-%:n funktiona

Aminofunktionaalista silikonia, paino-%	Kontaktikulma (astetta)
0,0	79,1 ± 2,2
0,9	84,8 ± 1,4
2,2	89,9 ± 1,2
4,8	92,7 ± 0,7
10,2	95,4 ± 1,0

Esimerkki 5

Valesilloitetun polymeerikalvon valmistus läpinäkymättömästä liuoksesta

Keksintöni eräässä toisessa esimerkissä esimerkin 1 mukainen aminofunktionaalinen siloksaani lisätään ammoniakkia ja vinyylipolymeeriä sisältävään läpinäkymättömään vesiliuokseen.

Läpinäkymätön polymeerinen liuos valmistettiin siis lisäämällä 10 grammaa vinyylipolymeeriä 40 grammaan 3,0 M ammoniakkivesiliuosta.

Vinyylipolymeeriä luonnehditaan kenties parhaiten polymeeriksi, jossa oli 28,9 paino-% styreeniä/25,9 paino-% 1-dekeeniä/45,2 paino-% maleiinianhydridikopolymeeriä. Edellä esitetty kopolymeeri valmistettiin menetelmillä, jotka olivat samankaltaiset kuin julkaisuissa 4 358 573 ja 4 522 992, molemmissa keksijänä Verbrugge. Näin valmistetun kopolymeerin lukukeskimääräiseksi molekyylipainoksi ("Mn") todettiin noin 3 000.

Näin valmistettu läpinäkymätön polymeeriliuos erotettiin sitten kahdeksi 25 gramman osuudeksi. Toiseen tällaiseen 25 gramman osuuteen sameaa polymeeriliuosta lisät-

tiin 0,5 grammaa edellä esitettyä "EF 14882"-laatuista aminofunktionaalista silikoninestettä käyttäen kohtalaista sekoitusta, jolloin saatiin seos. Saatua seosta sekoitettiin sitten vielä noin 5 minuuttia vallitsevassa lämpötilassa noin 25 °C:ssa. Sekoituksen jälkeen seoksen todettiin jäävän sameaksi, mutta silikoniaineosan erottumista loppuseoksesta ei todettu esiintyvän.

Toinen 25 gramman osuus sameasta kopolymeeriliuoksesta säästettiin käytettäväksi myöhemmässä "vertailussa".

Erityisesti liuoksia verrattiin ulkonäön suhteen 3 päivän varastoinnin jälkeen 25 °C lämpötilassa. Mitään silminnähtävää eroa, kuten erottumista tai saostumista, ei havaittu kopolymeeriä ja silikonia sisältävän seoksen ja "vertailunäytteen" välillä. Molemmista liuoksista valmistettujen kalvojen todettiin olevan kirkkita.

Esimerkit 6 - 12

Uudet polymeeriset seokset yhdistettyinä tunnettuihin polymeerisiin kalvon muodostaviin aineisiin

Seuraavissa esimerkeissä uusi polymeerinen seokseni yhdistettiin tunnettuihin polymeerisiin kalvon muodostaviin aineosiin "valesilloittuneiden" polymeeriverkkojen aikaansaamiseksi. Näillä polymeerikalvoilla, jotka pystytään levittämään monenlaisille alutapinnoille, oli samoin edellä mainitut toivotut vedenkestävät fysikaaliset ominaisuudet.

Lyhyesti, keksintöni mukaisesta uudesta polymeerisesta seoksesta valmistettiin seitsemän polymeeristä vesiseosta - esimerkit 6 - 12 - yhdessä polymeerisen kalvon muodostavan koostumuksen tai formulaation kanssa. Erityisesti esimerkki 6, jossa ei ollut silikonia (ja joka siten ei kuulu keksintöni piiriin) toimi "vertailunäytteenä". Varsinaiset yksityiskohdat olivat seuraavat.

Valmistettiin noin 70 grammaa vinyylipolymeerin sisältävää vesiväliainetta, kuten on esitetty edellä esimerkissä 1, sillä poikkeuksella, että vinyylipolymeerin

sisältävä haihtuva vesisäliaine sisälsi 30 paino-% polymeeriä kokonaispainosta laskettuna. Näin valmistettu vinyylipolymeerin sisältävä haihtuva vesiväliaine jaettiin sitten seitsemään yhtäsuureen, noin 10 gramman osuuteen. Kuhunkin näihin 10 gramman haihtuvaan vesisäliaineosuuteen lisättiin vallitsevassa noin 25 °C lämpötilassa mitattu määrä aminofunktionaalista siloksaanipolymeeriä, kuten edellä esimerkissä 1 on esitetty, polymeerisen vesiseoksen saamiseksi ja näiden seitsemän polymeerisen vesikoostumuksen koostumuksellinen kokoonpano on koottu seuraavaan taulukoon VII.

Taulukko VII
Polymeeriset vesikoostumukset, jotka valmistettiin esimerkin 1 mukaisesta haihtuvasta vesiväliaineesta ja siloksaanipolymeeristä

Polymeerinen vesikoostumus	Siloksaanipolymeerisisällön määrä
"A"	0,00 grammaa
"B"	0,04 grammaa
"C"	0,08 grammaa
"D"	0,16 grammaa
"E"	0,32 grammaa
"F"	0,48 grammaa
"G"	0,64 grammaa

Edustava osuus kustakin seitsemästä edellä luetellusta polymeerisestä vesiseoksesta yhdistettiin sitten kohtalaisesti sekoittaen edustavaan 5 gramman osuuteen erityistä polymeeristä emulsiota polymeerisen seoksen valmistamiseksi, mikä kuvataan yksityiskohtaisesti seuraavassa.

Ennen polymeeriseoksen esittämistä esitetään kuitenkin lyhyesti polymeeriemulsion koostumus. Polymeerinen emulsio, joka tunnetaan kalvon muodostavana koostumuksena, sisälsi 13,9 paino-osaa edellä esimerkin 1 yhteydessä esitettyä emäsliukoista happofunktionaalista vinyylipolymeeriä, 50 paino-osaa ammoniakkivesiliuosta ja 36,1 paino-osaa polymeeripitoista kolloidia. Näin valmistetun polymeeriemulsion pH oli noin 8,3.

Polymeeripitoinen kolloidi, joka tunnetaan kalvon muodostavana aineosana valmistettiin menetelmillä, joita on esitetty seuraavassa esimerkissä 13 (jäljempänä) sillä poikkeuksella, että ei käytetty aminofunktionaalista siloksaanipolymeeriä. Tarkemmin sanoen polymeeripitoinen kolloidi valmistettiin monomeeriseoksesta, joka koostui noin 9 paino-osasta butyyliakrylaattimonomeeria, noin 41 paino-osasta metyylimetakrylaattimonomeeria ja noin 50 paino-osasta 2-etyylihèksyyliakrylaattimonomeeria. Polymeeriemulsion (joka sisälsi kolloidin ja happofunktionaalisen vinyylipolymeerin) polymeeristen aineiden lukukeskimääräiseksi molekyylipainoksi ("Mn") määritettiin noin 5 500 ja painokeskimääräiseksi molekyylipainoksi ("Mw") noin 200 000 geelipermeaatiokromatografia ("GPC") -menetelmällä.

Kukin seitsemästä polymeerisestä vesiseoksesta levitettiin sitten alustalle käyttäen edellä esimerkissä 2 esitettyä menetelmää seitsemän erilaisen pintapäällysteen aikaansaamiseksi. Näille pintapäällysteille määritettiin veden kontaktikulma polymeerisessä vesiseoksessa olevan amiinifunktionaalisen silikonin paino-% funktiona edellä esimerkissä 2 esitetyllä menetelmällä ja tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon VIII.

Taulukko VIII

Veden kontaktikulma polymeerisessa vesiseoksessa olevan silikoni paino-%:n funktiona

Esim.	Amiinifunktionaalista silikonia, paino-%	Kontaktikulma (astetta)
6	0,0	79,4 ± 4,4
7	0,5	97,9 ± 1,8
8	1,0	97,0 ± 2,5
9	2,0	98,1 ± 2,3
10	3,9	97,0 ± 1,8
11	5,7	96,0 ± 3,0
12	7,5	98,5 ± 1,2

Esimerkki 13

Emulsiopolymerointimenetelmä uuden kalvon muodostavan formulaation valmistamiseksi

Uutta silikonia sisältävää polymeeristä koostumustani voidaan käyttää myös yhdessä tavanomaisten emulsiopolymerointimenetelmien tai -tekniikan kanssa uusien kalvon muodostavien koostumusten tai formulaatioiden muodostuksessa. Tarkemmat yksityiskohdat esitetään nyt.

Monomeeriseos valmistettiin yhdistämällä aineosat, jotka on esitetty taulukossa IX (jäljempänä), noin 25 °C vallitsevassa lämpötilassa tavallisessa 250 millilitran pullossa noin 10 minuutin kuluessa kohtalaisesti sekoittaen.

Taulukko IX

Monomeeriseoksen aineosat

Aineosa	Tehtävä	Paino
2-etyyliheksyyli-akrylaatti	polymeroituva monomeeri	50,4 g
Metyylimetakrylaatti	polymeroituva monomeeri	41,7 g
Butyyliakrylaatti	polymeroituva monomeeri	8,9 g
Triton X-45	emulgointiaine	3,9 g

Edellä esitetty emulgointiaine on tarkemmin sanoen nestemäinen ei-ioninen oktyylifenoksipolyetoksietanoli, jonka HBL-arvo on 10,4. Alan ammattilaiset tietävät, että niin sanotun "HBL"-arvon tulee tarkemmin sanoen käsittää merkitsevän **hydrofiili-lipofiili-tasapainoarvoa.** (Katso esim. US-patenttijulkaisu 3 997 492, Kane et al.) Edellä esitettyä emulgointiainetta myy lisäksi Rohm and Haas Company, Filadelfia, Pennsylvania, kauppanimellä "TRITON X-45". (Katso esim. sivu 192 "McCutcheonin" teoksesta **Emulsifiers & Detergents**, vol. 1, North American Edition, julkaisija 1990 MC Publishing Company, Glen Rock, New Jersey.)

Emulsiopolymerointialan ammattilaiset tietävät, että sopivia emulgointiaineita (eli pinta-aktiivisia aineita) ovat anioniset emulgointiaineet, kationiset emulgointiaineet, ei-ioniset emulgointiaineet, amfoteeriset emulgointiaineet sekä niiden yhdistelmät. (Katso esim. **Chemical & Engineering News**, vol. 69, numero 4, sivu 31,

28. tammikuuta 1991, julkaisija American Chemical Society.)

Edellä esitetty 250 millilitran pulloa, joka siis sisälsi polymeroituvan monomeeriseoksen, kutsutaan nimellä "pullo 1" kaikkialla jäljempänä seuraavassa esimerkin 13 loppu-osassa.

Erikseen saatiin tavallinen 500 millilitran 4-kaulainen pullo ("pullo 2"), jossa oli sekoittaja ja kuumennusvälineet. Pulloon 2 lisättiin kohtalaisesti sekoittaen 130,8 grammaa vinyylipolymeerin sisältävää haihtuvaa vesiväliainetta, jonka pH oli noin 8,5 ja joka oli valmistettu aiemmin esimerkeissä 6 - 12 esitetyllä tavalla, 48,2 g deionisoitua vettä, 1,5 g aiemmin esimerkissä 1 esitettyä aminofunktionaalista siloksaanipolymeeriä ja 3,6 g "POLYGLYCOL P-1200"-nimistä ei-ionista emulgointiainetta, jota myy Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Pullon 2 sisältöä sekoitettiin sitten kohtalaisesti ja kuumennettiin noin 30 minuutin ajan haluttuun, noin 88 °C emulsiopolymerointilämpötilaan samalla kun pullon 2 suu pidettiin typessä (inerttikaasu). Kun haluttu emulsiopolymerointireaktiolämpötila oli saavutettu, pullon 2 sekoitettuun, kuumennettuun sisältöön lisättiin 0,89 g ammoniumpersulfaattia (vapaaradikaali-initiaattori) 13,6 grammassa deionisoitua vettä samalla kun haluttua reaktiolämpötilaa pidettiin yllä.

Kaksi minuuttia tämän initiaattorilisäyksen jälkeen, samlla kun pidettiin yllä haluttua reaktiolämpötilaa, edellä esitetty pullon 1 monomeeriseos lisättiin pullon 2 sisältöön tasaisella nopeudella noin 65 minuutin kuluessa kohtalaisesti sekoittaen. Lopuksi nyt polymeroituvaa pullossa 2 olevaa reaktioseosta sekoitettiin vielä 30 minuuttia, samalla kun pidettiin yllä haluttua 88 °C reaktiolämpötilaa, ennen kuin kuumennus poistettiin. Saatu tuote oli valkoinen polymeeriemulsio, joka sisälsi hyytymiä vain pieninä määrinä.

Edellä esitetty menetelmä toistettiin sillä poikkeuksella, että jätettiin pois aminofunktionaalinen siloksaanipolymeeri, tarkoituksena valmistaa "vertailupolymeeriemulsio".

Molemmat polymeeriemulsiot sisälsivät noin 48,4 paino-% haihtumattomia aineita kokonaispainosta laskettuna.

Molemmista polymeeriemulsioista valmistettiin kalvot esimerkissä 2 (edellä) esitetyllä menetelmällä.

Näiden kahden kalvon veden kontaktikulmapiirteet on koottu seuraavaan taulukkoon X.

Taulukko X

Mitattu veden kontaktikulma

Kalvo	Aminofunktionaalista silikonia, paino-%	Kontaktikulma (astetta)
"Vertailu"	0,0	87,2 ± 1,8
Esim. 13	1,0	94,7 ± 2,1

Hakemuksessa esitetään uusi polymeerinen sekoitettu koostumus. Esitetään myös uusi valesilloittunut, emäsliukoinen polymeeriverkko, joka voidaan levittää kalvona tai muuna pintapäällysteenä sopivalle alustalle. Menetelmiä uusien sekoitettujen polymeeristen koostumusten levittämiseksi alustalle valesilloitetun, emäsliukoisen polymeeriverkon alustalle valmistusta varten esitetään myös. Vaikka keksintöni mukaisia sekoitettuja polymeerikoostumuksia on esitetty useiden edullisten toteutusten tai esimerkkien yhteydessä, tulee ymmärtää, että keksintöni ei rajoitu näihin edullisiin toteutuksiin. Erilaiset vaihtohdot, muutokset ja muunnokset ovat todellakin ilmeisiä alan ammattilaiselle hänen luettuaan edellä olevan selityksen. Sen vuoksi tuleekin ymmärtää, että tällaisten vaihtoehto-

jen, muutosten ja muunnosten tulee käsittää muodostavan osan keksinnöstäni niin kauan kuin ne kuuluvat esitettyjen patenttivaatimusten henkeen ja piiriin.

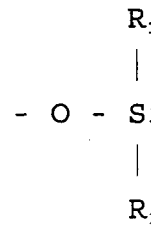
Patenttivaatimukset

1. Vesipitoinen polymeerikoostumus käyttökelpoinen erilaisten alustojen vedenpitäväksi pintapäällysteeksi tai -kalvoksi, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu menetelmällä, jossa on seuraavat vaiheet:

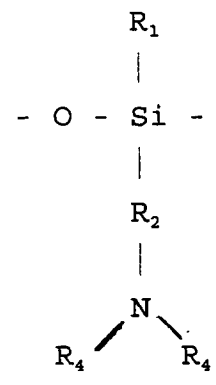
yhdistetään happofunktionaalinen vinyylipolymeeri ja aminofunktionaalinen siloksaanipolymeeri haihtuvassa vesipitoisessa väliaineessa, jossa vinyylipolymeerissä on vähintään kaksi happofunktionaalista sivuryhmää ja siloksaanipolymeerissä on vähintään kaksi aminofunktionaalista sivuryhmää ja vesipitoinen väliaine sisältää emästä sellaisen määrän, joka on tehokas estämään vinyylipolymeerin happofunktionaalisia ryhmiä reagoimasta kemiallisesti siloksaanipolymeerin aminofunktionaalisten ryhmien kanssa ja aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin rakenne määritellään seuraavasti:

$$R_3(R_1)_2Si-(A)_{a1}(B)_{b1}(A)_{a2}(B)_{b2}\ldots(A)_{an}(B)_{bn}O-Si(R_1)_2R_3$$

jossa "A":lla on rakenne



ja jossa "B":llä on rakenne



ja jossa summat "a1" + "a2" + ... "an" samoin kuin "b1" + "b2" + ... "bn" ovat riippumattomasti kumpikin kokonaislukuja, joiden arvot ovat välillä 1 - 300, rajat mukaanluettuina, ja jossa R_1 on alkyyli, fenyyli tai niiden yhdistelmä, R_2 on 2 - 20-hiilinen alkyleeniryhmä, 6 - 20-hiilinen aryleeniryhmä, 7 - 20-hiilinen aryylialkyleeniryhmä tai niiden yhdistelmä, R_3 on alkyyli, fenyyli, aminon sisältävä alkyyliryhmä tai aryyliryhmä tai aryylialkyyliryhmä, tai näiden yhdistelmä, ja R_4 on vety, alkyyli, fenyyli, aminon sisältävä alkyyliryhmä tai aryyliryhmä tai aryylialkyyliryhmä tai niiden yhdistelmä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vesipitoinen polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että polymeerinen kalvon muodostava aineosa sisällytetään vesipitoiseen vinyylipolymeerin ja siloksaanipolymeerin seokseen.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vesipitoinen polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että emäs on haihtuva ja se on valittu haihtuvista amiineista, ammoniakista ja niiden seoksista.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen vesipitoinen polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että haihtuva amiini on metyyliamiini, dimetyyliamiini, trimetyyliamiini, etyyliamiini, dietyyliamiini, trietyyliamiini, propyyliamiini, isopropyyliamiini, di-isopropyyliamiini, dipropyyliamiini, butyyliamiini, sek-butyyliamiini, tert-butyyliamiini tai niiden yhdistelmä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vesipitoinen polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että happofunktionaalisen vinyylipolymeerin määrä on 60 - 99,9 paino-osaa laskettuna vinyylipolymeerin ja siloksaanipolymeerin vesipitoisen seoksen yhteispainosta ja aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin määrä on 0,1 - 40 paino-osaa vinyylipolymeerin ja siloksaanipolymeerin seoksen yhteispainosta laskettuna.

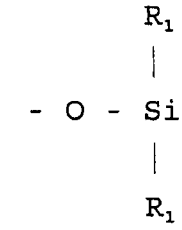
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vesipitoinen polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että happofunktionaalisen vinyylipolymeerin määrä on 80 - 99,9 paino-osaa laskettuna vinyylipolymeerin ja siloksaanipolymeerin seoksen yhteispainosta ja aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin määrä on 0,1 - 20 paino-osaa vinyylipolymeerin ja siloksaanipolymeerin seoksen yhteispainosta laskettuna.

7. Menetelmä vesipitoisen polymeerikoostumuksen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että menetelmä sisältää seuraavat vaiheet:

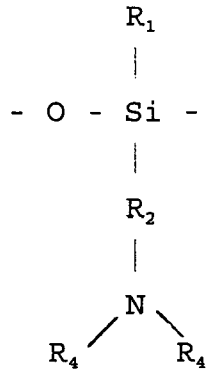
yhdistetään happofunktionaalinen vinyylipolymeeri ja aminofunktionaalinen siloksaanipolymeeri haihtuvassa vesipitoisessa väliaineessa vinyylipolymeerin ja siloksaanipolymeerin vesipitoiseksi seokseksi, jossa vinyylipolymeerissä on vähintään kaksi happofunktionaalista sivuryhmää ja siloksaanipolymeerissä on vähintään kaksi aminofunktionaalista sivuryhmää ja vesipitoinen väliaine sisältää emästä sellaisen määrän, joka on tehokas estämään vinyylipolymeerin happofunktionaalisia osuuksia reagoimasta kemiallisesti siloksaanipolymeerin aminofunktionaalisten osuuksien kanssa ja aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin rakenne määritellään seuraavasti:

$$R_3(R_1)_2Si-(A)_{a1}(B)_{b1}(A)_{a2}(B)_{b2}\ldots(A)_{an}(B)_{bn}O-Si(R_1)_2R_3$$

jossa "A":lla on rakenne



ja jossa "B":llä on rakenne



ja jossa summat "a1" + "a2" + ... "an" samoin kuin "b1" + "b2" + ... "bn" ovat riippumattomasti kumpikin kokonaislukuja, joiden arvot ovat välillä 1 - 300, rajat mukaanluettuina, ja jossa R_1 on alkyyli, fenyyli tai niiden yhdistelmä, R_2 on 2 - 20-hiilinen alkyleeniryhmä, 6 - 20-hiilinen aryleeniryhmä, 7 - 20-hiilinen aryylialkyleeniryhmä tai niiden yhdistelmä, R_3 on alkyyli, fenyyli, aminon sisältävä alkyyliryhmä tai aryyliryhmä tai aryylialkyyliryhmä, tai näiden yhdistelmä ja R_4 on vety, alkyyli, fenyyli, aminon sisältävä alkyyliryhmä tai aryyliryhmä tai aryylialkyyliryhmä tai niiden yhdistelmä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi vaiheen, jossa polymeerinen kalvon muodostava aineosa tuodaan vesipitoiseen vinyylipolymeerin ja siloksaanipolymeerin seokseen.

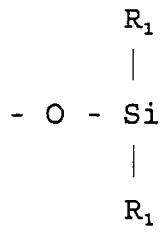
9. Menetelmä emäsliukoisen polymeeriverkon valmistamiseksi alustalle, t u n n e t t u siitä, että menetelmä sisältää seuraavat vaiheet:

yhdistetään happofunktionaalinen vinyylipolymeeri, jossa on vähintään kaksi happofunktionaalista sivuryhmää, haihtuvan vesipitoisen väliaineen kanssa, joka koostuu haihtuvista komponenteista mukaan luettuna tehokas määrä emästä, joka tekee vinyylipolymeerin happofunktionaaliset ryhmät kemiallisesti reagoimattomiksi aminofunktionaalisten osuuksien suhteen;

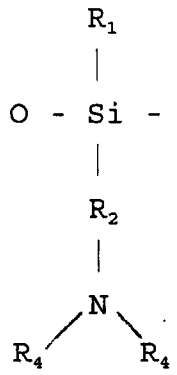
yhdistetään aminofunktionaalinen siloksaanipolymeeri, jossa on vähintään kaksi aminofunktionaalista sivuryhmää, haihtuvaan vesipitoiseen väliaineeseen ja väliainetta sekoitetaan kohtalaisesti, jolloin sekoitusaste ja haihtuvassa vesipitoisessa väliaineessa olevan aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin määrä ovat tehokkaat sellaisen emäsliuoksen valmistamiseksi, joka sisältää liuennutta vinyylipolymeeriä ja liuennutta tai dispergoitunutta siloksaanipolymeeria, jolloin siloksaanipolymeerin aminofunktionaalisten ryhmien suhde vinyylipolymeerin happofunktionaalisiin ryhmiin on noin 1:10 000 - 1:2,5, jolloin saadaan polymeeripitoinen haihtuva koostumus, joka sisältää haihtuvia komponentteja, ja jossa aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin rakenne määritellään seuraavasti:

$$R_3(R_1)_2Si-(A)_{a1}(B)_{b1}(A)_{a2}(B)_{b2}\ldots(A)_{an}(B)_{bn}O-Si(R_1)_2R_3$$

jossa "A":lla on rakenne



ja jossa "B":llä on rakenne



ja jossa summat "a1" + "a2" + ... "an" samoin kuin "b1" + "b2" + ... "bn" ovat riippumattomasti kumpikin kokonaislukuja, joiden arvot ovat välillä 1 - 300, rajat mukaanluettuina, ja jossa R_1 on alkyyli, fenyyli tai niiden yhdistelmä, R_2 on 2 - 20-hiilinen alkyleeniryhmä, 6 - 20-hiilinen aryleeniryhmä, 7 - 20-hiilinen aryylialkyleeniryhmä tai niiden yhdistelmä, R_3 on alkyyli, fenyyli, aminon sisältävä alkyyliryhmä tai aryyliryhmä tai aryylialkyyliryhmä, tai näiden yhdistelmä ja R_4 on vety, alkyyli, fenyyli, aminon sisältävä alkyyliryhmä tai aryyliryhmä tai aryylialkyyliryhmä tai niiden yhdistelmä;

levitetään annos polymeeripitoista haihtuvaa koostumusta alustalle ja

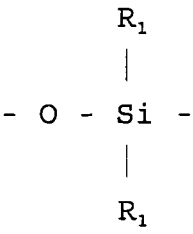
haihdutetaan haihtuvat komponentit alustalle levitetystä koostumuksesta, jolloin alustan päälle saadaan emäsliukoinen polymeeriverkko.

10. Menetelmä kalvon muodostavan polymeerivesiformulaation valmistamiseksi, josta formulaatiosta saadaan emäsliukoinen polymeeriverkko alustalle, t u n n e t t u siitä, että menetelmä sisältää seuraavat vaiheet:

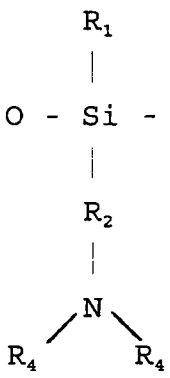
yhdistetään ennalta valitut polymeroituvat monomeeriset aineosat ennalta määrätyssä reaktiolämpötilassa ennalta määrätyn ajan kuluessa tarkoituksena valmistaa kalvon muodostava polymeerivesiformulaatio, jolloin monomeeristen aineosien polymerointi tapahtuu polymeerisen koostumuksen läsnä ollessa, jolle koostumukselle on tunnusomaista, että se sisältää happofunktionaalista vinyylipolymeeriä ja aminofunktionaalista siloksaanipolymeeriä, vinyylipolymeerissä on vähintään kaksi happofunktionaalista sivuryhmää, siloksaanipolymeerissä on vähintään kaksi aminofunktionaalista sivuryhmää, jolloin aminofunktionaalisen siloksaanipolymeerin rakenne määritellään seuraavasti:

$$R_3(R_1)_2Si\text{-}(A)_{a1}(B)_{b1}(A)_{a2}(B)_{b2}\ldots(A)_{an}(B)_{bn}O\text{-}Si(R_1)_2R_3$$

jossa "A":lla on rakenne



ja jossa "B":llä on rakenne



ja jossa summat "a1" + "a2" + ... "an" samoin kuin "b1" + "b2" + ... "bn" ovat riippumattomasti kumpikin kokonaislukuja, joiden arvot ovat välillä 1 - 300, rajat mukaanluettuina, ja jossa R_1 on alkyyli, fenyyli tai niiden yhdistelmä, R_2 on 2 - 20-hiilinen alkyleeniryhmä, 6 - 20-hiilinen aryleeniryhmä, 7 - 20-hiilinen aryylialkyleeniryhmä tai niiden yhdistelmä, R_3 on alkyyli, fenyyli, aminon sisältävä alkyyliryhmä tai aryyliryhmä tai aryylialkyyliryhmä, tai näiden yhdistelmä ja R_4 on vety, alkyyli, fenyyli, aminon sisältävä alkyyliryhmä tai aryyliryhmä tai aryylialkyyliryhmä tai niiden yhdistelmä ja jossa polymeerikoostumus sisältää edelleen haihtuvaa vesipitoista väliainetta, joka käsittää emästä sellaisen määrän, joka on tehokas estämään vinyylipolymerin happofunktionaalisia ryhmiä reagoimasta kemiallisesti siloksaanipolymeerin aminofunktionaalisten ryhmien kanssa, jolloin polymeeri-

koostumuksen määrä suhteessa polymeerivesiformulaatiossa olevan polymeroituvan monomeerisen aineosan määrään on tehokas mahdollistaakseen polymeerivesiformulaation käytön emäsliukoisen polymeeriverkon valmistukseen alustalle.

11. Kalvon muodostava polymeerivesiformulaatio, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 10 mukaisella menetelmällä.

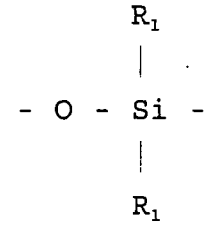
Patentkrav

1. Vattenhaltig polymerkomposition användbar för olika substrat som vattenfast ytbeläggning eller -film, k ä n n e c k n a d därav, att den framställts medelst ett förfarande, som omfattar följande steg:

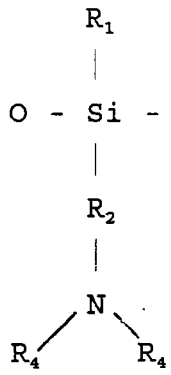
en syrafunktionell vinylpolymer och en aminofunktionell siloxanpolymer kombineras i ett flyktigt vattenhaltigt medium, vilken vinylpolymer har åtminstone två syrafunktionella sidogrupper och siloxanpolymeren har åtminstone två aminofunktionella sidogrupper och det vattenhaltiga mediet innehåller en bas i en mängd, effektiv att förhindra vinylpolymerens syrafunktionella grupper att kemiskt reagera med siloxanpolymerens aminofunktionella grupper, och den aminofunktionella siloxanpolymerens struktur definieras enligt följande:

$$R_3(R_1)_2Si\text{-}(A)_{a1}(B)_{b1}(A)_{a2}(B)_{b2}\ldots(A)_{an}(B)_{bn}O\text{-}Si(R_1)_2R_3$$

vari "A" har strukturen



och vari "B" har strukturen



och vari summorna av "a1" + "a2" + ... "an" ävensom "b1" + "b2" + ... "bn" vardera självständigt är heltal med värden mellan 1 - 300, inklusive gränserna, och vari R_1 är alkyl, fenyl eller en kombination av dessa, R_2 är en alkylengrupp med 2 - 20 kolatomer, en arylengrupp med 6 - 20 kolatomer, en arylalkylengrupp med 7 - 20 kolatomer eller en kombination av dessa, R_3 är alkyl, fenyl, en aminohaltig alkylgrupp eller en arylgrupp eller arylalkylgrupp eller en kombination av dessa, och R_4 är väte, alkyl, fenyl, en aminohaltig alkylgrupp eller en arylgrupp eller arylalkylgrupp eller en kombination av dessa.

2. Vattenhaltig polymerkomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att en polymer filmbildande komponent inkorporerats i den vattenhaltig blandningen av vinylpolymer och siloxanpolymer.

3. Vattenhaltig polymerkomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att basen är flyktig och har valts bland flyktiga aminer, ammoniak och blandningar av dem.

4. Vattenhaltig polymerkomposition enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den flyktiga aminen är metylamin, dimetylamin, trimetylamin, etylamin, dietylamin, trietylamin, propylamin, isopropylamin, diisopropylamin, dipropylamin, butylamin, sek-butylamin, tert-butylamin eller en kombination av dessa.

5. Vattenhaltig polymerkomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden syrafunktionell vinylpolymer är av 60 - 99,9 viktdelar, beräknat på den totala vikten av den vattenhaltiga blandningen av vinylpolymer och siloxanpolymer och mängden aminofunktionell siloxanpolymer är 0,1 - 40 viktdelar, beräknat på den totala vikten av blandningen av vinylpolymer och siloxanpolymer.

6. Vattenhaltig polymerkomposition enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden syra-

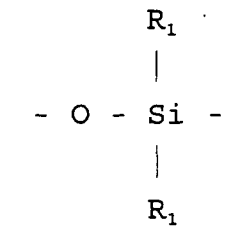
funktionell vinylpolymer är 80 - 99,9 viktdelar, beräknat på den totala vikten av blandningen av vinylpolymer och siloxanpolymer och mängden aminofunktionell siloxanpolymer är 0,1 - 20 viktdelar, beräknat på den totala vikten av blandningen av vinylpolymer och siloxanpolymer.

7. Förfarande för framställning av en vattenhaltig polymerkomposition, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet omfattar följande steg:

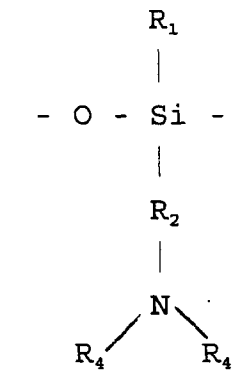
en syrafunktionell vinylpolymer och en aminofunktionell siloxanpolymer kombineras i ett flyktigt vattenhaltigt medium till en vattenhaltig blandning av vinylpolymer och siloxanpolymer, vilken vinylpolymer har åtminstone två syrafunktionella sidogrupper och siloxanpolymeren har åtminstone två aminofunktionella sidogrupper och det vattenhaltiga mediet innehåller en bas i en mängd, effektiv att förhindra vinylpolymerens syrafunktionella grupper att kemiskt reagera med siloxanpolymerens aminofunktionella grupper, och den aminofunktionella siloxanpolymerens struktur definieras enligt följande:

$R_3(R_1)_2Si-(A)_{a1}(B)_{b1}(A)_{a2}(B)_{b2}\ldots(A)_{an}(B)_{bn}O-Si(R_1)_2R_3$

vari "A" har strukturen



och vari "B" har strukturen



och vari summorna av "a1" + "a2" + ... "an" ävensom "b1" + "b2" + ... "bn" vardera självständigt är heltal med värden mellan 1 - 300, inklusive gränserna, och vari R_1 är alkyl, fenyl, eller en kombination av dessa, R_2 är en alkylengrupp med 2 - 20 kolatomer, en arylengrupp med 6 - 20 kolatomer, en arylalkylengrupp med 7 - 20 kolatomer eller en kombination av dessa, R_3 är alkyl, fenyl, en aminohaltig alkylgrupp eller en arylgrupp eller arylalkylgrupp eller en kombination av dessa, och R_4 är väte, alkyl, fenyl, en aminohaltig alkylgrupp, eller en arylgrupp eller arylalkylgrupp eller en kombination av dessa.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar ett steg vid vilket en polymer, filmbildande komponent inkorporeras i den vattenhaltiga blandningen av vinylpolymer och siloxanpolymer.

9. Förfarande för framställning av ett alkalilösligt polymernätverk på ett substrat, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet omfattar följande steg:

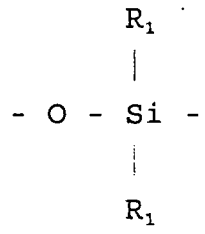
en syrafunktionell vinylpolymer, vilken har åtminstone två syrafunktionella sidogrupper, kombineras med ett flyktigt vattenhaltigt medium, vilket består av flyktiga komponenter inklusive en effektiv mängd av en bas för att göra vinylpolymerens syrafunktionella grupper kemiskt ickereaktiva med avseende på de aminofunktionella grupperna;

en aminofunktionell siloxanpolymer, vilken har åtminstone två aminofunktionella sidogrupper, kombineras i det flyktiga vattenhaltiga mediet och mediet omrörs måttligt, varvid omröringsgraden och mängden aminofunktionell siloxanpolymer i det flyktiga vattenhaltiga mediet är effektiva för framställning av en alkalisk lösning, som innehåller löst vinylpolymer och löst eller dispergerad siloxanpolymer, varvid förhållandet mellan siloxanpolymerens aminofunktionella grupper och vinylpolymerens syra-

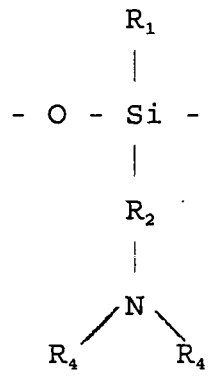
funktionella grupper är ca 1:10,000 - 1:2,5, varvid man erhåller en polymerhaltig flyktig komposition, som innehåller flyktiga komponenter, och vari den aminofunktionella siloxanpolymerens struktur definieras enligt följande:

$$R_3(R_1)_2Si-(A)_{a1}(B)_{b1}(A)_{a2}(B)_{b2}\ldots(A)_{an}(B)_{bn}O-Si(R_1)_2R_3$$

vari "A" har strukturen



och vari "B" har strukturen



och vari summorna av "a1" + "a2" + ... "an" ävensom "b1" + "b2" + ... "bn" vardera självständigt är heltal med värden mellan 1 - 300, inklusive gränserna, och vari R_1 är alkyl, fenyl, eller en kombination av dessa, R_2 är en alkylengrupp med 2 - 20 kolatomer, en arylengrupp med 6 - 20 kolatomer, en arylalkylengrupp med 7 - 20 kolatomer eller en kombination av dessa, R_3 är alkyl, fenyl, en aminohaltig alkylgrupp, eller en arylgrupp eller arylalkylgrupp eller en kombination av dessa och R_4 är väte, alkyl, fenyl, en

aminohaltig alkylgrupp, eller en arylgrupp eller arylalkylgrupp eller en kombination av dessa;

en del av den polymerhaltiga flyktiga kompositionen anbringas på ett substrat, och

de flyktiga komponenterna från den på substratet anbringade kompositionen avdunstas, varvid

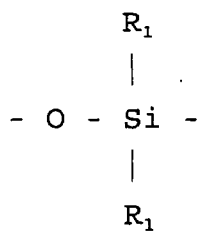
erhåller alkalilösligt polymernätverk erhålls på substratet.

10. Förfarande för framställning av en vattenhaltig filmbildande polymersammansättning, från vilken ett alkalilösligt polymernätverk erhålls på ett substrat, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarande omfattar följande steg:

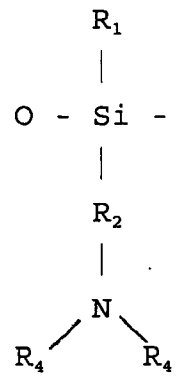
på förhand valda polymeriserbara monomera komponenter kombineras vid en på förhand bestämd reaktionstemperatur för en på förhand bestämd tid för framställning av en vattenhaltig filmbildande polymersammansättning, varvid polymerisationen av de monomera komponenterna sker i närvaro av en polymerkomposition, vilken karakteriseras av, att den innehåller en syrafunktionell vinylpolymer och en aminofunktionell siloxanpolymer, vinylpolymeren har åtminstone två syrafunktionella sidogrupper och siloxanpolymeren har åtminstone två aminofunktionella sidogrupper, varvid den aminofunktionella siloxanpolymerens struktur definieras enligt följande:

$$R_3(R_1)_2Si\text{-}(A)_{a1}(B)_{b1}(A)_{a2}(B)_{b2}\ldots(A)_{an}(B)_{bn}O\text{-}Si(R_1)_2R_3$$

vari "A" har strukturen



och vari "B" har strukturen



och vari summorna av "a1" + "a2" + ... "an" åvensom "b1" + "b2" + ... "bn" vardera självständigt är heltal med värden mellan 1 - 300, inklusive gränserna, och vari R_1 är alkyl, fenyl, eller en kombination av dessa, R_2 är en alkylengrupp med 2 - 20 kolatomer, en arylengrupp med 6 - 20 kolatomer, en arylalkylengrupp med 7 - 20 kolatomer eller en kombination av dessa, R_3 är alkyl, fenyl, en aminohaltig alkylgrupp, eller en arylgrupp eller arylalkylgrupp eller en kombination av dessa, och R_4 är väte, alkyl, fenyl, en aminohaltig alkylgrupp, eller en arylgrupp eller arylalkylgrupp eller en kombination av dessa, och vari polymerkompositionen ytterligare innehåller ett flyktigt vattenhaltig medium, vilket innehåller en bas i en mängd, effektiv att förhindra vinylpolymerens syrafunktionella grupper att kemiskt reagera med siloxanpolymerens aminofunktionella grupper, varvid mängden polymerkompositionen i förhållande till mängden polymeriserbar monomerisk komponent i den vattenhaltiga polymersammansättningen är effektiv för möjliggörande användning den vattenhaltiga polymersammansättningen för framställning av ett alkalilösligt polymernätverk på ett substrat.

11. Vattenhaltig filmbildande polymersammansättning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den framställts medelst ett förfarandet enligt patentkrav 10.

Hak.n:o

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Käännä Vänd

EP - A - 412324 ; D06M 15/227
EP-A - 220400 ; D06M 15/222

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

29/8-01

Allekirjoitus