(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 801122 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 801122

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F285/00
C08F283/10
C08F 8/32

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **09.04.1980**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **09.04.1980**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.01.1981**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

11.04.1979 US 29,106

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **SCM Corporation,** 299 Park Avenue New York, N.Y., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Ting, Vincent Wen-Hwa,** TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Polymeeriyhdisteitä ja niiden valmistus.
Polymerföreningar och deras framställning.

25 HYV. HELT.

SCM Corporation; 299 Park Avenue, New York, N.Y., Yhdysvallat

Menetelmä polymeeriyhdistelmän valmistamiseksi ja pinnoitteena käyttökelpoinen aineyhdistelmä - Förfarande för framställning av en polymerkombination och en som ytbeläggning användbar ämneskombination

Tämä keksintö koskee menetelmää polymeeriyhdistelmän valmistamiseksi vesidispersiossa. Täsmällisemmin sanoen keksintö koskee menetelmää dispersiossa in situ polymeroituvan liitäntäpolymeerin, kuten polystyreenin lisäämiseksi suurin määrin vesilaimenteiseen, epoksipohjaiseen vesidispersioon. Keksintö koskee myös tällä menetelmällä saatuja tuotteita, jotka ovat pinnoitteena käyttökelpoisia aineyhdistelmiä, ja erityisesti vedellä laimennettavia, epoksipohjaisia pinnoiteyhdistelmiä.

DE-hakemusjulkaisussa 2 721 822 (julkaistu 24. päivänä marraskuuta 1977) ja vastaavassa BE-patenttijulkaisussa 854 746 (myönnetty 10 päivänä marraskuuta 1977), jotka vastaavat FI-kuulutusjulkaisua 64604, kuvataan menetelmää hartsiyhdistelmän valmistamiseksi polymeroimalla etyleenisesti tyydyttämätön monomeeri epok-

801122

sihartsin läsnäollessa käyttämällä polymerointi-initiaattorina bentsoyyliperoksidin tapaista yhdistettä sellaisissa olosuhteissa, että muodostunut liitäntäpolymeeri saadaan oksastetuksi epoksin runkohiiliatomeihin.

DE-hakemusjulkaisussa 2 721 823 (julkaistu 24. päivänä marraskuuta 1977) ja BE-patenttijulkaisussa 854 523 (myönnetty 14 marraskuuta 1977) on kuvattu samanlaista menetelmää, jossa käytetty epoksihartsi on terminoitu epoksihartsi.

Oksaspolymeerejä, jotka on muodostettu epoksihartseista ja liitäntäpolymeereistä, jotka on tavallisesti muodostettu monomeereista, akryylihappo mukaan luettuna, on näissä aikaisemmissa patenttijulkaisuissa ja eräissä aikaisemmissa yhteyksissä ehdotettu käytettäviksi pinnoiteyhdistelmissä.

Vaikuttaa siltä, että alalla ennen näitä patenttihakemuksia käytetty niin sanottu oksaspolymeeri on ollut adduktia, joka on muodostunut happamen liitäntäpolymeerin ja epoksihartsin välisessä esteröitymisreaktiossa. Teknilliset menetelmät, joilla epoksi-pohjaiset hartsit tehdään veteen dispergoituviksi, suorittamalla inversio amiinien kanssa, ja niiden ristiliitäntä lisätyn aminomuovin kanssa, ovat tunnettuja. Mitkään aikaisemmin tunnetuista adduktiotuotteista eivät ole olleet täysin tyydyttäviä. Niistä muodostettujen adduktien ja pinnoiteyhdistelmien vedenkestävyys ei ole hyvä, koska addukteilla on taipumus hydrolysoitua.

FI-kuulutusjulkaisussa 64 606 esitetään menetelmä kovettuvien hartsiyhdistelmien ja pinnoitteiden valmistamiseksi, jotka ovat ainutlaatuisia. Pinnoiteyhdistelmät ovat erityisen arvokkaita, kun ne on formuloitu käytettäviksi saniteettipinnoitteina, se on, syötävien aineiden säiliöiden pinnoitteina. Sellaisia säiliöpinnoiteyhdistelmiä on helppo aplikoida olemassa olevin laittein, niiden oma stabilisuus on erinomainen, ja aplikoinnin ja kovettamisen jälkeen niiden käyttöominaisuudet pinnoitteina ovat erinomaiset ja ne ovat neutraaleja eikä niistä siten lähde makua astiassa olevaan ravintoon tai juomaan.

FI-kuulutusjulkaisussa 64 604 esitetään myös kovettuvan hartsiyhdistelmän valmistaminen, jonka happoluku on ainakin 30, antamalla aromaattisen diepoksidihartsin, jonka molekyylipaino on yli 1 000 ja liitäntäpolymeroitumiskykyisen monomeerin, josta

10-80 paino-% on akryylihappoa, jolloin diepoksidihartsia on läsnä riittävästi niin, että sen määräksi saadaan 30-90 paino-% alkuperäisestä reaktioseoksesta laskien, reagoida keskenään 90-130°C:ssa bentsoyyliperoksidi-tyyppisen vapaaradikaali-initiaattorin läsnäollessa. Reaktion aikana tapahtuu samanaikaisesti monomeerin liitäntäpolymeroituminen etyleenisesti tyydyttymättömien sidosten ansiosta ja liitäntäpolymeerin oksastuminen diepoksidihartsiin. Oksaspolymeerille on ominaista, että siinä ei ole oleellista määrää hydrolysoituvia reaktiokykyisiä ryhmiä. Reaktioseoksen happamuus on riittävän suuri muodostamaan stabiilin tuotedispersion emäksisessä vesipitoisessa väliaineessa.

Edullisessa suoritusmuodossa aromaattisen diepoksidin, bisfenoli A:n polyglysidyylieetterin, annetaan reagoida liitäntäpolymeroitumiskykyisten monomeerien seoksen kanssa, jossa pääosa on metakryylihappoa. Epoksihartsin molekyylipaino on yli 4 000 ja sitä on 50-90 % alkuperäisestä reaktioseoksesta, ja reaktio tapahtuu bentsoyyliperoksidin läsnäollessa normaalia korkeammassa, enintään 130°C:n lämpötilassa aiheuttaen monomeerin liitäntäpolymeroitumisen ja liitäntäpolymeerin oksastumisen diepoksidiin, jolloin muodostuu oksaspolymeeriä. Reaktiotuote on dispergoitavissa emäksiseen vesipitoiseen väliaineeseen vedellä laimennettavan saniteetti-pinnoiteyhdistelmän muodostamiseksi.

Kuten US-patenttijulkaisussa 4 212 781 erityisesti huomautetaan, valmistettu hartsimainen reaktiotuote sisältää kolmea polymeerikomponenttia, nimittäin oksaspolymeeriä, oksastumatonta diepoksidihartsia ja oksastumatonta liitäntäpolymeeriä.

Kuten FI-kuulutusjulkaisussa 64 604 on huomautettu, oksaspolymeerin valmistusmenetelmässä käytetty alkuperäinen epoksihartsi voi olla terminoitu osan tai kaikkien pääte-epoksiryhmien eliminoimiseksi, jotta saataisiin eliminoitua esterioksastumis-mahdollisuus.

Kuten näissä aikaisemmissa patenttijulkaisuissa on todettu, hyväksyttävien vedellä laimennettavien pinnoiteyhdistelmien valmistamiseksi, liitäntäpolymeroituva monomeeri sisältää pääosana tyydyttymätöntä karboksyylihappoa, edullisesti joko akryyli- tai metakryylihappoa. Happoa käytetään edullisesti niin paljon, että reaktiotuotteen happoluku (NV, so. haihtumattomista

801122

osista laskien) on noin 30-200, edullisesti 45-150. Näiden eri patenttijulkaisujen mukaisesti valmistettujen yhdistelmien hapan reaktio johtuu yhdistelmien oksaspolymeerikomponentin ja oksastumattoman liitäntäpolymeerin happoluonteesta. Kun karboksyyliryhmät ionisoidaan lisäämällä amiinia tai muuta haihtuvaa emästä sellaista yhdistelmää sisältävään vesipitoiseen väliaineeseen, muodostuu stabiilia dispersiota, joka on laimennettavissa vedellä. Sellaiset dispersiot säilyvät pitkiä aikoja hiukan normaalia korkeammissakin lämpötiloissa, ja pysyvät geelautumattomina ja saostumatta; pH:ssa ja viskositeeteissa tapahtuu vain lieviä muutoksia, mikä osoittaa muuttumisen yhdistelmässä olevan hyvin vähäistä.

Edellä mainittujen patenttijulkaisun mukaisilla reaktiotuotteilla näyttää olevan merkittäviä ominaisuuksia. Uskotaan, että niiden avulla oksastumaton epoksihartsi-komponentti saadaan pysymään stabiilina suspensiona.

Edullisia saniteetti-pinnoitesovellutuksiin käyttökelpoisia yhdistelmiä saadaan lähtöreaktioseoksista, joissa kiinteät ainekset muodostuvat 50 paino-%:sta tai tätä suuremmasta määrästä epoksihartsia, jonka molekyylipaino on noin 4 000 tai suurempi, loppuosan ollessa liitäntäpolymeerinä polymeroituvaa monomeeria, josta pääosa on akryyli- tai metakryylihappo. Ensisijaisemmassa saniteetti-pinnoiteyhdistelmässä reaktioseoksen kiinteät aineosat muodostuvat epoksihartsista, joka käsittää 60-90 %, edullisesti noin 80 paino-% kiinteiden ainesten määrästä, muun osan ollessa metakryylihappo-, styreeni- ja etyyliakrylaattimonomeeri-seosta, jossa hapon on vallitsevana monomeerina. Tällaisista reaktioseoksista valmistettujen edullisten saniteetti-pinnoiteyhdistelmien happoluvut (N.V.) ovat noin 80-90, edullisesti noin 85.

Vaikkakin tällaisten hartsipinnotieyhdistelmien toiminnalliset ominaisuudet ja muut erittäin toivottavat ominaisuudet ovat erinomaiset, niiden suuri epoksihartsi-pitoisuus lisää niiden valmistuskustannuksia. Sen vuoksi olisi erittäin toivottavaa löytää jokin tapa valmistaa toiminnallisesti saman arvoisia materiaaleja pienemmin kustannuksin.

Toinen tärkeä huomioitava seikka on liuotinaineiden joutuminen ilmakehään. Edellä mainittujen patenttijulkaisujen mukaisesti

801122

PATENTTI

reaktiotuotteiden valmistusmenetelmässä on tavallisesti käytetty nestemäisiä orgaanisia liuottimia käsittelyn helpottamiseksi valmistusprosessin aikana, ja levitysominaisuuksien parantamiseksi.

Esimerkiksi edullisissa suoritusmuodoissa on tavallisesti käytetty kahta erilaista liuotinta, ensimmäistä liuotinta, johon liukenevat epoksihartsi, oksaspolymeeri ja liitäntäpolymeeri (joskaan ei välttämättä liuoksessa), ja toista liuotinta, joka pystyy liuottamaan liitäntäpolymeeri-tuotteen ja joka pystyy solvatoimaan oksaspolymeerin liitäntäpolymeerin sivuketjut. Nämä liuottimet jäävät hartsimaiseen reaktiotuotteeseen sen jälkeen, kun se on invertoitu lisäämällä vettä ja haihtuvaa emästä. Niin muodoin aplikoitua pinnoitetta kovetettaessa, mikä suoritetaan tavallisesti lämmittämällä, liuotin vapautuu ja joutuu tavallisesti ilmakehään. Kun nykyisin pyritään siihen, että orgaanisia liuotinaineita joutuisi ilmakehään mahdollisimman vähän, on toivottavaa, että pinnoiteyhdistelmät valmistetaan siten, että läsnä olevan orgaanisen nestemäisen liuottimen osuus saadaan vähennetyksi mahdollisimman pieneksi.

Esillä olevan keksinnön eräänä erikoispiirteenä on ionisoituvia sivuketjuja sisältävän oksaspolymeerin käyttö keinona edistää lisätyn etyleenisesti tyydyttymättömän vinyylimonomeerin polymeroitumista hienojakoisina osasina. Yleensä tämä suoritetaan oksaspolymeerin vesidispersiossa. On suotavaa, että oksaspolymeeri kestää hydrolysoitumista siten, että se säilyttää stabilisuutensa ei ainoastaan vesidispersiossa, vaan myös sen jälkeen, kun se on levitetty pinnoitteeksi ja kovetettu.

Tämän keksinnön mukaiset pinnoitteena käyttökelpoiset aineyhdistelmät ovat toiminnallisesti oleellisesti saman arvoiset kuin edellä aikaisemmissa patenttihakemuksissa selostetut pinnoiteyhdistelmät, mutta tämän keksinnön mukaisten yhdistelmien etuna on se, että ne voidaan formuloida merkittävästi halvemmiksi ja kovetettaessa ilmakehään, paino-%:eina, vähemmän liuotinta vapauttaviksi kuin tunnetut pinnoiteyhdistelmät.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle polymeeriyhdistelmän valmistamiseksi vesidispersiossa on tunnusomaista, että

a) yhdistetään toisiinsa

801122

i) vesipitoisessa väliaineessa oleva dispersio, joka dispersio muodostuu

hartsista, jossa on alifaattisia runkohiiliatomeja, joihin on sitoutunut yksi tai kaksi vetyatomia, ja joka hartsi on aromaattinen diepoksidihartsi, vinyylikloridipolymeeri tai -sekapolymeeri, akryylihartsipolymeeri tai -sekapolymeeri, hiilivetyhartsi, polyuretaani tai polyesteri;

liitäntäpolymeeristä, joka sisältää ionisoituneita karboksyylihappo- tai amiiniryhmiä; sekä

ionisoituneesta oksassekapolymeerista, joka sisältää mainitun, alifaattisia runkohiiliatomeja sisältävän hartsin sekä mainitun liitäntäpolymeerin yksiköitä, ja joka oksassekapolymeeri ei ole altis hydrolysoitumiselle ja jolla oksasekapolymeerillä on runko, jossa on alifaattisia hiiliatomeja, joihin oksastumattomassa tilassa on sitoutunut yksi tai kaksi vetyatomia, ja jossa ainakin yksi sivuketju on oksastunut runkoon hiili-hiili -sidoksella jonkin alifaattisen hiiliatomin kohdalla, jolloin oksaspolymeerimolekyylien sivuketjuissa on riittävä määrä ionisoituneita karboksyylihappo- tai amiiniryhmiä, jotta saadaan aikaan oksaspolymeerin suspensio vesipitoisessa väliaineessa,

ii) liitäntäpolymeroituvia vinyylimonomeerejä, joista ainakin yksi monomeeri sisältää reaktiokyvyttömiä ryhmiä,

iii) polymerointi-initiaattori ja

b) dispersiossa oleva monomeeri saatetaan polymeroitumaan in situ dispergoituneessa muodossa ympäristön lämpötilassa tai sitä korkeammassa lämpötilassa.

Tässä keksinnön mukaisessa menetelmässä määrältään lisätty, etyleenisesti vinyylityydyttämätön, liitäntäpolymeeriksi polymeroituva monomeeri polymeroidaan in situ jollakin edellä mainittujen, aikaisempien patenttijulkaisujen mukaisella menetelmällä valmistetun hartsimaisen reaktiotuotteen vesidispersiossa, joka sisältää hartsikomponenttinaan oksaspolymeerin, reagoimattoman epoksihartsin ja oksastumattoman liitäntäpolymeerin seosta. Tämän keksinnön mukaisen menetelmän käytöstä on nettotuloksena lopullisessa yhdistelmässä olevan lähtöepoksihartsin osuu-

801122

den oleellinen prosentuaalinen väheneminen ja tavallisesti paljon halvemmasta, liitäntäpolymeerinä polymeroituvasta monomeerista muodostuneen lopullisen yhdistelmän osuuden oleellinen lisääntyminen. Toisena hyödyllisenä tuloksena on yhdistelmän kiinteiden aineksien pitoisuuden lisääntyminen ja sen seurauksena orgaanisen liuottimen kokonaismäärän suhteellinen osuuden vähentyminen yhdistelmän painosta laskien, jota suhdetta voidaan edelleen pienentää lisäämällä vettä liitäntäpolymerointireaktion aikana tai sen jälkeen.

Eräänä tämän keksinnön erikoispiirteenä on se, että in situ tapahtuvassa vinyylipolymeroinnissa käytetään oksaspolymeeri-pitoista reaktiotuotetta, jossa oksaspolymeeri ja oksastamaton liitäntäpolymeeri ovat emäsluonteisia, joten ne invertoituvat vedessä lisättäessä haihtuvaa happoa (so. happoa, joka haihtuu pinnoitteen kovettumisen aikana.

Valmistettaessa saniteetti-pinnoiteyhdistelmää jonkin edellä mainitun aikaisemman patenttijulkaisun ensisijaisen kohteen mukaisesti, 70-80 paino-osaa diepoksidi-hartsia pannaan reaktioastiaan pienen liuotinmäärän, kuten esimerkiksi 2-butoksi-etanoli-1:n kanssa. Epoksihartsi voidaan ostaa ja käyttää sellaisenaan, jossa tapauksessa suotava hartsin lähtömolekyylipaino on noin 8 000 tai vaihtoehtoisesti, alhaisen molekyylipainon omaavan epoksihartsin voidaan antaa reagoida edelleen bisfenoli A:n kanssa siten, että saadaan valmistetuksi epoksihartsia, jonka molekyylipaino on noin 8 000.

Sitten valmistetaan etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien seos. Erään ensisijaisen kohteen mukaisesti tämä seos muodostetaan noin 65 paino-%:sta metakryylihappoa, 34 paino-%:sta styreeniä ja 1 paino-%:sta etyyliakrylaattia. Seokseen lisätään bentsoyyliperoksidia (BPO) määrin, jotka vastaavat noin 6,7 paino-% monomeeriseoksen painosta. Tämä seos lisätään sitten reaktioastiaan, jossa epoksihartsi on, lämpötilan ollessa noin 110-130°C, edullisesti noin 118°C, sellaisen ajan kuluessa, että reaktio saadaan jatkumaan. Sekoittamisen helpottamiseksi lisätään riittävästi butanolia ja 2-butoksi-etanoli-1:tä.

801122

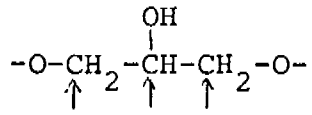
Saadusta reaktiotuotteesta on hyvin vaikea tehdä tarkkaa analyysiä. Yleiset merkit viittaavat kuitenkin siihen, että kuivista kiinteistä aineista laskien reaktiotuote, joka on muodostunut noin 80 osasta epoksihartsia ja noin 20 osasta etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria noin 1,4 bentsoyyliperoksidi-osan läsnäollessa (kaikki osat ovat paino-osia), sisältää kolmea erilaista komponenttia seuraavasti:

1. noin 37,6 % reagoimatonta epoksihartsia;

2. noin 7,2 paino-% oksastumatonta liitäntäpolymeroitunutta vinyylimonomeeria; ja

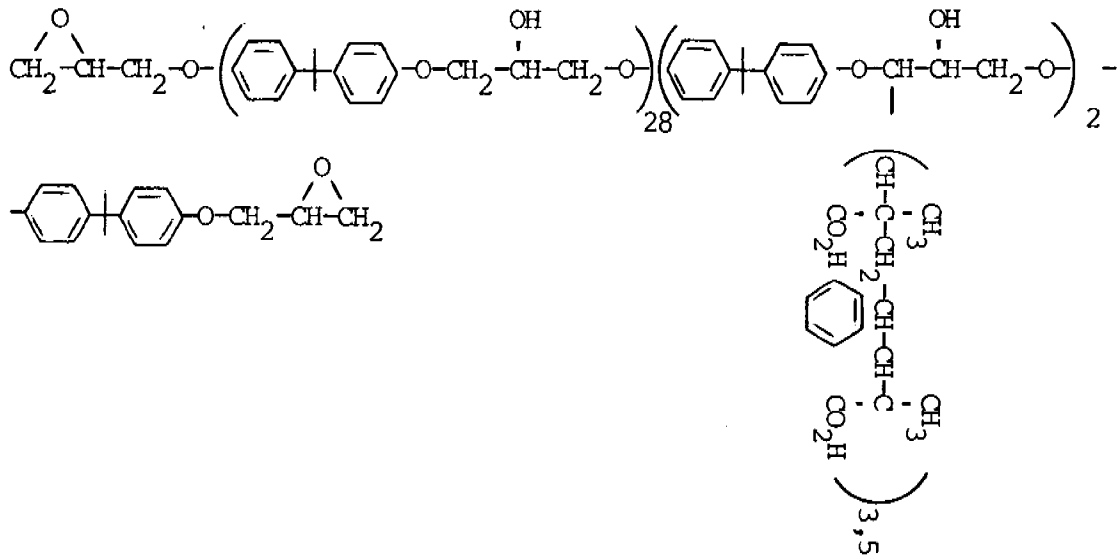
3. noin 55,2 % oksaspolymeeriä, jossa 64 % alkuperäisestä liitäntäpolymeroituvasta monomeerista on oksastunut (liitäntäsekapolymeerinä) noin 53 %:iin alkuperäisesti epoksihartsista.

Tämän reaktion ja tuotetun tuotteen tutkimukset osoittavat, että oksastuminen tapahtuu epoksihartsin alifaattisen rungon hiiliatomien kohdalla, joissa on joko yksi tai kaksi niihin sitoutunutta vetyä oksastumattomassa tilassa. Kuvallisesti esitettynä sitoutuminen tapahtuu jonkin nuolella merkityn hiilen kohdalla:



Oksaspolymeeri-tuotteen muodostaa epoksihartsi-molekyyli, jonka molekyylipaino on noin 8 000, johon on oksastunut, statistisen keskiarvon perusteella, epoksihartsi-molekyyliä kohden noin kaksi lyhyttä liitäntäsekapolymeeriketjua, kummankin ketjun molekyylipainon ollessa noin 1 000, joten itse oksaspolymeerin molekyylipaino on noin 10 000. Tämä rakenne voidaan esittää yleisesti seuraavalla tavalla:

801122



Geelipermeaatiokromatografia osoittaa, että lopputuotteessa olevan reagoimattoman epoksihartsin molekyylipaino on hiukan pienempi kuin lähtöepoksihartsin, osoittaen, että suuremman molekyylipainon omaavalla epoksihartsilla on suurempi oksastumistaipumus. Tämä tapahtuu todennäköisesti siksi, että suuremman molekyylipainon omaavissa epoksihartsimolekyyleissä on molekyyliä kohden useampia oksastumiskohtia.

Saatavissa olevat analyyttiset arvot osoittavat myös, että liitäntäpolymeroituvan vinyylimonomeerin polymeroitumisen aikana muodostuu hyvin vähän homopolymeeriä.

Hartsimaisen reaktiotuotteen, joka on selostettujen kolmen komponentin seosta, happoluku on noin 85, ja edellä mainituissa patenttijulkaisussa selostetulla analyyttisellä menetelmä määritetty oksiraani-prosentti on noin 0,35 tai pienempi.

Valmistusprosessin aikana tuotteen liuotinpitoisuutta säädetään ajoittain siten, että tässä ensisijaisessa kohteessa lopputuote sisältää noin 58-60 paino-% kiinteitä aineita, loppuosan ollessa liuotinseosta, joka on n-butanolin ja 2-butoksi-etanoli-1:n seosta.

Pinnoiteyhdistelmän valmistamiseksi, jota voidaan levittää ruiskuttamalla juoma-astioiden pinnalle,hartsimainen reaktiotuote sekoitetaan deionisoidun veden ja haihtuvan emäksen kanssa, jona ensisijaisessa kohteessa on dimetyylietanoliamiini. Vettä käytetään niin paljon, että seoksen haihtumattomien osien pitoisuus on noin

21-24 %, pH:n ollessa noin 7,8. Sitten lisätään lähtöepoksihartsista laskien 10-11 paino-% sopivaa ristisidostuvaa aminoplastihartsia, kuten esimerkiksi American Cyanamid Company:n tuotetta Cymel 370. Perusteellisen sekoittamisen jälkeen muodostunut dispersio pysyy stabiilina määrittelemättömän ajan varastoituna. Se suihkuaa helposti ja sillä on erityisen hyvät levitysominaisuudet. Se kovettuu nopeasti kuumennettaessa. Valmistetut pinnoitteet ovat neutraaleja eivätkä aiheuta mitään ei-toivottua organoleptista ominaisuutta tai sameutta astiaan pantuun juomaan tai muuhun elintarviketuotteeseen.

Oksaspolymerointivaiheessa saadun hartsimaisen reaktiotuotteen analysoinnin vaikeutta ei voi ylikorostaa. Lisäksi saadun tuotteen koostumus riippuu epoksihartsin alkuperäisestä molekyylipainosta, reagoivien aineiden suhteista, ja käytettävän BPO:n tai vastaavan initiaattorin määrästä ja muista tekijöistä. Niin muodoin tunnetun menetelmän edellä selostetun ensisijaisen kohteen osalta ilmoitettuja analyyttisiä arvoja on pidettävä likiarvoina. Erityisen vaikeaa on määrittää oksaspolymeerin molekyylipaino-osuutta, johon vaikuttavat osaltaan liitäntäpolymeeri-sivuketjut, mutta todennäköisesti ko. molekyylipaino-osuus on noin 16-20 %.

Eräs mielenkiintoinen hartsimaisen reaktiotuotteen omaamista havaituista ominaisuuksista oli se, että hartsimaisen reaktiotuotteen Tg-arvo on noin 30-65^{o}C. Tätä voidaan verrata alkuperäisen epoksihartsikomponentin paljon korkeampaan Tg-arvoon, joka on yleensä noin 80-85^{o}C; sekapolymeerin, jota on valmistettu suorittamalla käytetyn monomeeriseoksen liitäntäpolymerointi Tg-arvoon, joka yleensä on noin 110^{o}C; sekä alkuperäisen epoksihartsin ja sellaisen sekapolymeerin seoksen Tg-arvoon, joka yleensä on noin 75-80^{o}C.

Käytettävien erikoiskomponenttien valinta, ja niiden suhteet oksaspolymeeriä sisältävän hartsimaisen reaktiotuotteen valmistamiseksi, ovat verraten väljän harkinnan varassa, aiotusta levitystavasta riippuen. Täten käytettävän epoksihartsin molekyylipaino voi olla noin 305-40 000 tai suurempi, jolloin rajoittavana tekijänä on kyky käsitellä epoksihartsia käytännön tekniikan puitteissa. Epoksihartsin määrä voi olla noin 5-95 paino-% alkuperäisestä reaktioseoksesta, kuiva-aineesta laskien.

801122

Sähköisesti levitettävää pinnoiteyhdistelmää valmistettaessa epoksihartsin määrän alkuperäisessä reaktioseoksessa on yleensä oltava 40-80 % ja edullisesti 60-70 %, molekyylipainon ollessa noin 1 000-10 000, ja edullisesti noin 3500-4000. Tämän tyyppistä levitystä varten on suotavaa, että epoksihartsi on terminoitu, esimerkiksi fenolin kanssa tapahtuvan reaktion avulla. Etyleenisesti tyydyttymätön monomeeriseos sisältää lähinnä 45-70 paino-% metakryylihappoa, monomeeriseoksen painosta laskien, ja edullisesti noin 60 %, loppuosan ollessa styreeniä tai muuta halpaa monomeeria. Happopitoisuuden ollessa korkea, muodostuu anioninen systeemi. Kationisen systeemin saamiseksi hartsimaisen reaktiotuotteen annetaan reagoida amiinin kanssa, joka voi olla sekundääristä, tertiääristä tai vieläpä kvaternääristä amiinia.

Käyttökelpoisen sähköpinnoiteyhdistelmän muodostamiseksi saatu hartsimainen reaktiotuote invertoidaan vesipitoisessa väliaineessa haihtuvalla emäksellä, ja edullisesti lisätään ristisidostuvaa aminoplastihartsia.

Ruiskutettavaa saniteettipinnoiteyhdistelmään valmistettaessa epoksihartsin molekyylipaino on lähinnä 4000-40 000, tai mieluummin käytännön valmistusprosessia silmällä pitäen noin 8000-12 000 tai niillä main. Epoksihartsin osuus alkuperäisessä reaktioseoksessa voi olla 50-90 % ja edullisesti se on noin 60-90 paino-%, ja edullisimmin 70-80 %. Monomeerikomponentissa on käytettävä niin riittävästi metakryylihappoa tai vastaavaa happoa, että hartsimaisen reaktiotuotteen happoluku on 80-90, kiinteästä aineesta laskien. Käyttöä varten se invertoidaan vedessä ja edullisesti lisätään ristisidostajaa. Pinnoitteen kovettamiseksi sitä lämmitetään.

Hartsimaista reaktiotuotetta voidaan käyttää myös jauhemaisten pinnoitteiden muodostamiseen. Tällaiseen pinnoitteen levitykseen riittää pieni määrä pienimolekyylipainoista epoksihartsia. Vaikkakin voidaan käyttää liuottimia, yleensä massasulatereaktio on riittävä. Tällaista levitystä varten hartsimainen reaktiotuote on formuloitava siten, että sen Tg-arvo on noin 65°C.

Kaikkia näitä levitystapoja varten käytettävän bentsoyyliperoksidin tai muun vastaavan initiaattorin määrän on oltava suu-

801122

rempi kuin 3 paino-% monomeerista laskien, edullisesti suurempi kuin 4 %, ja edullisimmin noin 6-7 %. Tämä mahdollistaa välillä noin 110-130°C olevien reaktiolämpötilojen käyttämisen työvaiheen suorittamiseksi tehokkaasti. Jos epoksihartsi on terminoitu, voidaan kuitenkin käyttää korkeampia lämpötiloja. Jos läsnä on aktiivisia epoksiryhmiä, yli noin 130°C:n lämpötiloilla on taipumus edistää pikemminkin esterin muodostumista kuin hiili-hiili-oksastumista.

Tätä keksintöä käytännössä sovellettaessa eräässä sen kohteessa hartsimainen reaktiotuote, jossa on happo-luonteista oksaspolymeeriä, invertoidaan vedessä haihtuvan emäksen (so. emäksen, joka häviää tai haihtuu korkeammissa kovetuslämpötiloissa) läsnäollessa, ja dispersioon lisätään vielä monomeeria yhdessä lisäinitiaattorin kanssa. Lämpötilaa nostetaan sitten seosta sekoittaen lisätyn monomeerin polymeroimiseksi.

Tarvittaessa lisätään myös vielä suolatonta vettä siten, että aine saa aiottua levitystapaa vastaavat ominaisuudet. Esimerkiksi ruiskuttamista varten noin 19-22 %:n kiinteän aineksen pitoisuus on sopiva käytettäväksi lopputuotteen ensisijaisena kiinteiden aineiden pitoisuutena. Yleensä välillä 10-30 % oleva kiinteiden aineiden pitoisuus on käyttökelpoinen ruiskutustarkoituksessa, kun taas muissa levitysmenetelmissä kuin ruiskutuksessa on välillä noin 10-40 % oleva tai vieläkin suurempi kiinteiden aineiden pitoisuus käyttökelpoinen. Vaikkakin aminoplasti-ristisidostajan käyttö on mukavaa, tämän keksinnön mukaisesti valmistetut tuotteet ristisidostuvat itse lämpöä käytettäessä.

US-patenttijulkaisun 4 212 781 ja FI-kuulutusjulkaisun 64 606 mukaisesti valmistettujen hartsimaisten reaktiotuotteiden vesidispersiot ovat erinomaisia väliaineita helpottamaan lisättyjen etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerimäärien polymeroitumista. On todettu, että kiinteästä aineesta laskien, noin 100 paino-osaa kohden hartsimaista reaktiotuotetta, joka on vesidispersiona, jota on valmistettu edellä mainittujen patenttijulkaisujen mukaisesti, voidaan lisätä noin 66 2/3 paino-osaa etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria ja polymeroida in situ dispersion toimintatavan ja stabilisuuden säilyessä. Menetelmässä on yleensä

801122

edullista lisätä dispersion vesipitoisuutta käsittelyn helpottamiseksi ja levitysominaisuuksien parantamiseksi. Saadut dispersiot ovat yleisesti käyttökelpoisia kalvon muodostavina pintojen pinnoitemateriaaleina.

Edellä kuvattu systeemi on verraten monimutkainen. Kun toisen vaiheen in situ vinyylipolymeroinnissa käytettävä väliaine on vesidispersio, jota on valmistettu edellä mainittujen patenttijulkaisujen mukaisesti, dispersiossa on läsnä ionisoituneita polymeeri-komponentteja. Tällä hetkellä saatavissa oleva todiste tuotteen luonteesta in situ tapahtuneen vinyylipolymerointivaiheen jälkeen tukee hypoteesia, että jonkin verran lisäoksastusta on tapahtunut. Tuotteen täydellinen, tarkka karakterisointi vaatii melkoisesti työtä, johtuen prosessien ja aineosien monimutkaisuudesta.

Toisen vaiheen tuotteen varastointikestävyys on hyvä, ja mikäli se on riittävästi ionisoitunut, se pysyy stabiilina varastoinnin aikana eivätkä osaset laskehdi havaittavasti erilleen, joten tuote ei vaadi sekoittamista. Toisen vaiheen reaktiotuote on vesidispersiona ulkonäöltään opaloiva, osoittaen, että läsnäolevat kiinteät ainekset, tai ainakin osa niistä, ovat dispersoidina.

Ensimmäisen vaiheen reaktiotuotteen modifioinnilla, lisäämällä sen kiinteiden aineksien pitoisuutta toisena vaiheena tapahtuvan in situ vinyylipolymeroinnin avulla, saavutetaan monia etuja. Eräs ilmeinen syy on taloudellisuus, koska yleensä etyleenisesti tyydyttymätön aine, jota lisätään toisessa vaiheessa ensimmäisen vaiheen reaktiotuotteeseen, ja polymeroidaan sen jälkeen, on halvempaa kuin ensimmäisen vaiheen epoksikomponentti. Lisäksi orgaanisen liuottimen määrä prosentteina lopputuotteesta on oleellisesti pienempi, johtuen suuremman kiinteiden aineiden määrän ja suuremman vesimäärän lisäämisestä toisen vaiheen aikana.

Toinen tärkeä etu on se, että toisen vaiheen lisäykset voidaan suorittaa samassa reaktioastiassa, jossa ensimmäisen vaiheen tuote valmistetaan. Toisen vaiheen lisäykset eivät sen vuoksi edellytä lisälaitteistoa, ja itse asiassa sen ansiosta voidaan tehokkaammin käyttää olemassa olevaa valmistuslaitteistoa, koska voidaan tuottaa suuremman kiintoainepitoisuuden omaavaa ainetta käyttämäl-

lä vähemmän orgaanista liuotinta kuin siinä tapauksessa, että samassa laitteistossa valmistettaisiin ainoastaan ensimmäiseen vaiheen tuotetta.

Laskettuna 100 osaa kohden ensimmäisen vaiheen kiinteää hartsimaista reaktiotuotetta, noin 22-225 osan vinyylimonomeerilisäys edustaa suotavaa lisäysmäärää. Haluttaessa voidaan kuitenkin lisätä suurempia määriä, mikäli sovelletaan sopivia lisävaiheita kompensoimaan tuotteen muuttuneita ominaisuuksia, pitämällä mielessä aiottu lopullinen käyttö. Toisaalta sanottavaa etua ei ole toisen lisäysvaiheen käytöstä ellei jo läsnäolevien kiinteiden aineiden joukkoon lisätä merkittävää monomeerimäärää. Vaikka nykyisin käytännöllisyyden kannalta pienin lisättävä monomeerimäärä on noin 20 osaa kutakin 100 osaa kohden ensimmäisen vaiheen kiinteää ainemäärää, sitä voidaan lisätä niin vähän kuin halutaan. Nykyisin ensisijainen ruiskutettavia saniteetti-pinnoite-yhdistelmiä varten tarkoitettu lisäysmäärä on 20-50 osaa.

Käytännössä riittävä monomeerin lisäys suoritetaan siten, että toisessa vaiheessa lisätyn kiinteän aineen määrä muodostaa noin 10-40 %, edullisesti noin 20-30 % lopputuotteen kiinteiden aineiden kokonaismäärästä, josta voi olla materiaalietua taloudellisesti ajatellen, menettämättä oleellisesti käytännöllisiä ominaisuuksia astiapinnoitteina, joita on valmistettu jonkin tämän keksinnön ensisijaisen kohteen mukaisesti, kuten myöhemmin on selostettu.

Eräänä muunnelmana oksaspolymeeriä sisältävää hartsimaista oksaspolymeeriä voidaan valmistaa käyttämällä amiinia siten, että oksaspolymeeri ja, käytettävästä menetelmästä riippuen, myöskin oksastamaton liitäntäpolymeeri voivat olla emäs-luonteisia. Tässä tapauksessa inversio vedessä suoritetaan lisäämällä haihtuvaa happoa, joka ionisoi amiiniryhmät. Saatu dispersio on sitten käyttökelpoinen in situ tapahtuvassa vinyylipolymerointivaiheessa.

Ensimmäisen vaiheen oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuote

Termiä "oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuote" käytetään viitattaessa reaktioseokseen, jota on valmistettu etyleenisestä tyydyttymättömän vinyylimonomeerin liitäntäpolymeroinnin avulla epoksihartsin läsnäollessa, jossa on alifaattisia runko-hiiliatomeja, joihin on sitoutuneina yksi tai kaksi vetyä oksastumattomassa tilassa, jolloin läsnä on ollut monomeerista laskien, ainakin 3 %

bentsoyyliperoksidia (BPO) tai sen kanssa ekvivalenttista vetyä sitovaa initiaattoria. Se voi olla reaktioltaan joko happo-luonteinen tai emäs-luonteinen.

Tämä hartsi-reaktiotuote on luonnehdittavissa reagoimattoman epoksihartsin ja kahden assosioitumalla muodostuneen polymeerin seokseksi. Toinen näistä polymeereistä on oksaspolymeeriä, jota on muodostunut liitäntäpolymeerin sitoutuessa hiili-hiileen -sidoksin johonkin epoksihartsin alifaattisen rungon hiilistä, jotka ovat yleensä niitä, joihin oksastumattomassa tilassa on sitoutunut kaksi vetyä. Toinen polymeeri on liitäntäpolymeeriä, jota on muodostunut läsnäolevasta vinyylimonomeerista, eikä ole oksastunut.

A. Happo-luonteinen tuote

Vinyylimonomeeri voi olla yhtä monomeeria, edullisesti se on kuitenkin monomeeriseos. Happo-luonteista tuotetta valmistettaessa ensisijaisia komponentteja ovat etyleenisesti tyydyttymättömät hapot, erityisesti akryylihappo ja metakryylihappo. Styreeni on arvokas monomeeri käytettäväksi monomeerikomponentin osana, koska se on taloudellisesti edullista ja sillä on muita toivottavia ominaisuuksia. Käyttökelpoisia ovat myös etyleenisesti tyydyttymättömät happoesterit, kuten esimerkiksi etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, vastaavat metakryylihapon esterit ja näiden kaltaiset esterit.

Etyleenisesti tyydyttymättömiä happoja ovat akryylihappo ja (alempialkyyli)-substituentin sisältävät akryylihapot, ts. hapot, joissa etyleenisesti tyydyttymätön sidos on ainoana karboksyylihapporyhmään nähden α,β -asemassa. Ensisijainen akryylihappo on metakryylihappo.

Monomeeri-komponentti sisältää ensisijaisesti pääosana akryylihappoa, lähinnä metakryylihappoa. Käytettäessä styreeni-monomeeria, esimerkiksi styreeniä, se muodostaa tavallisesti vähäisemmän osan monomeerikomponentista. Niitä pinnoiteyhdistelmiä varten, jotka voivat joutua kosketuksiin elintarvikkeiden kanssa, ja erityisesti juoma-astia-pinnoiteyhdistelmiä valmistettaessa, eräs ensisijainen liitäntäpolymeroituva monomeeriseos valmistetaan 70 paino-osasta metakryylihappoa, 30 paino-osasta styreeniä ja 1 paino-osasta etyyliakrylaattia. Toinen ensisijainen monomeeriseos sisältää metakryylihappoa, styreeniä ja etyyliakrylaattia, vastaavasti suunnilleen painosuhteessa 65:34:1.

B. Emäs-luonteinen tuote

Emäs-luonteista oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotetta voidaan valmistaa liittämällä amiinia oksaspolymeeri-molekyyliin. Tämän suorittamiseksi on olemassa kaksi ensisijaista tapaa.

Ensimmäisessä tavassa epoksihartsin, jossa on reaktiokykyisiä vapaita epoksidiryhmiä, voidaan antaa reagoida primaarisen tai sekundaarisen amiinin, edullisesti sekundaarisen amiinin kanssa, jolloin molekyyliin saadaan tällä tavalla liitetyksi tertiaarisia amiiniryhmiä.

Toisessa tavassa tyydyttymätöntä amiinia, kuten dimetyyliaminoetyyli-metakrylaattia voidaan lisätä monomeeriseokseen, jota käytetään oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteen muodostamiseen.

C. Oksaspolymeeri-menetelmä

Oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteen muodostamiseksi etyleenisesti tyydyttymätön monomeerikomponentti liitäntäpolymeroidaan epoksihartsikomponentin läsnäollessa. Käsittelyn helpottamiseksi käytetään yleensä liuotinta, joka liuottaa kaikki reaktioon osallistuvat aineet ja reaktiotuotteen, kuten liuotinta 2-butoksietanoli-1. Reaktion tapahtumisen mahdollistamiseksi liuottimen käyttö ei kuitenkaan ole oleellista.

Epoksihartsi voi olla aromaattista 1,2-diepoksidi-hartsia, jossa on molekyyliä kohden kaksi pääte-epoksiryhmää, jotka säilyvät reagoimattomina, kuten esimerkiksi bisfenoli A:n diglysidyylieetteri. Tässä tapauksessa initiaattorina on edullisesti bentsoyyliperoksidi, ja sen pitoisuus on ainakin 3 paino-% monomeerista laskien, ja edullisesti 4 % tai suurempi, ja edullisimmin 6-7 %. Käytettävät bentsoyyliperoksidi-pitoisuudet voivat olla 15 % tai suurempiakin monomeerista laskien, mutta koska initiaattori on kallista ja koska noin 6-7 % on riittävä määrä, ei ole mitään syytä käyttää suurempia määriä. Tätä erityistä initiaattoria käytettäessä käytännöllisten reaktionopeuksien saavuttamisen soveltuva polymerointilämpötila voi olla noin 110-130°C. Ilmeisesti tämän alueen ulkopuolisetkin lämpötilat ovat käyttökelpoisia. Alhaisemmista lämpötiloista on kuitenkin vastaavasti seurauksena pienemmät reaktionopeudet, korkeampien lämpötilojen pyrkiessä edistämään ei-toivottuja sivureaktioita. Muutkin vapaaradikaali-initiaattorit

801122

kuin bentsoyyliperoksidi voivat olla käyttökelpoisia, mutta bentsoyyliperoksidi on ensisijainen. Toinen ensisijainen orgaaninen peroksidi on t-butyyli-perbentsoaatti, ja muita peroksideja ovat lauroyyliperoksidi, dekanoyyliperoksidi ja kaproyyliperoksidi.

Epoksihartsi voidaan terminoida, pääasiallisesti kaikkien epoksiryhmien eliminoimiseksi, antamalla sen reagoida terminointiaineiden, kuten fenolien, useiden karboksyylihappojen, primaaristen ja sekundaaristen amiinien, merkaptaanien, alkoholien ja jopa veden kanssa. Ensisijainen terminointiaine on bisfenoli A. Vaikkakin voidaan käyttää eräitä etyleenisesti tyydyttymättömiä terminointiaineita, yleensä on suotavaa välttää tämän kaltaisia aineita, jotta voitaisiin välttää mahdolliset liitäntäpolymerointireaktiot liitäntäpolymeroituvan monomeerin kanssa oksastuksen aikana.

Tyydytetyt rasvahapot ja aromaattiset monokarboksyylihapot, kuten bentsoehappo, ovat erityisen käyttökelpoisia diepoksidihartsin terminoimiseksi sitä laajentamatta, ja ne ovat erityisen hyödyllisiä, milloin ne voivat antaa haluttuja ominaisuuksia. Rasvahappoja käytettäessä niitä voidaan tavallisesti käyttää tavanomaisessa kaupan olevassa muodossa eikä niiden tarvitse olla hyvin puhdistettuja. Palmitiini-, lauriini-, myristiini- ja steariinihappojen kaltaiset hapot ovat hyvin käyttökelpoisia, joko raffinoidussa muodossa tai hyvin puhdistettuina happoina.

Tyydyttäviä terminointiaineita ovat yleensä primaariset ja sekundaariset amiinit, erityisesti hydroksyyliamiinit, kuten esimerkiksi etanoliamiini ja dietanoliamiini. On osoituksia siitä, että vetyatomin läsnäolo, joka pystyy reagoimaan epoksiryhmän kanssa, on suotavaa, ja tästä syystä muiden muassa, tertiaarisia amiineja ei pidetä sopivina terminointiaineina.

Kun epoksihartsi on terminoitu, eliminoimalla pääasiallisesti kaikki epoksiryhmät, ei ole mitään vaaraa esteröitymisreaktion tapahtumisesta epoksihartsin ja monomeeri-komponentissa olevan etyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon välillä. Näin ollen liitäntäpolymerointireaktiossa voidaan käyttää korkeampia reaktiolämpötiloja, ja voidaan käyttää suurempaa initiaattorivalikoimaa, jotka edellyttävät tai mahdollistavat paljon laajemmalla lämpötila-alueella olevien reaktiolämpötilojen käytön. Tällöin voidaan käyttää, esimerkiksi, redoksi- ja persulfaatti-katalyytti -systeemejä. Eräs

801122

käyttökelpoinen redoksi-initiaattori on natriumformaldehydi-sulfoksolaattidehydraatti. Ensisijainen persulfaatti on ammoniumpersulfaatti.

Siinä tapauksessa, jolloin sekä oksaspolymeeri että assosioimalla valmistettu oksastamaton liitäntäpolymeeri ovat happo-luonteisia, mukava tapa esittää happo-luonnetta, jota oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteelta toivotaan, on ilmaista se määränä, joka on tarpeen ionisoivan aineen, kuten amiinin läsnäollessa, jotta lopullinen hartsi-reaktiotuote voi dispergoitua helposti ja pysyvästi vesipitoiseen väliaineeseen. Toisella tavalla ilmaisten, sekä oksaspolymeeri että oksastamaton liitäntäpolymeeri sisältävät karboksyylihappo-yksiköitä. Näiden yksiköiden määrän tulisi olla ainakin 5 paino-% hartsi-reaktiotuotteen määrästä, ja edullisesti noin 10 paino-% hartsi-reaktiotuotteen määrästä. Ruiskutettavassa saniteettipinnoitteessa käytettävän hartsimaisen tuotteen osalta karboksyylihappo-yksiköiden ensisijainen määrä on noin 20-60 paino-% monomeeri-komponentista laskien, ja edullisesti noin 40-50 paino-% monomeeri-komponentista laskien.

Kun lähtöreaktioseoksessa, josta happo-luonteinen oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuote muodostetaan, joko epoksihartsin tai etyleenisesti tyydyttymättömän hapon määrä on pieni, karboksyylihappo-yksiköiden paino-% on parasta yhdistää hartsimaisen reaktiotuotteen happolukuarvon mittaukseen, haihtumattoman määrästä laskien. Koska joitakin karboksyylihappo-yksiköitä voi kulua oksastusreaktiossa, kuten esterin muodostuessa epoksidiryhmien kanssa, toinen happo-luonteen mittaus antaa myös paremman osoituksen ionisointitehosta. Eräs mukava mitta on hartsimaisen reaktiotuotteen happoluku, jonka on oltava 30-200, edullisesti 45-150, ja ruiskutettavien saniteettipinnoitteiden osalta tavallisesti 70-90.

Siinä tapauksessa, että oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuote on emäsluonteinen, mukava ionisointitehon indikaattori on tertiaarisen amiinitypen pitoisuus, tai vastaava määritys. Myöskin sekundaarinen amiini voidaan ionisoida, mutta sen teho on vähäisempi. Tertiaarinen amiinityppi voidaan ionisoida hapolla, kuten suolahapolla, maitohapolla tai etikkahapolla, tai kvaternoivalla aineella, kuten dimetyylisulfaatilla. Kun ionsioituminen on peräisin kvaternää-

801122

risestä typestä, saman tuloksen aikaansaamiseksi tarvittava typpipitoisuus on pienempi kuin siinä tapauksessa, että ionisoituminen on peräisin tertiaarisesta amiini-typestä happamen ionisoivan aineen kanssa.

Ruiskutettavaa, vedellä laimennettavaa saniteettipinnoiteyhdistelmää valmistettaessa epoksihartsin molekyylipainon on oltava ainakin 4 000 ja voi olla enintään 40 000 tai niillä main. Yläraja määräytyy käsittelynäkökohtien eikä teknillisen toteutettavuuden perusteella. Hyviä tuloksia saavutetaan yleensä epoksihartsilla, jonka lähtömolekyylipaino on välillä 8 000 - 12 000. Vaikkakin tässä on viitattu epoksihartsin molekyylipainoon, joka voi olla toimittajien ilmoittama, kaupan piirissä on tavallista viitata pikemminkin epoksiekvivalenttipainoon (EEW) kuin molekyylipainoon. Ensisijaisen 1,2-epoksin, aromaattisten diepoksidihartsien osalta, joita on yleisesti käytetty tämän keksinnön ensisijaisia kohteita käytäntöön sovellettaessa, EEW-arvo vastaa suunnilleen puolta molekyylipainosta. EEW-arvo on määritettävissä mukavasti suorittamalla (%) oksiraani-happipitoisuuden titraus. Epoksihartsin määrän tulisi olla ainakin 50 % ja enintään 90 %, edullisesti 60-90 %, ja edullisimmin 70-80 paino-% lähtöreaktioseoksen kuiva-aineesta laskien.

Happo-luonteen saamiseksi liitäntäpolymeroituvan monomeerin tulisi olla lähinnä pääosaltaan metakryylihappoa. Sitä tulisi olla läsnä niin suurin määrin, että tuotetun hartsi-reaktiotuotteen painosta laskien karboksyylihappoyksiköiden määräksi saataisiin ainakin 6 %, edullisesti 6-8 % ja edullisimmin noin 7 %.

Emäs-luonteen saamiseksi tähän voidaan päästä lähinnä muodostamalla epoksidiryhmiin amiiniaddukti, tai oksastamalla epoksirungon sivuketjut, tai yhdistämällä nämä toimenpiteet. Yleensä tarvittavan ionisointitehon saavuttamiseksi on käytettävä vain toista näistä keinoista.

Formuloinnin yhteydessä, joka on suunniteltu erityisesti käytettäväksi saniteetti-pinnoitteena, kuten olutastia-pinnoitteena, jossa aromaattista diepoksidi-hartsia on noin 70 - 80 paino-% lähtöreaktioseoksesta, ja loput on monomeeriseosta, josta noin 60 - 90 paino-% on metakryylihappoa, noin 1 % etyyliakrylaattia ja loput styreeniä, suositellaan käytettäväksi, kuiva-aineesta laskien,

801122

initiaattorina noin 6-7 paino-% bentsoyyliperoksidia, reaktiolämpötilan ollessa noin 110-130°C, liuottimessa tai liuotinseoksessa, joka helpottaa käsittelyä.

Hartsi-reaktiotuote, mikäli se on happo-luonteinen, voidaan dispergoida vesipitoiseen väliaineeseen ionisoivan aineen, kuten etanoliamiinin tai dimetyylietanoliamiinin kanssa. Ionisoiva aine on ainetta, joka haihtuu pois kovettumisolosuhteissa, ja sen vuoksi siitä käytetään sanontaa "haihtuva".

Seuraavassa on esitetty eräitä tyypillisiä ensimmäisen vaiheen happoluonteisia dispersio-koostumuksia paino-osina.

Taulukko 1

Tyypillisiä ensimmäisen vaiheen dispersio-koostumuksia

Komponentti	Paino-osia				
Epoksihartsi, EEW 4 000	95	75	60	37,5	12,5
liitäntäpolymeroituva monomeeri akryylihappo mukaan lukien	5	25	40	62,5	87,5
2-butoksi-etanoli-1	30,4	24	19	12	4
n-butanoli	45,6	36	29	18	6
dimetyylietanoliamiini (ionisoiva aine)	7,6	6	4,8	3	1
suolaton vesi	310	245	196	122,5	70
Yhteensä	493,6	411	348,8	255,5	181

Tämän keksinnön tarkoituksiin käytettynä ensimmäisen vaiheen primaarisena tarkoituksena on ionisoidun oksaspolymeeri-hartsi-reaktiotuotteen valmistaminen. Vaikkakin tämä on esitetty esimerkin muodossa taulukossa 1 erityisesti assossioimalla muodostettuna oksaspolymeerin ja liitäntäpolymeerin, jotka molemmat ovat happo-luonteisia, seoksena yhdessä reagoimattoman epoksihartsin kanssa, kaikki vesidispersiona, ionisoituna haihtuvan emäksen läsnäollessa, ensimmäisen vaiheen tuotteina voidaan käyttää muita hyvin ionisoituja hartseja, käytettäviksi myöhemmin tämän keksinnön mukaisesti.

Ensisijaisena kohteena on epoksihartsin käyttö oksaspolymeerin rungon muodostamiseksi. Reagoimattoman epoksihartsin läsnäolo,

801122

ja oksaspolymeerin epoksihartsi-komponentin läsnäolo johtavat pinnoiteyhdistelmiin, joissa on erinomaiset ominaisuudet metallipintojen kostutuksen ja metallipintoihin tarttumisen suhteen. Sen vuoksi epoksihartsin läsnäolo lopputuotteessa on eduksi metallipinnoiteyhdistelmien osalta. Kuitenkin, erityisesti, milloin nämä ominaisuudet eivät ole välttämättömiä, käyttökelpoisia ensimmäisen vaiheen tuotteita voidaan valmistaa käyttämällä ionisoituvan oksaspolymeerin runko-komponenttina muuta hartsia kuin epoksihartsia. Muita runkokomponenttina käyttökelpoisia hartseja ovat vinyylikloridipolymeereistä ja -sekapolymeereistä; akryylihartseista, sekä homo- että sekapolymeereistä; hiilivetyhartseista, kuten esimerkiksi butadieeneista, styreeneistä ja kumaroni-indeeneistä; polyuretaaneista; polyestereistä; ja yleensä mistä tahansa polymeerilajeista, joissa on tarvittava määrä irtoavia vetyatomeja runkoketjun alifaattisissa hiiliatomeissa, saatavat hartsit. Vaihtoehtoisesti, milloin epoksihartsin antamat ominaisuudet ovat toivottavia, dispergoidun epoksihartsin pysyttämiseksi stabiilina vesidispersiona, voidaan käyttää riittävästi ionisoitua muuta hartsia, ja tämän tyyppinen pinnoiteseos on tämän keksinnön ensisijainen muoto, koska sillä on epoksihartsin läsnäolosta aiheutuvat toivottavat ominaisuudet.

Keksinnön mukaisen ensisijaisen saniteettipinnoiteyhdistelmäkohteen happoluonteisen tai emäs-luonteisen oksaspolymeeri-hartsireaktiotuotteen ollessa ionisoituneena vesidispersiossa, dispersiolle on ominaista, että siinä on läsnä suuri määrä hyvin hienojakoisia osasia, usein niinkin pieniä kuin 2-40 nm:n kokoisia osasia. Dispersiolle on yleensä ominaista äärimmäisen hyvä stabilisuus; so. kiinteät ainekset eivät erotu erilleen tai kasaudu yhteen, ja dispersio säilyttää homogeenisuutensa tavallisissa varastointiolosuhteissa miltei rajattoman kauan. Termiä "stabiili" käytetään tässä viittaamaan dispersioon, jossa ei tapahdu oleellista pH:n tai viskositeetin muuttumista, eikä laskehtimista kuuden kuukauden aikana huoneen lämpötilassa varastoitaessa. Ruiskutettavia dispersioita, jotka on valmistettu tässä selostetulla tavalla, voidaan yleensä ruiskuttaa tukkeumien tai muiden mekaanisten haittojen ilmaantumatta. Keksinnön ensisijaisten kohteiden mukaisesti valmistettujen dispersioiden suuresta epoksihartsipitoisuudesta johtuen

801122

tartunta metallipintoihin on erinomainen, samoin sellaisten pintojen alkukostuminen.

Toisen vaiheen tuotteet ja menetelmät

Tämän keksinnön erään ensisijaisen kohteen mukaisesti suoritettavan menetelmän toisessa vaiheessa lisätyn etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin liitäntäpolymerointi suoritetaan ensimmäisessä vaiheessa saadun oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteen vesidispersiossa. Sellainen dispersio sisältää suurena osuutena kalvon muodostavaa, ristisidostuvaa polymeeriainesta, joka on hyvin ionisoitunutta. Hyvin ionisoitunut aine muodostuu ionisoituneesta oksaspolymeeristä ja ionisoituneesta liitäntäpolymeeristä (ei oksastuneesta). Tätä ionisoitunutta ainesta voidaan verrata analogisesti pinta-aktiivisen aineen käyttöön.

Liitäntäpolymeroituva monomeeri lisätään ensimmäisen vaiheen vesidispersioon yhdessä sopivan initiaattorin kanssa, ja liitäntäpolymerointi suoritetaan, minkä seurauksena dispersiossa olevan kiinteän aineksen määrä kasvaa in situ muodostuneen liitäntäpolymeerin lisäävästä vaikutuksesta johtuen. Ionisoitunut oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuote on hyvin hienojakoisten osasten äärimmäisen hienojakoisena dispersiona vesipitoisessa väliaineessa, ja toisen vaiheen reaktiossa muodostunut in situ vinyylipolymeeri näyttää omaksuneen saman muodon. Sellaisten dispersioiden tyypillisenä ominaisuutena on opaloiva ulkonäkö, mikä osoittaa osasten olevan kooltaan hyvin hienojakoisia. Suuremmalla osaskoolla olisi taipumus muuttaa dispersion ulkonäköä maitomaisemmaksi tai sameammaksi. Tässä toisessa työvaiheessa käytettävän initiaattorityypin ja reaktiolämpötilan osalta joustovara on melko suuri.

Jos ensimmäisessä vaiheessa 80 osan epoksihartsia annetaan reagoida 20 osan kanssa monomeeriseosta, josta suurempi osa on metakryylihappoa ja pienempi osa styreeniä, reaktion tapahtuessa noin 115-120°C:ssa, ja läsnä on, kuiva-aineesta laskien, noin 7 % BPO:ta, silloin oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuote sisältää noin 50-56 paino-% oksaspolymeeriä, noin 7-10 paino-% oksastumatonta, mutta ionisoituvaa liitäntäpolymeeriä, ja noin 38 - 40 % reagoimatonta epoksihartsia. Jos sitten esimerkiksi 15-50 osaa etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, kuten styreeniä tai styreeniä ynnä metakryylihappoa ja/tai etyyliakrylaattia käsitellään liitäntäpolyme-

801122

rointi-olosuhteissa ja jolloin läsnä on 75 paino-osaa vesidispersiota, jossa on 22,5 % (haihtumatonta) tätä happo-luonteista oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotetta, lisätty etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri lisää läsnäolevan kiinteän polymeerin pitoisuutta, suuren osan alkuperäisen dispersion toiminnallisuudesta säilyessä ennallaan. Muodostunut toisen vaiheen dispersio sisältää noin 13,5 paino-% epoksihartsista peräisin olevaa kiinteää ainesta, ja noin 3,4 osaa ensimmäisen vaiheen monomeerista peräisin olevaa ainetta ja 15-50 osaa toisesta vaiheesta peräisin olevaa etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeriainesta.

Toistaiseksi ei ole varmaa, millä tavalla lisätty etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri on liittyneenä lopullisessa tuotteessa. Tiedetään kuitenkin, että toisen vaiheen tuote, kiinteän aineksen kokonaispitoisuuden lisäännyttyä, säilyy stabiilina dispersiona ja omaa, yleensä ensimmäisen vaiheen vesidispersiotuotteen oleelliset toiminnalliset ominaisuudet, jotka kuitenkin voivat olla jossakin määrin muuttuneet. Käsittelyn helpottamiseksi ja levitysominaisuuksien vuoksi toisen vaiheen reaktion aikana voidaan lisätä vettä siten, että kiinteiden aineiden kokonaismäärän kasvaessa, kiinteiden aineiden konsentraatio voi pysyä pääasiallisesti vakiona.

On ilmeistä, että muutokset käytettyjen aineiden suhteissa tai luonteessa vaikuttavat toisen vaiheen tuotteen koostumukseen ja ominaisuuksiin.

Eri yhdistelmälajeja, joita voidaan valmistaa tavalliseen tapaan tämän keksinnön mukaisesti, voidaan kuvata alla olevissa taulukoissa 2 ja 3 esitetyin arvoin. Taulukossa 2 on komponentti, joka saa aikaan kunkin toisen vaiheen tuotteen kiinteän ainetyypin, on ilmoitettu painona, kuiva-aineesta laskien, sekä paino-osina että painoprosentteina, olettaen, että 10 % toisen vaiheen tuotteen kiinteän aineen kokonaismäärästä on lisätty toisen vaiheen liitäntäpolymerointi-monomeeri -muodossa. Taulukossa 3 oletetaan, että lisätty toisen vaiheen liitäntäpolymeroituva monomeeri muodostaa 40 paino-% toisen vaiheen tuotteen kiinteän aineen pitoisuudesta.

801122

Taulukko 2

Tyypillisiä toisen vaiheen tuoteyhdistelmiä (painoina kuivasta kiinteästä aineesta laskien). Toisessa vaiheessa lisätty 10 % kiinteää ainetta

Kiinteän aineen muodostava komponentti	Osaa	%	Osaa	%	Osaa	%	Osaa	%	Osaa	%
Epoksi	95	86,4	80	72,7	50	45,5	30	27,3	5	4,5
Ensimmäisen vaiheen liitäntäpolymeroituva monomeeri	5	4,5	20	18,2	50	45,5	70	63,6	95	86,4
Toisen vaiheen liitäntä-polymeroituva monomeeri	10	9,1	10	9,1	10	9,1	10	9,1	10	9,1
Yhteensä	110	100	110	100	110	100	110	100	110	100

Taulukko 3

Tyypillisiä toisen vaiheen tuoteyhdistelmiä (painoina kuivasta kiinteästä aineesta laskien). Toisessa vaiheessa lisätty 40 % kiinteää ainetta

Kiinteän aineen muodostava komponentti	Osaa	%	Osaa	%	Osaa	%	Osaa	%	Osaa	%
Epoksi	95	57	80	48	50	30	30	18	5	3
Ensimmäisen vaiheen liitäntäpolymeroituva monomeeri	5	3	20	12	50	30	70	42	95	57
Toisen vaiheen liitäntäpolymeroituva monomeeri	66	40	66	40	66	40	66	40	66	40
Yhteensä	166	100	166	100	166	100	166	100	166	100

801125

Yhdistelmät, joissa on 50 % tai enemmän kiinteä aineksen kokonaismäärästä laskien lähtö-epoksihartsi -komponenttia, kostuttavat ja tarttuvat poikkeuksellisen hyvin metallipintoihin. Koska hyvin tiedetään, että epoksihartsien säänkestävyys on huono, liitäntäpolymeroituva monomeeri voi parantaa yhdistelmän näitä ja muita ominaisuuksia. Milloin taloudellisuus on tärkeää tai aplikointi tapahtuu muille pinnoille kuin metallipinnalle, voidaan valmistaa arvokkaita yhdistelmiä, joissa epoksihartsin myötävaikutus on suhteellisen vähäistä. Oksaspolymeeri itse näyttää myötävaikuttavan merkittävästi minkä tahansa sitä sisältävän yhdistelmän ominaisuuksiin, jopa suhteellisen pienenä määränäkin.

Keksintöä esitetään nyt edelleen seuraavin esimerkein, jotka kuvaavat spesifisiä menetelmiä ja tuotteita. Koko tässä patenttihakemuksessa kaikki osat ja prosentit ovat paino-osia ja painoprosentteja.

Esimerkki 1

Dispergoidun tuotteen valmistus, joka sisältää kiinteä aineen kokonaismäärästä laskien suunnilleen 40 paino-% toisessa vaiheessa lisättyä kiinteää styreeniä; epoksi-pitoisuus, noin 45 % kiinteää ainetta

Ensimmäinen vaihe: oksaspolymeeri-hartsi-reaktiotuote -dispersio

Valmistetaan oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotetta, jonka sisältämä kiinteä aines on peräisin alkuperäisestä raaka-aineesta, josta noin 75 % on epoksihartsia ja noin 25 % etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja. Oksaspolymeeri-hartsi -pitoista reaktiotuotetta valmistetaan seuraavalla tavalla.

1920 kg aromaattista epoksihartsia, jonka epoksiekvivalenttipaino on 5 300 ja Gardner-Holt-viskositeetti Z_2-Z_3 (40 % 2-butoksi-etanoli-1:ssä) noin 10-15 Pa.s ja jossa on 45 kg ksyleeniä, sekoitetaan sekoitettavassa reaktorissa liuotinseoksen kanssa, joka on valmistettu 524 kg:sta 2-butoksi-etanoli-1:tä ja 1 022 kg:sta n-butanolia. Sekoittamaista jatketaan lämmitettäessä epoksihartsi typen suojaamana lämpötilaan 115-118°C.

Erilliseen astiaan pannaan seoksen muodostamiseksi seuraavia aineita:

801122

metakryylihappoa	399 kg
styreeniä	209 kg
etyyliakrylaattia	6 kg
bentsoyyliperoksidia (BPO)	52,2 kg (jonka aktiivisuus on 78 %, vedessä)
2-butoksi-etanoli-1:tä	158 kg

BPO:n määrä on noin 6,6 paino-% läsnäolevan monomeerin kokonaismäärästä.

Monomeerit sekoitetaan hyvin keskenään, sitten seos lisätään vähitellen ja tasaisella nopeudella reaktoriin, jossa epoksihartsi on, noin kolmen tunnin kuluessa ja pitämällä samalla lämpötila oleellisesti vakiona. Reaktorin sisältöä pidetään sitten 115-118°C:ssa noin kolme tuntia. Sitten reaktioseos jäähdytetään 85°C:seen. Tästä reaktiotuotteesta (noin 4288 kg) käytetään seuraavassa nimitystä RP 1-1.

Kolmen tunnin aikana sekoitusastiaan lisätään seuraavat aineet:

suolatonta vettä	4342 kg
2-butoksi-etanoli-1:tä	238 kg
dimetyylietanoliamiinia	171 kg

Perusteellisen sekoittamisen ja noin 49°C:seen lämmittämisen jälkeen siihen lisätään 3546 kg RP 1-1:tä, jolloin muodostuu vesidispersio, josta käytetään seuraavassa nimitystä RP 1-2 (noin 8297 kg).

Hartsi-reaktiotuote (RP 1-1) on seosta, jota on muodostettu liitäntäpolymeroimalla 1 352 paino-osaa liitäntäpolymeroituvien monomeerien seosta, jolloin läsnä on noin 4 113 paino-osaa epoksihartsia ja noin 6,6 paino-% BPO-initiaattoria monomeerin kokonaismäärästä laskien. Tämä määrä on paljon suurempi kuin tavallisissa liitäntäpolymeroinneissa käytetty määrä, ja pystyy samanaikaisesti aiheuttamaan liitäntävinyylipolymeerin hiili-hiilioksastumisen epoksihartsin alifaattisen rungon hiiliatomeihin ja vinyylimonomeerin liitäntäpolymeroitumisen. Oksastumisen uskotaan johtuvan BPO:n vedyn sitomiskyvystä käytetyssä reaktiolämpötilassa.

Reaktiotuotteessa RP 1-1 on kolmea kiinteää komponenttia, nimittäin:

1. reagoimatonta modifioitua epoksihartsia:

801122

2. oksaspolymeeriä, jossa liitäntäpolymeeri on oksastunut epoksihartsin alifaattisen rungon hiiliatomeihin, jossa on joko yksi tai kaksi hiiltä sitoutunut siihen oksastumattomassa tilassa; ja

3. (oksastumatonta) liitäntäpolymeeriä.

Vastaavien kiinteiden RP 1-1 - komponenttien erottaminen RP 1-1 -seoksesta on hyvin vaikeaa ja suoritetaan liuotinjakaumamenetelmää tai muita menetelmiä käyttäen.

Sekä RP 1-1:ssä oleva oksaspolymeeri että liitäntäpolymeeri ovat happoluonteisia johtuen niiden suurista metakryylihappo-pitoisuuksista. Niillä molemmilla on sen vuoksi taipumus ionisoitua, sopivassa ympäristössä, ja ne ionisoituvat lisättäessä amiinia vesiliuotin-väliaineeseen, jolloin muodostuu RP 1-2-dispersio. Ionisoituminen on niin riittävä, että RP 1-2:n kiinteitä aineksia voidaan luonnehtia tyypiltään dispersoidiksi. Osaset näkyvät nestemäisessä väliaineessaan, vaikkakaan yleensä mikään niistä ei ole suurimmilta mitoiltaan yhtä mikrometriä suurempi. Dispersio on opaloiva. Se pysyy stabiilina useiden kuukausien ajan huoneen lämpötilassa, ilman että sitä tarvitsisi sekoittaa osasten hajottamiseksi.

RP 1-2:n kiinteiden osien (haihtumattomien osien, so. NV) happoluku on noin 104. Emäsluku (mg KOH/g kiinteää ainetta) on noin 53,2 (NV). Viskositeetti on 72 sekuntia mitattuna viskosimetrillä ## 4 Ford cup 25°C:ssa. NV-pitoisuus on noin 24,7 %.

Toinen vaihe: lisä-liitäntäpolymeerin liittäminen RP 1-2-tuotteeseen

Tässä toisessa vaiheessa ensimmäisen vaiheen oksaspolymeerihartsi -reaktiotuotteen dispersio toimii lisätyn etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin, styreenin, polymeroitumis-väliaineena. Lisätyn styreenin määrä on noin 39,6 paino-% toisen vaiheen reaktioseostuotteen kiinteiden aineiden kokonaismäärästä.

Osa ensimmäisen vaiheen reaktiotuotteesta (RP 1-2) pannaan reaktoriin muiden aineosien kanssa seuraavissa suhteissa:

801122

Aineosa	Paino-osia
RP 1-2	1 440 (403,3 osaa kiinteää)
suolantonta vettä	1 220
dimetyylietyyliamiinia	30
2-butoksi-etanoli-1:tä	70

Reaktorin sisältö lämmitetään kevyesti sekoittaen ja typellä suojaten 80°C:seen.

Valmistetaan seos, jossa on 240 osaa styreeniä ja 12 osaa (sellaisenaan) märkää bentsoyyliperoksidia (78 % kuivaa BPO:ta). Tämä seos lisätään tasaisella nopeudella reaktoriin pitämällä lämpötila tunnin ajan 80°C:ssa. Reaktoria pidetään sitten kolme tuntia 80°C:ssa, jatkamalla kevyttä sekoittamista, minkä jälkeen jäähdytetään.

Reaktiotuoteseos (RP 1-3) sisältää noin 19,6 % haihtumatonta ainetta (NV) 1366 kg:ssa tuotetta; viskositeetti on 28 sekuntia viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25°C:ssa määritettynä; emäsluku (NV) 66,2; ja happoluku (NV) 68. RP 1-3 -tuote on hyvin hienojakoisten osasten dispersiota vesipitoisessa väliaineessa. Tämä dispersio kestää varastointia hyvin pitkiä aikoja. Sen kiinteä polymeeri on muodostunut 45 %:sta epoksihartsia ja noin 55 %:sta etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria. Toisessa vaiheessa lisättyä styreeniä on 40,3 paino-% kiinteän aineksen kokonaismäärästä. Orgaanisten luottimien suhde kiinteään ainekseen on noin 0,6:1.

RP 1-3 -tuote on käyttökelpoinen sellaisenaan, kirkkaana, vesipohjaisena vernissana. Sitä voidaan käyttää myös metallipintojen kirkkaana ruiskepinnoitteena, joka kovettuu lämmitettäessä nestemäisen väliaineen haihduttamiseksi. Lisäämällä noin 5-14 paino-% kuiva-aineesta laskien Cymel 303 aminoplastia (heksametoksimetyylimelamiinihartsia) tai muuta sopivaa ristisidostajaa, saadaan pinnoiteyhdistelmää, joka soveltuu käytettäväksi erilaisiin käyttötarkoituksiin.

Ruiskutettuna astian sisäpuolelle metallipintaan kalvo rakkuloitui aplikointimäärän ollessa 140 mg/astia. Pinnoite saatiin aikaan 130 mg:lla astiaa kohden, emalointikoearvon ollessa 75.

Oleellisesti samoja tuloksia saavutetaan, jos lähtöaineena käytetyn halutun epoksiekvivalenttipainon omaavan epoksihartsin asemesta esikovetetaan ja kasvatetaan pienemmän epoksiekvivalentti-

801122

painon omaavaa epoksihartsia antamalla sen reagoida bisfenoli A:n kanssa. Esimerkiksi nestemäistä epoksihartsia, kuten Dow Chemical's DER 333:a voidaan kasvattaa bisfenoli A:n ja sopivan katalyytin avulla, jolloin saadaan valmistetuksi sopivan epoksiekvivalenttipainon omaavaa epoksihartsia. Sen jälkeen se käy läpi ensimmäisen ja toisen vaiheen reaktiot samalla tavalla ikäänkuin se olisi esikovetettu halutun kokoiseksi.

Esimerkki 2

Pinnoiteyhdistelmä, jossa lisätty toisen vaiheen styreenimäärä on noin 23 paino-% kiinteän aineksen kokonaismäärästä; epoksipitoisuus 42 % kiinteästä aineksesta

Ensimmäinen vaihe: Oksaspolymeeri-reaktiotuotteen dispersio

Ensimmäisen vaiheen tuotteena käytetään esimerkin 1 ensimmäisen vaiheen vesidispersiotuotetta (RP 1-2).

Toinen vaihe: Tuote, joka on saatu pienemmällä styreenilisäyksellä

Reaktiopulloon pannaan 1 848 paino-osaa esimerkin 1 ensimmäisen vaiheen vesidispersiotuotetta (RP 1-2) (kiinteää polymeeriä 456,4 osaa). Pulloon lisätään myös 1 012 paino-osaa suolatonta vettä ja 23 paino-osaa dimetyylietanoliamiinia.

Pullon sisältöä sekoitetaan jatkuvasti ja lämpötila kohotetaan vähitellen 80°C:seen, jona aikana pulloon johdetaan typpeä. Kun 80°C:n lämpötila on saavutettu, tunnin kuluessa lisätään aikaisemmin valmistettu seos, jossa on 138 paino-osaa styreeniä ja 7 paino-osaa bentsoyyliperoksidia. Bentsoyyliperoksidi on märkää, sisältäen 78 paino-% aktiivista bentsoyyliperoksidia, ja sen määrä on, kuivaksi laskien, noin 4 paino-% styreenin määrästä. Lisäyksen päätyttyä astian sisältöä pidetään kevyesti sekoittaen kolme tuntia 80°C:ssa, minkä jälkeen jäähdytetään.

Lopputuote (RP 2-1) sisältää 19,6 paino-% haihtumatonta ainetta, ja sen viskositeetti on viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25°C:ssa mitattuna 20 sekuntia. Happoluku (NV) on 84 ja emäsluku (NV) on 69. RP 2-2 -tuotteen kiinteä polymeeriaines on muodostunut noin 57,8 %:sta epoksihartsia ja noin 42,4 %:sta etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria. Toisessa vaiheessa lisätyn styreenin määrä on noin 23,2 paino-% kiinteän aineen kokonaismäärästä laskien.

801122

Tätä tuotetta voidaan käyttää vedellä laimennettavana ruiskutuspinnoitteena, jolla metallipintoihin saadaan hieno, pigmentitön viimeistely. Sitä voidaan käyttää sellaisenaan ja antaa sen jälkeen kuivua, tai se voidaan pakkokovettaa lämmittämällä. Haluttaessa voidaan lisätä pigmenttejä ja ristisidostusaineita.

Esimerkki 3

Pinnoiteyhdistelmä, joka on valmistettu kahdessa vaiheessa, jossa toisen vaiheen styreenin osuus on noin 30 % kiinteästä aineksesta; epoksi-pitoisuus noin 56 % kiinteästä aineksesta.

Ensimmäinen vaihe: Oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteen dispersio

Reaktoriin pannaan 8217 kg oleellisesti samaa epoksihartsia kuin esimerkissä 1. Tässä tapauksessa hartsi sisältää 219 kg ksyleeniä. Kuten esimerkissä 1, seos suojataan typellä ja siitä valmistetaan seos, jossa on 2303 kg 2-butoksi-etanoli-1:tä ja 3961 kg n-butanolia. Seoksen lämpötila kohotetaan noin 115-118°C:seen.

Erillisessä nestevaa'an säiliössä valmistetaan seos seuraavista aineista:

Aineosat:	Paino-osia
metakryylihappo	1361 kg
styreeni	711 kg
etyyliakrylaatti	18 kg
märkä bentsoyyliperoksidi (78 % kuivaa BPO:ta)	180 kg
2-butoksi-etanoli-1	531 kg

Nämä aineet sekoitetaan hyvin keskenään ja seoksen happoluku tarkistetaan, jotta voidaan olla varmoja siitä, että se on halutulla välillä noin 417-429.

Kun reaktorin sisällön lämpötila on noin 115-118°C ja sitä sekoitetaan, aloitetaan monomeeriseoksen lisääminen ja sitä jatketaan noin kaksi tuntia tasaisella nopeudella, noin 20 kg minuutissa samalla sekoittaen. Tämän lisäyksen päätyttyä monomeeriseossäiliöstä reaktoriin johtavat putket puhdistetaan huuhtelemalla ne reaktoriin 295 kg:lla n-butanolia. Reaktorin sisältöä pidetään sitten noin 115-118°C:n lämpötilassa noin kolme tuntia. Tämän ajan kuluttua viskositeetti on K-K, (1:1)-hartsi/m-pyroli

(N-metyylipyrolidoni)-seoksessa. Haihtumattomien osien määrä on noin 56-60 %, edullisesti 58,5 %. Happoluku (NV) on noin 81-85, edullisesti 83 ja oksiraani-happiprosentti (NV) on noin 0,1-0,3, edullisesti 0,2.

Kolmen tunnin aikana, jonka seos on reaktorissa, laimennussäiliöön pannaan 21 122 l suolatonta vettä (21 086 kg). Laimennussäiliössä olevaan veteen lisätään sitten 990 kg dimetyylietanoliamiinia ja 1 253 kg 2-butoksietanoli-1:tä.

Reaktorin sisältö siirretään sitten laimennussäiliöön 30-45 minuutin kuluessa jatkuvasti lämmittäen. Sen jälkeen sisältöä sekoitetaan noin puoli tuntia, minkä jälkeen laimennussäiliöön lisätään vielä 3 490 l (3 480 kg) suolatonta vettä, ja laimennussäiliön sisältö jäähdytetään noin 32-38^{o}C:seen, jolloin saadaan tuotetta RP 3-1. Tällöin tuotteen RP 3-1:n painon kuutiometriä kohden on oltava noin 1 006-1 030 kg, edullisesti 1 018 kg, haihtumattoman aineen pitoisuuden ollessa noin 21,5-23,5 %, edullisesti noin 22,5 %. Viskositeetin, määritettynä viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25^{o}C:ssa, on oltava 50-60 ja pH:n on oltava 7,2-7,4, edullisesti 7,3. Emäsluvun (NV) on oltava noin 57-63, edullisesti noin 60. Happoluku (NV) on noin 85.

Epoksihartsi muodostaa noin 80 paino-% reaktiotuotteen kiinteästä polymeeristä, ja liitäntäpolymeroituvien monomeerien osuus on noin 20 % (huomioimalla vain nämä kaksi komponenttia).

Reaktiotuotteessa RP 3-1 on kolmea kiinteää komponenttia, nimittäin:

1. reagoimatonta modifioitua epoksihartsia noin 38 paino-% kiinteä aineen kokonaismäärästä;

2. oksaspolymeeriä, jossa liitäntäpolymeeri on oksastunut epoksihartsin alifaattisen rungon hiiliatomeihin, jonka joko yksi tai kaksi hiiliatomia on sitoutunut siihen oksastumattomassa tilassa, noin 50 paino-% RP 3-1:n kiinteän aineen määrästä; ja

3. (oksastumatonta) liitäntäpolymeeriä noin 12 paino-% RP 3-1:n kiinteän aineen määrästä.

RP 3-1:n kiinteiden komponenttien osalta edellä ilmoitetut prosenttiluvut ovat likiarvoja, jokta perustuvat liuotinjakaumamenetelmän ja muiden analyyttisten menetelmien antamiin arvoihin.

801122

Toinen vaihe: Pinnoiteyhdistelmä-tuote

Reaktoripulloon pannaan 2 364 paino-osaa reaktiotuotetta (RP 3-1), jota on valmistettu edellä esitetyssä ensimmäisessä vaiheessa. Pullon sisältö lämmitetään noin 80°C:seen.

Erillisessä astiassa valmistetaan seos, jossa on 228 paino-osaa styreeniä ja 12 paino-osaa bentsoyyliperoksidia sellaisenaan märkänä (aktiivisuus 78 %). Tämä seos lisätään sitten noin tunnin kuluessa pulloon, jossa on ensimmäisen vaiheen reaktiotuote, pitämällä lämpötila noin 80°C:ssa. Sen jälkeen reaktoriastiaa pidetään 80°C:ssa noin kolme tuntia, lievästi sekoittaen. Tänä aikana valmistetaan seos, jossa on seuraavat aineosat, paino-osina:

Aineosat	Paino-osia
dimetyylietanoliamiinia	20
2-butoksi-etanoli-1:tä	207
suolatonta vettä	969

Mainitun ajan kuluttua tämä vesiseos lisätään sekoitetussa reaktiopullossa olevan reaktiotuotteen joukkoon ja sisältöä sekoitetaan perusteellisesti ja jäähdytetään. Saatu dispersio sisältää noin 20,5 paino-% haihtumatonta ainetta, sen viskositeetti on noin 21 sekuntia määritettynä viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25°C:ssa ja happoluku (NV) on 62. Tämän reaktiotuotteen kiinteästä polymeeristä on noin 70 paino-% ensimmäisen vaiheen ainetta, ja noin 30 paino-% toisessa vaiheessa lisättyä styreeniä. Tuotetta voidaan käyttää erityyppisiin suojapinnoite-sovellutuksiin.

Esimerkki 4

Toinen vaihe, styreeniä lisätty siten, että se muodostaa lopullisen reaktiotuotteen kiinteän aineen kokonaismäärästä noin 15 paino-%

Toisen vaiheen polymerointi

Reaktiopulloon pannaan 2 871 paino-osaa reaktiotuotetta (RP 3-1), jota on valmistettu edellä esimerkin 3 ensimmäisen vaiheen yhteydessä selostetun menetelmän mukaisesti, ja jonka haihtumattoman aineen pitoisuus on 22,5 %, ja 26 paino-osaa dimetyylietanoliamiinia. Tämä seos lämmitetään noin tunnin kuluessa 80°C:seen.

801122

Pulloon lisätään sitten 115 osaa styreeniä ja 9 osaa sellaisenaan märkää bentsoyyliperoksidia (78 % kuivaa BPO:ta). Tämä BPO-määrä on 6 paino-% styreenin painosta. Tämä lisäys suoritetaan noin tunnin kuluessa 80°C:ssa ja lisäyksen päätyttyä astiaa pidetään sekoittaen noin kaksi tuntia 80°C:ssa. Tämä jälkeen lämpötila kohotetaan 90°C:seen ja pidetään siinä noin kolme tuntia, minkä jälkeen aloitetaan jäähdyttäminen ja lisätään 819 paino-osaa suolatonta vettä.

Lopputuotteen viskositeetti on 30 sekuntia, mitattuna viskosimetrillä Nro 4 Ford cup 25°C:ssa. Emäsluku (NV) on 73,7 ja happoluku (NV) on 85. Toisessa vaiheessa lisätty styreeni käsittää noin 15 % lopputuotteen kiinteän aineen kokonaismäärästä, jäljellä olevan osan ollessa peräisin ensimmäisen vaiheen aineksesta. Tämä on erinomainen pinnoiteyhdistelmä, joka on helposti levitettävissä ruiskuttamalla, ja joka kovettuu lämmitettäessä noin 300°C:seen.

Esimerkki 5

Pinnoiteyhdistelmä, joka on valmistettu käyttämällä vesiliukoista redoksi-initiaattori -systeemiä

Toisen vaiheen polymerointi

Reaktiopulloon pannaan 6 980 paino-osaa (22,5 % NV) reaktiotuotetta (RP 3-1), jotka on valmistettu esimerkin 3 ensimmäisen vaiheen yhteydessä selostetun menetelmän mukaisesti, ja 271 paino-osaa styreeniä. Sekoittaminen aloitetaan perusteellisen sekoittumisen varmistamiseksi, ja pulloa huuhdellaan noin puolen tunnin ajan typellä. Lämpötila kohotetaan sitten 30°C:seen ja kun tämä lämpötila on saavutettu, pulloon lisätään aikaisemmin valmistettu seos, jossa on 2,4 paino-osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä 21 paino-osassa suolatonta vettä. Sekoittamista jatketaan kaksi minuuttia, minkä jälkeen lisätään aikaisemmin valmistettu seos, jossa on 2,6 osaa t-butyylihydroperoksidia 20,5 osassa suolatonta vettä. Sekoittamista jatketaan sitten noin 10 minuuttia, ja sen jälkeen lämpötila kohotetaan 70°C:seen ja pullon sisältö pidetään tässä lämpötilassa noin kolmen tunnin ajan.

Tämän ajan kuluttua pulloon lisätään aikaisemmin valmistettu seos, jossa on 62 osaa dimetyylietanoliamiinia ja 1 700 osaa suola-

801122

tonta vettä. Sen jälkeen pullon sisältö jäähdytetään pinnoiteseoksen talteenottamiseksi.

Tällöin seoksen haihtumattoman aineksen pitoisuus on 20,6 paino-%, ja viskositeetti viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25°C:ssa mitattuna 83 sekuntia. Reaktiotuotteen happoluku (NV) on 72. Emäsluku on 79. Kiinteästä polymeeri-aineksesta noin 72 % on epoksihartsia ja etyleenimäisesti tyydyttymätöntä monomeeria noin 28 %, toisessa vaiheessa lisätyn styreenin muodostaessa noin 15 % kiinteän aineksen kokonaismäärästä.

Vaikkakin tämä yhdistelmä muodostaa erinomaisen ruiskutettavan pinnoitteen ja se voidaan kovettaa 300-320°C:ssa, sitä voidaan formuloida edelleen lisäämällä halutulla tavalla ristisidostavaa ainetta ja pigmenttiä. Sillä saadaan erinomaisia suojapinnoitteita metallipinnoille.

Esimerkki 6

Redoksi-systeemiä käyttäen valmistettu pinnoiteyhdistelmä, jossa lisätty etyleenimäisesti tyydyttymätön monomeeri on styreenin ja metakryylihapon seosta

Toisen vaiheen polymerointi

Reaktiopulloon pannaan 2 793 paino-osaa esimerkin 3 ensimmäisen vaiheen yhteydessä selostetun menetelmän mukaisesti valmistettua reaktiotuotetta RP 3-1 (22,5 % NV) ja 100 paino-osaa styreeniä sekä 15 paino-osaa metakryylihappoa. Näitä aineita sekoitetaan reaktiopullossa noin 30 minuuttia, jona aikana jatketaan typpihuuhtelua.

Kun aineosat on sekoitettu perusteellisesti keskenään, lämpötila kohotetaan 30°C:seen. Tällöin reaktiopulloon lisätään 1,0 paino-osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä ja 9 paino-osaa suolatonta vettä. Pullon sisältöä pidetään sitten tällä tavoin kaksi minuuttia ja sitten lisätään 1,1 paino-osaa 90-%:ista tertiääristä butyylihydroperoksidia ja 8,7 paino-osaa suolatonta vettä. Lämpötilan annetaan kohota noin 10 minuutin ajan, kunnes reaktiopullon sisällön lämpötila on noin 70°C ja sen jälkeen sitä pidetään tuossa lämpötilassa noin kaksi tuntia. Näiden kahden tunnin kuluttua pulloon lisätään 22 paino-osaa dimetyylietanoliamiinia ja 865 paino-osaa suolatonta vettä. Reaktiopullon sisältöä sekoitetaan perusteellisesti ja annetaan jäähtyä 30°C:seen.

801122

Tuote sisältää 20,26 paino-% haihtumatonta ainetta, ja sen viskositeetti on 19 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25°C:ssa. Emäsluku (NV) on 53, ja happoluku (NV) on 85.

Tuotteelle on tyypillistä sen kiinteän aineksen hienojakoinen osaskoko, ja sen hyvä stabilisuus varastoitaessa. Toisen vaiheen polymeroinnin aikana lisätty pieni metakryylihappo-määrä antaa tuotteelle happo-luonteen, ionisoitumisen tapahtuessa myöhemmin lisätyn amiinin läsnäollessa.

Toisen vaiheen monomeeria oli noin 15 % lopputuotteessa olevan kiinteän aineksen kokonaismäärästä, josta monomeerista noin 13 % oli styreeniä ja 2 % metakryylihappoa. Tämän tuotteen ruiskutusominaisuudet olivat hyvät verrattuna tuotteen RP 3-1 itsensä ominaisuuksiin (joita pidetään erinomaisina).

Esimerkki 7

Polymerointi redoksi-systeemillä; metakryylihappo-pitoisuus suurempi kuin esimerkissä 6

Toisen vaiheen polymerointi

Reaktiopulloon pannaan 2 793 paino-osaa tuotetta RP 3-1 (22,5 % NV); 77 paino-osaa styreeniä ja 38 paino-osaa metakryylihappoa. Pullon sisältöä sekoitetaan ja huuhdellaan typellä puoli tuntia. Sitten lämpötila kohotetaan 30°C:seen.

Sitten pulloon lisätään 1,0 paino-osaa natriumsulfoksylaatti-formaldehydiä ja 9,0 paino-osaa suolatonta vettä. Kahden minuutin sekoittamisen jälkeen pulloon lisätään 1,1 osaa tertiääristä butyylihydroperoksidia ja 8,7 osaa suolatonta vettä. 10 minuutin sekoittamisen jälkeen lämpötila kohotetaan 70°C:seen ja pidetään sillä tasolla kaksi tuntia.

Lopuksi pulloon lisätään 22 paino-osaa dimetyylietanoliamiinia ja 865 paino-osaa suolatonta vettä. Pullon sisällön annetaan jäähtyä ja tuote arvostellaan.

Tuotteen happoluku on 103 (NV), emäsluku 75 (NV), viskositeetti 13 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25°C:ssa ja se sisältää 19,2 paino-% haihtumatonta ainetta. Tuote on hyvin hienojakoisten osasten pysyvää dispersiota vesipitoisessa väliaineessa. Sitä voidaan käyttää kirkkaana pinnoitemateriaalina, jonka tartunta on erityisen hyvä metallipintoihin. Sopivan ristisidosta-

801122

jan kanssa formuloituna siitä saadaan käyttökelpoista astioihin aplikoitavaksi soveltuvaa ruiskutettavaa pinnoitetta. Aplikointiominaisuudet eivät olleet yhtä hyvät kuin edellä olevan esimerkin tuotteella.

Toisen vaiheen metakryylihappolisäys oli noin 5 % kiinteän polymeeriaineksen määrästä ja toisen vaiheen styreenilisäys noin 10 %.

Esimerkki 8

Redoksi-systeemi, käytettäessä lisättyä butyyliakrylaattia ja styreeniä

Toisen vaiheen polymerointi

Reaktiopulloon pannaan 2 793 osaa RP 3-1:n tuotetta, 77 osaa styreeniä ja 38 osaa butyyliakrylaattia. Pullon sisältöä sekoitetaan sitten puoli tuntia typen suojaamana. Sitten lämpötila kohotetaan 30°C:seen ja lisätään 1,0 osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä ja 9,0 osaa suolatonta vettä. Kahden minuutin sekoittamisen jälkeen pulloon lisätään myös 1,1 osaa tertiääristä butyylihydroperoksidia ja 8,7 osaa suolatonta vettä. Noin 10 minuutin sekoittamisen jälkeen lämpötila kohotetaan 70°C:seen, minkä jälkeen sitä pidetään tuossa lämpötilassa kaksi tuntia. Tuona aikana lisätään 22 osaa dimetyylietanoliamiinia ja 865 osaa suolatonta vettä ja pullon sisältö jäähdytetään.

Tämä tuote sisältää 19,9 % haihtumatonta ainesta ja sen viskositeetti on 63 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25°C:ssa. Emäsluku (NV) on 71 ja happoluku (NV) on 74, molemmat haihtumattomasta aineesta määritettynä. Toisen vaiheen lisäyksen ansiosta toisen vaiheen styreeni lisää kiinteän polymeerin painoa noin 10 % ja butyyliakrylaatti noin 5 %.

Tämä tuote on vähemmän ionisoitunutta kuin esimerkin 7 tuote. Se muodostaa myös polymeeriainesten hyvin hienojakoisten osasten suspension vesipitoisessa väliaineessa, jolle on ominaista hyvä varastointistabilisuus. Yhdistelmä on käyttökelpoinen kirkkaana pinnoitteena erilaisille alustoille, ja on kuumennettavissa ja näin ollen kovetettavissa. Sitä on helppo formuloida pigmentein, jolloin saadaan pigmentoituja pinnoiteyhdistelmiä.

80/122

Esimerkki 9

Metakryylihapon ja butyyliakrylaatin lisääminen toisessa vaiheessa. Redoksi-systeemi kaliumpersulfaatin kera

Toisen vaiheen polymerointi

Reaktiopulloon pannaan 2 793 osaa RP 3-1 -tyypin tuotetta ja 23 osaa metakryylihappoa sekä 92 osaa butyyliakrylaattia. Pullon sisältöä sekoitetaan puoli tuntia typen suojaamana, ja sen jälkeen lämpötila kohotetaan 70°C:seen.

Sitten pulloon lisätään 0,5 osaa kaliumpersulfaattia ja 19,5 osaa suolatonta vettä. Pullon sisältöä pidetään sitten sekoittaen kaksi tuntia 70°C:ssa. Tuona aikana pulloon lisätään 1,0 osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä (pelkistintä) ja 9,0 osaa suolatonta vettä. Kahden minuutin sekoittamisen jälkeen lisätään 1,1 osaa 90-%:ista tertiääristä butyylihydroperoksidia ja 8,7 osaa suolatonta vettä ja pullon sisältöä sekoitetaan ja pidetään kaksi tuntia 70°C:ssa. Sitten lisätään 22 osaa dimetyylietanoliamiinia ja 845 osaa vettä, sisältöä sekoitetaan varovaisesti ja jäähdytetään 30°C:seen.

Tämä reaktiotuote sisältää 18,7 % haihtumatonta ainesta ja sen viskositeetti on 20 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25°C:ssa. Emäsluku on 74,3 (NV) ja happoluku on 92 (NV). Lopputuotteen kiinteän polymeerin määrään tuli toisessa vaiheessa lisätyn butyyliakrylaatin ansiosta lisää noin 12 % ja metakryylihapon ansiosta noin 3 %.

Esimerkki 10

Redoksi-systeemi -polymerointi; ristisidostajan kera

Toinen vaihe

Reaktiopulloon pannaan 2 589 osaa reaktiotuotetta (tyyppiä RP 3-1), (23,56 % NV). Tähän lisätään 95 osaa styreeniä, 20 osaa metakryylihappoa ja 38 osaa Cymel 303 aminoplastia ristisidostajaksi. Näitä aineita sekoitetaan keskenään typellä suojaten puoli tuntia. Reaktiopullon sisällön lämpötila kohotetaan sitten 30°C:seen.

Tällä kohdalla lisätään 1,0 osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä ja 9,0 osaa suolatonta vettä. Pullon sisältöä sekoitetaan jälleen noin kaksi minuuttia, minkä jälkeen lisätään 1,1 osaa 90-%:ista tertiääristä butyylihydroperoksidia ja 9,0 osaa suolatonta vettä. Pullon sisältöä pidetään sekoittaen tässä lämpötilassa 10

801128

minuuttia, minkä jälkeen lämmitetään 70°C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa kolme tuntia.

Tämän ajan kuluttua lisätään 37 osaa dimetyylietanoliamiinia ja 1 025,9 osaa suolatonta vettä ja pullon sisällön annetaan jäähtyä.

Tällä tavalla valmistettu reaktiotuote sisältää 18,7 % haihtumatonta ainesta, ja sen viskositeetti on 21 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25°C:ssa. Haihtumattomien aineiden perusteella määritetty emäsluku on 83,7 ja happoluku on noin 85. Lopputuotteen kiinteän polymeeriaineksen jakauma oli suunnilleen seuraava: RP 3-1 -tyyppistä lähtöainetta 80 %; styreeniä 12,4 %: metakryylihappoa 2,6 % ja aminoplastia 5 %.

Tämä tuote muodostaa erinomaisen pinnoiteyhdistelmän, joka soveltuu aplikoitavaksi ruiskuttamalla ja kovettuu kuumentamalla. Sen stabilisuus sellaisenaan on erinomainen.

Esimerkki 11

Samanlainen kuin esimerkki 10; suhteet erilaiset ja esiristisidostajaa 1 % toisen vaiheen monomeereista

Toinen vaihe

Reaktiopulloon pannaan 2 545 osaa reaktiotuotetta (RP 3-1-tyyppiä), jonka haihtumattoman aineksen pitoisuus on 22,4 %. Tähän lisätään kaksi osaa trimetylolipropaanitrimetakrylaattia, 163 osaa styreeniä, 25 osaa metakryylihappoa ja 277 osaa suolatonta vettä.

Näitä aineita sekoitetaan keskenään typen suojaamana puoli tuntia. Reaktiopullon sisällön lämpötila kohotetaan sitten 50°C:seen ja sitten siihen lisätään kaksi osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä ja 20 osaa suolatonta vettä sekä kaksi osaa t-butyylihydroperoksidia 20 osassa suolatonta vettä. Lämpötila kohotetaan sitten 75-80°C:seen ja pidetään tällä alueella noin kolme tuntia. Sen jälkeen pullon sisällön annetaan jäähtyä.

Tällä tavalla valmistetun reaktiotuotteen haihtumattoman aineksen pitoisuus on 24,7 % ja viskositeetti 25 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup 25°C:ssa. Happoluku (NV) on 87,3.

Tällä tavalla valmistetuilla pinnoiteyhdistelmillä saadaan erinomaisen kirkkaita pinnoitteita puupintoihin aplikoituna, ja ne soveltuvat erityisesti aplikointeihin sisätiloissa. Tämän esimerkin mukaisesti valmistetun yhdistelmän virtausominaisuudet ovat erin-

801122

omaiset. Kuivuessa muodostunut kalvo on hiukan hauras osoittaen, että se ei olisi erityisen sopiva aplikoitavaksi metallipinnoille, mutta että toisenlainen ristisidostava aine todennäköisesti poistaisi tämän epäkohdan. Kuumavesisäiliöiden kastopäällysteenä käytettäessä tämän esimerkin mukaisesti valmistetuille yhdistelmille on ominaista suuri tehokkuus. Esimerkin esittämällä tavalla valmistetuilla pinnoitteilla on esiristisidostetun hartsin ominaisuuksia, ja siten ne ovat erityisen käyttökelpoisia sovellutuksissa, joissa on käytettävä ilmakuivausta tai kovettamista alhaisessa lämpötilassa.

Esimerkki 12

Suurempi osuus esi-ristisidostajaa kuin esimerkissä 11; 10 % toisen vaiheen monomeeria

Toinen vaihe

Reaktioastiaan pannaan 2 545 osaa samaa oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotetta, jota käytettiin esimerkissä 11. Sen jälkeen pulloon lisätään 19 osaa trimetylolipropaanitrimetakrylaattia, 146 osaa styreeniä, 25 osaa metakryylihappoa ja 277 osaa suolatonta vettä. Pullon sisältöä huuhdellaan typellä puoli tuntia, minkä jälkeen se lämmitetään 50°C:seen.

Sitten pulloon lisätään kaksi osaa natriumsulfoksylaatti-formaldehydiä 20 osassa suolatonta vettä ja 2 osaa t-butyylihydroperoksidia 20 osassa suolatonta vettä. Sitten lämpötila kohotetaan 75-80°C:seen ja pidetään siinä kolme tuntia. Sen jälkeen reaktiopullon sisällön annetaan jäähtyä.

Tuotteen NV on 24,4 %; viskositeetti 15 sekuntia mitattuna huoneen lämpötilassa viskosimetrillä nro 4 Ford cup; ja NV:n happoluku on 87.

Tätä pinnoiteyhdistelmää voidaan käyttää samalla tavalla kuin esimerkin 10 yhdistelmää, ja koska ristisidostajan pitoisuus on siinä suurempi, se on, kovettamisen jälkeen jonkin verran hauraampaa.

Esimerkki 13

Esiristisidostajan määrä vieläkin suurempi; 50 % toisen vaiheen monomeeria

Toinen vaihe

Reaktiopulloon pannaan jälleen 2 545 osaa samaa oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotetta, jota käytettiin kahdessa aikaisemmassa

801126

esimerkissä. Sen joukkoon lisätään 95 osaa trimetylolipropaanitrimetakrylaattia, 70 osaa styreeniä, 25 osaa metakryylihappoa ja 277 osaa suolatonta vettä. Pullon sisältöä huuhdellaan sitten typellä puoli tuntia.

Sitten lämpötila kohotetaan 50°C:seen, ja sen jälkeen pulloon lisätään kaksi osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä ja 20 osaa suolatonta vettä, sekä 2 osaa t-butyylihydroperoksidia 20 osassa suolatonta vettä. Lämpötila kohotetaan sitten 75-80°C:seen ja pidetään siinä kolme tuntia. Tämän ajan kuluttua pullon sisällön annetaan jäähtyä huoneen lämpötilaan. Lopputuotteessa on haihtumatonta ainesta 25 %, sen viskositeetti on 25 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup huoneen lämpötilassa ja happoluku (NV) 85,4.

Tämän esimerkin pinnoiteyhdistelmällä on käyttöä kaikissa sovellutuksissa, joihin esimerkin 11 yhdistelmä soveltuu, mutta siitä muodostuu kalvoja, jotka ovat vieläkin hauraampia kuin aikaisempien esimerkkien yhdistelmillä saadut, koska ristisidostaja-pitoisuus on suurempi.

Esimerkki 14

Esi-ristisidostajan määrä vieläkin suurempi; 87 % toisen vaiheen monomeereja

Toinen vaihe

Reaktiopulloon pantiin jälleen 2 545 osaa samaa oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotetta, jota oli käytetty kolmessa edellisessä esimerkissä. Siihen lisätään 165 osaa trimetylolipropaanitrimetakrylaattia, 25 osaa metakryylihappoa ja 277 osaa suolatonta vettä. Kun seosta on huuhdeltu 1-2 tuntia typellä, lämpötila kohotetaan 50°C:seen. Sitten pulloon lisätään kaksi osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä ja 20 osaa suolatonta vettä sekä kaksi osaa t-butyylihydroperoksidia ja 20 osaa suolatonta vettä. Sen jälkeen pullon sisältöä lämmitetään lämpötilan nostamiseksi 75-80°C:seen ja pidetään tuossa lämpötilassa noin kolme tuntia. Pullon sisällön annetaan sitten jäähtyä huoneen lämpötilaan.

Tämän esimerkin mukaisesti valmistetun haihtumattoman aineen pitoisuus on 25,2 %, viskositeetti 16 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup huoneen lämpötilassa ja NV-happoluku 83.

801122

Yhdistelmä soveltuu yleisesti käytettäväksi samoihin sovellutuksiin kuin kolmen edellisen esimerkin yhdistelmät, mutta muodostuneet kalvot ovat hyvin hauraita.

Yleistä

Neljä edellistä esimerkkiä esittävät pinnoiteyhdistelmien ominaisuuksien muunnelmia, joita voidaan saada aikaan käyttämällä toisen vaiheen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kokonaismäärän suhteen lisääntyvin osuuksin esi-ristisidostajaa. Täten esi-ristisidostajan prosenttiluvut toisessa vaiheessa lisätystä monomeerista laskien ovat yhteen koottuna seuraavat:

Esimerkki 11	1 %
Esimerkki 12	10 %
Esimerkki 13	50 %
Esimerkki 14	87 %

Esi-ristisidostajan osuuden lisäämisellä on taipumus lisätä pinnoitteen haurastumisominaisuuksia.

Esimerkki 15

Menetelmä, joka on samanlainen kuin esimerkin 3; tarkoitettu menetelmän vertaamiseen kahden seuraavan esimerkin menetelmän kanssa

Toinen vaihe

Reaktioastiaan pannaan 3 330 osaa tuotetta, jota on valmistettu esimerkin 3 ensimmäisen vaiheen yhteydessä selostetun yleisen menetelmän mukaisesti, jossa on haihtumatonta ainetta (NV) 22,5 % ja 388 osaa suolatonta vettä. Sen jälkeen pulloa huuhdellaan 30 minuuttia typellä.

Pulloon lisätään sitten 3 osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä 27 osassa suolatonta vettä ja sen jälkeen pullon sisältö lämmitetään 80°C:seen. Kahden tunnin kuluessa pulloon lisätään sitten tiputtamalla tai muuta hyvin pienin erin tapahtuvaa lisäysmenetelmää käyttäen seos, joka sisältää 216 osaa styreeniä, 33 osaa metakryylihappoa ja 3 osaa tert-butyylihydroperoksidia. Kun koko tämä seos on lisätty, reaktioastian sisältöä pidetään kolme tuntia 80°C:ssa ja annetaan sitten jäähtyä.

Lopputuote sisältää 24,4 % haihtumatonta ainesta, sen viskositeetti on 14 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup huoneen lämpötilassa ja happoluku (NV) 85.

801122

Tätä yhdistelmää voidaan käyttää yleisesti pinnoitteena ja sitä voidaan aplikoida monin tavanomaisin tavoin. Lämmöllä kovettaminen on tehokasta.

Esimerkki 16

10 %:n monomeeri-kantaerän käyttö

Toinen vaihe

Kuten edellisessäkin esimerkissä, reaktiopulloon pannaan 3 330 osaa samaa 22,5 % haihtumatonta ainetta (NV) sisältävää tuotetta kuin esimerkissä 15. Tällä kerralla kuitenkin pulloon pannaan "kantaerä" monomeeria epoksihartsin kanssa, lisäämällä 22 osaa styreeniä, 3 osaa metakryylihappoa ja 388 osaa suolatonta vettä.

Pullo huuhdellaan 30 minuuttia typellä, minkä jälkeen lisätään 3 osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä ja 27 osaa suolatonta vettä. Pullo lämmitetään sitten 80°C:seen ja kahden tunnin kuluessa lisätään pienin erin seos, jossa on 194 osaa styreeniä, 30 osaa metakryylihappoa ja kolme osaa t-butyylihydroperoksidia. Tämän lisäyksen päätyttyä pulloa pidetään kolme tuntia noin 80°C:ssa ja annetaan sitten jäähtyä.

Lopputuotteen haihtumattoman aineksen (NV) osuus on 24,6 %, viskositeetti 13 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup huoneen lämpötilassa, ja happoluku (NV) 84. Sitä voidaan käyttää yleisesti samalla tavalla kuin esimerkin 15 yhdistelmää.

Huomattakoon, että esimerkin 16 yhdistelmää valmistettaessa käytettäviä komponentteja käytetään samoin suhteellisin osuuksin kuin esimerkin 15 komponentteja. Lopputuotteen valmistuksessa käytettävä menetelmä erosi siitä kuitenkin lievästi sikäli, että reaktioastiassa oli aluperin läsnä noin 10 % monomeeria oksaspolymeerihartsi -reaktiotuotteen dispersion kanssa toisen vaiheen reaktion alkaessa. Vaikkakin näiden kahden vastaavan esimerkin mukaisesti valmistettujen pinnoiteyhdistelmien ilmoitetut ominaisuudet poikkeavat hiukan toisistaan, valmistettujen yhdistelmien uskotaan olevan pääasiallisesti samoja, havaittujen erojen heijastaessa lähinnä erien välisiä eroavuuksia ja mittauksissa tehtyjä havaintovirheitä.

801122

Esimerkki 17

Samanlainen menetelmä kuin esimerkissä 16, mutta reaktiopullossa alunperin enemmän monomeeria (30 %)

Toinen vaihe

Tässä esimerkissä menetelmä on hyvin samanlainen kuin esimerkin 16 menetelmä.

Reaktioastiaan pannaan 3 330 osaa esimerkin 3 ensimmäisen vaiheen yhteydessä selostetun menetelmän mukaisesti valmistettua oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteen dispersiota. Reaktiopulloon pannaan myös 65 osaa styreeniä, 10 osaa metakryylihappoa ja 388 osaa suolatonta vettä. Kun pulloa on huuhdeltu typellä 30 minuuttia, lisätään 3 osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä ja 27 osaa suolatonta vettä. Reaktioastia lämmitetään sitten noin 80°C:seen.

Reaktioastiaan lisätään sitten vähitellen pienin lisäyksin, kuten tiputtamalla, noin kahden tunnin kuluessa pitämällä lämpötila noin 80°C:ssa, seos, jossa on 151 osaa styreeniä, 23 osaa metakryylihappoa ja 3 osaa t-butyylihydroperoksidia. Lisäyksen päätyttyä pulloa pidetään kolme tuntia noin 80°C:ssa, minkä jälkeen sen annetaan jäähtyä.

Lopputuote sisältää noin 24,2 % haihtumatonta ainetta, sen viskositeetti on 12 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup huoneen lämpötilassa. Happoluku (NV) on 84,6.

Esimerkkien 16, 17 ja 18 tuotteet ovat kaikki käyttökelpoisia sellaisinaan pinnoitteina ja sekoittuvat hyvin pigmenttien, ristisidostajien ja muiden apuaineiden kanssa.

Esimerkki 18

Ulkoisen pinta-aktiivisen aineen käyttö

Toinen vaihe

Tässä esimerkissä käytetty oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteen dispersio on sama kuin edellisessä esimerkissä. Reaktioastiaan pannaan 2 545 osaa tätä dispersiota, 165 osaa styreeniä, 25 osaa metakryylihappoa, 277 osaa suolatonta vettä ja 5 osaa kaupan olevaa pinta-aktiivisen aineen liuosta, jota myydään kauppanimellä Aerosol MA-80, joka on konsentraatioltaan 79-%:ista vesiliuosta. Reaktiopulloa huuhdellaan sitten 30 minuuttia typellä.

801122

Kun pullo on lämmitetty noin 50°C:seen, lisätään kaksi osaa natriumsulfoksylaattiformaldehydiä ja 20 osaa suolatonta vettä sekä 2 osaa t-butyylihydroperoksidia ja 20 osaa suolatonta vettä. Pullo lämmitetään sitten 75-80°C:seen ja sitä pidetään sitten tuossa lämpötilassa noin kolme tuntia, minkä jälkeen sen annetaan jäähtyä.

Lopputuote sisältää 25,4 paino-% haihtumatonta ainesta, ja sen viskositeetti on 13 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup huoneen lämpötilassa. Happoluku (NV) on 87,4.

Tässä esimerkissä käytetyn pinta-aktiivisen aineen määrä on kuiva-aineesta laskien noin 0,5 %.

Toistetaan esimerkin 18 menetelmä ainoan eron ollessa siinä, että pinta-aktiivista ainetta käytetään niin paljon, että sen määrä on kuiva-aineeksi laskien noin 3 % kiinteän aineen määrästä. Lopputuote sisältää 25,1 % haihtumatonta ainetta, ja sen viskositeetti on 14 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup huoneen lämpötilassa. Happoluku (NV) on 84,8.

Toistettaessa vielä tämä keksintöä havainnollistava koe käyttämällä 0,5 % natriumlauryylisulfaattia kiinteäksi aineeksi laskettuna, kuiva-aineesta ja noudattamalla muuten samoja menetelmiä, saadaan lopputuotetta, jossa on 24,4 % haihtumatonta ainetta ja jonka viskositeetti on 13 sekuntia mitattuna viskosimetrillä nro 4 Ford cup huoneen lämpötilassa. Happoluku (NV) on 88.

Kaikilla näillä menetelmillä saatiin valmistetuksi käyttökelpoisia pinnoiteyhdistelmiä.

Nämä ja muut tutkimukset ovat osoittaneet, että saniteettipinnoitteiksi tarkoitettujen ruiskutettavien yhdistelmien peittoominaisuuksia voidaan parantaa suorittamalla toinen vaihe ulkoisen kostutusaineen läsnäollessa. Ensisijaisia toisessa vaiheessa käytettäviä ulkoisia kostutusaineita ovat Aerosol MA-80, Aerosol OT, ja Emsol 4600, kaikki sulfosukkinaatteja.

Esimerkkien 1-18 statistinen analyysi ja kommentteja

Edellä esitettyjen esimerkkien käsitettävyyden parantamiseksi ja ymmärrettävyyden helpottamiseksi esitetyistä arvoista on tehty alla olevassa taulukossa 4 esiintyvä taulukon muodossa oleva analyysi.

801122

Taulukko 4

Statistinen analyysi

Likimääräiset paino-%:t kiinteän polymeerin kokonaismäärästä laskien											
Esim.	Epoksi	1. vaiheen tyydyttymättömän monomeerin kokonaismäärä	2. vaiheen tyydyttymättömän monomeerin kokonaismäärä	Ionisoitunut[+] polymeeri		Ionisoitumaton polymeeri		2. vaiheessa lisätty monomeeri[++]		Polymeerin kokonaismäärän likimäär. painosuhde 2. vaiheessa lisättyyn polymeeriin	1. vaiheen polymeerin likim. painosuhde 2. vaiheessa lisättyyn polymeeriin
				Määrä	Likimäär. Q-arvo	Määrä	Likimäär. Q-arvo	Määrä	Q-arvo		
1	45	15	40	36	0,9	24	0,6	40	1	2,5:1	60:40
2	58	19	23	46	2,0	31	1,3	23	1	4,3:1	77:23
3	56	14	30	42	1,4	28	0,9	30	1	3,3:1	70:30
4-10	68	17	15	51	3,4	34	2,3	15	1	6,7:1	85:15
11-18	60	15	25	45	1,8	30	1,2	25	1	4:1	75:25

[+] Laskettu olettaen, että 60 % ensimmäisen vaiheen kiinteän polymeerin kokonaismäärästä on ionisoitunut, ja 40 % on ionisoitumatonta (molemmat ovat karkeita likiarvoja)

[++] Huomaa, että käytettäessä toisessa vaiheessa monomeerina akryylihappoa, se liittyy läsnäolevaan ionisoituvaan polymeeriin

801282

Taulukossa 4 ja muualla tässä yhteydessä kirjainta "Q" tai termiä "Q"-arvo käytetään viittaamaan tietyn komponentin paino-%:iin tai paino-osaan lopputuotteessa olevien kiinteiden aineiden kokonaismäärästä laskien. Toisessa vaiheessa lisätyn monomeerin Q-arvo on yleensä ilmaistu luvulla 1 ja muiden komponenttien Q-arvot osoittavat niiden suhdetta toisessa vaiheessa lisätyn monomeerin Q-arvoon.

Ensimmäisen vaiheen hyvin ionisoitunut oksaspolymeeri-hartsi-reaktiotuote toimii väliaineena, johon lisätty liitäntäpolymeroituva monomeeri polymeroidaan. Kun lisättyä monomeeria pidetään painomäärää Q vastaavana, kokeellisesti on todettu, suorittamalla kokeita esimerkissä 3 valmistetun tyyppisellä ensimmäisen vaiheen reaktiotuotteella, että läsnäolevan ionisoituneen aineen kokonaismäärä, joka on käytettävä pysyvän, homogeenisen, dispergoituneen lopputuotteen valmistamiseksi, on noin 0,3 Q-20 Q tai suurempi ja edullisesti noin 0,5 Q-10 Q. Edullisimmin määrä on välillä 1 Q - noin 5 Q. Ensimmäisen vaiheen oksaspolymeerihartsi -reaktiotuotteessa ionisoituun aineeseen sisältyivät oksaspolymeeri, jonka sivuketjut ovat ionisoituneet, ja ionisoitunut oksastumaton liitäntäpolymeeri.

Ionisoituneen aineen lisäksi ensimmäisen vaiheen hartsi-reaktiotuote sisältää reagoimatonta epoksihartsia. Sellaisen reagoimattoman ja ionisoitumattoman hartsin määrä voi olla mikä tahansa arvoon noin 20 Q asti, mutta edullisesti se on noin 0,3 Q-10 Q ja edullisemmin noin 0,5 Q- 5 Q ja edullisimmin noin 1 Q-2 Q.

Ionisoitumattoman hartsin määrä, joka voi olla dispergoitunut, riippuu läsnäolevan ionisoituneen aineen määrästä. Dispersioiden osalta, joissa oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuote on happoluonteinen, ensimmäisen vaiheen oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteen happoluku (NV) ilmaisee mukavasti ionisoituvuuden ja yleensä ionisoitumisen dipsersiossa pitäisi olla oleellisesti täydellinen. Välillä 30-200 oleva happoluku (NV) riittää yleensä tuottamaan dispersion ja edullinen alue on välillä 45-150. Pysyvien, ruiskutettavien saniteettipinnoite-yhdistelmien dispersioiden osalta edullinen alue on välillä noin 80-90. Nämä arvot koskevat myös toisen vaiheen tuotetta, jonka kiintoainepitoisuus on lisääntynyt ja jonka happolukua voidaan säätää mukavasti sekoittamalla toisen vaiheen monomeerin joukkoon akryylihappoa.

801122

Dispersioiden osalta, joissa oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuote on emäsluonteinen, ionisoituvuuden määrittäminen tapahtuu mukavasti tertiäärisen amino-typen pitoisuuden määrityksen avulla, joskin muutkin indikaattorit ovat käyttökelpoisia. Pysyvien dispersioiden saamiseksi tertiäärisen amino-typen pitoisuuden tulisi olla noin 04,-1,3 paino-% läsnäolevan kiinteän hartsin kokonaismäärästä, joskin paljon laajempi alue on käyttökelpoinen, milloin vähäinen erottuminen on siedettävissä. Yleensä tertiäärinen aminotyppi neutraloidaan täydellisesti haihtuvalla monokarboksyylihapolla, jossa on 1-5 hiiliatomia tai haihtuvalla epäorgaanisella hapolla, kuten suolahapolla. Milloin ionisoituminen saadaan aikaan käyttämällä kvaternoivaa ainetta, kuten dimetyylisulfaattia, pysyviä dispersioita voidaan yleensä saada syntymään, kun kvaternäärisen typen pitoisuus läsnäolevan kiinteän polymeerin kokonaismäärästä laskien on välillä 0,02 - noin 0,2 %.

Eräitä esimerkkejä emäksen luonteisista oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteista ja niiden valmistusmenetelmistä on esitetty alla. Näitä tuotteita voidaan käyttää tämän keksinnön käytännön sovellutuksissa.

Esimerkki 19

Veteen dispergoituva hartsi, joka reagoi amiinin luonteisesti.

Ensimmäisen vaiheen oksaspolymeeri-hartsi - reaktiotuote; amiini-epoksi -addukti

2-butoksi-etanoli-1:tä (32,9 osaa) ja Dow epoksihartsi 661:tä (30 osaa) pannaan nelikaulaiseen pyöreäpohjaiseen pulloon, joka on varustettu typen sisäänjohtoputkella, lämpömittarilla, jäähdyttäjällä kiehuttamista varten, mekaanisella sekoittajalla, jossa on ruostumattomasta teräksestä tehty varsi ja lapa ja lisäyssuppilo. Tätä seosta lämmitetään 115-120°C:ssa typen suojaamana 2-hydroksietyyliakrylaatin (8 osaa), butyyliakrylaatin (44 osaa), styreenin (24 osaa), glysidyyliakrylaatin (4 osaa) ja 78 % aktiivista ainetta sisältävän märän bentsoyyliperoksidin (6,9 osaa) kanssa 30 minuutin ajan pullossa. Tämä monomeeriliuos lisätään epoksiliuokseen lisäyssuppilon kautta 2,5-3 tunnin kuluessa.

Monomeerilisäyksen päätyttyä hartsia pidetään vielä kaksi tuntia 115-120°C:ssa. Sitten hartsi jäähdytetään. Oksiraani-% 0,76; haihtumatonta ainetta 71,1 paino-%; "full body"-viskositeetti Z_4-Z_5-Gardner.

801122

103,4 osaa hartsituotetta lämmitetään sekoittaen typen suojaamana 115-120°C:seen nelikaulaisessa pyöreäpohjaisessa pullossa, joka on varustettu samalla tavalla kuin edellä. Lisäyssuppilon kautta lisätään 15-60 minuutin kuluessa metyylietanoliamiinia (3,7 osaa) pitämällä lämpötila 120°C:ssa tai sen alapuolella. Lisäyksen päätyttyä hartsia pidetään tunnin ajan 115-120°C:ssa. 100 g kohden haihtumatonta hartsia siinä on 60,9 milliekvivalenttia amiinia. Haihtumatonta ainetta on 72,3 paino-%. "Full bodied"-viskositeetti on Z_6-Z_8; väri (Gardner) 15.

112,8 osaan edellä mainittua amiinipitoista, emäs-luonteista oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotetta lisätään seuraavat aineet: 6,6 osaa maitohappoa, 4,0 osaa 2-butoksi-etanoli-1:tä, 4,0 osaa 2-heksoksi-etanoli-1:tä ja 872,6 osaa vettä. Saatu vesidispersio on stabiili ja se soveltuu aplikoitavaksi sähköpinnoittamalla ja myös reagoimaan edelleen olefiini-monomeerien kanssa.

Toisen vaiheen in situ vinyyli-polymerointi

Kun edellä saatua ensimmäisen vaiheen reaktiotuotteen vesidispersiota käytetään väliaineena in situ tapahtuvassa vinyyli-polymeroinnissa, kuten edellä esimerkeissä 1-5, saatujen vesidispersioiden kiinteän vinyylin pitoisuus on lisääntynyt ja, samoin kuin noissa esimerkeissä, lopputuotteen liuotinpitoisuus on vastaavasti pienentynyt. Dispersioita voidaan käyttää pinnoitteiden formuloimiseksi tai niitä voidaan käyttää sellaisenaan kirkkaina, vedellä laimennettavina ilmassa kuivuvina tai kuumentamalla kovetettavina pinnoitteina.

Esimerkki 20

Amiini-luonteisuus, joka on saavutettu käyttämällä tyydyttymätöntä amiini-monomeeria

Ensimmäinen vaihe: Oksaspolymeerin valmistus

Liuos, jossa on Dow Epoxy Resin 661:tä 2-butoksi-etanoli-1:ssä (46,66 osaa, haihtumatonta 64 paino-%) lämmitetään 76°C:seen nelikaulaisessa pyöreäpohjaisessa pullossa, joka on varustettu esimerkissä 19 selostetulla tavalla. 20 minuutin kuluessa lisätään tiputtamalla dietanoliamiinia (aktiivisuus 86 %, 5,11 osaa) antamalla lämpötilan kohota 100°C:seen. Lisäyksen päätyttyä reaktioseokseen lisä-

801122

tään jauhesuppilon kautta fenolia (1,31 osaa). Lämpötila kohotetaan 130-140°C:seen ja pidetään siinä kaksi tuntia.

Valmistetaan monomeerin ja initiaattorin liuos sekoittamalla keskenään styreeniä (19 osaa), butyyliakrylaattia (38,6 osaa), 2-hydroksi-etyyliakrylaattia (7 osaa), dimetyyliaminoetyyli-metakrylaattia (5 osaa) ja dikumyyliperoksidia (4,2 osaa). Tämä monomeeriliuos lisätään sitten reaktioseokseen neljän tunnin kuluessa pitämällä lämpötila 135-141°C:ssa. Lisäyksen päätyttyä hartsia pidetään tunnin ajan 141°C:ssa. Haihtumatonta ainesta on 81,3 paino-%; 100 g kohden haihtumatonta hartsia 36,7 milliekvivalenttia amiinia; viskositeetti (6 osaa hartsia, 4 osaa 2-butoksi-etanoli-1:tä) W-X.

59,2 osaa edellä mainittua hartsia sekoitettiin 3,02 osan kanssa maitohappoa, 6,98 osan kanssa 2-butoksi-etanoli-1:tä ja 156,26 osan kanssa vettä. Muodostunut tuote oli hyvän näköistä vesidispersiota. Tämä dispersio sisälsi 21,5 % haihtumatonta ainetta. Sitä voidaan käyttää sellaisenaan pinnoitteiden formulointiin.

Toisen vaiheen kiinteän aineen lisäys

Edellä valmistettua vesidispersiota voidaan käyttää väliaineena vinyylin polymeroimiseksi in situ, kuten edellä esimerkeissä 1-5, jolloin saadaan valmistetuksi enemmän kiinteää vinyylipolymeeria sisältäviä tuotteita dispergoituneessa muodossa, joita voidaan käyttää pinnoitteina sellaisinaan, tai pigmenttien ja reaktiokykyisten apuaineiden kanssa sekoittamisen jälkeen.

Esimerkki 21

Menetelämuunnelma amiini-pitoisen, emäs-luonteisen oksaspolymeeri-hartsireaktiotuotteen valmistamiseksi

Ensimmäinen vaihe

Dimetyyliaminopropyyliamiinia (448 osaa) lämmitetään 130°C:seen nelikaulaisessa, esimerkin 19 mukaisesti varustetussa pyöreäpohjaisessa pullossa, mutta suojaamalla typellä. 130-131°C:ssa lisätään 2,5 tunnin kuluessa Dow Epoxy Resin 671:tä (2 800 osaa, haihtumatonta 75 paino-%). Kahden tunnin kuluttua ksyleeni (6,59 osaa) (lisätyn hartsin sisältämä) poistetaan vakuumissa nostamalla lämpötila 170°C:seen (korkein käytetty vakuumi 610 mm). Sitten lämpötila alennetaan 154°C:seen ja tunnin kuluessa lisätään alfaolefiiniepoksidia (260 osaa) ja seos pidetään kaksi tuntia 150-155°C:ssa. Viskositeetin

801122

pienentämiseksi lisätään 2-butoksi-etanoli-1:tä (702 osaa). Haihtumatonta ainetta 77,5 paino-%; amiinia 255 milliekvivalenttia 100 g kohden haihtumatonta hartsia.

Tietty määrä edellä mainittua hartsia (46 osaa) lämmitetään typen suojaamana 85°C:seen esimerkissä 19 selostetulla tavalla varustetussa pullossa. Valmistetaan monomeerin ja initiaattorin liuos sekoittamalla keskenään styreeniä (19 osaa), butyyliakrylaattia (38,6 osaa), 2-hydroksietyyliakrylaattia (7 osaa), dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia (5 osaa) ja dikumyyliperoksidia (4,2 osaa) 30 minuutin ajan. Tämä liuos lisätään reaktoriin lisäyssuppilon kautta 2 1/2 - 3 tunnin kuluessa antamalla lämpötila pudota 166°C:seen. Hartsia pidetään 166-167°C:ssa vielä kaksi tuntia. Haihtumatonta ainetta 81,5 paino-%; amiinia 86,8 milliekvivalenttia 100 g kohden haihtumatonta ainetta; väri (Gardner) 12; viskositeetti (6 osaa ynnä 4 osaa etyleeniglykolimonobutyylieetteriä) O-P.

Edellä mainittu hartsi voidaan dispergoida veteen lisäämällä sopivin määrin maitohappoa ja vettä. Sitä voidaan käyttää sellaisenaan pinnoitteisiin ja sitä voidaan käyttää väliaineena polymeroitaessa vinyyliä in situ, kuten edellisissä esimerkeissä.

Esimerkki 22

Menetelmän osana suoritettava epoksihartsin parantaminen

Ensimmäinen vaihe: Natriumasetaatin käyttäminen katalyyttinä epoksin parantamisreaktiossa

5 litran pulloon, johon oli kiinnitetty sekoittaja, lämpömittari ja typpikaasun sisäänjohtoputki, pantiin 1 084 g pienen molekyylipainon omaavaa epoksia (Epon 828, Shell), 614 g bisfenoli A:ta, 57 g ksyleeniä ja 130 g 2-butoksi-etanoli-1:tä. Seos lämmitettiin sitten typen suojaamana 85°C:seen. Pulloon lisättiin 85°C:ssa 0,5l g natriumasetaattia liuotettuna 2,5 g:aan H_2O:ta. Reaktioastiaan vedettiin sitten 430 mmHg:n vakuumi ja sisältö lämmitettiin 140°C:seen. Sitten lämmitystä vähennettiin ja vakuumia pidettiin yllä, kunnes reaktiopullosta oli poistettu 28,7 g haihtuvaa ainetta. Reaktioseosta pidettiin sitten 175°C:ssa, kunnes viskositeetti oli saavuttanut arvon Z_2 40-%:isena 2-butoksi-etanoli-1-liuoksena. Tällöin lisättiin 170 g 2-butoksi-etanoli-1:tä ja reaktiotuote jäähdytettiin 155°C:seen, minkä jälkeen lisättiin 826 g normaali-butanolia sellaisen ajan kuluessa, että liuotin sekoittui kiehumatta voimakkaasti.

801122

Reaktiotuotteen lämpötilan annettiin sitten laskea 117°C:seen. Lämpötilan vakiinnuttua 117°C:seen, reaktiopulloon lisättiin kahden tunnin kuluessa seos, jossa oli 283 g metakryylihappoa, 148 g styreeniä, 4 g etyyliakrylaattia, 38,5 g bentsoyyliperoksidia ja 111 g 2-butoksi-etanoli-1:tä. Lisäyksen päätyttyä lisättiin 62 g n-butanolia. Reaktiotuotetta pidettiin sitten kolme tuntia 117-118°C:ssa.

Kolmen tunnin kuluttua 2 683 g reaktiotuotetta lisättiin seokseen, jossa oli 3 411 g suolatonta H_2O:ta, 193 g 2-butoksi-etanoli-1:tä ja 152 g dimetyylietanoliamiinia, joka seos lämmitettiin sitten 50°C:seen. 10 minuuttia myöhemmin lisättiin vielä 560 g suolatonta H_2O:ta. Tämän emulsion vakiot olivat: NV - 22,9 %, ~~#~~ 4 Ford cup-viskositeetti - 31 sekuntia; happoluku - 83,6 (NV); emäsluku 64,3 (NV). Tätä tuotetta sekoitettiin yön ajan ja annettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan.

Dispergoitua tuotetta voitiin käyttää stabiilien, ruiskutettavien juoma-astioiden pinnoiteyhdistelmien formulointiin.

Toinen vaihe: Ensimmäisen vaiheen kiinteän aineen suhde toisen vaiheen kiinteään aineeseen 75:25; noin 22 osaa styreeniä 3 osaa kohden metakryylihappoa

2 545 g edellä mainittua dipsersiotuotetta pantiin 5 litran pulloon, johon oli kiinnitetty sekoittaja, lämpömittari ja typen sisäänjohtoputki. Pulloon pantiin sitten 277 g suolatonta H_2O:ta, 165 g styreeniä ja 25 g metakryylihappoa. Tätä seosta sekoitettiin sitten 30 minuuttia typen suojaamana. 30 minuutin kuluttua seos lämmitettiin 52°C:seen ja lämmitys poistettiin. Pulloon lisättiin 2 g natriumsulfoksylaattiformaldehydiä liuotettuna 20 g:aan tert.-butyylihydroperoksidia, jota oli laimennettu 20 g:lla suolatonta H_2O:ta. 10 minuutin kuluttua lisättiin lämmitystä ja reaktioseos lämmitettiin 80°C:seen ja pidettiin siinä kolme tuntia 20 minuuttia. Tämä tuote jäähdytettiin sitten sekoittaen 30°C:n alapuolelle. Loppukonstantit olivat: NV - 24,7 %, viskositeetti (~~#~~ 4 Ford cup) - 11,5 sekuntia, happoluku (NV) - 90,8, emäsluku (NV) - 49,5.

Saatua tuotetta formuloitiin edelleen astiapinnoitteena käyttöä varten lisäämällä sopiva määrä ristisidostajaa, kuten Cymel 302:a, ja myös pienin lisäyksin pinta-aktiivista ainetta ja muita modifiointiaineita. Lopputuotetta ruiskutettiin astioiden sisäpintaan. Kalvon painon ollessa 115-125 g astiaa kohden, tuot-

801122

teen peittokyky oli hyvä (arv. emali-arvo 21) ja ensimmäiset haurastumismerkit havaittiin kalvon painon ollessa 160 mg astiaa kohden.

Esimerkki 23

Suurimittakaavainen tuotanto

Toinen vaihe: Menetelmä ruiskutettavan saniteettipinnoiteyhdistelmän valmistamiseksi

Suurta erää ensimmäisen vaiheen dispergoitua tuotetta käytetään alkumateriaalina kiinteän vinyylin lisäämiseksi in situ.

Tämä erä käsittää 24459 kg tuotemateriaalia, jota voidaan käyttää sellaisenaan juoma-astiapinnoitteen formuloimiseksi. Sen likimääräiset ominaisuudet ovat: NV 22,5 %; viskositeetti (#4 Ford cup 25°C:ssa) 55 sekuntia; pH 7,3; emäsluku (NV) 60; amiinia noin 106 milliekvivalenttia 100 g kohden hartsia (NV). Sen kiinteästä aineesta 4640 kg on epoksihartsia ja 748 kg metakryylihappoa, 390 kg styreeniä ja 10 kg etyyliakrylaattia (monomeerin kokonaismäärä 1148 kg).

Erillisissä säiliöissä valmistetaan useita seoksia käytettäviksi toisen vaiheen reaktiossa. Yksi seos valmistetaan 1589 kg:sta styreeniä ja 242 kg:sta metakryylihappoa (seoksen happoluku noin 86). Toinen seos valmistetaan 18,9 kg:sta hydrosulfiittia 195 kg:ssa suolatonta vettä. Kolmas seos valmistetaan 18,9 kg:sta t-butyylihydroperoksidia 195 kg:ssa suolatonta vettä.

Tuotemateriaalierän joukkoon lisätään sitten 2660 kg vettä. Lämpötila säädetään noin 50°C:seen ja seosta sekoitetaan noin puoli tuntia. Sitten lisätään monomeeriseos. Sekoittamista jatketaan koko ajan. Lämpötila säädetään uudelleen noin 50°C:seen. Lisätään hydrosulfiittiseos, sitten kahden minuutin kuluttua lisätään hydroperoksidiseos. 10 minuutin kuluttua lämpötila säädetään 45 minuutin kuluessa tai niillä main 79°C:seen. Erän oltua tässä lämpötilassa noin 2 1/2 tuntia, se jäähdytetään 32°C:n alapuolella ja sitten suodatetaan.

Tuotteen (RP 23-1) NV on noin 25 %, #4 Ford- cup-viskositeetti 25°C:ssa noin 15 sekuntia, emäsluku (NV) noin 46 ja happoluku (NV) noin 85. Sen kiinteän aineen koostumuksesta noin 76 % on ensimmäisen vaiheen kiinteää ainetta, noin 21 % styreeniä ja noin 3 % metakryylihappoa.

Edullisen tästä tuotteesta saatavan ruiskutettavan, juoma-astiaan aplikoitavaksi tarkoitetun yhdistelmän koostumus on likimäärin seuraava:

801122

	Paino-%
RP 23-1	75,6
dimetyylietanoliamiini	1,21
Aerosol MA-80 (80 %)	0,12
Cymel 303	0,97
DMW	22,1

ja ominaisuudet seuraavat: NV noin 20,5 %; # 4 Ford cup-viskositeetti 25°C:ssa noin 32 sekuntia; amiinia noin 137 milliekvivalenttia tai niillä main 100 g kohden hartsia (NV) ja pH noin 8,1 - 8,2.

Yleistä

Polymeroitaessa lisättyä toisen vaiheen monomeeria in situ ensimmäisen vaiheen oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteen vesidispersiossa, lopputuotteen ominaisuudet voidaan säätää halutunlaisiksi. Ionisoitumisen määrä voi olla sellainen, että osaset pysyvät sekoittamatta stabiilina suspensiona lähes rajattoman kauan huoneen lämpötilassa varastoitaessa. Osaset näyttävät omaavan eräitä suspendoituneiden osasten ominaisuuksia ja eräitä liuenneen aineen ominaisuuksia. Osasten katsotaan olevan paljaalla silmällä nähtäviä, koska ensisijaiset dispersiot ovat opaloivia. Koska kuitenkin suspensio on valmistettavissa siten, että laskeutumista ei tapahdu, dispersio voi olla joko epätavallisen stabiili tai aineen voidaan katsoa olevan, ainakin osittain, liuoksessa. Ensimmäisen vaiheen reaktiotuotteessa oleva ionisoitunut aine näyttelee ilmeisesti tiettyä osaa aiheuttaessaan toisessa vaiheessa tapahtuvan polymeroitumisen seurauksena tuotteen muodostumisen, jossa osaset pysyvät dispergoituneena.

Toisen vaiheen polymeroinnin yhteydessä voidaan käyttää ulkoista pinta-aktiivista ainetta, kuten on esitetty esimerkissä 18. Ulkoisen pinta-aktiivisen aineen käytöllä näyttää olevan erityisen arvokas merkitys parantaessaan in situ polymeraatista valmistettujen pinnoitteiden peittokyky- ja tartuntaominaisuuksia. Käytettävissä on hyvin erilaisia kaupan olevia ulkoisia pinta-aktiivisia aineita. Anionisista aineista ovat esimerkkeinä esim. Rohm and Haas'in Tamol 731 ja W.R. Grace'n Daxad 30. Toinen tyydyttävä ja ensisijainen ulkoinen pinta-aktiivinen aine, joka on esimerkissä 18 käytetyn tyyppinen, on Aerosol MA, American Cyanamid'in valmiste, jota on saatavissa tetranatrium-N-(1,2-dikarboksietyyli-N-oktadekyylisulfo-

801122

sukkinamaatin) 80-%:isena vesiliuoksena. Eräs toinen tyydyttävä ulkoinen pinta-aktiivinen aine on Aerosol 22, American Cyanamid'in valmiste, jota on saatavana natrium-diheksyyli-sulfosukkinaatin 35-%:isena vesiliuoksena. Käyttökelpoisia ovat myös kahden tai useamman ulkoisen pinta-aktiivisen aineen yhdistelmät.

Kostutusaineen lisäämisellä ulkoiseksi pinta-aktiiviseksi aineeksi voi olla vaikutusta samentumiskestävyyteen, erityisesti paistolämpötilojen ollessa lähellä noin 204°C. Ristisidostajan, kuten Cymel 303:n lisääminen parantaa kuitenkin tilannetta.

Ensimmäisessä vaiheessa läsnäolevan liuottimen ja veden määrä on pidettävä käsittelyä helpottavalla tasolla. Ensimmäisessä vaiheessa on yleensä suositeltavaa käyttää liuotinseosta, ensisijaisimmin veden kanssa sekoittuvaa systeemiä, vaikkakaan liuottimen käyttö ei ole oleellista. Epoksihartsit liukenevat yleensä ketoneihin, eettereihin ja estereihin. Käyttökelpoisia liuottimia ovat n-propyyliketoni, metyyli-isobutyyliketoni, di-isobutyylieetteri, n-propyyliasetaatti, n-butyyliasetaatti, etyylibutyraatti, alkoksietanoli, tai dietyleeniglykolin alkyylieetteri. Ensisijainen liuotin on 2-butoksi-etanoli-1.

Lähinnä käytetään liuotinsysteemiä, jossa, ensisijaisen liuottimen lisäksi, on toista orgaanista, nestemäistä liuotinta, jonka ei tarvitse välttämättä liuottaa itse epoksihartsia, vaan joka sekoittuu ensisijaisen liuottimen kanssa ja voi myös liuottaa tai solvatoida ensimmäisen vaiheen runkohartsin ja myös liitäntäpolymeerin sivuketjuja. Ensisijainen toinen liuotin on n-butanoli.

Joka tapauksessa ei ole välttämätöntä, että liuos saadaan syntymään joka vaiheessa. Liuottimen (liuottimien) tarkoituksena on pikemminkin helpottaa käsittelyä kuin liuottaa komponentit.

Vaikkakin menetelmä on esitetty esimerkeissä suoritettavaksi vesidispersiossa, veden läsnäolon ei uskota olevan oleellista. Näyttää siltä, että toisen vaiheen in situ-polymerointi voidaan suorittaa, kunhan läsnä on vain juuri niin paljon liuotinta, että materiaalia voidaan käsitellä käytännöllisellä tavalla, tai myös siten, että mitään liuotinta ei ole läsnä, edellyttäen, että käsittelymahdollisuus säilyy. Käsittelyn helpottamiseksi läsnä on kuitenkin ensisijaisesti riittävin määrin liuotinta ja vettä sekä ensimmäisen että toisen vaiheen tuotteissa. Toisen vaiheen osalta 40 %:n kiinteiden aineiden konsentraatio voi olla sopiva koostumuksesta

801122

riippuen, mutta tuote on jo hyvin paksua kiinteiden aineiden määrän ollessa vain 35 %. Näin ollen usein todetaan olevan käytännöllistä valmistaa 20-30 % kiinteää ainetta sisältävää tuotetta pintoihin aplikoitavan formuloinnin helpottamiseksi.

Vesi on ainoa käytännöllinen dispergointiaine silloin, kun materiaali on ionisoitava. Nestemäinen ammoniakki ja hydratsiini ovat teknillisesti mahdollisia, mutta käytännössä vain vesi mahdollistaa ionisoitumisen tapahtumisen.

Termiä "dispersoidi" käytetään tässä viittaamaan hienojakoisiin osasiin, jotka antavat opaloivan ulkonäön tämän keksinnön tuotteille.

Ensimmäisen vaiheen tuote sisältää ennen inversiota veteen, lähinnä noin 60 paino-% kiinteitä aineita ja noin 40 paino-% liuottimia. Inversion aikana, lisättäessä vettä ja haihtuvaa amiinia tai muuta ionoivaa ainetta, kiinteiden aineiden ja orgaanisten liuottimien pitoisuudet, koko seoksesta laskien, pienenevät. Toisen vaiheen aikana, lisättäessä enemmän kiinteitä aineita ja enemmän vettä, orgaanisen liuottimen pitoisuus koko seoksesta laskien pienenee vielä edelleen. Tämä on merkittävä etu, koska liuottimen määrä, joka voidaan päästää ilmakehään, on monilla alueilla usein lailla rajoitettua.

Keksintöä käytännössä sovellettaessa käytettävät epoksihartsit on identifioitu ensisijaisesti halutun molekyylipainon tai epoksiekvivalenttipainon (EEW:N) perusteella. Niitä on identifioitu yksityiskohtaisemmin edellä mainituissa US-patenttijulkaisussa 4 212 781 ja FI-kuulutusjulkaisussa 64 606. Dow Chemical'in C.E.R. 331 epoxy resin on ensisijainen pienimolekyylinen lähtöhartsi, mutta sen EEW on nostettu käyttöä varten ensisijaisesti noin 4 000:ksi tai niille main. Tähän verrattavien, teknillisinä saatavien epoksihartsien kokoa voidaan lisätä käyttökelpoista EEW-arvoa vastaavaksi katalyyteillä, kuten natrium- tai kaliumasetaatilla tai samankaltaisilla alkalisilla aineilla. Koska eräitä hartseja myydään liuottimissa ja/tai niissä jäljellä olevien katalyyttien kera, on noudatettava huolellisuutta.

Käyttökelpoinen on Dow Chemical'in D.E.R. 669 epoxy resin, EEW noin 4 500, samoin kuin sen tuote D.E.R. 668, EEW noin 2 750. Käyttökelpoisia ovat myös Shell'in Epoxy resin 1010, EEW noin 5 000 ja sen Epon Resin 1009, EEW noin 3 250. Nämä ovat kiinteitä hartseja.

801122

Käyttökelpoisia toisen vaiheen vinyylimonomeereja ovat vinyyliryhmän (CH_2=CH-) sisältävät monomeerit. Tällaisia vinyylimonomeereja ovat vinylideenikloridi; aryylialkeenit, kuten styreeni, vinyylitolueeni, alfa-metyylistyreeni, diklooristyreeni ja näiden kaltaiset monomeerit; C_1-C_{15}-alkyyliakrylaattiesterit, ja erityisesti (alempialkyyli)akrylaatit, kuten metyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti ja (alempialkyyli)metakrylaatit, kuten metyylimetakrylaatti, butyylimetakrylaatti ja, yhtä hyvin, akryylihapon tai metakryylihapon nonyyli-, dekyyli-, lauryyli-, isobornyyli-, 2-etyyliheksyyli- ja oktyyliesterit, myös trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, 1,6-heksanidiolidimetakrylaatti, ja näiden kaltaiset yhdisteet; hydroksi-(alempialkyyliakrylaatit, kuten hydroksipropyyliakrylaatti, hydroksietyyliakrylaatti ja näiden kaltaiset yhdisteet; hydroksi(alempialkyyli)metakrylaatit, kuten hydroksietyylimetakrylaatti, hydroksipropyylimetakrylaatti ja näiden kaltaiset yhdisteet; amino(alempialkyyli)metakrylaatit, kuten N,N-dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti; amino(alempialkyyli)akrylaatit, kuten N,N-dimetyyliaminoetyyliakrylaatti; (alempialkenyyli)nitriilit, kuten akryylinitriili, metakryylinitriili ja näiden kaltaiset yhdisteet; (alempialkenyyli)karboksyylihapot, kuten akryylihappo, metakryylihappo ja näiden kaltaiset hapot; (alempialkenyyli)amidit, kuten akryyliamidi, metakryyliamidi, isobutoksimetyyliakryyliamidi ja näiden kaltaiset yhdisteet; hydroksi(alempialkyyli)alkenyyliamidit, kuten hydroksimetyyliakryyliamidi, ja tämän kaltaiset yhdisteet; (alempialkyyli)buteenidioaatit, kuten dibutyylimaleaatti, dibutyylifumaraatti ja näiden kaltaiset yhdisteet; vinyyli(alempialkenoaatit), kuten vinyyliasetaatti ja vinyylipropionaatti ja näiden kaltaiset yhdisteet; vinyylikloridi ja muut vinyylihalogenidit; isopreeni, konjugoitu butadieeni ja näiden kaltaiset yhdisteet; jne.

Tässä keksinnössä ensisijaisia vinyylimonomeereja ovat styreeni, butyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti ja metakryylihappo. Vinyylimonomeerin kokonaismäärästä allyyli-aineita voi olla läsnä enintään noin 25 %.

Jotta vinyylimonomeeri saadaan polymeroitumaan, ainakin yhtä initiaattoria lisätään ensimmäisen vaiheen vesidispersioon ennen kuin tai sinä aikana, kun siihen lisätään sekoittaen tämän kaltaista vinyylimonomeeria. Tässä käytettynä termillä "initiaattori" tai "vapaaradikaali-initiaattori" viitataan mihin tahansa aineeseen, joka lisättynä näyttää edistävän liitäntäpolymeroitumista. Toisen

801122

vaiheen polymeroinnissa käytettävä initiaattorin tyypillinen määrä on välillä noin 0,1 - 5 osaa 100 p..no-osaa kohden ensimmäisessä vaiheessa lisätyn vinyylimonomeerin tai sen kanssa ekvivalentin tuotteen kokonaismäärää, ja lähinnä noin 0,5 - 3 osaa 100 osaa kohden vinyylimonomeerin kokonaismäärää, mutta suurempien tai pienempien määrien käyttö on mahdollista.

Yhden vaiheen arviointi, lisäämällä vähitellen toisen vaiheen monomeeria, verrattuna "kantaerän" käyttöön, kuten esimerkeissä 16 ja 17, osoittaa, että kantaerän käyttö ei ilmeisesti tarjoa mitään etua ja että erillä, jotka on valmistettu yksivaiheisella menetelmällä, käyttämällä kuitenkin vähittäistä lisäysmenettelyä, on ilmeisesti usein paremmat ruiskutusominaisuudet. Työskentelemällä tätä yksivaiheista menetelmää käyttäen, on ilmeistä, että 1 %:n initiaattorimäärän käyttö, lisättynä 50°C:ssa ja pidettäessä seosta 80°C:ssa, näyttää parhaalta monomeerin tehokkaan konversion kannalta.

Redoksisysteemillä aikaansaatava initioituminen on äärimmäisen tehokasta. Voidaan käyttää orgaanista peroksidia tai epäorgaanista peroksidia, kuten vetyperoksidia, ammoniumpersulfaattia, natriumpersulfaattia, tai kaliumpersulfaattia. Peroksidi-katalyytti on yhdistetty tehokkaasti pelkistysaineen, kuten alkalimetallisulfiitin, -vetysulfiitin tai metavetysulfiitin tai hydrosulfiitin tai hydratsiinin kanssa. Redoksisysteemin vaikutusta voidaan kontrolloida käyttämällä ketjunsiirtoainetta tai säännöstelijää, kuten merkaptoetanolia tai muuta merkaptaania. Sellaisella säännöstelijällä on myös redoksisysteemiin sisältymätöntä käyttöä orgaanisten tai epäorgaanisten peroksidien ja atso-katalyyttien, kuten atsodi-isobutyronitriilin, atsodi-isobutyyliamidin tai dietyyliatsodi-isobutyraatin yhteydessä.

Ensisijaisia initiaattoreita ovat persulfaatit, kuten kaliumpersulfaatti, natriumpersulfaatti, ammoniumpersulfaatti ja näiden kaltaiset persulfaatit. Toisen käyttökelpoisen initiaattoriryhmän muodostavat perkarbonaatit, kuten di-isopropyyli-perkarbonaatti ja tämän kaltaiset perkarbonaatit.

Toisen käyttökelpoisen initiaattoriryhmän muodostavat orgaaniset peroksidit. Erään sopivan peroksidiryhmän muodostavat diasyyliperoksidit, kuten bentsoyyliperoksidi, lauroyyliperoksidi, asetyyliperoksidi, kaproyyliperoksidi, butyyliperbentsoaatti, 2,4-dikloori-bentsoyyliperoksidi, p-kloori-bentsoyyliperoksidi ja näiden kal-

801122

taiset peroksidit. Erään toisen ryhmän muodostavat ketoniperoksidit, kuten metyylietyyliketoniperoksidi ja tämän kaltaiset peroksidit, ja toisen ryhmän muodostavat alkyylihyroksiperoksidit, kuten t-butyylihydroperoksidi ja tämän kaltaiset hydroperoksidit. Lisäksi erään toisen ryhmän muodostavat vesipitoiset vetyperoksidit.

Esimerkkejä atso-katalyyteistä ovat atsodi-isobutyronitriili, atsodi-isobutyyliamidi, dimetyyli- tai dietyyli- tai dibutyyliatsodi-isobutyraatti, atsobis-(α,γ-dimetyylivaleronitriili), atsobis-(α-metyylibutyronitriili), atsobis-(α- metyylivaleronitriili), dimetyyli- tai dietyyli-atsobismetyylivaleraatti ja näiden kaltaiset yhdisteet.

Yleensä initiaattori valitaan puoliintumisajan perusteella siten, että polymeroitumisen aikana sitä on läsnä sellaisin tehoavin määrin, että reaktion tapahtuminen loppuun on varmistettavissa. Ensisijaisia ovat initiaattorit, jotka ovat pääasiallisesti kuluneet loppuun polymeroitumisen päätyttyä.

Sellaisen polymeroitumisen tapahtuessa tai aikana voi olla läsnä eräitä muita aineryhmiä, kuten ketjunsiirtoaineita, kuten n-oktyylimerkaptaania t-dodekyylimerkaptaania; pelkistysaineita, kuten natriumvetysulfiittia, natriumformaldehydi-sulfoksylaattia, natriumhydrosulfiittia ja natriumtiosulfaattia ja näiden kaltaisia aineita. Sellaisten aineiden tai lisäaineiden, mikäli niitä käytetään, määrä on tyypillisesti alle noin viisi paino-% reaktiosysteemissä olevien kiinteiden aineiden kokonaismäärästä laskien. Vinyylimonomeerien polymerointiasiantuntijoille sellaiset lisäaineet ovat tuttuja.

Tämän keksinnön ohjeiden mukainen vinyylimonomeerien polymerointi in situ tapahtuu yleensä nestefaasi-olosuhteissa lämpötilojen ollessa noin 25-100°C edullisesti 50-100°C ja edullisimmin 50-80°C. Polymerointiajat vaihtelevat riippuen lähtöaineista, olosuhteista ja näiden kaltaisista tekijöistä; tyypilliset reaktioajat ja monomeerien lisäysajat ovat välillä noin 1-3 tuntia, mutta yleisiä ovat pitemmät ja lyhyemmätkin ajat.

Eräissä tapauksissa poikkeuksellisen korkeiden lämpötilojen käyttö voi olla toivottavaa. Sellaisissa tapauksissa, jolloin epoksihartsi on terminoitu todennäköisten ei-toivottujen reaktioiden vähentämiseksi, polymerointilämpötila voi olla niinkin korkea kuin

801122

160°C. Monomeerin polymeroitumisnopeutta ei kontrolloida ainoastaan lämpötilan avulla, vaan myös sellaisten muuttujien, kuten initiaattorin (initiaattorien) määrän ja tyypin avulla, sen konsentraation, muiden läsnäolevien kiinteiden aineiden konsentraation ja tyypin ja muiden tekijöiden avulla.

Valmistettaessa tämän keksinnön mukaista tuotetta, vinyylimonomeeri lisätään tavallisesti vähitellen tai pienin lisäyksin hyvin ionisoituneen oksaspolymeeri-hartsi -reaktiotuotteen vesidispersioon, ionisoituneiden kohtien sijaitessa sivuketjuissa, sellaisella nopeudella, että eksoterminen polymeroituminen on kontrolloitavissa sopivalla tavalla. Edullisissa olosuhteissa, kuten eksotermisyyden ollessa kontrolloitavissa, monomeeri voidaan lisätä kerralla ja tämä menettely on yleensä suotava valmistettaessa dispersioita, jotka on tarkoitus käyttää saniteettipinnoiteyhdistelmien valmistamiseen, mutta, kuten useissa edellä esitetyissä keksinnön kuvauksissa on osoitettu, jotakin monomeeria voi kuitenkin olla läsnä dispersiossa "kantaeränä" aikana, jolloin jäljellä oleva monomeeri ja initiaattori lisätään.

Tyypillisenä esimerkkinä sellaisessa in situ tapahtuvassa polymerointiprosessissa vesidispersio, johon monomeeri lisätään, voi sisältää ainakin yhtä veden kanssa sekoittuvaa orgaanista nestemäistä liuotinta, jota voi olla läsnä enintään noin 60 % orgaanisen nestemäisen liuottimen kokonaismäärästä laskien, loppuosan ollessa myöskin ensisijaisesti noin 60 % orgaanisen nestemäisen liuottimen kokonaismäärästä, sen ollessa toista veden kanssa sekoittuvaa nestettä, johon liitäntäpolymeeri liukenee. Tiettyjen vinyyliasetaatin kaltaisten monomeerien muodostamia mahdollisia poikkeuksia lukuun ottamatta vinyylimonomeerien polymeroituminen tämän keksinnön mukaisen ensimmäisen vaiheen dispersion läsnäollessa johtaa yllättäen konversioihin, joissa tyypillinen konversio on suurempi kuin noin 90 % lähtömonomeeristä laskien, ja yleensä suurempi kuin noin 95 %.

Tiedossa on muitakin menetelmiä epoksihartsien suspendoimiseksi vesidispersioihin kuin tämän keksinnön menetelmät. Samoin muita happo-luonteisia ja emäs-luonteisia polymeerejä on ehdotettu käytettäviksi dispersiofaasin aineksina nestemäisessä väliaineessa, jossa vinyylipolymeroinnit on tarkoitus suorittaa, edistämään hyvin hienojakoisten polymeeriosasten muodostumista ja/tai stabiloimaan

801122

vinyylipolymeeriosasten pysymistä suspensiossa niiden muodostuessa tai niiden muodostumisen jälkeen. Edellä mainittujen US-patenttijulkaisun 4 212 781 ja FI-kuulutusjulkaisun 64 606 ensimmäisen vaiheen dispersiot, happo-luonteinen oksaspolymeeri mukaan lukien, ovat kuitenkin ensisijaisia tämän keksinnön yhteydessä käytettäviä dispersioita. Systeemin ollessa happoluonteinen, ja erityisesti toisen vaiheen happo-luonteisen vinyylipolymeerin ionisoimiseksi, dimetyylietanoliamiini on ensisijainen yhdiste. Muita haihtuvia emäksiä, joita on käytetty, ovat di-isopropanoliamiini, trietanoliamiini, tri-isopropanoliamiini, dietyylietanoliamiini ja ammoniakki. (Haihtuva emäs on emäs, josta ei jää havaittavaa jäännöstä 204°C:ssa tehokuivausta käytettäessä.)

Kun ensimmäisen vaiheen oksaspolymeeri-hartsi - reaktiotuote ja/tai toisen vaiheen vinyylipolymeeri on emäs-luonteinen, käytettävä neutraloiva aine on happo, lähinnä haihtuva happo. Muutamia tyypillisiä sopivia aineita ovat suolahappo, rikkihappo, fosforihappo, muurahaishappo, kloorietikkahappo, etikkahappo, glykolihappo, omenahappo, maleiinihappo, fumaarihappo, meripihkahappo, maitohappo ja näiden kaltaiset hapot. Molekyylissä olevien tertiääristen aminotyppiatomien yhteydessä voidaan käyttää myös kvaternoivia aineita. Näitä voivat olla esimerkiksi metyylijodidi, dimetyylisulfaatti, metyylikloridi, etyylikloridi ja näiden kaltaiset aineet.

Syötävien aineiden kanssa kosketuksiin joutuvia pinnoitteita valmistettaessa on vältettävä myrkyllisten aineiden käyttöä.

US-patenttijulkaisun 4 212 781 ja FI-kuulutusjulkaisun 64 606 mukaisen oksaspolymeerin käyttö mahdollistaa suhteellisen suuren molekyylipainon omaavan reaktiokykyisen polymeerin käytön. Tästä syystä, ja johtuen eduista, jotka ovat saavutettavissa käytettäessä oksaspolymeeriä, jonka molekyylipaino on yli 4 000, edullisesti 8 000-12 000, reaktiokykyinen polymeeri on edullisesti oksaspolymeeri, jonka rungon molekyylipaino on ainakin 4 000, sen reaktiokyvyn johtuessa sivuketjuista, jotka ovat liittyneet runkoon pysyvin hiili-hiili -sidoksin siten, että oksaspolymeeri on hydrolysoitumisen kestävää.

Yleensä ensimmäisen vaiheen ja toisen vaiheen tuotteille on tyypillistä kalvon muodostaminen, so. ne pystyvät muodostamaan yhtenäisen ja koossapysyvän kalvon huoneen lämpötilassa ja/tai paistolämpötiloissa.

801122

Erityisen kestävien pinnoitteiden valmistamiseksi saadusta dispergoituneesta tuotteesta on edullista ristisidostaa aminoplasti-hartsilla. Tyypillisiä aminoplasteja ovat melamiini, bentsoguanamiini, asetoguanamiini ja ureahartsit, kuten urea-formaldehydi. Kaupan olevia, tähän tarkoitukseen soveltuvia aminoplasteja, jotka ovat veteen liukenevia tai dispergoituvia, ovat Cymel 301, Cymel 303, Cymel 370 ja Cymel 373 (kaikkien ollessa American Cyanamid'in tuotteita, Stamford, Connecticut, ja melamiini-pohjaisia, esim. Cymel 301 on heksametoksimetyylimelamiini) ja Beetle 80 (American Cyanamid'in tuotteita, jotka ovat metyloituja tai butyloituja virtsa-aineita). Jos akryyliamidia tai tämän kaltaista monomeeria on käytetty vinyylimonomeerina joko ensimmäisessä vaiheessa, toisessa vaiheessa, tai molemmissa vaiheissa happoluonteisessa hartsireaktiotuotteessa, tuote on itsestään ristisidostuva. Toinen tapa saada reaktioseos ja oksaspolymeeri itsestään ristisidostuvaksi, on käyttää alussa ensimmäisen vaiheen monomeeriseoksessa koko polymeroituvana monomeerimääränä tai osana siitä akryyliamidin alkyylijohdannaista tai bismaleimidin kaltaista ainetta.

Muita sopivia aminoplasti-hartseja ovat ne, joita on valmistettu aldehydin ja formoguanamiinin välisen reaktion avulla; ammeliini; 2-kloori-4,6-diamiini-1,3,5-triatsiini; 2-fenyyli-p-oksi-4,6-diamino-1,3,5-triatsiini; 2-fenyyli-p-oksi-4,6-trihydratsiini-1,3,5-triatsiini; ja 2,4,6-trietyyli-triamino-1,3,5-triatsiini. Ensisijaisia ovat mono-, di- tai triaryylimelamiinit, kuten 2,4,6-trifenyyli-triamino-1,3,5-triatsiini. Muita aldehydejä, joita on käytetty amino-yhdisteen kanssa tapahtuvassa reaktiossa hartsimaisten aineiden muodostamiseksi, ovat krotonialdehydi, akroleiini tai yhdisteet, jotka kehittävät aldehydejä, kuten heksametyleenitetramiini, paraldehydi ja näiden kaltaiset aineet.

Jos oksaspolymeerissä on vähän tai ei lainkaan oksiraani-reagointia, silloin ristisidostaja on välttämätön; muussa tapauksessa on toivottavaa, että oksaspolymeeri on lämmön vaikutuksesta itsestään ristisidostuvaa.

Tämän keksinnön pinnoiteyhdistelmä on pigmentoitavissa ja/tai opaloitavissa tunnetuilla pigmenteillä ja opaloivilla aineilla. Moniin käyttötarkoituksiin, elintarvikkeet mukaan lukien, ensisijainen pigmentti on titaanidioksidi. Pigmenttiä käytetään yleensä suh-

801122

teen pigmentti-sideaine ollessa 0,11:1 - 1:1, paino-osina. Täten titaanidioksidi-pigmenttiä voidaan lisätä seokseen noin 5-40 paino-% seoksen kiinteiden aineiden määrästä laskien.

Saatua vesipitoista pinnoiteseosta voidaan aplikoida tyydyttävästi millä tahansa tavanomaisella pinnoiteteollisuuden tuntemalla menetelmällä. Täten aplikointi voidaan suorittaa käyttämällä ruiskutusta, rullalla levitystä, kastelua, valupinnoitusta tai elektrolyyttistä sähkösaostusta sekä kirkkaiden että pigmentoitujen kalvojen valmistamiseksi. Ruiskutusta pidetään usein ensisijaisena menetelmänä. Metallipinnalle aplikoinnin jälkeen pinnoite kovetetaan lämmittämällä, lämpötilojen ollessa noin 95 - 235°C tai korkeampia, 1-20 minuuttia, ajan, joka riittää kovettumisen loppuun saattamiseksi, samoin kuin kaiken siinä mahdollisesti olevan haihtuvan aineen haihduttamiseksi. Kalvoja voidaan lisäksi kuivata ilmassa ympäristön lämpötiloissa pitempien aikojen kuluessa.

Metallilevyalustoille, joita on tarkoitus käyttää juomasäiliöissä ja erityisesti hiilidioksidipitoisten juomien, kuten oluen säiliöissä, pinnoitteita on aplikoitava 0,8 - 23 g polymeeripinnoitetta neliömetriä kohden suojattavaa metallipintaa. Edellä esitetyn saavuttamiseksi aplikoidun vesidispersiopinnoitteen paksuus voi olla jopa 2,5-25 x 10^{-8}m.

Tämän keksinnön mukaisesti valmistettuja seoksia voidaan käyttää sellaisinaan pinnoiteseoksina tai perusseoksena, josta voidaan muodostaa pinnoiteseoksia. Kuitenkin ensisijaisten kohteidensa osalta, joihin tämän patenttihakemuksen esimerkit ensisijaisesti liittyvät, keksintö koskee vedellä laimennettavien, ruiskutettavien seosten valmistusta, jotka on tarkoitettu käytettäviksi juomasäiliöiden, erityisesti olutsäiliöiden pinnoittamiseen.

Keksinnön mukaisesti valmistetut pinnoitteet tarjoavat etuina: taloudellisuutta; orgaanisten liuottimien suhde kiinteiden aineiden määrään on suhteellisen pieni (merkittävä ympäristön kannalta) ja saadaan aikaan ruiskutettavia koostumuksia, joissa haihtuvan orgaanisen liuottimen pitoisuus on pienin mahdollinen.

Tämän keksinnön mukaisesti valmistettujen olutsäiliöpinnoiteseosten säilyvyys on erinomaisen hyvä, kestävyys samentumista ja himmentymistä vastaan hyvä, ja hyvä tartunta säiliöihin, olivatpa nämä valmistetut alumiini-, teräs- tai tinalevystä. Sellaiset pin-

801122

noiteseokset voidaan kovettaa muutamassa sekunnissa noin 230°C:ssa tai niillä main, mutta ne kovettuvat alhaisemmissakin lämpötiloissa, kuten 204°C:ssa ja hartsin höyrystymisen (haihtuvuuden) osalta niiden ominaisuudet ovat erinomaiset. Täytettynä pinnoitettu säiliö voidaan altistaa korkeille lämpötiloille, kuten pastörointia varten, pinnoitteen himmenemättä. Siten pinnoitetuista säiliöistä ei lähde makua juomaan, eikä juoma kehitä mitään ei-toivottua tuoksua, samentumaa tai sumua. Lisäksi pinnoitteet mahdollistavat välttämättömät muotoilutoimenpiteet, jotka pinnoitetulle metallille joudutaan suorittamaan, ilman että syntyisi halkeamia, minireikä tai näiden kaltaisia vaurioita. Pinnoitteet kestävät pastörointilämpötiloja eivätkä sisällä mitään komponentteja, jotka kulkeutuisivat juomaan pastöroinnin tai varastoinnin aikana.

Vaikkakin keksinnön mukaisesti valmistetut yhdistelmät on ensisijaisesti tarkoitettu käytettäviksi nestemäisinä pinnoitteina, ne voidaan muuntaa jauheiksi, aplikointia varten tai saatettavaksi uudelleen juoksevaan muotoon.

Keksinnön menetelmä mahdollistaa valmistuslaitteiston tehokkaamman käytön myydyn kiinteän aineen yksikköä kohden, ja pienentää täten kuluja ja reaktorikapasiteetin lisäystarvetta. Vaikkakin "toista vaihetta" on tässä selostettu ja esitetty esimerkein yhtenä ainoana in situ tapahtuvana vinyylin polymerointina kiinteän aineen pitoisuuden lisäämiseksi, sellaisia polymerointeja voidaan suorittaa kaksi tai useampiakin peräkkäin, riippuen toivotuista lopullisista ominaisuuksista ja yhdistelmästä.

801122

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polymeeriyhdistelmän valmistamiseksi vesidispersiossa, t u n n e t t u siitä, että

a) yhdistetään toisiinsa

i) vesipitoisessa väliaineessa oleva dispersio, joka dispersio muodostuu

hartsista, jossa on alifaattisia runkohiiliatomeja, joihin on sitoutunut yksi tai kaksi vetyatomia, ja joka hartsi on aromaattinen diepoksidihartsi, vinyylikloridipolymeeri tai -sekapolymeeri, akryylihartsipolymeeri tai -sekapolymeeri, hiilivetyhartsi, polyuretaani tai polyesteri;

liitäntäpolymeeristä, joka sisältää ionisoituneita karboksyylihappo- tai amiiniryhmiä; sekä

ionisoituneesta oksassekapolymeeristä, joka sisältää mainitun, alifaattisia runkohiiliatomeja sisältävän hartsin sekä mainitun liitäntäpolymeerin yksiköitä, ja joka oksassekapolymeeri ei ole altis hydrolysoitumiselle ja jolla oksasekapolymeerillä on runko, jossa on alifaattisia hiiliatomeja, joihin oksastumattomassa tilassa on sitoutunut yksi tai kaksi vetyatomia, ja jossa ainakin yksi sivuketju on oksastunut runkoon hiili-hiili -sidoksella jonkin alifaattisen hiiliatomin kohdalla, jolloin oksaspolymeerimolekyylien sivuketjuissa on riittävä määrä ionisoituneita karboksyylihappo- tai amiiniryhmiä, jotta saadaan aikaan oksaspolymeerin suspensio vesipitoisessa väliaineessa,

ii) liitäntäpolymeroituvia vinyylimonomeerejä, joista ainakin yksi monomeeri sisältää reaktiokyvyttömiä ryhmiä,

iii) polymerointi-initiaattori ja

b) dispersiossa oleva monomeeri saatetaan polymeroitumaan in situ dispergoituneessa muodossa ympäristön lämpötilassa tai sitä korkeammassa lämpötilassa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ionisoitunut polymeeri muodostaa kalvon ja siinä on liitäntäpolymeeriketjuja, jotka ovat oksastuneet aromaattisen 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsin epoksihartsi-runkoon.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vinyylimonomeeri sisältää styreeniä.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeeri sisältää akryylihappoa.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vinyylimonomeeri on metakryylihappo.

6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ionisoitunut oksaspolymeeri on epoksihartsi, johon mainitut sivuketjut on oksastettu.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että epoksihartsi on aromattinen 1,2-epoksi-diepoksidihartsi.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että epoksihartsin molekyylipaino oksastumattomana oli ainakin 1 000.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että epoksihartsin molekyylipaino oksastumattomana oli ainakin 4 000.

10. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ionisoituneen oksaspolymeerin ionisoituneet karboksyylihapporyhmät sisältävät akryylihappoyksiköitä.

11. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ionisoituneen oksaspolymeerin ionisoituneet karboksyylihapporyhmät ovat metakryylihappoyksiköitä.

12. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ionisoitunut oksaspolymeeri sisältää sivuketjuissaan myös ionisoitumattomia vinyylimonomeeriyksiköitä, jotka ovat styreeni-yksiköitä.

13. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin osassa monomeeriä on ionisoituvia reaktiokykyisiä ryhmiä, jotka muodostavat ionisoituneita karboksyylihappo- tai aminoryhmiä.

14. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaanista nestettä, joka on veden kanssa sekoittuva ja joka on ainakin jonkin dispergoituneen hartsimaisen kiinteän aineen liuotin, on läsnä enintään 200 paino-% dispergoituneesta hartsimaisesta aineesta.

15. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ionisoituneen oksassekapolymeerin painosuhde vinyylimonomeeriin on 0,3 - 20:1.

16. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että läsnä on lisäksi ainakin yhtä muuta polymeeriä, joka ei ole luonteeltaan olennaisen ioninen.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muussa polymeerissä ei ole ionisoituvia reaktiokykyisiä ryhmiä.

18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muu polymeeri on aromaattinen 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsi.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aromaattisen 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsin molekyylipaino on ainakin 1 000.

20. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 16-19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muuta polymeeriä on läsnä jopa 20-kertainen määrä käytetyn vinyylimonomeerin määrään verrattuna.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muuta polymeeriä on läsnä enintään 6-kertainen määrä käytetyn vinyylimonomeerin määrään verrattuna.

22. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersiossa, johon vinyylimonomeeri on lisätty, on lisäksi läsnä liitäntäpolymeeriä, joka on muodostettu liitäntäpolymeroimalla ainakin yhtä vinyylimonomeeriä.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liitäntäpolymeeri sisältää saman monomeerin yksiköitä, joita on lisätty dispersioon.

24. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ionisoituneessa oksaspolymeerissä ei ole ionisoituneita amiiniryhmiä ja että dispersiossa, johon vinyylimonomeeri lisätään, on lisäksi läsnä liitäntäpolymeeriä, joka on muodostunut liitäntäpolymeroitaessa ainakin yhtä karboksyyliryhmän sisältävää vinyylimonomeeriä.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liitäntäpolymeeri sisältää akryylihappoyksiköitä.

26. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 20-24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liitäntäpolymeeri sisältää styreeni-yksiköitä.

27. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersio on reaktiotuotteen vesidispersio, joka reaktiotuote on saatu oksaspolymeroimalla aromaattista 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsia vinyylimonomeerin kanssa, joka muodostaa ionisoituvia ryhmiä, jolloin aromaattinen 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsi muodosti ainakin 30 % hartsi-reaktiotuotteen muodostukseen käytettyjen lähtöreagenssien kiinteiden aineiden pitoisuudesta, ja jolloin dispersio sisältää reaktiotuotteen muodostamiseen tarvittavaa ionisoivaa ainetta.

28. Patenttivaatimuksen 27 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aromaattisen 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsin molekyylipaino on ainakin 4 000 ja että se muodosti ainakin 50 % hartsi-reaktiotuotteen muodostukseen käytettyjen lähtöreagenssien kiinteiden aineiden pitoisuudesta.

29. Patenttivaatimuksen 26 tai 27 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lähtöaineena käytetyn reaktiotuotteen happoluku on 30-200.

30. Patenttivaatimuksen 27 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happoluku on 40-150.

31. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 27-30 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsi on bisfenoli A/epikloorihydriini-reaktiotuote.

32. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 27-31 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeeri muodostaa

karboksyyliryhmiä ja ionisoiva aine on haihtuva emäs.

33. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihtuva emäs on alkanoliamiini.

34. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 27-31 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiotuotteen happoluku on 80-90.

35. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioseoksen vesipitoisuus pidetään vinyylimonomeerin polymeroinnin ajan sellaisella tasolla, että reaktioseoksen kiinteiden aineiden pitoisuus on korkeintaan 60 paino-%.

36. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vinyylimonomeeri lisätään vesidispersioon vähitellen polymeroinnin kuluessa.

37. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan lämpötilan ollessa 30-100°C.

38. Patenttivaatimuksen 37 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi käynnistetään bentsoyyliperoksidilla.

39. Patenttivaatimuksen 37 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan käyttämällä katalyyttinä natriumsulfoksylaattiformaldehydi/t-butyylihydroperoksidi-redoksisysteemiä.

40. Patenttivaatimuksen 39 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmälämpötila on 50-100°C.

41. Patenttivaatimuksen 40 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmälämpötila on 70-90°C.

42. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetyn vinyylimonomeerin määrä on enintään 40 paino-% dispersion kiinteän aineksen kokonaispitoisuudesta.

43. Pinnoitteena käyttökelpoinen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää in situ polymeroidun vinyylimonomeerin dispersiota polymeeriyhdistelmän vesidispersiossa, joka dispersio muodostuu

hartsista, jossa on alifaattisia runkohiiliatomeja, joihin on sitoutunut yksi tai kaksi vetyatomia, ja joka hartsi on aromaattinen diepoksidihartsi, vinyylikloridipolymeeri tai -sekapolymeeri, akryylihartsipolymeeri tai -sekapolymeeri, hiilivetyhartsi, polyuretaani tai polyesteri;

liitäntäpolymeeristä, joka sisältää ionisoituneita karboksyylihappo- tai amiiniryhmiä; sekä

ionisoituneesta oksassekapolymeeristä, joka sisältää mainitun, alifaattisia runkohiiliatomeja sisältävän hartsin sekä mainitun liitäntäpolymeerin yksiköitä, ja joka oksassekapolymeeri ei ole altis hydrolysoitumiselle ja jolla oksassekapolymeerillä on runko, jossa on alifaattisia hiiliatomeja, joihin oksastumattomassa tilassa on sitoutunut yksi tai kaksi vetyatomia ja jossa ainakin yksi sivuketju on oksastunut runkoon hiili-hiili -sidoksella jonkin alifaattisen hiiliatomin kohdalla, jolloin oksaspolymeerimolekyylien sivuketjuissa on riittävä määrä ionisoituneita karboksyylihappo- tai amiiniryhmiä, jotta saadaan aikaan oksaspolymeerin suspensio vesipitoisessa väliaineessa, sekä

mahdollisesti lisäpolymeeristä ja ionisoivasta aineesta.

44. Patenttivaatimuksen 43 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin osa dispersion ionisoituneesta polymeeristä on oksaspolymeeriä, jossa on aromaattisen 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsin muodostama runko ja sivuketjut ovat muodostuneet liitäntäpolymeroituvan monomeerin polymeroituneista yksiköistä.

45. Patenttivaatimuksen 44 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että liitäntäpolymeerin sivuketjuissa on akryylihapon monomeeri-yksiköitä, jotka happo-yksiköt ovat ionisoituneita.

46. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-45 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että ionisoitunut polymeeri on ristisidostuva.

47. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-46 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersiossa on läsnä toista polymeeriä, joka ei ole luonteeltaaan oleellisen ioninen ja jota on läsnä painoltaan enintään 20-kertainen määrä in situ polymeroidun vinyylimonomeerin määrään verrattuna.

48. Patenttivaatimuksen 47 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että toista polymeeriä on enintään noin 20-kertainen määrä in situ polymeroidun vinyylimonomeerin määrään verrattuna, joka polymeeri on aromaattista 1,2-epoksi-diepoksidihartsia tai terminoitua aromaattista 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsia.

49. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-47 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että ionisoitunut polymeeri sisältää sekä oksaspolymeeriä että oksastumatonta liitäntäpolymeeriä, joissa kummassakin polymeerissä on ionisoituneita karboksyylihappo- tai amiiniryhmiä.

50. Patenttivaatimuksen 47 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että epoksihartsi on terminoitu pääasiallisesti kaikkien sen epoksiryhmien eliminoimiseksi.

51. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-50 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersiossa vesipitoinen väliaine on jatkuvana faasina, johon kiinteät aineet ovat dispergoituneet ja dispergoituneet kiinteät aineet ovat epäjatkuvana faasina, ja jossa vesipitoinen väliaine sisältää vettä ja veden kanssa sekoittuvaa orgaanista nestemäistä liuotinainetta.

52. Patenttivaatimuksen 51 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että ionisoitunut polymeeri sisältää liitäntäpolymeeriä, jossa on polymeroituneita akryylihappoyksiköitä, jotka muodostavat liitäntäpolymeeriin ionisoituvia karboksyyli-yksiköitä, ja jossa dispersiossa on vesipitoinen väliaine jatkuvana faasina, johon kiinteät aineet ovat dispergoituneet epäjatkuvana faasina, ja jossa väliaine sisältää ensisijaista orgaanista nestemäistä liuotinta, johon kiinteät aineet liukenevat, toista orgaanista nestemäistä liuotinta, joka sekoittuu ensisijaisen liuottimen kanssa ja joka on liitäntäpolymeerin liuottimena ja joka voi solvatoida mainitun oksaspolymeerin sivuketjuja ja vettä, molempien orgaanisten nestemäisten liuottimien ollessa veden kanssa sekoittuvia.

53. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-52 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että in situ polymeroidun vinyylimonomeerin määrä on enintään 40 paino-% dispergoituneessa tuotteessa olevien kiinteiden aineiden kokonaismäärästä.

54. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-53 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että in situ polymeroitu vinyylimonomeeri on läsnä hienojakoisesti jakautuneiden osasten dispersiona, ionisoitumisen ollessa riittävä mainittujen polymeerien saamiseksi dispersiomuotoon ja pysyttämiseksi dispersiona vesipitoisessa väliaineessa.

55. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-54 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että oksaspolymeerin molekyylipaino on vähintään 4 000.

56. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-55 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että oksaspolymeerissä on sivuketju, joka sisältää metakryylihappo-, styreeni- ja (alempialkyyli)akrylaatti-yksiköiden sekapolymeeriä.

57. Patenttivaatimuksen 43 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että oksaspolymeeri sisältää aromaattista 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsia, jonka epoksiekvivalenttipaino on ainakin 500 oksastumattomana ja jossa on alifaattinen runkohiiliketju, joka sisältää oksaspolymeeri-rungon, jonka sivuketju sisältää vinyylimonomeerin polymeroituneita monomeeriyksiköitä, amino-typpi mukaan lukien, joka muodostaa ionisoituvia kohtia oksaspolymeerissä.

58, Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-57 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että oksaspolymeerin oksastumiskohta ei ole herkkä katkeamaan hydrolysoitumalla.

59. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-58 mukainen pinnoitteena ja maalina käytettävä vedellä laimennettava aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että sen pH on välillä 7-9, ja että se sisältää lisäksi haihtuvaa emästä vesipitoisessa välianeessa, ionisoitumisen ollessa riittävä mainittujen polymeerien saamiseksi ja pysyttämiseksi dispersiona vesipitoisessa väliaineessa.

60. Patenttivaatimuksen 59 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että haihtuva emäs on alkanoliamiini.

61. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 43-60 mukainen ruiskutettava, vedellä laimennettava aineyhdistelmä, joka soveltuu käytettäväksi saniteettipinnoitteiden valmistukseen, t u n n e t t u siitä, että hartsimaisen reaktiotuotteen

haihtumattoman osa happoluku on noin 80 - 90 ja ainakin 50 % hartsimaisen reaktiotuotteen kiinteiden aineiden pitoisuudesta on oksastumatonta epoksihartsia ja oksaspolymeerin epoksihartsikomponenttia.

62. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 59-61 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 100 %:n kokonaispainosta laskien:

a) noin 10 - 30 % hienojakoista kiinteää ainetta, joka muodostaa epäjatkuvan faasin;

b) loppuosan 100 %:iin asti ollessa vesipitoista väliainetta;

c) hienojakoisen kiinteän aineen sisältäessä 100 %:n haihtumattoman kiinteän aineen kokonaispainosta laskien;

i) noin 5 - 40 paino-% in situ polymeroituja vinyylimonomeereja, ja

ii) loppuosan siitä 100 paino-%:iin asti ollessa hartsimaista reaktiotuotetta, joka sisältää

1) aromaattista 1,2-epoksi-diepoksidi-hartsia, jonka epoksiekvivalenttipaino ei ole oleellisesti pienempi kuin noin 2 000 ja jossa on runkoketju, jossa on alifaattisia runko-hiiliatomeja, joissa on niihin sitoutuneena ainoastaan yksi tai kaksi vetyä;

2) liitäntäpolymeeriä, jota on muodostettu liitäntäpolymeroimalla vinyylimonomeeriä, joka aikaansaa ionisoituvia karboksyylihappo- tai aminoryhmiä liitäntäpolymeeriin, ja

3) oksaspolymeeriä, jossa on liitäntäpolymeeri-sivuketjuja, jotka ovat oksastuneet hiili-hiili -sidoksin ainakin muutamiin alifaattisen rungon hiiliatomeihin joissakin diepoksidihartsin molekyyleissä, joissa on niihin sitoutuneena vain yksi tai kaksi vetyä oksastumattomassa tilassa, liitäntäpolymeroitaessa vapaaradikaali-initiointia käyttäen vinyylimonomeeriä epoksihartsin läsnäollessa ja siten, että läsnä on ainakin 3 paino-% bentsoyyliperoksidia, mainitusta monomeerimäärästä laskien, tai vastaavissa, mainitun reaktion aiheuttavissa vapaa-radikaali-initiointi -olosuhteissa, jolloin liitäntäpolymeerissä ja oksaspolymeerissä on ionisoituvia karboksyylihappo- tai aminoryhmiä,

oksaspolymeerin ionisoituvien kohtien sijaitessa sen sivuketjuissa; vesipitoisen väliaineen sisältäessä vettä, ainakin yhtä veden kanssa sekoittuvaa orgaanista liuotinta ja haihtuvaa ionisoivaa ainetta, ionisoivan aineen ionisoidessa väliaineessa olevia polymeerejä, ionisoitumisen ollessa riittävä kiinteiden aineiden saamiseksi ja pysyttämiseksi dispergoituneena hienojakoisessa osasmuodossa vesipitoisessa väliaineessa.

63. Patenttivaatimuksen 62 mukainen aineyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin käsittää korkeintaan 25 paino-% yhdistelmästä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en polymerkombination i en vattendispersion, k ä n n e t e c k n a t därav, att man

a) förorenar

(i) en dispersion i ett vattenhaltigt medium, vilken dispersion bildas av

ett harts med alifatiska stamkolatomer, till vilka en eller två väteatomer bundits, och vilket harts är ett aromatiskt diepoxidharts, en vinylkloridpolymer eller -sampolymer, en akrylhartspolymer eller -sampolymer, ett kolväteharts, en polyuretan eller polyester;

en additionspolymer, som innehåller joniserade karboxylsyra- eller amingrupper; samt

en joniserad ympsampolymer, som innehåller nämnda harts med alifatiska stamkolatomer, samt enheter av nämnda additionspolymer, och vilken ympsampolymer inte är benägen för hydrolys och har en stam med alifatiska kolatomer, till vilka i dess oympade tillstånd en eller två väteatomer bundits, och i vilken åtminstone en sidokedja ympats till stammen medelst en kol-kolbindning vid någon alifatisk kolatom, varvid ymppolymermolekylens sidokedja innehåller en tillräcklig mängd joniserade karboxylsyra- eller amingrupper, så att en suspension av ymppolymer i det vattenhaltiga mediet kan bildas,

(ii) additionspolymeriserbara vinylmonomer, av vilka åtminstone en monomer innehåller icke reaktionskapabla grupper,

(iii) en polymerisationsinitiator och

b) monomeren i dispersionen bringas att genomgå polymerisation in situ i dispergerad form vid en temperatur som motsvarar omgivningens eller är högre än denna.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den joniserade polymeren bildar en hinna och omfattar additionspolymerkedjor, som ympats till epoxiharsstammen i ett aromatiskt 1,2-epoxidiepoxidharts.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att vinylmonomeren innehåller styren.

4. Förfarande enligt något av föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att monomeren innehåller en akrylsyra.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att vinylmonomeren är metakrylsyra.

6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den joniserade ymppolymeren är ett epoxiharts, till vilket nämnda sidokedjor ympats.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att epoxihartset är ett aromatiskt 1,2-epoxidiepoxidharts.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att epoxihartset i sitt oympade tillstånd hade en molekylvikt av åtminstone 1 000.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att epoxihartset i sitt oympade tillstånd håde en molekylvikt av åtminstone 4 000.

10. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att de joniserade karboxylsyragrupperna i den joniserade ymppolymeren innehåller akrylsyraenheter.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att de joniserade karboxylsyragrupperna i den joniserade ymppolymeren är metakrylsyraenheter.

12. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den joniserade ymppolymeren i sina sidokedjor även har icke joniserbara vinylmonomerenheter, som är styrenenheter.

13. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att åtminstone en del av monomeren innehåller joniserbara reaktiva grupper, som bildar joniserade karboxylsyra- eller aminogrupper.

14. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att en organisk vätska, som är blandbar med vatten och utgör ett lösningsmedel för åtminstone något dispergerat hartsartat fastmaterial är närvarande i högst 200 vikt-% av det dispergerade hartsartade materialet.

15. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att viktförhållandet mellan den joniserade ympsampolymeren och vinylmonomeren är 0,3-20:1.

16. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att åtminstone en annan polymer, vilken till sin karaktär inte är väsentligen jonisk, också är närvarande.

17. Förfarande enligt patentkravet 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att den andra polymeren saknar joniserbara reaktiva grupper.

18. Förfarande enligt patentkravet 16 eller 17, k ä n n e t e c k n a t därav, att den andra polymeren är ett aromatiskt 1,2-epoxidiepoxidharts.

19. Förfarande enligt patentkravet 18, k ä n n e t e c k n a t därav, att det aromatiska 1,2-epoxidiepoxidhartset har en molekylvikt av åtminstone 1 000.

20. Förfarande enligt något av patentkraven 16-19, k ä n n e t e c k n a t därav, att den andra polymeren är närvarande i en mängd av upp till 20 gånger mängden använd vinylmonomer.

21. Förfarande enligt patentkravet 20, k ä n n e t e c k n a t därav, att den andra polymeren är närvarande i en mängd av högst 6 gånger mängden använd vinylmonomer.

22. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att dispersionen, till vilken vinylmonomer tillsatts, ytterligare innehåller en additionspolymer, som bildats medelst additionspolymerisation av åtminstone en vinylmonomer.

23. Förfarande enligt patentkravet 22, k ä n n e t e c k n a t därav, att additionspolymeren innehåller enheter av samma monomer, som tillsatts till dispersionen.

24. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den joniserade ympsampolymeren saknar joniserade amingrupper och att dispersionen till vilken vinylmonomeren tillsätts, ytterligare innehåller en additionspolymer, som bildats medelst additionspolymerisation av en vinylmonomer, som innehåller åtminstone en karboxylgrupp.

25. Förfarande enligt patentkravet 24, k ä n n e t e c k n a t därav, att additionspolymeren innehåller akrylsyraenheter.

26. Förfarande enligt något av patentkraven 20-24, k ä n n e t e c k n a t därav, att additionspolymeren innehåller styrenenheter.

27. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att dispersionen är en vattendispersion av en reaktionsprodukt, som erhållits medelst ymppolymerisation av ett aromatiskt 1,2-epoxidiepoxidharts med en vinylmonomer, som bildar joniserbara grupper, varvid det aromatiska 1,2-epoxidiepoxidhartset bildade åtminstone 30 % av fastmaterialinnehållet i utgångsämnena som använts vid bildandet av den hartsartade reaktionsprodukten, och varvid dispersionen innehåller ett joniseringsmedel, som behövs vid bildandet av reaktionsprodukten.

28. Förfarande enligt patentkravet 27, k ä n n e t e c k n a t därav, att det aromatiska 1,2-epoxidiepoxidhartset har en molekylvikt av åtminstone 4 000 och att det utgjorde åtminstone 50 % av fastmaterialinnehållet i utgångsämnena, som använts vid bildandet av den hartsartade reaktionsprodukten.

29. Förfarande enligt patentkravet 26 eller 27, k ä n n e t e c k n a t därav, att den som utgångsmaterial använda reaktionsprodukten har ett syratal av 30-200.

30. Förfarande enligt patentkravet 27, k ä n n e t e c k n a t därav, att syratalet är 40-150.

31. Förfarande enligt något av patentkraven 27-30, k ä n n e t e c k n a t därav, att det aromatiska 1,2-epoxidiepoxidhartset är en reaktionsprodukt av bisfenol A och epiklorhydrin.

32. Förfarande enligt något av patentkraven 27-31, k ä n n e t e c k n a t därav, att monomeren tillhandahåller karboxylgrupper och att joniseringsmedlet är en flyktig bas.

33. Förfarande enligt patentkravet 32, k ä n n e t e c k n a t därav, att den flyktiga basen är en alkanolamin.

34. Förfarande enligt något av patentkraven 27-31, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionsproduktens syratal är 80-90.

35. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionsblandningens vatten-halt under polymerisationen av vinylmonomeren utträtthålls på en sådan nivå, att fastmaterialinnehållet i reaktionsblandningen är högst 60 vikt-%.

36. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att vinylmonomeren tillsätts till vattendispersionen gradvis under polymerisationsprocessen.

37. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymerisationen utförs vid en temperatur av 30-100°C.

38. Förfarande enligt patentkravet 37, k ä n n e t e c k - n a t därav, att polymerisationen igångsätts med bensoylperoxid.

39. Förfarande enligt patentkravet 37, k ä n n e t e c k - n a t därav, att polymerisationen utförs under användning av redoxsystemet natriumsulfoxylatformaldehyd/t-butylhydroperoxid som katalysator.

40. Förfarande enligt patentkravet 39, k ä n n e t e c k - n a t därav, att prosesstemperaturen är 50-100°C.

41. Förfarande enligt patentkravet 40, k ä n n e t e c k - n a t därav, att processtemperaturen är 70-90°C.

42. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att den använda vinylmonomermängden är högst 40 vikt-% av det totala fastmaterialinnehållet i dispersionen.

43. Som ytbeläggning användbar ämneskombination, k ä n - n e t e c k n a d därav, att den innehåller en dispersion av en in situ polymeriserad vinylmonomer i en vattendispersion av en polymerkombination, vilken dispersion bildas av

ett harts med alifatiska stamkolatomer, till vilka en eller två väteatomer bundits, och vilket harts är ett aromatiskt diepoxidharts, en vinylkloridpolymer eller -sampolymer, en akryl-hartspolymer eller -sampolymer, ett kolväteharts, en polyuretan eller polyester;

en additionspolymer, som innehåller joniserade karboxyl-syra- eller amingrupper; samt

en joniserad ympsampolymer, som innehåller nämnda harts med alifatiska stamkolatomer samt enheter av nämnda additionspolymer, och vilken ympsampolymer inte är benägen för hydrolys och har en stam med alifatiska kolatomer, till vilka dess oympade tillstånd en eller två väteatomer bundits, och i vilken åtminstone en sidokedja ympats till stammen medelst en kol-kolbindning vid någon alifatisk kolatom, varvid ymppolymermolekylens sidokedja innehåller en tillräcklig mängd joniserade karboxylsyra eller amingrupper, så att en suspension av ymppolymren i det vattenhaltiga mediet kan bildas, samt eventuellt en ytterligare polymer och ett joniseringsmedel.

44. Ämneskombination enligt patentkravet 43, k ä n n e t e c k n a d därav, att åtminstone en del av dispersionens joniserade polymer är en ymppolymer, vars stam bildats av ett aromatiskt 1,2-epoxidiepoxidharts och sidokedjor av polymeriserade enheter av en additionspolymeriserbar monomer.

45. Ämneskombination enligt patentkravet 44, k ä n n e t e c k n a d därav, att additionspolymerens sidokedjor innehåller monomerenheter av en akrylsyra, vilka syraenheter är joniserade.

46. Ämneskombination enligt något av patentkraven 43-45, k ä n n e t e c k n a d därav, att den joniserade polymeren är tvärlänkbar.

47. Ämneskombination enligt något av patentkraven 43-46, k ä n n e t e c k n a d därav, att dispersionen innehåller en andra polymer, som inte till sin karaktär är väsentligen jonisk och som är närvarande i en viktmängd av högst 20 gånger mängden av den in situ polymeriserade vinylmonomeren.

48. Ämneskombination enligt patentkravet 47, k ä n n e t e c k n a d därav, att den andra polymeren förekommer i en mängd av högst ca. 20 gånger mängden av den in situ polymeriserade vinylmonomeren och är ett aromatiskt 1,2-epoxidiepoxidharts eller ett avslutat aromatiskt 1,2-epoxidiepoxidharts.

49. Ämneskombination enligt något av patentkraven 43-47, k ä n n e t e c k n a d därav, att den joniserade polymeren innehåller både en ymppolymer och en oympad additionspolymer, varvid vardera polymeren innehåller joniserade karboxylsyra- eller amingrupper.

50. Ämneskombination enligt patentkravet 47, k ä n n e t e c k n a d därav, att epoxihartset avslutats för eliminering av väsentligen alla dess epoxigrupper.

51. Ämneskombination enligt något av patentkraven 43-50, k ä n n e t e c k n a d därav, att dispersionen innehåller ett vattenhaltigt medium som kontinuerlig fas, i vilken det fasta materialet dispergerats, och dispergerat fast material som icke kontinuerlig fas, och att det vattenhaltiga mediet innehåller vatten och ett med vatten blandbart flytande, organiskt lösningsmedel.

52. Ämneskombination enligt patentkravet 51, k ä n n e t e c k n a t därav, att den joniserade polymeren innehåller en additionspolymer som består av polymeriserade akrylsyraenheter, vilka utgör joniserbara karboxylenheter i additionspolymeren, och att dispersionen innehåller ett vattenhaltigt medium som kontinuerlig fas, i vilken det fasta materialet är dispergerat som icke kontinuerlig fas, och i vilken mediet innehåller ett första flytande organiskt lösningsmedel, i vilket det fasta materialet är lösligt, ett andra flytande organiskt lösningsmedel, som är blandbart med det första och som utgör ett lösningsmedel för additionspolymeren och som kan solvatera den nämnda ymppolymerens sidokedjorna och vatten, varvid de båda flytande organiska lösningsmedlen är blandbara med vatten.

53. Ämneskombination enligt något av patenkraven 43-52, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden av in situ polymeriserad vinylmonomer är högst 40 vikt-% av det totala fastmaterialinnehållet i den dispergerade produkten.

54. Ämneskombination enligt något av patentkraven 43-53, k ä n n e t e c k n a d därav, att den in situ polymeriserade vinylmonomeren är närvarande i form av en dispersion av finfördelade partiklar, varvid joniseringen är tillräcklig att etablera nämnda polymerer i dispergerad form och upprätthålla dem som dispersion i det vattenhaltiga mediet.

55. Ämneskombination enligt något av patentkraven 43-54, k ä n n e t e c k n a d därav, att ymppolymeren har en molekylvikt av åtminstone 4 000.

56. Ämneskombination enligt något av patentkraven 43-55, k ä n n e t e c k n a d därav, att ymppolymeren innehåller sidokedja, som omfattar en sampolymer av metakrylsyra-, styren- och (lägrealkyl)akrylatenheter.

57. Kombination enligt patentkravet 43, k ä n n e t e c k n a d därav, att ymppolymeren innehåller ett aromatiskt 1,2-epoxidiepoxidharts med en epoxiekvivalentvikt av åtminstone 500 i oympat tillstånd och med en alifatisk stamkolkedja som innehåller en ymppolymerstam, vars sidokedja består av polymeriserade monomerenheter av vinylmonomerer, inberäknat aminokväve, som utgör joniserbara ställen i ymppolymeren.

58. Ämneskombination enligt något av patentkraven 43-57, k ä n n e t e c k n a d därav, att ymppolymerens ympställe inte är benäget för sönderfall genom hydrolys.

59. Som ytbeläggning eller målfärg användbar och med vatten utspädbar ämneskombination enligt något av patentkraven 43-58, k ä n n e t e c k n a t därav, att dess pH är mellan 7-9, och att den ytterligare innehåller en flyktig bas i ett vattenhaltigt medium, varvid joniseringen är tillräcklig, att etablera och upprätthålla nämnda polymerer i dispergerad form i det vattenhaltiga mediet.

60. Ämneskombination enligt patentkravet 59, k ä n n e t e c k n a d därav, att den flyktiga basen är alkanolamin.

61. Sprutbar, med vatten utspädbar ämneskombination enligt något av patentkraven 43-60, lämplig att användas vid framställning av sanitära överdrag, k ä n n e t e c k n a d därav, att den hartsartade reaktionsproduktens icke flyktiga komponentens syratal är ca. 80-90, och att åtminstone 50 % av fastmaterialinnehållet i den hartsartade reaktionsprodukten utgörs av oympat epoxiharts och ymppolymerens epoxihartskomponent.

62. Ämneskombination enligt något av patentkraven 59-61, k ä n n e t e c k n a d därav, att den beräknat på 100 % totalvikt innehåller:

a) ca. 10-30 % finfördelat fastmaterial, som bildar den icke kontinuerliga fasen;

b) varvid återstoden upp till 100 % utgörs av vattenhaltigt medium, varvid

c) det finfördelade fasta materialet beräknat på 100 % totalvikt av icke flyktigt fastmaterial innehåller:

i) ca. 5-40 % vikt-% av in situ polymeriserade vinylmonomerer, och

ii) återstoden upp till 100 vikt-% utgörs av en hartsartad reaktionsprodukt, som innehåller:

1) ett aromatiskt 1,2-epoxidiepoxidharts med en epoxiekvivalentvikt som ej är väsentligen mindre än ca. 2 000 och som har en stamkedja med alifatiska stamkolatomer, till vilka endast en eller två väteatomer bundits;

2) en additionspolymer, som bildats genom additionspolymerisation av en vinylmonomer, vilken tillhandahåller joniserbara karboxylsyra- och aminogrupper i additionspolymeren, och

3) en ymppolymer, som innehåller additionspolymersidokedjor, vilka ympats genom kol-kol-bindningar till åtminstone några av kolatomerna i den alifatiska stammen i några av diepoxidhartsets molekyler, till vilka endast en eller två väteatomer bundits i dess oympade tillstånd, genom friradikalinitierad additionspolymerisation av en vinylmonomer i närvaro av epoxihartset och i närvaro av åtminstone 3 vikt-% bensoylperoxid, baserat på nämnda monomermängd, i friradikalinitieringsförhållanden för nämnda reaktion, varvid additionspolymeren och ymppolymeren innehåller joniserbara karboxylsyra- och aminogrupper, varvid ymppolymerens joniserbara ställen är belägna i dess sidokedjor, och varvid det vattenhaltiga mediet innehåller vatten, åtminstone ett med vatten blandbart organiskt lösningsmedel och ett flyktigt joniseringsmedel, varvid joniseringsmedlet joniserar de i mediet förekommande polymererna och varvid joniseringen är tillräcklig att etablera och upprätthålla fastmaterialet i dispergerad, finfördelad partikelform i det vattenhaltiga mediet.

63. Ämneskombination enligt patentkravet 62, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningsmedlet omfattar högst 25 vikt-% av kombinationen.

Hak.n:o 35122

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI P 67605 (C08F 233/10)

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US P 4049744 (C08G 59/18)

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

Käännä Vänd

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus