



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **314310**

(13) B1

(51) Int Cl⁷

C 08 L 33/06

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19993255	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1996.12.31, PCT/GB96/03246
(22) Inng. dag	1999.06.30	(85) Videreføringsdag	1999.06.30
(24) Løpedag	1996.12.31	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	1999.08.19		
(45) Meddelt dato	2003.03.03		
(71) Patenthaver	Avecia Ltd, P O Box 42, Blackley, Manchester M9 8ZS, England, GB		
(72) Oppfinner	Andrew Stuart Overend, Warrington, Cheshire, England, GB John Christopher Padget, Frodsham, Cheshire, England, GB David Henry Cooper, Crewe, Cheshire, England, GB		
(74) Fullmektig	Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo		

(54) Benevnelse **Plastisolblandinger**

(56) Anførte publikasjoner EP A 477708

(57) Sammendrag

Akrylplastisolblanding omfattende en myknerkomponent, en mykner-kom-patibel akrylpolymer-pulverkomponent med primærpartikkelstørrelse $> 0,4 \mu\text{m}$ og fortrinnsvis ikke mer enn $30 \mu\text{m}$, og $T_g > 65^\circ\text{C}$, og en mykner-inkompatibel polymer-pulverkomponent, hvor begge polymerer er for-dannet, er til stede i vektforholdet 95:5 til 40:60, og sammen er kompatibelt formulert med myknerkomponenten.

Foreliggende oppfinnelse angår en akrylpolymer-holdig plastisol-blanding.

Plastisol er velkjente i teknikken. De forstås å være ikke-vandige fluid-blandinger som i viskositet strekker seg fra væsker som kan helles til tunge pastaer som inneholder en partikkelformig polymer (polyvinylklorid er historisk og kommersielt det viktigste eksemplet) dispergert i et ikke-flyktig, flytende, organisk myknermateriale, som for anvendelse i praksis bør være kompatibelt med polymeren. Ved vanlige lagringsbetingelser (omgivelsestemperaturer) løser ikke polymeren seg i særlig grad i mykneren, men ved oppvarming av plastisolblandingen ved en passende forhøyet temperatur – etter tilforming av plastisolen til en ønsket form (f.eks. ved støping eller belegging) – gelerer plastisolblandingen under dannelse av en homogen koalesert masse som permanent bibeholder sin homogene karakter ved avkjøling. Nærværet av mykneren tilveiebringer ønskelige egenskaper for polymeren i plastisolen, spesielt bearbeidbarhet før gelering og fleksibilitet etter gelering. Blandinger av lignende type oppnås med flyktige, organiske, flytende løsemidler, kjent som organosoler, og betegnelsen "plastisol" heri er ment å omfatte både plastisol og organosoler. Plastisolene kan (og gjør det vanligvis) inneholde andre materialer, spesielt uorganiske eller karbonholdige fyllstoffer.

Historisk har polyvinylklorid vært hovedeksemplet på den polymer som skal anvendes for plastisolblandinger, på grunn av dets spesielle egnethet for denne type blanding, og plastisolveknologien er faktisk i høy grad blitt bygget opp rundt anvendelsen av denne spesielle polymer. Ikke desto mindre har polyvinylklorid visse ulemper, så som en tilbøyelighet til å være nokså følsom for lys (noe som fører til gulning) og til å frigi hydrogenklorid ved kraftig oppvarming (noe som fører til korrosjonseffekter på substrat så som metaller).

Industrien har derfor forsøkt å finne alternativer til anvendelse av polyvinylklorid som den partikkelformige polymer i plastisolblandinger, og spesielt er akrylpolymerer blitt foreslått og er anvendt for dette formål.

Det beskrives f.eks. i US-A 4 210 567 at som den polymere komponent for plastisol anvendes akrylpolymerer basert prinsipielt enten på homopolymerer av metylmetakrylat eller kopolymerer av metylmetakrylat med metakrylater av alifatisk C_2 til C_{10} (fortrinnsvis C_2 to C_4) -alkoholer eller akrylater av C_1 til C_{10} (fortrinnsvis C_1 til C_4) -alkoholer.

Det vil forstås av fagfolk at akrylpolymeren i akseptabel grad bør være kompatibel med mykneren som anvendes for plastisolblandingen, dvs. danne en

homogen gelert masse eller film ved oppvarming, og som er stabil ved avkjøling og som ikke senere (f.eks. etter 7 dagers lagring ved omgivelsestemperatur etter gelering) utsondrer flytende mykner, som vist ved en fullstendig tørr overflate. For dette formål er det kjent at akrylpolymerer basert på metylmetakrylat (den fore-
5 trukne monomer for dette formål) ofte forutsetter nærvær av kopolymeriserte enheter av en egnet komonomer, så som et akrylakrylat eller et høyere alkylmetakrylat, avhengig av typen og mengden av mykner i den endelige formulering. [NB: Den formelle test for her å bestemme hvorvidt en polymer i akseptabel grad er kompatibel med en mykner i en plastisolblanding er som følger: For kompati-
10 bilitet bør plastisolen danne en homogen gelert masse eller film når den oppvarmes på temperatur(er) innenfor området fra 140 to 200°C (vanligvis ca. 160°C) i en tidsperiode innenfor området fra 1 minutt til 30 minutter, vanligvis ca. 20 minutter, og som ved avkjøling til omgivelsestemperatur (som her anses å være fra ca. 15 til 30°C, og som vanligvis settes som ca. 23°C), ikke utsondrer mykner etter
15 28 dagers lagring ved omgivelsestemperatur, som vist ved en fullstendig tørr overflate for den avkjølte masse eller film].

Et annet problem i forbindelse med akrylpolymer-plastisol er deres viskositets-lagringsstabilitet. Slike plastisol er således tilbøyelige til å få en uakseptabel økning i viskositet ved henstand dersom det ikke tilføres varme, og
20 kan til og med gelere ved lagring ved omgivelsestemperatur.

Plastisol-viskositetsstabilitet kan betraktes som tilstrekkelig for mange industrielle anvendelser dersom viskositeten ikke øker slik at den overskrider en øvre grense for anvendelse på f.eks. 100 Pas etter 21 dagers lagring ved omgivelsestemperatur (23°C) og/eller i en akselerert test ved 30°C ikke overskrider for eksempel 100 Pas etter 1 dag.
25

Beklageligvis er det i mange tilfeller problematisk å oppnå både akseptabel polymer/mykner-kompatibilitet og akseptabel plastisol-viskositetsstabilitet i en gitt blanding av akrylpolymer og plastisol.

Mens akrylpolymeren således i mange tilfeller er kompatibel med mykneren som anvendes, så er plastisolen ikke viskositetsstabil og gelerer hurtig selv ved omgivelsestemperatur. I motsetning til dette er i mange andre tilfeller akrylpolymer-plastisolen viskositetsstabil, men dessverre er polymeren ikke kompatibel med mykneren som anvendes og vil enten ikke danne en gelert masse ved oppvarming, eller, dersom den danner en slik, vil mykneren utsondres fra den gelerte
30

masse som en væske etter at plastisolen har gelert og er blitt avkjølt til omgivelsestemperatur.

Dette problem tas opp i US-A 4 199 486, og er der løst ved å anvende en plastisolblanding omfattende emulsjonspartikler av en metylmetakrylat-kopolymer og en organisk mykner, idet partiklene har en størrelse på fra 0,05 til 5 μm og har en kjerne/skall-konstruksjon hvor skallandelen som omgir kjernen er en akrylpolymer som er kompatibel med den anvendte mykneren, og kjerneandelen er en metylmetakrylat-homo- eller -kopolymer som er inkompatibel med den anvendte mykner, idet den samlede kjerne/skall-kopolymer omfatter ≥ 80 vekt% metylmetakrylat og har $T_g \geq 50^\circ\text{C}$.

Ulempen med løsningen foreslått i US-A 4 199 486 er at kjerne/skall-konstruksjonen må oppnås ved en sekvensiell polymerisasjonsprosess, dvs. at polymerisasjonen av monomerene for dannelsen av skalldelen polymeriseres i nærvær av kjernepolymeren, og vanligvis utføres begge polymerisasjonene uten å isolere produktet fra den første polymerisasjonen. Ettersom kjerne/skall-polymerpartikler inneholder både de mykner-kompatible og mykner-inkompatible polymerer, fører dette uunngåelig til begrensninger dersom formålet er å modifisere plastisolformuleringen for hver spesiell anvendelse. (Videre tilveiebringer slik sekvensiell polymerisasjon i mange tilfeller ikke den ønskede kjerne/skall-strukturen for partiklene). Dersom en plastisol-formulering derimot kunne gjennomføres under anvendelse av en kombinasjon av mykner-kompatible og mykner-inkompatible polymerer som begge er blitt dannet på forhånd, så vil den som formulerer ha frihet til å gjennomføre justeringer av forholdet compatible/inkompatible polymerer og således optimalisere formuleringen for hver anvendelse.

Det ville derfor være langt mer bekvemt dersom en viskositetsstabil (lagringsstabil) plastisol basert på et kompatibelt formulert akrylpolymeresystem kunne avledes fra en kombinasjon av mykner-kompatible og mykner-inkompatible polymerkomponenter, som begge var dannet på forhånd (dvs. separat fremstilt før blanding for plastisolblandingen), og som ikke måtte blandes ved dannelsen av én polymer i nærvær av den andre.

Uheldigvis - i henhold til læren i US-A 4 199 486 - er et slikt fremskritt ikke gjennomførlig fordi mens hele polymersystemet kan være kompatibelt med mykneren, er den dannede plastisol i høy grad ustabil fra et viskositets-synspunkt. Kjerne/skall-sammensetningene i henhold til oppfinnelsen ifølge US-A 4 199 486

er i beskrivelsen der sammenlignet med sammensetninger basert på enkle blandinger av mykner-kompatible og mykner-inkompatible polymerer med de samme monomersammensetninger som kjerne- og skall-polymerene og til stede i de samme vektforhold og med samme mykner (se US-A 4 199 486 i spalte 4, tabell I; tabell III, eksempler 4 og 4b, og 13 og 13b). I alle slike sammenligningseksempler er det i US-A 4 199 486 vist at de resulterende akrylplastisol, selv om de tilveiebringer polymersystemer som i enkle blandinger er compatible med mykneren, har svært dårlig viskositetsstabilitet og straks tykner ved 30°C.

I motsetning til læren i US-A 4 199 486 har vi nå oppdaget viskositetsstabile plastisol basert på et akrylpolymer-basert polymersystem som er fullstendig kompatibelt med mykneren, selv om det dreier seg om en kombinasjon av en på forhånd dannet mykner-kompatibel akrylpolymerkomponent og en på forhånd dannet mykner-inkompatibel polymerkomponent. Videre ga også slike plastisol i noen tilfeller uventet gelerte produkter med forbedrede mekaniske egenskaper (så som strekkfasthet og bruddfasthet (breaking strain)).

I henhold til foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en plastisolblanding omfattende:

- (A) en organisk myknerkomponent,
- (B) en akrylpolymer-pulverkomponent av vektmidlere primærpartikkelstørrelse $\geq 0,4 \mu\text{m}$, fortrinnsvis $\geq 0,5 \mu\text{m}$, og fortrinnsvis ikke mer enn $30 \mu\text{m}$, og som er kompatibel med den organiske myknerkomponent og som er blitt avledet fra en vandig/vandige akrylpolymer-dispersjon(er), og akrylpolymerkomponenten har en $T_g \geq 65^\circ\text{C}$, fortrinnsvis $\geq 70^\circ\text{C}$, og
- (C) en polymerpulverkomponent som er inkompatibel med den organiske myknerkomponent,

hvor de mykner-kompatible og mykner-inkompatible polymerkomponenter dannes på forhånd,

idet vektforholdet mellom de mykner-kompatible og de mykner-inkompatible polymerkomponenter er i området på fra 95:5 til 40:60, og

hvor blandingen av mykner-kompatible og mykner-inkompatible polymerkomponenter formuleres kompatibelt med den organiske myknerkomponent i plastisolen, og videre hvor akrylpolymerkomponenten (B) omfatter en homo- eller kopolymer avledet fra en monomersats omfattende 0 til 70 vekt% metylmetakrylat, 30 til 100 vekt% av minst én monomer valgt fra C_{1-10} -alkylakrylater og C_{2-10} -alkylmet-

akrylater, og 0 til 48 vekt% av annen/andre olefinisk umettet/umettede monomer(er),

og videre hvor polymerkomponenten (C) omfatter en akrylpolymer som er en homo- eller kopolymer avledet fra en monomersats omfattende 20 til 100 vekt%

5 metylmetakrylat, 0 til 80 vekt% av minst én monomer valgt fra C₁₋₁₀-alkylakrylater og C₂₋₁₀-alkylmetakrylater, og 0 til 48 vekt% av annen/andre olefinisk umettet/-umettede monomer(er),

og hvor den/de annen/andre olefiniske umettet/umettede monomer(er) valgfritt omfatter 0,1 til 10 vekt% av akryl- eller metakryl-monomer(er) med minst én fri

10 karboksyl-, hydroksyl-, epoksy- eller aminogruppe.

Videre omfatter foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av en plastisolblanding som beskrevet ovenfor hvor denne inkluderer en fremgangsmåte for fremstilling av en plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav.

15 Foreliggende oppfinnelse omfatter anvendelse av en akrylpolymer-plastisolblanding som beskrevet ovenfor for fremstilling av abrasjons- og korrosjonshinhiberende belegg for stålskruer, for fremstilling av belegg for viklinger, slitasjelag for golv, tettingspakninger for lokk og lukkeinnretninger for beholdere, silketrykk av tekstiler, tapet-belegg, modelleringsleirer og som innvendig belegg
20 for metallbeholdere.

Et myknet produkt fremstilt av en plastisolblanding som beskrevet er også omfattet av foreliggende oppfinnelse hvor denne fortrinnsvis er i form av et abrasjons- og korrosjonshinhiberende belegg for et stålskruer, belegg for viklinger, en tettingspakning for et lokk og en lukning for beholdere, et slitasjelag
25 for golv eller som innvendig belegg for en metallbeholder.

Som nevnt i det foregående er den definerte plastisolblanding ifølge oppfinnelsen (svært overraskende på bakgrunn av læren i US-A 4 199 486) viskositetsstabil, gir et gelert produkt som ikke utsondrer mykner ved avkjøling, dvs. polymersystemet derav er kompatibelt med mykneren, og tilveiebringer i noen tilfeller
30 overraskende produkter med forbedrede mekaniske egenskaper.

Det skal forstås at det kan anvendes mer enn én mykner som komponent (A), mer enn én mykner-kompatibel akrylpolymer kan anvendes som komponent (B), og mer enn én mykner-inkompatibel polymer kan anvendes som komponent (C). Ofte anvendes imidlertid bare én mykner for (A), bare én mykner-kompatibel

polymer anvendes for (B), og bare én mykner-inkompatibel polymer anvendes for (C); for enkelthets skyld vil slike komponenter generelt beskrives her med slike betegnelser, selv om dette ikke skal oppfattes som en begrensning.

Akrylpolymer-pulverkomponenten (B) er avledet fra en vandig dispersjon
5 av akrylpolymeren under anvendelse av en passende tørkemetode for å fjerne det vandige bærermedium. Primærpartiklene av den vandige akrylpolymerdispersjon vil normalt være av lateks-partikkelstørrelse eller ikke stort større, og primærpartiklene vil vanligvis ha en vektmidlere partikkelstørrelse i området fra 0,4 til 10 μm , mer foretrukket 0,5 til 2 μm . (Med andre ord vil partiklene i lateksen, som vil være
10 primæreparkiklene, vanligvis ha vektmidlere størrelse(er) i området fra 0,4 til 10 μm). I en spesielt foretrukket utførelse er den vektmidlere partikkelstørrelse av primærpartiklene i polymerkomponenten (B) i området på fra 0,5 til 2 μm . Det foretrekkes videre at polymerkomponenten (B) har en partikkelstørrelsesfordeling som er slik at den kumulative totalvekt av primæreparkiklene med en størrelse på
15 mindre enn 0,4 μm ikke er større enn 20 vekt%, mer foretrukket ikke større enn 10 vekt% og fortrinnsvis ikke større enn 5 vekt%. Dette muliggjør en ytterligere forbedring av plastisol-viskositetsstabiliteten.

En vandig polymerdispersjon for komponent (B) kan fremstilles ved hjelp av hvilken som helst av de følgende fremgangsmåter: Vandig mikrosuspensjonspolymerisasjon, vandig emulsjonspolymerisasjon, vandig mini-emulsjonspolymerisasjon (i sjeldne tilfeller kan vandig suspensjonspolymerisasjon anvendes dersom
20 det er ønskelig å danne en dispersjon med midlere partikkelstørrelse i størrelsesorden f.eks. 15-30 μm , men dette er ikke vanlig), men fortrinnsvis vandig emulsjonspolymerisasjon, og spesielt foretrukket vandig kim-emulsjonspolymerisasjon.
25 Den vandige polymerdispersjon kan også i prinsippet fremstilles ved mekanisk dispersjon i vann av en organisk løsemiddel-løsning av en på forhånd dannet akrylpolymer (f.eks. fremstilt ved enten å løse opp et isolert polymert faststoff, laget under anvendelse av hvilken som helst polymerisasjonsteknikk, i løsemiddel, eller å gjennomføre polymerisasjonen i et løsemiddel slik at det direkte oppnås en
30 polymer løsning), eventuelt fulgt av fjerning av løsemiddel. I det følgende vil betegnelsen vandig lateks eller emulsjon anvendes (for enkelthets skyld) for å beskrive en vandig polymer dispersjon av latekspartikkelstørrelse fremstilt ved hvilken som helst av de ovennevnte teknikker.

En akrylpolymer-lateks anvendt for fremstilling av komponent (B) kan i

prinsippet tørkes ved enhver egnet metode slik at det dannes polymerpulver, f.eks. spraytørring, frysetørring, koagulering, eller fluidsikt-tørring. Spraytørring er imidlertid den overlegent mest foretrukne metode.

Spraytørring er en velkjent tørkemetode for polymerlatekser hvor lateksen
 5 sprayeres som små dråper ved hjelp av en atomiseringsinnretning inn i et kammer ,
 gjennom hvilket det blåses (medstrøms og/eller motsrøms) en varm gass (vanligvis luft). Det tørre pulverformige produkt er i form av aggregater med midlere partikkelstørrelse vanligvis i området 20 μm til 150 μm . Temperaturen for spraytørring og spesielt temperaturen ved utgangen av spraytørkeren er fortrinnsvis
 10 slik at det unngås at de primære emulsjonspartikler sintres sammen for å danne sammensmeltede eller delvis sammensmeltede aggregater, og dette oppnås vanligvis ved at temperaturen ved utgangen av spraytørkeren (dvs. den temperatur som tørkegassen har når den går ut av tørkekammeret) ikke er mer enn 15°C over polymerens glassomvandlingstemperatur T_g . Samtidig som en slik fusjon
 15 kan forårsake en økning i viskositetsstabiliteten for de resulterende plastisol, kan den også være en ulempe ettersom polymeraggregatene ofte ikke brytes ned i løpet av plastisolformulering og følgelig reduseres homogeniteten og egenskapene ved den endelige gelerte masse ved belegging. Kostbare maleprosesser kan være påkrevet for å bryte ned slike sammensmeltede aggregater. Vi har
 20 derfor funnet det fordelaktig å utføre spraytørringen slik at temperaturen ved utgangen ikke er mer enn 15°C over polymerens T_g ettersom dette vanligvis sikrer at det ikke forekommer nevneverdig fusjon av primærpartiklene, og dannede aggregater er svakere og kan brytes ned i løpet av påfølgende formulering, og som et resultat danner plastisol formulert fra slike spraytørkede akryl-latekser i polymersystemene ifølge oppfinnelsen lett homogent gelerte masser eller
 25 filmer ved oppvarming.

Ikke desto mindre oppnås fordelen ved å anvende en akrylpolymerlateks med en vektmidlere primærpartikkelstørrelse $\geq 0,4 \mu\text{m}$ for å tilveiebringe komponent (B) uansett spraytørkerens utgangstemperatur. Forbedringen ved å anvende
 30 en midlere primærpartikkelstørrelse $\geq 0,4 \mu\text{m}$ for polymer (B) er imidlertid tydeligere i de situasjoner hvor temperaturen i utgangen av spraytørkeren ikke er mer enn 15°C over polymerens T_g .

I en foretrukket utførelse av oppfinnelsen oppnås akrylpolymer-pulverkomponent (B) derfor ved spraytørring av den vandige dispersjon, og temperaturen

som anvendes i utgangen av spraytørkeren er ikke være mer enn 15°C over Tg for akrylpolymerkomponenten, mer foretrukket ikke mer enn 10°C over Tg for akrylpolymerkomponenten. (Den kunne selvsagt være lik eller under Tg for polymeren.)

- 5 En ytterligere fordel ved å anvende en utgangstemperatur i tørkeren som ikke er mer enn 15°C over Tg for akrylpolymerkomponenten (B) i kombinasjon med den utvalgte primærpartikkelstørrelse som definert ($\geq 0,4 \mu\text{m}$) for akrylpolymerkomponenten, er at nedbryting av partikkelaggregatene lett finner sted under formuleringen av plastisolen under anvendelse av pulver direkte fra spraytørkeren
- 10 som komponent (B). Dette kan eliminere nødvendigheten av å male ned det spraytørkede pulveret før formulering, slik at det således unngås et kostbart bearbeidingstrinn.

- I en annen utførelse av foreliggende oppfinnelse inkluderer akrylpolymerkomponenten (B) materiale produsert ved temperaturer i tørkerutgangen på mer
- 15 enn 15°C over Tg, og som er sammensatt av store aggregater som ikke brytes ned i løpet av formulering av plastisolen, og som kan anvendes for blanding med polymer (også for komponent (B)) som er sammensatt av mindre aggregater som bryter ned i løpet av formulering, idet det produseres når utgangstemperaturen ikke er mer enn 15°C over Tg, f.eks. for å redusere viskositeten av de påfølgende
- 20 plastisolere.

Det foretrekkes at partiklene som kommer ut fra tørkeren har et fuktighetsinnhold ≤ 1 vekt%, mer foretrukket $\leq 0,8$ vekt%, av den totale partikkelvekt.

- Glassovergangstemperaturen (Tg) for akrylpolymerkomponenten (B) må være $\geq 65^\circ\text{C}$, fortrinnsvis $\geq 70^\circ\text{C}$. Den foretrukne øvre grense for Tg er 120°C,
- 25 mer foretrukket 95°C. Et foretrukket område er følgelig 65 til 120°C, mer foretrukket 65 til 100°C, og enda mer foretrukket 70 til 95°C. En akrylpolymerkomponent kan ha mer enn én Tg, f.eks. dersom den er en blanding av to eller flere sammensetningsmessig forskjellige akrylpolymerer. I slike tilfeller bør minst én Tg være $\geq 65^\circ\text{C}$, og mer foretrukket bør minst 50 vekt% av polymerkomponenten være
- 30 polymer(er) med Tg $\geq 65^\circ\text{C}$; enda mer foretrukket bør i en slik utførelse hver Tg være $\geq 65^\circ\text{C}$. (De foretrukne øvre grenser for Tg nevnt ovenfor vil gjelde for hver Tg i en polymerkomponent med mer enn én Tg). Tg for en polymer er den temperatur i °C ved hvilken polymeren endrer seg fra en gummiaktig, elastisk tilstand til en glassaktig, sprø tilstand. Tg kan her bestemmes eksperimentelt under an-

vendelse av blant annet differensialskannings-kalorimetri DSC, hvor toppen av den avledede kurve tas som Tg, eller ved beregning utfra Fox-ligningen. Beregning av Tg ved hjelp av Fox-ligningen gjennomføres som følger. Tg-verdien i grader Kelvin for en kopolymer som har "n" kopolymeriserte komonomerer er gitt
 5 ved vektfraksjonene W for hver komonomertype og Tg-ene for homopolymerene (i grader Kelvin) avledet fra hver komonomer i henhold til ligningen:

Den beregnede Tg i grader Kelvin kan lett omvandles til °C.

En myknerkompatibel akrylpolymer-pulverkomponent (B) kan i prinsippet avledes fra en vandig lateks av hvilken som helst akrylpolymer under den forutset-
 10 ning at den kan formuleres kompatibelt med mykneren(e) som anvendes for å lage plastisolen og har primær-partikkelstørrelse og Tg som definert. En slik akrylpolymer vil normalt omfatte ≥ 50 vekt% (met)akrylat-monomerenheter og kan

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}} + \dots \frac{W_n}{T_{g_n}}$$

være en homopolymer eller en kopolymer.

Vanligvis vil imidlertid en slik akrylpolymerkomponent omfatte en homo-
 15 eller kopolymer avledet fra en monomerladning omfattende eventuelt (men foretrukket) tilstedeværende metylmetakrylat (fortrinnsvis 0-70 vekt%) og minst én monomer (fortrinnsvis 30-100 vekt%) valgt fra alkylakrylater (C₁-C₁₀-alkyl, fortrinnsvis C₁-C₄-alkyl) og alkylmetakrylater (C₂-C₁₀-alkyl, fortrinnsvis C₂-C₄-alkyl) og eventuelt en olefinisk umettet komonomer (olefinisk umettede komonomerer)
 20 annet enn metylmetakrylat eller et alkylakrylat eller -metakrylat som definert (fortrinnsvis 0-48 vekt%). Vektprosent-verdiene er de som er basert på den totale vekt av monomerer anvendt for polymerisasjonen.

Spesielt dersom den anvendte akrylpolymerkomponent omfatter en metylmetakrylatkopolymer som definert i det ovenstående (forutsatt at metylmetakrylat-
 25 mengden ikke er null) hvor alkyl(met)akrylatet (annet enn metylmetakrylat) inkluderer minst isobutylmetakrylat (fortrinnsvis som den eneste andre type (met)akrylat), tilveiebringer slik anvendelse utmerket kompatibilitet med et stort område av myknere samtidig som den resulterende gelerte plastisol ikke påføres uakseptabel mykhet og derav følgende dårlige egenskaper. Eksempler på slike kopolymerer er beskrevet i EP-A-0 539 031, som det refereres til her. [Det skal ikke desto
 30 mindre bemerkes at den ovennevnte foretrukne definisjon for akrylsyrekomponent

(B) også kan omfatte homopolymeren av isobutylmetakrylat, og en slik polymer kan i enkelte tilfeller anvendes for å tilveiebringe komponent (B).]

Det foretrukne nivå av metylmetakrylat anvendt for å fremstille en akrylpolymerkomponent (B) er fra 10 til 60 (mer foretrukket 25 til 60) vekt%, det foretrukne nivå av C₁-C₁₀-alkylakrylat/C₂-C₁₀-alkylmetakrylat er fra 40 til 90 (mer foretrukket 40 til 75) vekt%, og det foretrukne nivå av eventuell annen komonomer (eventuelle andre komonomerer) er fra 0 til 40 vekt% (mer foretrukket 0 til 35%).

Mens det i prinsippet er mulig for en akrylpolymerkomponent (B) å være avledet bare fra metylmetakrylat og nevnte alkyl(met)akrylat(er), eller bare nevnte alkyl(met)akrylat(er), inkluderer monomersystemet anvendt for å tilveiebringe akrylpolymerkomponenten vanligvis også én eller flere andre olefinisk umettede polymeriserbare komonomerer.

Spesielt anvendbare eksempler på slike andre komonomerer er de som inneholder adhesjonsfremmende eller tverrbindbare funksjonelle grupper, eksempelvis akryl- og metakrylmonomerer med minst én fri karboksyl-, hydroksyl-, epoksy- eller amino-gruppe, så som akrylsyre og metakrylsyre (samt deres amider, hydroksyalkylesterer og aminoalkylestere), glycidylakrylat og glycidylmetakrylat; andre adhesjonfremmende monomerer inkluderer heterocykliske vinylforbindelser så som vinylpyrrolidon og vinylimidazol. Slike monomerer blir, dersom de anvendes, anvendt i en mengde på fra 0,1 til 10 vekt%, mer vanlig fra 0,1 til 5 vekt% av den totale vekt av monomerer anvendt for polymerisasjonen.

Andre typer valgfri komonomer (valgfrie komonomerer) som kan anvendes er de uten funksjonelle grupper så som de som er til stede i adhesjons- eller tverrbindingsfremmende monomerer, idet eksempler på slike inkluderer akrylnitril, butadien, styren og substituerte styrener så som α -metylstyren. Slike komonomerer er vanligvis til stede i en mengde på fra 0 til 25 vekt% (mer vanlig 0 til 10 vekt%) av den totale vekt av monomerer anvendt for polymerisasjonen; de anvendes imidlertid ofte ikke i det hele tatt, dvs. at deres nivå ofte er null.

Den antallsmidlere molekylvekt (M_n) for den myknerkompatible akrylpolymerkomponent (B) vil vanligvis være innenfor området fra 40 000 til 2 000 000 g/mol.

Så til komponent (C), som er et polymerpulver som er inkompatibelt med den organiske myknerkomponent anvendt for blandingen. I prinsippet kan den mykner-inkompatible polymerkomponent være av hvilken som helst egnet poly-

mertype, f.eks. kan den være en akrylnitril-homo- eller -kopolymer, en metakrylnitril-homo eller -kopolymer, en styren-homo- eller -kopolymer, en polyester, et polyuretan eller et polyolefin. Mest foretrukket er den imidlertid en akrylpolymerkomponent. Som definert ovenfor er en slik akrylpolymerkomponent (eller ikke-
 5 akrylpolymerkomponent dersom en slik anvendes) inkompatibel med myknerkomponenten anvendt for plastisolblandingen, dvs. at dersom den anvendes som den eneste polymerkomponent for plastisolen, vil plastisolen enten ikke danne en gelert masse ved oppvarming eller dersom den dannet en gelert masse, ville denne utsondre mykner ved aldring ved omgivelsestemperatur. Ved formulering
 10 som definert med den mykner-kompatible partikkelformige polymerkomponent er imidlertid kombinasjonen av polymerkomponenter som en helhet mykner-kompatibel, og plastisolen danner en gelert masse ved oppvarming, og denne utsondrer ikke mykner ved aldring ved omgivelsestemperatur.

Polymerpulverkomponenten (C) er vanligvis avledet fra en vandig dispersjon av polymer under anvendelse av en passende tørkemethode for å fjerne den
 15 vandige bærer (dvs. når det gjelder akrylpolymerkomponenten som er myknerkompatibel, se ovenfor). [Polymerpulverkomponenten (C) kunne imidlertid også fremstilles på måter som ikke går over en vandig dispersjon, for eksempel ved massepolymerisasjon/maling, ikke-vandig løsningspolymerisasjon/fordamping/
 20 maling, og ikke-vandig dispersjonspolymerisasjon (radikalpolymerisasjon eller kondensasjonspolymerisasjon)/tørking]. Den midlere primærpartikkelstørrelse for en vandig eller ikke-vandig dispersjon (som vil tilveiebringe primærpartiklene i den tørre polymer) er ikke så kritisk som med den vandige dispersjon av den myknerkompatible akrylpolymerkomponent, og kan variere i større grad [selv om polymerer med større størrelse også forbedrer viskositetsstabilitet, men ikke i den
 25 samme grad som når det gjelder komponent (B)], idet et foretrukket område er fra 0,1 til 30 μm (dvs. at området for den vektmidlere primære partikkelstørrelse for den mykner-inkompatible polymerpulverkomponent fortrinnsvis er fra 0,1 til 30 μm). (I tilfelle av malt polymer er et foretrukket område av vektmidlere partikkelstørrelse 1 til 60 μm).
 30

Derfor vil et slikt område kunne omfatte polymerer av suspensjons- eller perlestørrelse, fremstilt ved vandig suspensjonspolymerisasjon (selv om det er nødvendig å justere polymerisasjonsbetingelsene for å oppnå en foretrukket ganske liten midlere partikkelstørrelse for vandig suspensjonspolymerisasjon).

Mer vanlig vil imidlertid de primære partikler i den mykner-inkompatible polymerkomponent ha en vektmidlere partikkelstørrelse som er av lateks-størrelse eller ikke mye større, vanligvis innenfor området fra 0,4 til 10 μm , mer foretrukket 0,5 til 2 μm .

5 En vandig dispersjon av en mykner-inkompatibel polymerkomponent kan derfor fremstilles ved: Vandig suspensjonspolymerisasjon (hvor større partikler er påkrevet, selv om den vektmidlere partikkelstørrelse fortrinnsvis ikke er mer enn 30 μm), og når det gjelder den vandige dispersjon av den mykner-kompatible polymerkomponent, ved vandig mikrosuspensjonspolymerisasjon, vandig emul-
10 sjonspolymerisasjon, og vandig mini-emulsjonspolymerisasjon, ved emulsjonspolymerisasjon, idet spesielt vandig kimtilsatt emulsjonspolymerisasjon er foretrukket. Vandige dispersjoner av komponentpolymer (C) med partikler av lateksstørrelse kan også gjennomføres ved mekanisk dispersjon av en på forhånd dannet polymerløsning i vann som beskrevet ovenfor, for å danne vandige latek-
15 ser av mykner-kompatible akrylpolymerkomponenter. Igjen, som med de mykner-kompatible polymerdispersjoner, vil alle vandige dispersjoner av mykner-inkompatible polymerer med partikler av lateksstørrelse her bli beskrevet som polymerlatekser eller emulsjoner.

En vandig polymerdispersjon anvendt for å tilveiebringe polymerkomponenten (C) kan også i prinsippet tørkes ved hjelp av hvilken som helst egnet
20 metode for å danne det partikkelformige materialet, f.eks. ved spraytørking, frysetørking, ovnstørking, koagulering eller fluidskikt-tørking. Igjen er imidlertid spraytørking med avstand den mest foretrukne metode, og drøftingen i det foregående angående teknikk og de foretrukne begrensninger med hensyn til
25 temperatur i utgangen i forhold til polymerens T_g når det gjelder tørkesprøyen av en vandig lateks av den mykner-kompatible polymer gjelder likeledes *mutatis mutandis* for de vandige dispersjoner (som vanligvis er vandige latekser) av mykner-inkompatible polymerkomponenter.

Som nevnt ovenfor er den mykner-inkompatible polymerkomponent (C)
30 mest foretrukket en akrylpolymerkomponent (som definert i det foregående).

En mykner-inkompatibel partikkelformig polymerkomponent (C) kan i prinsippet avledes fra en vandig dispersjon av hvilken som helst akrylpolymer under den forutsetning at denne polymer er inkompatibel med myknerkomponenten anvendt i plastisolen (som definert), og når den er formulert i kombinasjon

med den forannevnte mykner-kompatible partikkelformige polymerkomponent (B) fåes en polymerkombinasjon som så er kompatibel med myknerkomponenten. En slik inkompatibel akrylpolymer vil vanligvis omfatte ≥ 50 vekt% (met)akrylat-monomerenheter, og kan være en homopolymer eller en kopolymer.

- 5 Vanligvis vil imidlertid en mykner-inkompatibel akrylpolymerkomponent (C) omfatte en homo- eller -kopolymer avledet fra en monomersats omfattende metylmetakrylat (fortrinnsvis 20 til 100 vekt%, mer foretrukket 40 til 100 vekt%) og eventuelt minst én monomer (0 til 80 vekt%, mer foretrukket 0 til 60 vekt%) valgt fra alkylakrylater (C_1 - C_{10} -alkyl, fortrinnsvis C_1 - C_4) og alkylmetakrylater (C_2 - C_{10} -alkyl, fortrinnsvis C_2 - C_4) og eventuelt en olefinisk umettet komonomer/olefinisk umettede komonomerer som ikke er metylmetakrylat, eller et akrylakrylat eller metakrylat som definert (fortrinnsvis 0-48 vekt%). Vektprosent-verdiene er slike som er basert på den totale vekt av monomerene anvendt for polymerisasjonen.

- Et enda mer foretrukket nivå av metylmetakrylat anvendt for fremstilling av en mykner-inkompatibel akrylpolymerkomponent (C) er fra 50 til 100 (enda mer foretrukket 60 til 100) vekt%, et enda mer foretrukket nivå av C_1 - C_{10} -alkylakrylat / C_2 - C_{10} -alkylmetakrylat er fra 0 til 50 (enda mer foretrukket 0 til 40) vekt% og et enda mer foretrukket nivå av eventuell(e) annen/andre komonomer(er) er fra 0 til 40 vekt% (enda mer foretrukket 0 til 35 vekt%).

- 20 Selv om det i prinsippet er mulig at en mykner-inkompatibel akrylpolymerkomponent (C) kan avledes bare fra metylmetakrylat og eventuelt nevnte alkyl-(met)akrylat(er), omfatter monomersystemet anvendt for å tilveiebringe metylmetakrylat-kopolymeren vanligvis også én eller flere andre olefinisk umettede polymeriserbare komonomerer.

- 25 Spesielt anvendbare eksempler på slike andre komonomerer er de som inneholder adhesjonsfremmende eller tverrbindbare funksjonelle grupper, og eksempler på slike inkluderer akryl- og metakrylmonomerer som har minst én fri karboksyl-, hydroksyl-, epoksy- eller aminogruppe, så som akrylsyre og metakrylsyre (samt deres amider, hydroksyalkylestere og aminoalkylestere), glycidylakrylat og glycidylmetakrylat; andre adhesjonsfremmende monomerer inkluderer heterocykliske vinylforbindelser så som vinylpyrrolidon og vinylimidazol. Når slike monomerer anvendes, er det normalt i en mengde på fra 0,1 til 10 vekt%, mer vanlig fra 0,1 til 5 vekt% av monomerene anvendt for polymerisasjonen.

Andre typer av valgfri(e) komonomer(er) som kan anvendes er de uten

funksjonelle grupper, så som de som er til stede i adhesjons- eller tverbindingsfremmende monomerer, idet eksempler på slike inkluderer akrylnitril, metakrylnitril, butadien, styren og substituerte styrener så som α -metylstyren. Slike komonomerer er vanligvis til stede i en mengde på fra 0 til 48 vekt% (mer foretrukket 0 til 40 vekt%, enda mer foretrukket 0 til 35 vekt% og spesielt 0 til 25 vekt%) av monomerene anvendt for polymerisasjonen; de anvendes imidlertid ofte ikke i det hele tatt, dvs. at deres mengde ofte er null.

Andre anvendbare polymerer for tilveiebringelse av en inkompatibel polymerkomponent (C) inkluderer styren-homo- og -kopolymerer, og akrylnitril- eller metakrylnitril-homo- og -kopolymerer (i det følgende (met)akrylnitril-homo- og -kopolymerer).

Når det gjelder en styren-homo- eller -kopolymerkomponent, er en slik polymerkomponent vanligvis avledet fra en sats omfattende styren (fortrinnsvis 50 til 100 vekt%); C_1 - C_{10} (fortrinnsvis C_1 - C_4)-alkylakrylat(er) og/eller -metakrylater (fortrinnsvis 0 til 50 vekt%); og akrylnitril og/eller metakrylnitril (fortrinnsvis 0 til 48 vekt%); samt eventuelt ytterligere komonomer(er) inneholdende adhesjonsfremmende eller tverrbindbare funksjonelle grupper, idet eksempler på slike er angitt i det foregående når det gjelder akryl-kopolymerer egnet for komponent (C) (fortrinnsvis 0,1 til 10 vekt%, mer foretrukket 0,1 til 5 vekt%, dersom de er til stede).

Når det gjelder en (met)akrylnitril-homo- eller -kopolymerkomponent, er en slik polymer vanligvis avledet fra en monomersats omfattende (met)akrylnitril (fortrinnsvis 50 til 100 vekt%); C_1 - C_{10} (fortrinnsvis C_1 - C_4)-alkylakrylat(er) og/eller -metakrylater (fortrinnsvis 0 til 50 vekt%), og styren (fortrinnsvis 0 til 48 vekt%), samt eventuelt andre komonomer(er) inneholdende adhesjonsfremmende eller tverrbindbare funksjonelle grupper, idet eksempler på slike er angitt i det foregående når det gjelder akryl-kopolymerer egnet for komponent (C) (fortrinnsvis 0,1 til 10 vekt%, mer foretrukket 0,1 til 5 vekt%, dersom de er til stede).

Vektprosent-angivelsene er også her basert på den totale vekt av monomerer anvendt for polymerisasjonen.

Vektforholdet for den mykner-kompatible polymerkomponent og den mykner-inkompatible polymerkomponent er innenfor området, som definert ovenfor, fra 95:5 til 40:60; fortrinnsvis er dette område fra 90:10 til 50:50, og mer foretrukket fra 80:20 til 50:50.

Som nevnt i det foregående fremstilles både den mykner-kompatible poly-

merkomponent og den mykner-inkompatible polymerkomponent fortrinnsvis i form av lateks (eller emulsjon), og fremstilles vanligvis ved vandig emulsjonspolymerisasjon.

T_g for den mykner-inkompatible polymerkomponent (C) er ikke så kritisk
 5 som for den mykner-kompatible akrylpolymerkomponent (B). Generelt sagt vil den imidlertid være innenfor området fra 50 til 120°C og mer vanlig 70 til 110°C.

Som nevnt i det foregående, kan den mykner-kompatible polymerkomponent (B) ha mer enn én T_g; f.eks. dersom det anvendes kim-emulsjonspolymerisasjon for å danne den, kim-T_g kan være forskjellig fra hovedpolymer-T_g (selv om
 10 den vanligvis er den samme), og i et slikt tilfelle må hovedpolymerens T_g minst være $\geq 65^{\circ}\text{C}$; alternativt kan den kompatible polymerkomponent være en blanding av forskjellige polymerer med forskjellig T_g, idet minst én T_g har T_g $\geq 65^{\circ}\text{C}$, og mer foretrukket er minst 50 vekt% av polymerkomponenten polymer(er) med T_g $\geq 65^{\circ}\text{C}$, og enda mer foretrukket i en slik utførelse er hver T_g $\geq 65^{\circ}\text{C}$. På tilsvarende
 15 måte kan den mykner-inkompatible polymerkomponent ha mer enn én T_g, og selv om T_g for den inkompatible komponent ikke er så kritisk, er hver T_g fortrinnsvis innenfor området 50 til 120°C.

I noen tilfeller (f.eks. for individuell tilpasning av den reologiske adferd for plastisolen for forskjellige sluttanvendelser), er det foretrukket at det tørkede partikkelformige produkt av én eller begge av komponentene (B) eller (C) er avledet
 20 fra en vandig dispersjon av en polymer som har en bi-modal (dvs. 2 partikkelstørrelsesmaksima), eller multi-modal (dvs. mer enn 2 partikkelstørrelsesmaksima) partikkelstørrelsesfordeling, med – når det gjelder komponent (B) – en samlet vektmidlere partikkelstørrelse (dvs. vektgjennomsnittet av alle primærpartiklene) på minst 0,4 μm , eller – i tilfelle av komponent (C) – fortrinnsvis med en samlet vektmidlere partikkelstørrelse (dvs. vektgjennomsnittet av alle primærpartiklene)
 25 innenfor området 0,1 til 30 μm . (Dersom en latekspolymer har en polymodal partikkelstørrelsesfordeling hvor polydispersitetene for vektfraksjonene tilsvarende hvert maksimum er fullstendig eller nær enhetlige, så kan den samlede vektmidlere partikkelstørrelse beregnes fra de passende vektde størrelsesbidrag tilsvarende hvert maksimum). Den bi-modale eller multi-modale størrelsesfordeling for lateksen kan enten oppnås ved å blande forskjellige vektfraksjoner av på forhånd dannede latekser med den ønskede vektmidlere partikkelstørrelsesfordeling eller genereres *in situ* under emulsjonspolymerisasjonen. (Selvsagt kan sammenblan-

dingen av komponenter (B) og (C) også i seg selv gi et partikkelformig produkt som er bi- eller multi-modalt, dersom de har forskjellige midlere partikkelstørrelser, noe som er sannsynlig).

Den antallsmidlere molekylvekt M_n for den mykner-inkompatible polymerkomponent (C) vil vanligvis være innenfor området fra 40 000 til 2 000 000 g/mol.

Molekylvekter kan bestemmes ved gelgjennomtrengningskromatografi under anvendelse av en polymer med kjent M_n som en standard. For en slik måling vil det være nødvendig at en polymer er løselig i et løsemiddel for å gjennomføre M_n -bestemmelsen. Oppfinnelsen er imidlertid ikke begrenset til anvendelse for komponent (C) av mykner-inkompatible polymerer som er løsemiddel-løselige, og slike polymerer kan være eller inkludere løsemiddel-uløselige kjemisk tverrbundne polymerer som har M_n langt høyere enn 2 000 000 eller til og med uendelig; slik tverrbinding kan oppnås ved anvendelse av friradikalisk polymeriserbare di- eller høyerefunksjonell(e) olefinisk umettet/umettete komonomer(er) i monomersystemene for deres produksjon, f.eks. etylenglykol-dimetakrylat, allylmetakrylat, og divinylbenzen.

Det vil bli forstått av fagfolk at det kan anvendes forskjellige kjente emulsjonspolymerisasjonsprosesser for å produsere polymerlatekser fra hvilke de pulverformige tørkede polymerer kan fremstilles, vanligvis ved spraytørring. Den enkleste emulsjonspolymerisasjonsprosess : omfatter dispergering av monomeren(e) i et vandig medium og gjennomføring av polymerisasjon, med agitering (røring), i nærvær av (en) fri-radikal-dannende vannløselig(e) initiator(er) som tilveiebringer initierende andeler ved en passende polymerisasjonstemperatur, og overflateaktivt/overflateaktive materiale(r) som hjelper til ved stabilisering av monomer- og resulterende polymerpartikler. Typiske initiatorer er persulfater så som Na-, K- eller NH_4 -persulfat, eller peroksyder så som hydrogenperoksyd; og typiske overflateaktive midler er materialer så som anioniske eller ikke-ioniske emulgatorer så som Na-, K- eller ammoniumsalter av dialkylsulfosuksinater, Na-, K- eller ammoniumsalter av sulfatoljer, Na-, K- eller ammoniumsalter av alkylsulfonsyrer, Na-, K- og ammoniumalkylsulfater, C_{22-24} -fettalkoholer, etoksylerte fettsyrer og/eller fettamider, og Na-, K- eller ammoniumsalter av fettsyrer så som Na-stearat og Na-oleat. Kjedeoverføringsmidler (f.eks. alkantioler) kan anvendes i polymerisasjonen for å regulere molekylvekt. I en slik serie-polymerisasjonsprosess er det vanskelig å regulere partikkelstørrelsesfordelingen nøyaktig dersom

den planlagte vektmidlere partikkel er større enn 0,3 μm .

For å oppnå god kontroll av partikkelstørrelse under fremstilling av en akryl-lateks for komponent (B) med vektmidlere partikkelstørrelse $\geq 0,4 \mu\text{m}$, foretrekkes det derfor en kim- og monomer-tilført emulsjonspolymerisasjonsprosess .

5 Kimen kan enten fremstilles *in situ* eller fremstilles eksternt. En foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse er når det anvendes "for-dannet" kim- (dvs. fremstilt eksternt) og monomer-tilført emulsjonspolymerisasjonsprosess for å fremstille minst den mykner-kompatible polymerkomponent. I denne prosess dyrkes en emulsjonspolymer [f.eks. vektmidlere partikkeldiameter på 0,04 til 0,5

10 μm), anvendt som den "for-dannede" kim, i ett eller flere trinn, til den ønskede størrelse (vektmidlere partikkeldiameter på $\geq 0,4 \mu\text{m}$, vanligvis 0,4 til 10 μm , når det gjelder komponent (B)) i nærvær av en vannløselig initiator/vannløselige initiatorer og emulgator(er). Sammensetningen av monomerene i tilførselen er vanligvis konstant under polymerisasjonen, slik at det dannes polymerpartikler

15 med en homogen polymersammensetning. Kimsammensetningen kan være den samme som eller forskjellig i forhold til hovedpolymerens kimsammensetning, hvilket tilveiebringer (dersom forskjellig) partikler med to Tg'er som drøftet i det foregående. (De har imidlertid ofte den samme sammensetning).

På forhånd dannede kimtilsatte prosesser kan være fordelaktige mht. nøy-
20 aktig kontroll av størrelsen av de større latekser som er en forutsetning for foreliggende oppfinnelse og spesielt for å minimere dannelsen av partikler $< 0,4 \mu\text{m}$.

Det resulterende produkt er en vandig emulsjon av polymerpartiklene med kolloidal størrelse, og bør, når det gjelder komponent (B), ha en midlere partikkelstørrelse (vektgjennomsnitt av partikkeldiameterne) på $\geq 0,4 \mu\text{m}$, mer foretrukket i

25 området 0,4 til 10 μm , og spesielt 0,5 til 2 μm .

Nivået for myknerkomponenten anvendt i plastisolblandingen vil normalt være i området 30 til 400 vektdeler pr. 100 vektdeler av polymerkomponentene (B) pluss (C), mer vanlig 50 til 200 vektdeler. Konvensjonelle fyllmaterialer kan være inkorporert i plastisolblandingen opptil 400, fortrinnsvis opptil 200, vektdeler,

30 pr. 100 vektdeler av polymerkomponenter (B) pluss (C). Andre additiver så som viskositetsregulatorer (f.eks. emulgatorer og silikoner), flyktige eller ikke-flyktige fortynningsmidler, korrosjonsinhibitorer, fargestoffer, pigmenter, varme- og lysstabiliserer, tørkemidler og skummemidler (for å tilveiebringe skummede plasti-

geler) kan også om ønsket inkluderes i plastisolformuleringen. I noen utførelser kan det inkluderes tverrbindemidler, så som fleretylenisk umettede forbindelser så som di-, tri- eller tetra-(met)akrylatforbindelser, epoksyharpikser, melaminformaldehydharpikser, ureaformaldehydharpikser, og flerfunksjonelle isocyanater.

- 5 Anvendelsen av noen typer adhesjonsfremmende monomerer i akryl/polymeren, f.eks. akryl- eller metakryl-monomer(er) som har karboksy-, hydroksyl-, amino- eller epoksy-grupper, kan også tilveiebringe basisen for tverrbindbarheten i polymeren. Slike tverrbindende grupper, til stede på begge polymerer, kan være komplementært tverrbindbare, dvs. bevirke tverrbinding ved reaksjon med hver-
- 10 andre; alternativt kan hvilken som helst av polymerene eller begge polymerer inneholde tverrbindende grupper, noe som bevirker tverrbinding ved å reagere med et tilsatt tverrbindemiddel.

Det kan anvendes en rekke forskjellige myknere, fra de rimelige typene så som dioktylfthalat, diisononylfthalat, diisodecylfthalat, dioktyladipat og diisodecyladi-

15 pat, til mer kostbare materialer så som butylbenzylfthalat, dibutoksyetylftalat, oktylbenzylfthalat, diisoheptylfthalat, fosfatestermykner og epoksydert soyaolje. Egnede fyllstoffer inkluderer kritt-typer (kalsiumkarbonat) som f.eks. kan være malt, utfelt eller belagt, baritt, kaolin, silisiumdioksyd (eller sand), talkum, bentonitt, glasspulver, aluminiumoksyd, titandioksyd, grafitt og kjørnøk.

- 20 Komponentene (B) og (C) kan enten blandes sammen før blanding med myknerkomponenten, eller kan blandes i løpet av trinnet for blanding med mykneren. Det kan også anvendes en kombinasjon av begge teknikker (f.eks. andeler av komponentene (B) og (C) kunne for-blandes før blanding med mykneren og de gjenværende andeler kunne blandes først i trinnet for blanding med mykner; alter-
- 25 nativt kunne én av polymerkomponentene blandes med en kombinasjon av mykneren og den andre polymer etc).

I tilfellet av blanding av (B) og (C) før blanding med myknerkomponenten, kan slik blanding ofte være av de tørre polymerpulverere ved først å tørke separat vandige dispersjoner av hver og så blande de resulterende polymerer (f.eks.

30 under anvendelse av en blandeinnretning), eller ved å tørke en kombinert vandig dispersjon som bærer begge polymerer (f.eks. ved å ko-spraytørke), hvorved blandingen oppnås uten et mellomtrinn med pulverblanding.

Plastisolene ifølge foreliggende oppfinnelse finner anvendelse f.eks. som abrasjons- og korrosjonsinhiberende belegg for stålsubstrater, så som underside-

antiavskallingsbelegg og skjøt-forseglingssmidler for biler, lastebiler og busser. Andre anvendelser omfatter belegging av viklinger, slitasjelag for golv, tettingspakninger for lokk og lukninger for beholdere (spesielt for næringsmiddel-anvender), silketrykk av tekstiler, tapet-belegg, modellerleirer, og (dersom de anvendes i form av en organosol med en tilsatt flyktig organisk mykner) som innvendig belegg for metallbeholdere (bokser).

Foreliggende oppfinnelse skal nå illustreres ytterligere ved henvisning til følgende eksempler. Dersom ikke annet er angitt, er alle deler, prosenter og forhold angitt på vektbasis. Prefikset C før et eksempel angir at det er et sammenligningseksempel (comparative). I eksemplene anvendes følgende forkortelser:

MMA	metylmetakrylat
i-BMA	iso-butylmetakrylat
n-BMA	n-butylmetakrylat
AA	akrylsyre
MAA	metakrylsyre
DINP	diisononylftalat
OT(75)	natrium-dioktylsulfosuksinat (kommersielt tilgjengelig som AEROSOL OT (75), fra CYTEC Industries).
Tioxide R-TC30	titandioksyd (Tioxide er et varemerke for Imperial Chemical Industries plc).

Partikkelstørrelsesanalyse

De antallsmidlere og de vektmidlere partikkelstørrelser og polydispersiteter (dvs. forholdet antallsmidlere/vektmidlere partikkelstørrelser) for polymerlatekser (fremstilt ved vandig emulsjonspolymerisasjon) ble bestemt under anvendelse av skivesentrifuge-partikkelklasserer (Brookhaven BI-DCP). Prøver for størrelsesanalyser ble fremstilt ved å dispergere én dråpe av lateksen i ca. 30 ml av en 80/20 vektblanding av vann/metanol.

Når det gjaldt én polymer fremstilt under anvendelse av vandig mikrosuspensjonspolymerisasjon, ble den vektmidlere partikkelstørrelse målt under anvendelse av et Coulter-lysspredningsinstrument (Coulter^R LS D₅₀ midlere partikkelstørrelse).

Fremstilling av de spraytørkede polymerer

Lateksene ble utvunnet som tørre (fuktighetsinnhold under 1 vekt%), frittstrømmende pulvere ved spraytørring under anvendelse av en Niro spraytørker av pilotstørrelse (1,5 meter diameter). Spraytørkeren var utstyrt med en atomiseringsinnretning med roterende skive som atomiserte lateksene inn i en oppvarmet inngangs-luftstrøm (typisk ved en temperatur på 170°C). Tilførselshastigheten for lateks til oppvarmet luft ble innstilt slik at det spraytørkede produkt forlot spraytørkeren ved den ønskede luftutgangstemperatur, i form av et tørt, partikkelformet pulver bestående av aggregater av primære latekspartikler som ikke er sintret (dvs. løst forbundet).

Fremstilling av en 0,3 µm kimlateks SL1

3900 g demineralisert vann og 66,67 g kimlateks (kommersielt tilgjengelig som NeoCryl XK 52, ZENECA Resins) ble anbrakt i en 10 liters reaksjonsbeholder utstyrt med en mekanisk rører, tilbakeløpskondensator, termometer, nitrogenskylling, 150 ml og 500 ml måletrakter. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 80 ± 2°C, og deretter ble 67 ml av initiatortilførsel (A) tilsatt; etter at reaksjonstemperaturen igjen hadde nådd 80 ± 2°C, ble monomertilførselen (B) tilsatt ved en tilførselshastighet på 1000 g/time og initiatortilførselen (A) ble tilsatt ved en hastighet på 70 ml/time. Etter at monomertilførsel (B) var fullstendig, ble den gjenværende initiatortilførsel (A) tilsatt i ett enkelt skudd, og reaksjonstemperaturen ble opprettholdt på 80 ± 2°C i 30 minutter for å tilveiebringe et monomer-oppbrenningstrinn. Til slutt ble polymerlateksen avkjølt til romtemperatur og filtrert gjennom en 50 µm sikt. Den fremstilte lateks, SL1, hadde et faststoff-innhold på 40,7 vekt%, en antallsmidlere partikkelstørrelse på 0,30 µm og en vektmidlere partikkelstørrelse på 0,30 µm. Dens Tg var 75°C.

Initiatortilførsel (A):

2,67g kaliumpersulfat

330 g demineralisert vann

Monomertilførsel (B):

1424 g MMA

1483 g i-BMA

59,3 g AA

11,27 g OT(75)

Fremstilling av en 0,3 µm kimlateks SL2

4430 g demineralisert vann og 66,67 g kimlateks (kommersielt tilgjengelig
 5 som Neocryl XK 52, ZENECA Resins) ble anbrakt i en 10 liters reaksjonsbeholder
 utstyrt med en mekanisk rører, tilbakeløpskondensator, termometer, nitrogenskylling, 150 ml og 500 ml måletrakter. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til $80 \pm 2^\circ\text{C}$, og deretter ble 67ml av initiatortilførsel (A) tilsatt; etter at reaksjonstemperaturene igjen hadde nådd $80 \pm 2^\circ\text{C}$, ble monomertilførsel tilsatt ved en tilførsels-
 10 hastighet på 1080 g/time, og initiatortilførselen (A) ble tilsatt ved en hastighet på 70 ml/time. Etter at monomertilførsel (B) var fullstendig, ble den gjenværende
 initiatortilførsel (A) tilsatt i ett enkelt skudd, og reaksjonstemperaturene ble opp-
 rettholdt ved $80 \pm 2^\circ\text{C}$ i 30 minutter for å tilveiebringe et monomer-oppbrennings-
 trinn. Til slutt ble polymerlateksen avkjølt til romtemperatur og filtrert gjennom en
 15 50 µm sikt. Den fremstilte lateks, SL2, hadde et faststoff-innhold på 41,2 vekt%,
 antallsmidlere partikkelstørrelse på 0,28 µm og en vektmidlere partikkelstørrelse
 på 0,29 µm. Dens Tg var 99°C .

Initiatortilførsel (A):

2,67 g kaliumpersulfat
 20 330 g demineralisert vann

Monomertilførsel (B):

3267 g MMA
 66,7 g AA
 13,33 g OT(75)

25

Fremstilling av kompatibel polymer cP1 (ved hjelp av kimtilsatt vandig emulsjonspolymerisasjonen)

3800 g demineralisert vann og 1000 g kimlateks (SL1) ble anbrakt i en 10
 liters reaksjonsbeholder utstyrt med en mekanisk rører, tilbakeløpskondensator,
 30 termometer, nitrogenskylling, 150 ml og 500 ml måletrakter. Reaksjonsblandingen
 ble oppvarmet til $80 \pm 2^\circ\text{C}$, og deretter ble 67ml av initiatortilførsel (A) tilsatt; etter
 at reaksjonstemperaturen igjen hadde nådd $80 \pm 2^\circ\text{C}$, ble monomertilførsel (B)
 tilsatt ved en tilførselshastighet på 1000 g/time, og initiatortilførsel (A) ble tilsatt

ved en hastighet på 70 ml/time. Etter at monomertilførsel (B) var fullstendig, ble den gjenværende initiatortilførsel (A) tilsatt i ett enkelt skudd, og reaksjonstemperaturen ble opprettholdt ved $80 \pm 2^\circ\text{C}$ i 30 minutter for å tilveiebringe et monomer-oppbrenningstrinn. Til slutt ble polymerlateksen avkølt til romtemperatur og filtrert gjennom en $50\ \mu\text{m}$ sikt. Den fremstilte lateks hadde et faststoff-innhold på 40,3 vekt%, antallsmidlere partikkelstørrelse på $0,59\ \mu\text{m}$, vektmidlere partikkelstørrelse på $0,59\ \mu\text{m}$, polydispersitet på 1,0, og kumulativ vektprosent av partikler på under $0,4\ \mu\text{m}$ på mindre enn 1 vekt%. Lateksen ble deretter utvunnet som et tørt, fritt-flytende pulver cP1 ved spraytørking ved inngangs/utgangstemperaturer for tørkeren på hhv. $170^\circ\text{C}/80^\circ\text{C}$. Dens T_g var 75°C .

Initiatortilførsel (A)

2,67 g kaliumpersulfat

330 g demineralisert vann

Monomertilførsel (B):

15 1424 g MMA

1483 g i-BMA

59,3 g AA

16,00 g OT (75)

20 Fremstilling av inkompatibel polymer iP1 (ved hjelp av kimtilsatt vandig emulsjonspolymerisasjon)

3730 g demineralisert vann og 1000 g kimlateks (SL2) ble anbrakt i en 10 liters reaksjonsbeholder utstyrt med en mekanisk rører, tilbakeløpskondensator, termometer, nitrogenskylling, 150 ml og 500 ml måletrakter. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til $80 \pm 2^\circ\text{C}$, og deretter ble 67 ml av initiatortilførsel (A) tilsatt; etter at reaksjonstemperaturen igjen hadde nådd $80 \pm 2^\circ\text{C}$, ble monomertilførsel (B) tilsatt ved en tilførselshastighet på 1000 g/time, og initiatortilførsel (A) ble tilsatt ved en hastighet på 70 ml/time. Etter at monomertilførsel (B) var fullstendig, ble den gjenværende initiatortilførsel (A) tilsatt i ett enkelt skudd, og reaksjonstemperaturen ble opprettholdt ved $80 \pm 2^\circ\text{C}$ i 30 minutter, noe som tilveiebrakte et monomer-oppbrenningstrinn. Til slutt ble polymerlateksen avkjølt til romtemperatur og filtrert gjennom en $50\ \mu\text{m}$ sikt. Den fremstilte lateks hadde et faststoff-innhold på 41,7 vekt%, antallsmidlere partikkelstørrelse på $0,58\ \mu\text{m}$, vektmidlere

partikkelstørrelse på 0,60 μm , polydispersitet på 1,03. Lateksen ble deretter utvunnet i form av et tørt, frittflytende pulver iP1 ved spraytørring ved inngangs/utgangstemperaturer for tørkeren på hhv. 170°C/80°C. Dens Tg var 99°C.

Initiatortilførsel (A)

- 5 2,67 g kaliumpersulfat
- 330 g demineralisert vann

Monomertilførsel (B)

- 2875 g MMA
- 58,7 g AA
- 10 11,73 g OT(75)

Fremstilling av kompatibel polymer cP2 laget for sammenligningsformål (ved hjelp av kimtilsatt, vandig emulsjonspolymerisasjon)

- 2360 g demineralisert vann og 40 g kimlateks (kommersielt tilgjengelig som
- 15 NeoCryl XK-52, ZENECA Resins) ble anbrakt i en 5 liters reaksjonsbeholder utstyrt med en mekanisk rører, tilbakeløpskondensator, termometer, nitrogen-skylling, 150 ml og 500 ml måletrakter. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til $80 \pm 2^\circ\text{C}$, og deretter ble 100 ml av initiatortilførsel (A) tilsatt; etter at reaksjonstemperaturen igjen hadde nådd $80 \pm 2^\circ\text{C}$, ble monomertilførsel (B) tilsatt ved en
- 20 tilførselshastighet på 600 ml/time, og initiatortilførsel (A) ble tilsatt ved en hastighet på 80 ml/time. Etter at monomertilførsel (B) var fullstendig, ble den gjenværende initiatortilførsel (A) tilsatt i ett enkelt skudd, og reaksjonstemperaturen ble holdt ved $80 \pm 2^\circ\text{C}$ i 30 minutter, noe som tilveiebrakte et monomer-oppbrennings-
- trinn. Til slutt ble polymerlateksen avkjølt til romtemperatur og filtrert gjennom en
- 25 50 μm sikt. Den fremstilte lateks hadde et faststoff-innhold på 41,3 vekt%, antallsmidlere partikkelstørrelse på 0,30 μm , vektmidlere partikkelstørrelse på 0,31 μm , polydispersitet på 1,03. Lateksen ble deretter utvunnet i form av et tørt, frittflytende pulver cP2 ved spraytørring ved inngangs/utgangstemperaturer for tørkeren på hhv. 170°C/80°C. Dens Tg var 48°C.

Initiatortilførsel (A)

- 30 1,95 g kaliumpersulfat
- 500 g demineralized vann

Monomertilførsel (B)

780 g MMA
 1200 g n-BMA
 20 g MAA
 5 8,00 g OT (75)

Fremstilling av kompatibel polymer eP3 for sammenligningsformål (ved hjelp av kimtilsatt, vandig emulsjonspolymerisasjon)

5378 g demineralisert vann og 37,21 g kimlateks (kommersielt tilgjengelig
 10 som NeoCryl XK52 ZENECA Resins) ble anbrakt i en 10 liters reaksjonsbeholder utstyrt med en mekanisk rører, tilbakeløpskondensator, termometer, nitrogenskyl-
 ling, 150 ml og 500 ml måletrakter. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til $85 \pm 2^\circ\text{C}$, og deretter ble 100 ml av initiatortilførsel (A) tilsatt; etter at reaksjonstempe-
 raturen igjen hadde nådd $85 \pm 2^\circ\text{C}$, ble monomertilførsel (B) tilsatt ved en tilfør-
 15 selshastighet på 1500 ml/time, og initiatortilførsel (A) ble tilsatt ved en hastighet på 120 ml/time. Etter at monomertilførsel (B) var fullstendig, ble den gjenværende
 initiatortilførsel (A) tilsatt i ett enkelt skudd, og reaksjonstemperaturen ble opprett-
 holdt ved $85 \pm 2^\circ\text{C}$ i 30 minutter, noe som tilveiebrakte et monomer-oppbrennings-
 trinn. Til slutt ble polymerlateksen avkjølt til romtemperatur og filtrert gjennom en
 20 50 μm sikt. Den fremstilte lateks hadde et faststoff-innhold på 40,2 vekt%, antalls-
 midlere partikkelstørrelse på 0,37 μm og en vektmidlere partikkelstørrelse på 0,37
 μm . Lateksen ble deretter utvunnet i form av et tørt, frittflytende pulver ved spray-
 tørking ved inngangs/utgangstemperaturer for tørkeren på hhv. $180^\circ\text{C}/80^\circ\text{C}$. Dens
 Tg var 75°C .

25

Initiatortilførsel (A)

6,13 g kaliumpersulfat
 500 g demineralisert vann

Monomertilførsel (B)

30 1952 g MMA
 2050 g i-BMA
 81,7 g AA
 19,26 g OT(75)

Fremstilling av kompatibel polymer cP4 (ved hjelp av kimtilsatt, vandig emulsjonspolymerisasjon)

4428 g demineralisert vann og 1662 g kimlateks (SL1) ble anbrakt i en 10 liters reaksjonsbeholder utstyrt med en mekanisk rører, tilbakeløpskondensator, termometer, nitrogenskylling, 150 ml og 500 ml måletrakter. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet til $85 \pm 2^\circ\text{C}$, og deretter ble 100 ml av initiatortilførsel (A) tilsatt; etter at reaksjonstemperaturen igjen hadde nådd $85 \pm 2^\circ\text{C}$, ble monomertilførsel (B) tilsatt ved en tilførselshastighet på 1500 ml/time, og initiatortilførsel (A) ble tilsatt ved en hastighet på 120 ml/time. Etter at monomertilførsel (B) var fullstendig, ble den gjenværende initiatortilførsel (A) tilsatt i ett enkelt skudd, og reaksjonstemperaturen ble opprettholdt ved $85 \pm 2^\circ\text{C}$ i 30 minutter, noe som tilveiebrakte et monomer-oppbrenningstrinn. Til slutt ble polymerlateksen avkjølt til romtemperatur og filtrert gjennom en 50 μm sikt. Den fremstilte lateks hadde et faststoff-innhold på 40,3 vekt%, antallsmidlere partikkelstørrelse på 0,61 μm , vektmidlere partikkelstørrelse på 0,62 μm , polydispersitet på 1,02 og en kumulativ vektprosent av partikler som er under 0,4 μm på mindre enn 1 vekt% / vekt%. Lateksen ble deretter utvunnet i form av et tørt, frittflytende pulver ved spraytørrking ved inngangs/utgangstemperaturer for tørkeren på hhv. $170^\circ\text{C}/80^\circ\text{C}$. Dens T_g var 75°C .

Initiatortilførsel (A)

6,82 g kaliumpersulfat

500 g demineralisert vann

Monomertilførsel (B)

1634 g MMA

1705 g i-BMA

68,21 g AA

19,49 g OT(75)

Fremstilling av kompatibel polymer cP5 for sammenligningsformål (ved hjelp av kimtilsatt, vandig emulsjonspolymerisasjon)

4914 g demineralisert vann og 831 g kimlateks (SL1) ble anbrakt i en 10 liters reaksjonsbeholder utstyrt med en mekanisk rører, tilbakeløpskondensator, termometer, nitrogenskylling, 150 ml og 500 ml måletrakter. Reaksjonsblandingen

ble oppvarmet til $85 \pm 2^\circ\text{C}$, og deretter ble 100 ml initiatortilførsel (A) tilsatt; etter at reaksjonstemperaturen igjen hadde nådd $85 \pm 2^\circ\text{C}$, ble monomertilførsel (B) tilsatt ved en tilførselshastighet på 1500 ml/time, og initiatortilførsel (A) ble tilsatt ved en hastighet på 120 ml/time. Etter at monomertilførsel (B) var fullstendig, ble den gjenværende initiatortilførsel (A) tilsatt i ett enkelt skudd, og reaksjonstemperaturen ble opprettholdt ved $85 \pm 2^\circ\text{C}$ i 30 minutter, noe som tilveiebrakte et monomer-oppbrenningstrinn. Til slutt ble polymerlateksen avkjølt til romtemperatur og filtrert gjennom en $50\ \mu\text{m}$ sikt. Den fremstilte lateks hadde et faststoffinnhold på 40,3 vekt%, antallsmidlere partikkelstørrelse på $0,61\ \mu\text{m}$, vektmidlere partikkelstørrelse på $0,62\ \mu\text{m}$, polydispersitet på 1,02 og en kumulativ vektprosent av partikler som er under $0,4\ \mu\text{m}$ på mindre enn 1 % (vekt/vek). Lateksen ble deretter utvunnet som et tørt, frittflytende pulver ved spraytørrking ved inngangs/utgangstemperaturer for tørkeren på hhv. $170^\circ\text{C}/65^\circ\text{C}$. Dens T_g var 64°C .

Initiatortilførsel (A)

7,51 g kaliumpersulfat
500 g demineralisert vann

Monomertilførsel (B)

1803 g MMA
845 g i-BMA
1032 g n-BMA
75,11 g AA
21,46 g OT(75)

Fremstilling av kompatibel polymer cP6 (spraytørket lateksblanding)

En 80/20 lateksblanding av cP1 (vektmidlere partikkelstørrelse = $0,59\ \mu\text{m}$, polydispersitet = 1) og SL1 (vektmidlere partikkelstørrelse = $0,30\ \mu\text{m}$; polydispersitet = 1) ble fremstilt ved blanding av 3200 g lateks fremstilt i cP1 med 800 g av lateksen fremstilt i SL1 i en 10 liters kolbe ved omgivelsestemperatur under anvendelse av en mekanisk rører. Lateksblandingen ble deretter utvunnet som et tørt, frittflytende pulver ved spraytørrking ved inngangs/utgangstemperaturer for tørkeren på hhv. $170^\circ\text{C}/80^\circ\text{C}$. Ettersom polydispersitetene for både cP1 og SL1 begge var enhetlige, hadde 20 vekt% av primærpartiklene en størrelse på $0,30\ \mu\text{m}$ (dvs. at den kumulative totalvekt av primærpartiklene med en størrelse på mindre

enn 0,4 μm var 20 vekt%). Den generelle vektmidlere partikkelstørrelse for polymerblandingen var (beregnet) ca. 0,53 μm . Dens T_g var 75°C.

Fremstilling av inkompatibel polymer iP2 (ved hjelp av vandig mikrosuspensjonspolymerisasjon)

I en 2 liters reaksjonsbeholder med ledeplater, utstyrt med en mekanisk rører, tilbakeløpskondensator, nitrogenskylling og termometer, ble det anbrakt 349,5 g demineralisert vann, 78,9 g 0,178 vekt% vandig løsning av natriumdodecylbensensulfonat og 304,1 g av en 10 vekt% vandig kalsiumfosfatsuspensjon (fra
 10 Taihei Kagaky Sangyo KK - kvalitet TCP-10U). I en separat kolbe ble 2,005 g 2,2'-azobisisobutyronitril (V-65 fra Wako Pure Chemical Industries Ltd) og 0,657 g azoisobutyronitril (Aldrich) oppløst i 200 g MMA ved 23°C. Denne monomerinitiatorblanding ble så satt til reaksjonsbeholderen, og deretter ble reaktorinnholdet homogenisert i 18 minutter under nitrogen ved anvendelse av en Ystral D-7801
 15 homogenisator. Etter homogeniseringstrinnet ble den mekaniske omrøring startet (ved 200 omdr./min.), og reaksjonsblandingen ble oppvarmet til 65°C. Etter 2 timer ved 65°C ble temperaturen øket til 75°C og holdt ved denne temperatur i 2 timer. Deretter ble reaktoren avkjølt til ca. 25°C, og produktet ble filtrert gjennom en 106 μm sikt. D_{50} -partikkelstørrelsen på 13,5 μm (vektmidlere partikkelstørrelse)
 20 ble bestemt under anvendelse av et Coulter® LS (lysspredningsinstrument). Til slutt ble polymeren utvunnet ved å tørke den filtrerte dispersjon i et tørkeskap ved 60°C. Dens T_g var 99°C.

Egenskapene for akrylpolymerene med SL1, SL2, cP1, iP1, cP2, cP3, cP4, cP5, iP2 og cP6 er sammenfattet i den følgende tabell 1.

Tabell 1

Polymer-kode	Monomersammensetning					Kopolymer-glassovergangstemp. (°C) ^(a)	Vektmidlere partikkelstørrelse (µm)	Faststoffinnhold (hvis lateks) (vekt%)
	MMA	i-BMA	n-BMA	AA	MAA			
SL1	48	50	-	2	-	75	0,30 ^(b)	40,7
SL2	98	-	-	2	-	99	0,29 ^(b)	41,2
cP1	48	50	-	2	-	75	0,59 ^(b)	40,3
iP1	98	-	-	2	-	99	0,6 ^(b)	41,7
cP2	39	-	60	-	1	48	0,31 ^(b)	41,3
cP3	48	50	-	2	-	75	0,37 ^(b)	40,2
cP4	48	50	-	2	-	75	0,49 ^(b)	41,2
cP5	48	24,8	25,2	2	-	64	0,62 ^(b)	40,3
iP2	100	-	-	-	-	99	13,5 ^(c)	33,1
cP6	48	50	-	2	-	75	0,53 ^(d)	40,3

(a) beregnet under anvendelse av Flory-Fox-ligningen og homopolymerens Tg'er i tabell 2

- 5 (b) Brookhaven vektmidlere partikkelstørrelse
 (c) bestemt ved Coulter^R LS D₅₀ midlere partikkelstørrelse
 (d) bestemt ved beregning utfra forholdene for SL1 og cP1

Tabell 2

Homopolymer	Glassovergangstemp. (°C)	Referanse
poly(metylmetakrylat)	372	Polymer Handbook, 3. utg. J. Brandrup & E.H. Immergut, 1989, John Wiley & Sons Inc.
poly(n-butylmetakrylat)	293	
poly(metakrylsyre)	501	
poly(akrylsyre)	379	
poly(iso-butylmetakrylat)	326	Aldrich katalog 1994-5 Kat. nr. 18.154-4

Eksempler C1, C2, 3, C4, 5, C6, 7 og 8

(Fremstilling og målinger av plastisol-viskositetsstabilitet)

Akrylplastisolblandinger tilsvarende eksempler C1, C2, 3, C4, 5, C6, 7 og 8

(formuleringsdetaljer i tabell 3) ble fremstilt ved å dispergere akryl-kopolymerene, titandioksydet og kalsiumoksydet i mykneren under anvendelse av en Molteni Planimax vakuum-blander (bladhastighet ca. 150 omdr./min.) under vakuum i 20 minutter. Plastisolene ble deretter kondisjonert ved romtemperatur (ved 23°C) i 24 timer før evaluering.

Tabell 3

Plastisol eks. nr.	Kompatibel polymer		Inkompatibel polymer		DINP (g)	Kalsium- oksyd (g)	Tioxide R-TC30 (g)
	Kode	(g)	Kode	(g)			
C1	cP2	70	IP1	30	100	5	5
C2	SL1	70	IP1	30	100	5	5
3	cP1	70	IP1	30	100	5	5
C4	cP3	70	IP1	30	100	5	5
5	cP4	70	IP1	30	100	5	5
C6	cP5	70	IP1	30	100	5	5
7	cP1	70	IP2	30	100	5	5
8	cP6	70	IP1	30	100	5	5

Et Bohlin VOR-reometer utstyrt med en konus og plategeometri (30 mm platediameter og en 5° konusvinkel) ble anvendt for å måle 30°C likevektviskositeten for plastisolen ved en skjærgrad på $1,17\text{s}^{-1}$. Denne metode ble anvendt for å sammenligne økningen i 30°C likevektviskositet for alle eksempler ved lagring ved 30°C. Viskositetsstabilitets-resultatene er angitt i tabell 4.

Tabell 4

Plastisol eks. nr.	30°C likevektviskositet (Pas) etter x timers lagring ved 30°C						
	0 ^(e)	18	22	24	29	32	44
C1	gelert						
C2	>100	gelert					
3	47	41	44	49	92	>100	
C4	43	80	>100	gelert			
5	35	51	56	63	98	>100	
C6	32	>100	gelert				
7	19	17	17	17	25	37	>100
8	50	64	75	87	gelert		

[(e) - NB utgangsviskositet etter aldring i 24 timer ved romtemperatur]

- For å bestemme plastisolenes strekk-egenskaper og myknerkompatibilitet ble en 1 mm film av hver plastisol belagt på et ark med vokset papir og gelert i en
- 5 ovn ved 160°C i 30 minutter. Strekk-egenskapene ble målt under anvendelse av et tensiometer ved en tverrsnittshastighet på 50 mm/min. Dersom det ikke var spor av utsondring av mykneren fra den gelerte film etter 28 dagers lagring ved romtemperatur, var blandingen å anse som kompatibel. Strekkresultatene (strekkfasthet og bruddfasthet) og kompatibilitetsresultatene er angitt i tabell 5.

10

Tabell 5

Plastisol- eks. nr.	Strekkeegenskaper (30°C)		Myknerkompatibilitet etter 1 mnd. ved romtemp.
	strekkfasthet (MPa)	bruddfasthet (%)	
C1	0,81	69	kompatibel
C2	1,31	288	kompatibel
3	1,3	413	kompatibel
C4	0,98	190	kompatibel
5	1,10	188	kompatibel
C6	0,93	96	kompatibel
7	1,41	438	kompatibel
8	1,16	123	kompatibel

Sammenligningseksempel C1 viser at plastisolen formulert under anvendelse av en blanding av en mykner-kompatibel og en mykner-inkompatibel polymer hvor den kompatible polymer har en Tg på 48°C (dvs. under 65°C) og en vektmidlere partikkelstørrelse på 0,31 µm (dvs. under 0,4 µm), hadde en ekstremt ustabil viskositet ved lagring (tabell 4, dvs. gelerer innen 24 timer ved romtemperatur). Sammenligningseksempel C2 viser at under anvendelse av en mykner-kompatibel polymer som har en Tg på 75°C, (dvs. over 65°C), men en vektmidlere partikkelstørrelse på 0,30 µm (dvs. under 0,40 µm), forbedres plastisol-stabiliteten noe sammenlignet med eksempel C1. Plastisolen hadde imidlertid en utgangsviskositet over 100 Pas og var svært ustabil (tabell 4). Eksempel 3 i henhold til oppfinnelsen viser at dersom den mykner-kompatible polymer har kombinasjonen av en Tg over 65°C og en vektmidlere partikkelstørrelse $\geq 0,4$ µm, så kan den formuleres med en mykner-inkompatibel polymer i en plastisol med en utgangsviskositet på <100 Pas (dvs. 47 Pas), som er stabil ved lagring ved 30°C i minst 24 timer (se tabell 4).

Eksempel C4 viser at dersom det anvendes en mykner-kompatibel polymer med Tg 75°C, men med vektmidlere partikkelstørrelse 0,37 µm (dvs. litt under 0,4 µm), ble det oppnådd en plastisol med forbedret plastisol-viskositetsstabilitet sammenlignet med eksempler C1 og C2, men som likevel ikke var stabil etter ca. 22 timer ved 30°C. Sammenligningsvis oppviste plastisolen i eksempel 5 ved anvendelse av en mykner-kompatibel polymer med vektmidlere partikkelstørrelse 0,49 µm (og Tg 75°C) svært god viskositetsstabilitet (tilnærmelsesvis den samme som viskositetsstabiliteten i eksempel 3).

Eksempel C6 viser at dersom det ble anvendt en mykner-kompatibel polymer med vektmidlere partikkelstørrelse 0,62 µm, men Tg på 64°C (dvs. like under 65°), ble det oppnådd en plastisol med forbedret viskositetsstabilitet sammenlignet med eksempler C1 og C2, men som likevel ikke var stabil etter 18 timer.

Eksempel 7 viser at den mykner-inkompatible polymerkomponent av plastisolen ikke behøver å være avledet fra en lateks av kolloidal størrelse, idet den inkompatible polymer i dette eksempel med en vektmidlere partikkelstørrelse på 13,5 µm (og fremstilt ved vandig mikrosuspensjonspolymerisasjon) likevel tilveiebrakte en plastisol som fremdeles var viskositetsstabil etter 32 timer ved 30°C.

Eksempel 8 viser virkningen av å anvende en mykner-kompatibel polymer med en kumulativ vektprosent av partikler med størrelse under $0,4\text{ }\mu\text{m}$ på 20 vekt%. Den resulterende plastisolviskositet var akseptabel (fremdeles stabil etter ca. 24 timer), men ikke så god som de i eksempler 3, 5 og 7 (hvor den mykner-

5 kompatible polymer hver hadde en kumulativ vektprosent for partikler som var under $0,4\text{ }\mu\text{m}$ på mindre enn 1 vekt%).

Resultatene fra tabell 5 viser at plastisolblandingen ifølge oppfinnelsen stort sett (men ikke i alle tilfeller) ga gelerte filmer med forbedrede strekkegenskaper (strekkfasthet/bruddfasthet).

10

P a t e n t k r a v

1. Plastisolblanding,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:
- 15 (A) en organisk myknerkomponent,
- (B) en akrylpolymer-pulverkomponent med vektmidlere primærpartikkelstørrelse $\geq 0,4\text{ }\mu\text{m}$ som er kompatibel med den organiske myknerkomponent og som er avledet fra (en) vandig(e) akrylpolymer-dispersjon(er), idet akrylpolymerkomponenten har en $T_g \geq 65^\circ\text{C}$, og
- 20 (C) en polymer-pulverkomponent som er inkompatibel med den organiske myknerkomponent,
- hvor de mykner-kompatible og mykner-inkompatible polymerkomponenter er for-dannede,
- hvor vektforholdet mellom de mykner-kompatible og de mykner-inkompatible polymerkomponenter er i området fra 95:5 til 40:60, og
- 25 - hvor kombinasjonen av mykner-kompatible og mykner-inkompatible polymerkomponenter er formulert kompatibelt med den organiske myknerkomponent i plastisolen,
- og videre hvor akrylpolymerkomponenten (B) omfatter en homo- eller
- 30 kopolymer avledet fra en monomersats omfattende 0 til 70 vekt% metylmetakrylat, 30 til 100 vekt% av minst én monomer valgt fra C_{1-10} -alkylakrylater og C_{2-10} -alkylmetakrylater, og 0 til 48 vekt% av annen/andre olefinisk umettet/umettete monomer(er),

- og videre hvor polymerkomponenten (C) omfatter en akrylpolymer som er en homo- eller kopolymer avledet fra en monomersats omfattende 20 til 100 vekt% metylmetakrylat, 0 til 80 vekt% av minst én monomer valgt fra C₁₋₁₀-alkylakrylater og C₂₋₁₀-alkylmetakrylater, og 0 til 48 vekt% av annen/andre olefinisk umettet/umettede monomer(er),
 - og hvor den/de annen/andre olefiniske umettet/umettede monomer(er) valgfritt omfatter 0,1 til 10 vekt% av akryl- eller metakryl-monomer(er) med minst én fri karboksyl-, hydroksyl-, epoksy- eller aminogruppe.
2. Plastisolblanding i henhold til krav 1, karakterisert ved at akrylpolymerkomponenten (B) har en Tg $\geq$ 70°C.
3. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av krav 1 eller krav 2, karakterisert ved at de primære partikler i komponent (B) har en vekt- midlere partikkelstørrelse på $\geq$ 0,5 μ m.
4. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at de primære partikler i komponent (B) har en vekt- midlere partikkelstørrelse på ikke mer enn 30 μ m.
5. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at de primære partikler i komponent (B) har en vekt- midlere partikkelstørrelse i området fra 0,4 til 10 μ m, fortrinnsvis 0,5 til 2,0 μ m.
6. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at størrelsesfordelingen for de primære partikler i komponent (B) er slik at den kumulative totalvekt av de primære partikler med en størrelse under 0,4 μ m ikke er mer enn 20 vekt%.
7. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at akrylpolymer-pulverkomponenten (B) er dannet av den/de vandige akrylpolymerdispersjon(er) ved spraytørring, fortrinnsvis under anvendelse av en temperatur ved utgangen av tørkeren som ikke er mer enn

15°C over akrylpolymerens T_g.

8. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at akrylpolymerkomponenten (B) omfatter en
5 kopolymer avledet fra en monomersats omfattende 10 til 60 vekt% metylmetakrylat, 40 til 90 vekt% av minst én monomer valgt fra C₁₋₁₀-alkylakrylater og C₂₋₁₀-alkylmetakrylater, og 0 til 40 vekt% av annen/andre olefinisk umettet/umettede monomer(er).
- 10 9. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at minst én monomer valgt fra C₁₋₁₀-alkylakrylater og C₂₋₁₀-alkylmetakrylat anvendt ved fremstilling av akrylpolymerkomponenten (B) eller inkluderer isobutylmetakrylat.
- 15 10. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den/de andre olefinisk umettet/umettede monomer(er) anvendt ved fremstilling av akrylpolymerkomponenten (B) inkluderer 0,1 til 10 vekt% akryl- eller metakrylmonomer(er) som har minst én fri karboksyl-, hydroksyl-, epoksy- eller aminogruppe, idet den fortrinnsvis er valgt fra minst én
20 av akrylsyre og metakrylsyre, og amider, hydroksyalkylestere, samt aminoalkylestere derav, glycidylakrylat og glycidylmetakrylat.
11. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den/de annen/andre olefinisk umettet/umettede
25 monomer(er) anvendt ved fremstilling av akrylpolymerkomponenten (B) inkluderer inntil 25 vekt% monomer(er) valgt fra akrylnitril, butadien, styren og α -metylstyren.
12. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den mykner-kompatible akrylpolymerkomponent
30 (B) har en antallsmidlere molekylvekt i området fra 40 000 til 2 000 000 g·mol⁻¹.
13. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at polymerpulverkomponenten (C) har en vektmidlere primærpartikkelstørrelse i området fra 0,1 til 30 μ m, fortrinnsvis 0,4 til 10 μ m, mer

foretrukket 0,5 til 2 μm , og er avledet fra en vandig polymerdispersjon/vandige polymerdispersjoner.

14. Plastisolblanding i henhold til krav 13,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at polymerpulverkomponenten (C) er dannet fra den/de vandige polymerdispersjon(er) ved spraytørring, fortrinnsvis under anvendelse av en temperatur ved utgangen av tørkeren som ikke er mer enn 15°C over polymerens Tg.
- 10 15. Plastisolblanding i henhold til hvilken som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at akrylpolymerkomponenten (C) omfatter en homo- eller kopolymer avledet fra en monomersats omfattende 50 til 100 vekt% metylmetakrylat, 0 til 50 vekt% av minst én monomer valgt fra C₁₋₁₀-alkylakrylater og C₂₋₁₀-alkylmetakrylater, og 0 til 40 vekt% av annen/andre olefinisk umettet/umettete
15 monomer(er).
16. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den/de annen/andre olefinisk umettet/umettete monomer(er) anvendt ved fremstilling av akrylpolymerkomponenten (C) inkluderer
20 0,1 til 10 vekt% av akryl- eller metakryl-monomer(er) valgt fra minst én av akrylsyre og metakrylsyre, og amider, hydroksyalkylestere, samt aminoalkylestere derav, glycidylakrylat og glycidylmetakrylat.
17. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav,
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at den/de annen/andre olefinisk umettet/umettete monomer(er) anvendt ved fremstilling av akrylpolymerkomponent (C) inkluderer inntil 25 vekt% monomer(er) valgt fra akrylnitril, metakrylnitril, butadien, styren og α -metylstyren.
- 30 18. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den mykner-inkompatible polymerkomponent (C) har en antallsmidlere molekylvekt i området fra 40 000 til 2 000 000 g·mol⁻¹.

19. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den ene av eller både den mykner-kompatible og de plastisol-inkompatible polymerkomponenter har en bimodal eller multimodal partikkelstørrelsefordeling.

5

20. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den ene av eller både den mykner-kompatible og de mykner-inkompatible polymerkomponenter er blitt fremstilt under anvendelse av kimtilført vandig emulsjonspolymerisasjonsprosesser.

10

21. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at vektforholdet mellom de mykner-kompatible og de mykner-inkompatible polymerkomponenter er i området på fra 90:10 til 50:50, fortrinnsvis fra 80:20 til 50:50.

15

22. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at mengden av organisk myknerkomponent i blandingen er i området fra 30 til 400 vektdeler pr. 100 vektdeler av polymerkomponentene (B) pluss (C), fortrinnsvis fra 50 til 200 vektdeler.

20

23. Plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den inkluderer inntil 400 vektdeler pr. 100 deler av polymerkomponentene (B) pluss (C) av et fyllmateriale, fortrinnsvis inntil 200 vektdeler.

25

24. Fremgangsmåte for fremstilling av en plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den omfatter blanding av komponenter (A), (B) og (C), hvor polymerkomponentene (B) og (C) blandes før kombinerings med myknerkomponenten (C), eller blandes i trinnet for blanding med myknerkomponenten, eller det anvendes en kombinasjon av begge teknikker.

30

25. Anvendelse av en akrylpolymer-plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av kravene 1 til 23 for fremstilling av abrasjons- og korrosjonsinhiberende

belegg for stålsubstrater, for fremstilling av belegg for viklinger, slitasjelag for golv, tettingspakninger for lokk og lukkeinnretninger for beholdere, silketrykk av tekstiler, tapet-belegg, modelleringsleirer og som innvendig belegg for metallbeholdere.

- 5 26. Myknet produkt fremstilt av en plastisolblanding i henhold til hvilke som helst av kravene 1 til 23,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det fortrinnsvis er i form av et abrasjons- og korrosjonsinhiberende belegg for et stålsubstrat, belegg for viklinger, en tettingspakning for et lokk og en lukning for beholdere, et slitasjelag for golv eller som inn-

- 10 vendig belegg for en metallbeholder.