

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 916048 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **916048**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C08L 27/12  
C09D127/12**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.12.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.12.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.06.1992**

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

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

21.12.1990 FR 9016164

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •Atochem,** 4 & 8, Cours Michelet, La Défence 10, 92800 Puteaux, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Kappler, Patrick,** France, RANSKA, (FR)

**2 •Perillon, Jean-Luc,** France, RANSKA, (FR)

**3 •Boutevin, Bernard,** Montpellier, RANSKA, (FR)

**4 •Parisi, Jean-Pierre,** France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Berggren Oy Ab,** Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Maaleihin ja lakkoihin sopiva silloittuvaan fluorattuun kopolymeeriin pohjautuva koostumus**

**En till färg och lack tillämplig tvärbindbar fluorerad sammansättning**

Maaleihin ja lakkoihin sopiva silloittuvaan fluorattuun kopoly-  
meeriin pohjautuva koostumus - En till färg och lack tillämplig  
tvärbindbar fluorerad sammansättning

5

Tämä keksinnön kohteena on ultraviolettisäteilyn tai elekt-  
ronipommituksen vaikutuksesta silloittuva fluorattu kopolymee-  
ri.

10 Koostumuksen aineosat:

A

a) silloittuva fluorattu kopolymeeri, joka sisältää tetra-  
fluorieteeni- ( $C_2F_4$ ), epoksiallyylieetteri- sekä vinylideeni-  
fluoridi- ( $VF_2$ ) ja/tai klooritrifluorieteenitoistoyksikköjämiä  
15 ( $C_2F_3Cl$ ),

b) valoherkistin B, joka erityisesti säteilyn tai elektronien  
vaikutuksesta vapauttaa Lewisin happoa ja luo protonin  $H^+$

20 c) mahdollisesti yhdiste C, jossa on kaksi reaktiivista funk-  
tionaalista ryhmää, jotka valitaan funktionaalisista epoksi-,  
vinyylieetteri- tai hydroksiryhmistä joita voi olla pelkästään  
yksin tai keskenään yhdistettynä.

25 Tämä koostumus soveltuu erityisen hyvin maalien ja lakkojen  
kaltaisiin pinnoitteisiin.

Fluorattuja polymeerejä voidaan käyttää maalien ja lakkojen  
perustana, sillä ne lisäävät kestoa kemiallisia tuotteita ja  
30 vanhenemista vastaan samoin kuin tahrojen ja lämpötilojen sie-  
toa. Niiden liukenevuus on kuitenkin heikko ja vaikeuttaa nii-  
den käyttöä, tarvitaan suuria määriä liuottimia tai käsittelyä  
niiden sulamispistettä korkeammissa lämpötiloissa.

35 Näiden haittojen poistamiseen on ehdotettu useanlaisia fluorat-  
tuja polymeerejä. Yleensä nämä polymeerit on saatu kopolyme-

roimalla jokin fluorattu olefiini ja eetterin tai vinyyliesterin kaltaisia tyydyttymättömiä monomeerejä, joista jotkut sisältävät funktionaalisia ryhmiä. Vaikka nämä polymeerit ovatkin helpommin liukenevia, käytössä ne tarvitsevat vielä liuot-

5 timia.

Lisäksi ne täytyy yhdistää johonkin kovettimeen ja niitä käsitellään usein korkeissa lämpötiloissa nopean kovettumisen aikaansaamiseksi. Jos kovettumisen halutaan tapahtuvan huoneen-

10 lämmössä, kovetinta ei tarvitse lisätä kuin käyttöhetkellä, ja se taas tarkoittaa, että varastoinnin aikana tarvitaan kahta pakkausta. FR-2597873 ja EP-135917 kuvaavat tällaisia polymeerejä.

15 Keksinnössä koostumuksen silloittumista kiihdytetään huoneenlämmössä ilman, että tarvittaisiin epätoivottuja haihtuvia liuottimia, sillä kovettuminen tapahtuu säteilyn avulla. Säteilyn tai elektronien vaikutuksesta valoherkistin B vapauttaa protonin  $H^+$ , joka saa aikaan kationisen polymeroitumisen, johon

20 osallistuvat kopolymerin A funktionaaliset epoksiryhmät ja mahdollisen yhdisteen C reaktiiviset funktionaaliset ryhmät.

Fluorattuihin epoksidoituihin kopolymeereihin perustuvia pinnoitteita on kuvattu jo aiemmin. GB-2135327 kuvaa pinnoitetta,

25 joka muodostuu kopolymeristä, jossa on fluorattua olefiinia ja vinyylieetteriä ja mahdollisesti funktionaalisia epoksiryhmiä, jotka tuodaan kopolymeroimalla glysidyylivinyylieetterillä. FR-2597873 kuvaa kopolymeriä, joka on saatu kopolymeroimalla vähintään 25 %  $C_2F_3Cl$  sekä vinyyliesteri ja allyylyglysidyyli-

30 teri. EP-135917 kuvaa kopolymeriä, jonka osa-aineita ovat  $VF_2$ ,  $C_2F_3Cl$ ,  $C_2F_4$  ja komonomeeri  $CF = CF - (CF_2)_m - (CH_2)_n - X$ ; X voi olla funktionaalinen epoksiryhmä. Kaikissa näissä mainituissa asiakirjoissa kuvataan pinnoitekoostumusta, joka sisältää fluo-

35 rattua (ko)polymeeriä, liuotinta ja polyfunktionaalista silloitusainetta, jossa on funktionaalinen ryhmä, joka reagoi fluoratun (ko)polymeerin funktionaalisen epoksiryhmän kanssa. Sil-

loittuminen alkaa kun lämpötila nostetaan noin 100-150 C°:een. Kun silloittamiseen käytetään lämpöä, haittapuolena on alustan kuumeneminen. Se on vahingollista silloin kun alusta ei kestä lämpökäsittelyä kuten esimerkiksi polymeerialustat. Kuvatuissa  
 5 silloitusmenetelmissä täytyy myös haihduttaa liuottimet. Se taas on terveydelle vaarallista ja ympäristöä saastuttavaa. Säteilyttämällä tapahtuvalla silloittamisella ei näitä haitta-  
 puolia ole.

- 10 JP-63301268, JP-01051418, JP-61296073, JP-63068604, JP-61243850 ja JP-61036374 tuovat esiin fluorattujen polymeerin säteilykä-  
 sittelyn. Käsittely koskee kuitenkin vain fluorattuun polymeeri-  
 riketjuun kiinnitettyjen tyydyttymättömien akryyliryhmien radi-  
 kaalipolymerointia. Nämä tyydyttymättömät ryhmät polymeroitu-  
 15 vat radikaalisesti valoherkän aloitusaineen vaikutuksesta, joka vapauttaa radikaaleja säteilyn vaikutuksesta. Nämä aloitusai-  
 neet ovat bentsoiini-, bentsofenoni-, antrakini-, tioksantoni- tai asetofenonijohdannaisia. Näissä asiakirjoissa kuva-  
 tuissa menetelmissä pinnoitteen koostumuksessa täytyy ehdotto-  
 20 masti käyttää laimentimia, jotka sisältävät reaktiivisia funk-  
 tionaalisia akryyliryhmiä.

Erikoista näissä japanilaisissa asiakirjoissa on tapa tuoda fluorattuun polymeeriin tyydyttymättömiä ryhmiä. JP-63301268

- 25 :ssa ja JP-61296073:ssa on kyse hydroksyloidun polymeerin reaktiosta bifunktionaalisen yhdisteen kanssa, jossa on kaksi reaktiivista päätä: isosyanaatti ja akryyli. JP-01051418 kuvaa reaktiota hydroksyloidun fluoratun kopolymeerin ja tyydyttymättömän karboksyylihapon  $\alpha$   $\beta$  kanssa. JP-61036374:ssä on kyse  
 30 hydroksyloidun fluoratun polymeerin ja di-isosyanaatin sekä myöhemmin hydroksiakrylaatin reaktiosta. JP-63068604:ssä puolestaan modifioidaan fluorattu epoksoitu polymeeri reaktiolla tyydyttymättömän karboksyylihapon  $\alpha$   $\beta$  kanssa.

- 35 Suhteessa keksinnön mukaiseen fluorattujen epoksoitujen polymeerien kationiseen polymerointisilloittamiseen tyydyttymättö-

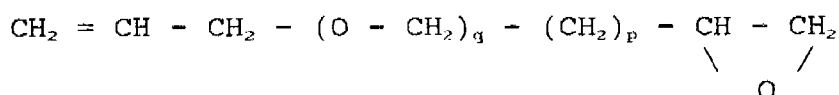
miä ryhmiä sisältävän fluoratun polymeerin radikaalipolymeroinnilla on useita huomattavia haittapuolia. Tyydyttymättömiä ryhmiä ei voida saada aikaan suoraan kopolymeroimalla. Funktionaalisten ryhmien kemialliset modifiointireaktiot ovat ylimääräinen ja vaikea lisävaihe. Lisäksi tyydyttymättömät akryyliryhmät ovat polymeroinnin aikana happiherkkiä, ja se estää tai hidastaa kovettumista ja tuntuu liimamaisena pintana. Lisäksi polyakryylin tyyppiset ketjujen sisäiset sidokset eivät tee pinnoitteista niin hyvin muotopitäviä kuin polyepoksityypin piset sidokset ovat.

Painoseoksessa A + B valoherkistintä B on 1-10 % seoksesta.

Kopolymeeri A sisältää tetrafluorietaanin ( $C_2F_4$ ), epoksoidun allyylieetterin sekä vinylideenifluoridin ( $VF_2$ ) ja/tai klooritrifluorietaanin ( $C_2F_3Cl$ ) kopolymerointijäämiä. Näissä perusyhdisteissä kopolymeeri A voi sisältää myös ei-funktionaalisen vinyylieetterin kopolymerointijäämiä.

Yleisesti ottaen tässä fluoratussa epoksoidussa kopolymerissa A on, suhteessa 100 mooliin  $C_2F_4$ ,  $VF_2$  ja/tai  $C_2F_3Cl$ , 25-55 moolia  $C_2F_4$ -jäämiä ja jäämien  $VF_2 + C_2F_3Cl$  summa on 75-45 moolia. Epoksoidun allyylieetterin kopolymerointijäämiä on 4-25 moolia kohti 100 moolia  $C_2F_4$ ,  $VF_2$  ja/tai  $C_2F_3Cl$ . Jos kopolymeeri A sisältää ei-funktionaalisia vinyylieetteriryhmiä, sen kopolymerointijäämiä on alle 60 moolia kohti 100 moolia jäämiä  $C_2F_4$ ,  $VF_2$  ja/tai  $C_2F_3Cl$ . Kopolymerin A molekyylipaino saisi edullisesti olla steeriseen valintaan perustuvaa GPC-kromatografiaa käyttäen mitattuna dimetyyliformamidiin liuotettuna ympäröivässä lämpötilassa 1000-10000. GPC-mittauksissa käytettiin 2-kolonnista laitetta (Waters), mikrostyrageeli  $10^4$  nm,  $10^5$  nm, kalibrointi polystyreenillä. Tulokset varmistettiin refraktometrillä.

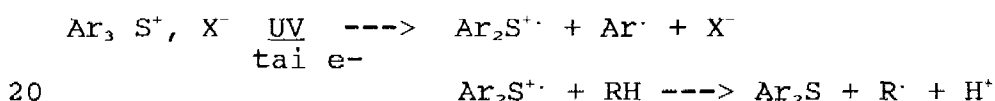
Kopolymerin A tulevan epoksoidun allyylieetterin kaava on:



5 jossa  $q = 1-4$  ja  $p = 0-4$ .

Kun kopolymeeri A sisältää ei-funktionaalisen vinyylieetterin, sen kaava on yleensä  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{R}$ , jossa R on suora tai haaraunut alkyyliradikaali, joka sisältää 2-18 hiiliatomia  
10 tai se on syklinen radikaali.

Kuten jo tuli esiin, valoherkistin B on yhdiste, joka ultra-violettisäteilyn tai elektronipommituksen vaikutuksesta vapauttaa Lewisin tai Brönstedin happoa seuraavan mekanismin mukai-  
15 sesti:



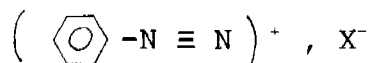
jossa RH on läsnäoleva protoninluovuttaja, esimerkiksi hyrdoksyloitu yhdiste, ja Ar on aryyliradikaali.

25

Tehokkaimmista valoherkistimistä voidaan mainita oniumsuolat ja erityisesti:

- aryylidiatsoniumsuolat

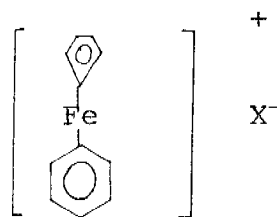
30



- diaryyliodoniumsuolat  $\text{Ar}_2\text{I}^+$ ,  $\text{X}^-$ ; Ar on aryyliradikaali

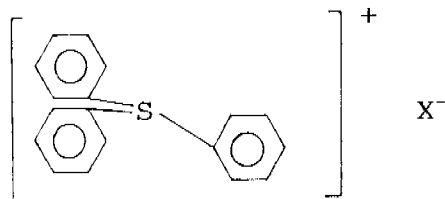
35 - oniumsuolojen rauta(2)kompleksit:

5

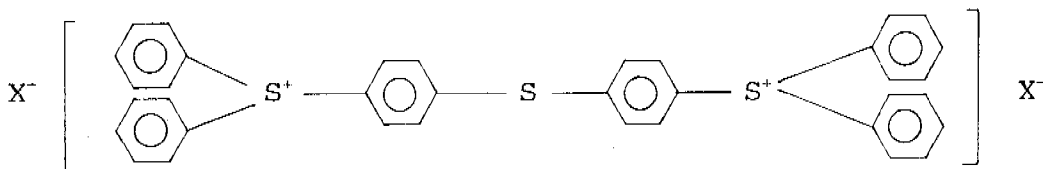


- sulfoniumsuolat

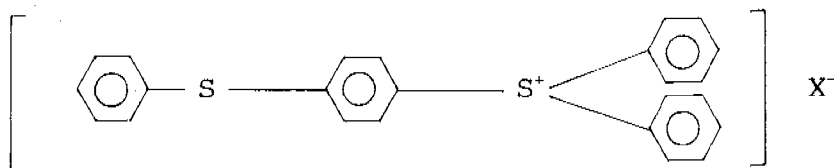
10



15



20



Suosittelavimpia tämän ryhmän yhdisteitä ovat triaryylisulfoniumheksafluoriantimonaatti ja triaryylisulfoniumheksafluorifosfaatti.

25

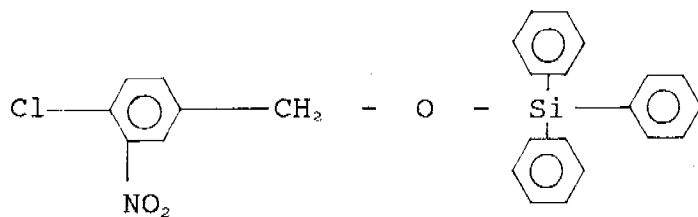
- triaryyliselenoniumin suolat

 $\text{Ar}_3 \text{Se}^+, \text{X}^-$ 

Ar mahdollisesti substituoitu aryyliiradikaali,

30 - klooriyhdiste

35



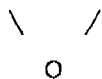
$X^-$  on kaikissa näissä yhdisteissä anioni tyyppiä  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $SbCl_6^-$  jne.

Läsnä olevat aryyliiradikaalit ovat yleensä fenyyliiradikaaleja.

- 5 Nämä aryyliiradikaalit voi mahdollisesti korvata suora tai haa-  
rautunut alkyyliradikaali, jossa on 1-12 hiiliatomia.

Silloittuvaan fluorattuun kopolymeeriin pohjautuvaan koostumuk-  
seen mahdollisesti tuleva yhdiste C toimii reaktiivisena lai-  
10 mentimena ja sillä on kaksi reaktiivista funktionaalista ryhmää  
molekyylissä valittuna epoksi-, vinyylieetteri- tai hydroksyy-  
liryhmistä, joita voi olla pelkästään yksin tai keskenään yh-  
distettynä.

- 15 Yhdisteen C yleinen rakenne on X-D-X tai X-D-Y, X ja Y ovat  
reaktiivisia hydroksyyli- ( $-OH$ ), vinyylieetteri- ( $-O-CH=CH_2$ ),  
epoksidi- ( $-CH-CH_2$ ) tai



20

sykloepoksidiryhmiä (  O tai  )

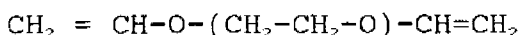
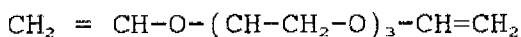
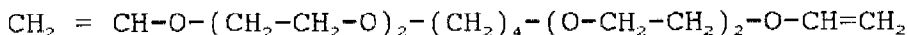
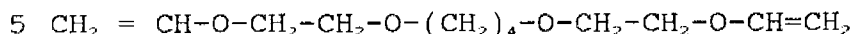
D on ei-reaktiivinen ryhmä, joka muodostuu yleensä ryhmistä  
25  $-CH_2-$ ,  $-CH-$ ,  $-OCH_2$  tai niiden yhdistelmistä, tarkoituksena  
 $CH_3$   
yksinkertaisesti loitontaa päissä sijaitsevia kahta reaktiivis-  
ta ryhmää.

- 30 Yhdisteen C molekyylipainon täytyy olla suurempi kuin 64.

Yhdistettä C voi koostumuksessa olla enimmillään 100 paino-%  
yhdisteiden A + B seoksesta.

- 35 Yhdiste C valitaan tavallisesti seuraavista:

- butaanidioli tai heksaanidioli,
- bisfenoli-A-diglysidyylietteri tai yhdisteet:



10

- 2-hydroksietyyliivinyylieetteri, 2-3-epoksietyyliivinyylieetteri, vinyyliglysidyylietteri, 3,4-epoksisykloheksyyliimetyyli, -3',4'-epoksisykloheksaanikarboksyylaatti.

- 15 Keksinnön mukaiseen fluorattuun silloittuvaan kopolymeeriin pohjautuvaan koostumukseen voidaan yhdistää kaikkia tavallisia maalien ja lakkojen lisäaineita kuten täyteaineita, pigmenttiaineita, tarttumista edistäviä aineita, kostuttavia tai levittämistä edistäviä aineita tai stabilointiaineita sillä ehdolla,
- 20 etteivät ne ole kationista polymerointia estäviä.

Koostumus voidaan levittää millä tahansa tunnetulla menetelmällä, esimerkiksi siveltimellä, telalla, ruiskulla tai kastamalla tai liukuhihnalla.

25

Sillä voidaan pinnoittaa useimpia alusaineita kuten metalleja, puuta, paperia, lasia, keraamisia aineita ja muoveja.

30

Keksinnön mukainen fluorattu kopolymeeri A saadaan tavallisesti tunnetun niin sanotun liuospolymeroinnin avulla. Menetelmässä monomeerit kopolymeroidaan liuotinympäristössä jonkin organoliukoisen aloitusaineen läsnäollessa, lämpötila noin 30-120 °C, edullisesti 40-80 °C, paine noin 10-80 baaria, edullisesti 15-40 baaria. Fluorattu epoksoitu kopolymeeri A saadaan kopolymeroimalla tetrafluorietyleni, edellä kuvatun kaltainen epoksoitu diallyylieetteri ja vinylideeni- ja/tai klooritrifluoriety-

35

leenifluoridi. Nämä monomeerit voidaan haluttaessa yhdistää edellä määritellyn kaltaiseen ei-funktionaaliseen vinyylieetteriin. Tavallisesti kohti 100 moolia  $C_2F_4$ ,  $VF_2$  ja/tai  $C_2F_3Cl$  näiden fluorattujen monomeerien osuudet ovat 25-55 moolia  $C_2F_4$  ja  
 5 75-45 moolia  $VF_2 + C_2F_3Cl$ , ja näihin 100 mooliin fluorattuja monomeerejä yhdistetään 4-25 moolia epoksoitua allyylieetteriä.

Silloin kun polymerointiliuokseen lisätään mahdollinen ei-funktionaalinen vinyylieetteri, tätä täydentävää monomeeriä on alle  
 10 60 moolia kohti 100 moolia fluorattujen monomeerien perusyhdistelmää  $C_2F_4$ ,  $VF_2$  ja/tai  $C_2F_3Cl$ .

Erään edullisen kopolymerointimenetelmän mukaan liuotin kuumentetaan valittuun reaktiolämpötilaan sekoitettavassa reaktoris-  
 15 sa, josta on etukäteen poistettu kaasut. Reaktoriin pannaan fluorattujen monomeerien seos sekä lähtöfraktio allyylieetteriä samoin kuin mahdollinen ei-funktionaalinen vinyylieetteri.

Valitun reaktiopaineen aikaan saavan lisättävän monomeeriseoksen määrä riippuu kaikkien fluorattujen monomeerien liuokoisuudesta valitussa liuottimessa. Kaikkien fluorattujen monomeerien painosuhde liuottimeen on yleisesti ottaen 0,1 - 1.

Kun on saavutettu reaktiopaine ja reaktiolämpötila, reaktoriin  
 25 pannaan polymerointialoitusaine. Kopolymerin muodostuminen ilmenee paineen alenemisena, joka kompensoidaan lisäämällä reaktioseoksen koostumuksessa käytettävien fluorattujen monomeerien seosta.

30 Voidaan lisätä fluorattujen monomeerien seosta, jonka molaarinen koostumus on sama kuin lähtöaineessa. Voidaan myös ottaa huomioon jokaisen monomeerin oma reaktiivisuus ja säätää polymeroinnin aikana lisättävän monomeeriseoksen koostumusta, niin että saadaan koostumukseltaan homogeeninen kopolymeri.

Allyylieetteri ja mahdollinen ei-funktionaalinen vinyylieetteri voidaan lisätä myös polymeroinnin aikana. Ne voidaan lisäksi lisätä joko seoksena tai erikseen, yksin tai yhdessä lisättävien fluorattujen monomeerien kanssa.

5

Allyylieetteriä ja mahdollista ei-funktionaalista vinyylieetteriä lisätään niin, että fluorattujen monomeerien ja allylieetterin sekä mahdollisen ei-funktionaalisen vinyylieetterin koostumus pysyy vakiona koko polymeroinnin ajan.

10

Fluorattujen monomeerien lisäämistä jatketaan paineen ylläpitämiseksi ja niin kauan, että kuivauutepitoisuudeksi tulee 10-60 %, edullisesti 15-40 %.

15 Ylimääräiset haihtuvat reagenssit voidaan poistaa kaasunpoistoa käyttäen. Saatu kopolymeeri erotetaan polymerontiliuoksen liuottimesta millä tahansa tunnetulla menetelmällä.

Kopolymerointireaktioon valittujen liuottimien tulee liuottaa  
20 monomeeriseos ja pysyä samalla inertteinä muihin reaktioon osallistuviin aineisiin nähden. Ne on edullista valita asetaateista ja alkoholeista. Suositeltaviin asetaatteihin kuuluvat esimerkiksi butyyliasetaatti, isobutyylisasetaatti ja etyyliasetaatti. Suositeltavista alkoholeista voidaan mainita metanoli ja tertiobutanoli.

Kopolymerointialoitusaineet ovat sinänsä tunnettuja, tavallisia ovat radikaaliset polymeroinnin aloitusaineet kuten perdikarbonaatit, perpivalaatit ja atsoyhdisteet kuten di-isopropyli- ja disykloheksyyli-perkarbonaatti, tertiobutyylitai  
30 tertioamyyli-perpivalaatti, atsobisisobutyronitriili ja atsobis-2,2-dimetyylivaleronitriili.

Fluoratun kopolymerin A koostumus tutkitaan fluorattujen monomeerien osalta NMR-analyysillä. Epoksipitoisuus tutkitaan kemiallisella analyysillä pyridiini- ja HCl-ympäristöissä 100

°C:ssa. HCl avaa epoksisillan ja syntyy epikloridiiniä. Klooriylimäärä analysoidaan potentiometri-argentometrillä parilla kalomel/hopea.

- 5 Koostumus A + B ja mahdollinen lisä C saadaan yksinkertaisesti sekoittamalla aineosat keskenään. Tavallinen tapa on panna sekoittimella varustettuun astiaan komponenttia A, johon mahdollinen C on lisätty, ja lisätä sitten samalla sekoittaen valoherkistin B.

10

- Keksinnön mukainen koostumus voidaan verkkouttaa UV-säteilyllä. Alusta voidaan esimerkiksi panna kulkemaan ohi UV-valaisimen (esim. tyyppi Minicure-Primarc), jossa on kaksi elohopelamppua, keskimääräinen paine 1800 wattia kummassakin. Ohi kulkevalle  
15 pinnoitteelle tulee energiaa keskimäärin  $2700 \text{ J/m}^2$ . Aina ohikulun jälkeen voidaan pinnoitteen silloittuminen tarkistaa käyttämällä edestakaista metyylietyyliketoni(sively)koetta. Tässä kokeessa metyylietyyliketonilla imeytettyllä vanutupolla hangataan edestakaisin liikkein pinnotetta niin kauan, että alusta  
20 tule esiin. Yli 50 nousevat edestakaiset liikkeet osoittavan pinnoitteen olevan hyvä, yli 100 menevät arvot erinomaista pinnoitetta.

- Spekulaarikiilto  $85^\circ$ :ssa mitattiin standardin ASTM-D-523-85  
25 mukaan. Kovuuden mittauksissa käytettiin standardia ASTM-D-3363-74.

- Tahrankestoa kokeiltiin tussilla seuraavaan tapaan: verkkoutuneen kalvon pinnalle levitettiin  $4 \text{ cm}^2$ :n alueelle mustaa tussia  
30 (merkki Pentell). Kahden kuukauden kosketusajan jälkeen ympäröivässä lämpötilassa tahra poistettiin metyylietyyliketonilla kostutetulla vanutupolla ja käytettiin seuravaa arvosteluasteikkoa:

35

- 0 = ei näkyvää jälkeä  
 1 = ei näkyvää jälkeä alle 1 metrin päästä  
 2 = ei näkyvää jälkeä yli 1 metrin päästä.

5 Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä sitä kuitenkaan rajoittamatta.

#### Esimerkki 1

3,3 litran autoklaaviin, jossa on tehokas sekoitin, pantiin  
 10 kaasun poiston jälkeen tyhjiössä 2 l tertibutanolia ja 20 g allyylyglysidyylietteriä ja sen jälkeen 215 g  $\text{VF}_2$  ja 84 g  $\text{C}_2\text{F}_4$ .

Lämpötila autoklaavissa nostettiin 70 °C:een ja lisättiin 5 g tertibutyyliperpivalaattia. Paine pidettiin 20 baarissa li-  
 15 säämällä kopolymeroinnin aikana 92 g seosta  $\text{VF}_2/\text{C}_2\text{F}_4$  moolisuhteessa 65/35. Polymeroinnin aikana lisättiin 28 g allyylyglysidyylietteriä. 2 tunnin 10 minuutin reaktioajan jälkeen autoklaavi jäähdytettiin ja fluorattujen monomeerien jäämistä poistettiin kaasut.

20

Kopolymerointituote tislattiin 90 Celsiusasteen lämmössä korotetussa paineessa tertibutanolin ja reagoimattoman allyylietterin poistamiseksi. Tislauksen jälkeen jäi 120 g kopolymeeriä. NMR-analyysi osoitti moolisuhteen  $\text{VF}_2/\text{C}_2\text{F}_4$  olevan 64/36.

25 Funktionaalisten epoksoitujen ryhmien kemiallinen analyysi antoi arvon 1,5 milliekvivalenttia grammassa, se vastaa 14 moolia allyylyglysidyylietteriä kohti 100 moolia  $\text{VF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4$ . GPC-analyysi osoitti molekyylipainoksi 2500.

30 Tästä kopolymeeristä valmistettiin kaksi koostumusta, I ja II:

Koostumus I muodostui seoksesta, joka sisälsi:

- 30 g fluorattua epoksoitua kopolymeeriä,
- 1,4 g trifenyylisulfoniumheksafluoriantimonaattia,
- 15,2 g hydroksivinyylieetteriä.

35

Koostumus II muodostui seoksesta, joka sisälsi:

- 30 g fluorattua epoksoitua kopolymeeriä,
- 1,22 g trifenyylisulfoniumheksafluoriantimonaattia,
- 5 - 10,6 g 3,4-epoksisykloheksyyli-3',4'-epoksisykloheksaanikarboksylaattia.

Koostumusta I levitettiin puhdistetulle 0,2 mm paksulle alu-  
10 miinilevyille spiraaliapplikaattorilla ja saatiin 40  $\mu$ m paksu kostea kalvo. Se altistettiin kuvatuslaisen UV-valaisimen säteilylle neljä kertaa.

Koostumusta II levitettiin puhdistetulle 3 mm paksulle polyami-  
15 dilevyille spiraaliapplikaattorilla ja saatiin 40  $\mu$ m paksu kalvo. Se altistettiin UV-säteilylle kuusi kertaa.

Saatiin läpinäkyvät kalvot, joiden ominaisuudet ilmenevät oheen liitetystä taulukosta.

20

#### Esimerkki 2

3,3 litran autoklaaviin, jossa on tehokas sekoitin, pantiin kaasun poiston jälkeen tyhjiössä 2 l tertiobutanolia, 40 g allyylyglysidyylietteriä, 128 g  $VF_2$ , 35 g  $C_2F_3Cl$  ja 195 g  $C_2F_4$ .  
25 Lämpötila autoklaavissa nostettiin 70 °C:een ja lisättiin 5 g tertiobutyyliperpivalaattia.

Paine pidettiin 20 baarissa lisäämällä polymeroinnin aikana 326 g seosta  $VF_2/C_2F_4/C_2F_3Cl$  moolisuhteessa 37/38/25.

30

Polymeroinnin aikana lisättiin myös 70 g allyylyglysidyylietteriä ja 15 g tertiobutyyliperpivalaattia. 5 tunnin polymeroinnin jälkeen autoklaavi jäähdytettiin ja fluorattuista mono-  
meerijäämistä poistettiin kaasut.

35

Polymerointituote tislattiin 90 Celsiusasteen lämmössä korotetussa paineessa liuottimen ja reagoimattoman allyylieetterin poistamiseksi. Tislauksen jälkeen saatiin 394 g kopolymeeriä. Tämän polymeerin NMR-analyysi osoitti moolisuhteen  $VF_2/C_2F_4/C_2F_3Cl$  olevan 36/39/25. Funktionaalisten epoksiryhmien kemial-

5  $C_2F_3Cl$  olevan 36/39/25. Funktionaalisten epoksiryhmien kemiallinen analyysi tuotti arvon 1,3 milliekvivalenttia grammassa, se vastaa 14 moolia allyyliglysidyylieetteriä kohti 100 moolia fluorattuja monomeerejä  $VF_2 + C_2F_4 + C_2F_3Cl$ . GPC-analyysi osoitti molekyylipainoksi 3800.

10

Tästä kopolymeeristä valmistettiin neljä koostumusta, III, IV, V ja VI.

Koostumus III muodostui seoksesta, joka sisälsi:

15

- 20,1 g fluorattua epoksoitua kopolymeeriä,
- 1,25 g trifenyylisulfoniumheksafluoriantimonaattia,
- 19,5 g 3,4-epoksisykloheksyyli-3',4'-epoksisykloheksaanikarboksylaattia,

20

Koostumus IV muodostui seoksesta, joka sisälsi:

- 32,6 g fluorattua epoksoitua kopolymeeriä,
- 1,3 g trifenyylisulfoniumheksafluoriantimonaattisuolaa,
- 10,8 g 3,4-epoksisykloheksyyli-3',4'-epoksisykloheksaanikarboksylaattia.

25

Koostumus V muodostui seoksesta, joka sisälsi:

30

- 30 g fluorattua epoksoitua kopolymeeriä,
- 1,23 g trifenyylisulfoniumheksafluoriantimonaattia,
- 10,23 g bisfenoli-A-diglysidyylieetteriä.

35

Koostumus VI muodostui seoksesta, joka sisälsi:

- 100 g fluorattua epoksoitua kopolymeeriä,
- 4,5 g trifenyylisulfoniumheksafluoriantimonaattia.

5

Koostumusta III levitettiin 1 cm paksulle havupuulevylle spiraaliapplikaattorilla 25  $\mu\text{m}$  paksuksi kalvoksi. Se altistettiin neljään kertaan UV-valaisimen säteilylle.

10 Koostumuksia IV ja V levitettiin puhdistetulle 0,8 mm paksulle alumiinilevylle spiraaliapplikaattorilla ja saatiin 40  $\mu\text{m}$  paksu kalvo. Se altistettiin kuusi kertaa UV-säteilylle.

Koostumusta VI levitettiin puhdistetulle 0,2 mm paksulle kromatulle alumiinilevylle spiraaliapplikaattorilla ja saatiin 70  $\mu\text{m}$  paksu kalvo. Se altistettiin kaksi kertaa UV-säteilylle.

Koostumuksista III, IV ja VI tuli läpinäkyviä kalvoja. Koostumuksesta V tuli hieman samea kalvo. Kaikkien kalvojen ominaisuuksia on koottu jäljempänä esiin tulevaan taulukkoon.

### Esimerkki 3

3,3 litran autoklaaviin, jossa on tehokas sekoitin, pantiin kaasun poiston jälkeen tyhjiössä 2 l tertiobutanolia ja 30 g allyylylglysidyylietteriä ja sen jälkeen 215 g  $\text{VF}_2$  ja 84 g  $\text{C}_2\text{F}_4$  ja 46 g butyylivinyylietteriä.

Lämpötila autoklaavissa nostettiin 70 °C:een ja lisättiin 15 g tertiobutyyli-perpivalaattia. Paine pidettiin 20 baarissa liissämällä kopolymeroinnin aikana 220 g seosta  $\text{VF}_2/\text{C}_2\text{F}_4$  moolisuhteessa 65/35. Polymeroinnin aikana lisättiin 56 g allyylylglysidyylietteriä, 34 g butyylivinyylietteriä ja 22 g tertiobutyyli-perpivalaattia. 6 tunnin reaktioajan jälkeen autoklaavi jäähdytettiin ja fluoratuista monomeereistä poistettiin kaasut.

Kopolymerointituote tislattiin 90 Celsiusasteen lämmössä korotetussa paineessa tertiobutanolin ja reagoimattoman allyyli- ja vinyylieetterin poistamiseksi. Saatiin 350 g kopolymeeriä.

5 NMR-analyysi osoitti moolisuhteen  $\text{VF}_2/\text{C}_2\text{F}_4$  olevan 64/36.

Kopolymeeriin mukaan tulleen butyylivinyylieetterin osuus ilmeni NMR-analyysissä 25 mooliksi kohti 100 moolia  $\text{VF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4$ .

Funktionaalisten epoksoitujen ryhmien kemiallinen analyysi antoi  
10 toi arvon 1,04 milliekvivalenttia grammassa, se vastaa 12 moolia allyylyglysidyylieetteriä kohti 100 moolia  $\text{VF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4$ .

GPC-analyysi osoitti (painomääräiseksi) molekyylipainoksi 4000.

15 Tästä kopolymeeristä valmistettu koostumus VII muodostui seoksesta, joka sisälsi:

- 30 g fluorattua epoksoitua kopolymeeriä,
- 1,25 g trifenyylisulfoniumheksafluoriantimonaattia,
- 20 - 10,0 vinylyglysidyylieetteriä.

Tätä koostumusta levitettiin puhdistetulle 0,8 mm paksulle kromatulle alumiinilevyllä spiraaliapplikaattorilla ja saatiin 40  $\mu\text{m}$  paksu kalvo. Kun se altistettiin kuusi kertaa UV-valaisimen  
25 säteilylle, saatiin läpinäkyvä kalvo, jonka ominaisuudet ilmenevät oheen liitetystä taulukosta.

#### Esimerkki 4

3,3 litran autoklaaviin, jossa on tehokas sekoitin, pantiin  
30 kaasun poiston jälkeen tyhjiössä 2 l tertiobutanolia ja 50 g allyylyglysidyylieetteriä, 280 g  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ , 240 g  $\text{C}_2\text{F}_4$  ja 63 g butyylivinyylieetteriä. Lämpötila nostettiin 70 °C:een ja lisättiin 15 g tertiobutyyliperpivalaattia.

35 Paine pidettiin 15 baarissa lisäämällä kopolymeroinnin aikana 360 g seosta  $\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$  moolisuhteessa 50/50.

Polymeroinnin aikana lisättiin myös 63 g butyylivinyylieetteriä ja 75 g allyyliglysidyylieetteriä.

6 tunnin polymeroinnin jälkeen autoklaavi jäähdytettiin ja  
 5 fluoratuista monomeerijäämistä poistettiin kaasut. Polymerointijäämää tislattiin 90 Celsiusasteen lämmössä korotetussa paineessa liuottimen ja reagoimattoman allyyliglysidyyli- ja butyylivinyylieetterin poistamiseksi. Tislauksen jälkeen saatiin 590 g kopolymeeriä. Kopolymeerin NMR-analyysi osoitti moolisuhteen  $C_2F_4/C_2F_3Cl$  olevan 52/48 ja butyylivinyylieetterin osuudeksi 32 moolia kohti 100 moolia  $C_2F_4 + C_2F_3Cl$ . Funktionaalisten epoksoitujen ryhmien kemiallinen analyysi tuotti arvon 1,25 milliekvivalenttia grammassa, se vastaa 20,5 moolia allyyliglysidyylieetteriä kohti 100 moolia  $C_2F_4 + C_2F_3Cl$ .

15

GPC-analyysi osoitti molekyylipainoksi 5000.

Tästä kopolymeeristä valmistettiin kaksi koostumusta. Koostumus VIII saatiin sekoittamalla:

20

- 30 g fluorattua epoksoitua kopolymeeriä,
- 1,5 g trifenyylisulfoniumheksafluoriantimonaattisuolaa.

25 Tätä koostumusta levitettiin puhdistetulle 0,2 mm paksulle alumiinilevylle spiraaliapplikaattorilla ja saatiin 40  $\mu m$  paksu kalvo. Se altistettiin neljä kertaa UV-valaisimen säteilylle. Koostumus IX saatiin sekoittamalla:

30

- 30 g fluorattua epoksoitua kopolymeeriä,
- 1,5 g trifenyylisulfoniumheksafluorifosfaattia.

Tätä seosta levitettiin puhdistetulle 0,7 mm paksulle alumiinilevylle spiraaliapplikaattorilla ja saatiin 40  $\mu m$  paksu  
 35 kalvo. Se altistettiin neljä kertaa UV-valaisimen säteilylle.

Molemmissa tapauksissa saatiin läpinäkyvä kalvo, jonka ominaisuudet ilmenevät oheen liitetystä taulukosta.

#### Esimerkki 5

5 3,3 litran autoklaaviin, jossa on tehokas sekoitin, pantiin kaasun poiston jälkeen tyhjiössä 2 l tertibutanolia ja 41,5 g yhdistettä  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$ ,  
 $\begin{array}{c} \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$

10 215 g  $\text{VF}_2$ , 84 g  $\text{C}_2\text{F}_4$  ja 46 g butyylivinyylieetteriä.

Lämpötila autoklaavissa nostettiin 70 °C:een ja lisättiin 15 g tertibutyyliperpivalaattia. Paine pidettiin 20 baarissa lisäämällä kopolymeroinnin aikana 230 g seosta  $\text{VF}_2/\text{C}_2\text{F}_4$  moolisuh-  
 15 teessa 65/35.

Polymeroinnin aikana lisättiin 78 g koostumusta  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$   
 $\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$   
 $\begin{array}{c} \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$

20

ja 34 g butyylivinyylieetteriä sekä 22 g tertibutyyliperpivalaattia.

6 tunnin reaktioajan jälkeen autoklaavi jäähdytettiin ja fluo-  
 25 ratuista monomeereistä poistettiin kaasut.

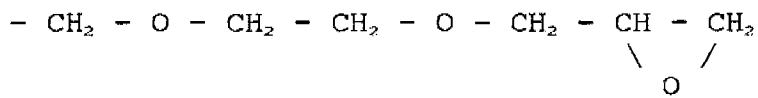
Kopolymerointituote tislattiin 90 Celsiusasteen lämmössä korotetussa paineessa tertibutanolin ja reagoimattoman allyyli- ja vinyylieetterin poistamiseksi. Saatiin 403 g kopolymeriä.

30

NMR-analyysi osoitti moolisuhteen  $\text{VF}_2/\text{C}_2\text{F}_4$  olevan 65/35. Kopolymeriin mukaan tulleen butyylivinyylieetterin osuus ilmeni NMR-analyysissä 25 mooliksi kohti 100 moolia  $\text{VF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4$ .

35

Funktionaalisten epoksiryhmien kemiallinen analyysi antoi arvon 1,13 milliekevivalenttia grammassa, se vastaa 14 moolia  $\text{CH}_2 = \text{CH}$

kohti 100 moolia  $\text{VF}_2 + \text{C}_2\text{F}_4$ .

GPC-analyysi osoitti molekyylipainoksi 4200.

10 Koostumus X valmistettiin sekoittamalla:

- 30 g fluorattua epoksoitua kopolymeeriä,
- 1,75 g trifenyylisulfoniumheksafluoriantimonaattia,
- 10 g 3,4-epoksisykloheksyylimetyyli-3',4'-epoksisykloheksaanikarboksylaattia.

Tätä koostumusta levitettiin puhdistetulle 0,7 mm paksulle alumiinilevyllä spiraaliapplikaattorilla ja saatiin 40  $\mu\text{m}$  paksu

20 kalvo. Se altistettiin neljä kertaa UV-valaisimen säteilylle.

Saatiin läpinäkyvä kalvo, jonka ominaisuudet ilmenevät taulukosta.

|                  | Koostu-<br>muksen<br>n:o | Liitu-<br>kovuus<br>ASTM-<br>D3363-74 | Speku-<br>laari-<br>kiilto<br>ASTM<br>D 523-85 | Edestak.<br>metyyli-<br>etyyli-<br>ketoni-<br>liike | Tussi-<br>tahräu-<br>tuvuus |
|------------------|--------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------|
| Esi-<br>merkki 1 | I                        | F                                     | 80 %                                           | > 100                                               | 1                           |
|                  | II                       | F                                     | 75 %                                           | 75                                                  | 0                           |
| Esi-<br>merkki 2 | III                      | F                                     | 89 %                                           | > 100                                               | 0                           |
|                  | IV                       | 2H                                    | 86 %                                           | > 100                                               | 0                           |
|                  | V                        | F                                     | 61 %                                           | > 100                                               | 1                           |
|                  | VI                       | HB                                    | 81 %                                           | > 100                                               | 0                           |
| Esi-<br>merkki 3 | VII                      | F                                     | 92 %                                           | > 100                                               | 1                           |
| Esi-<br>merkki 4 | VIII                     | F                                     | 65 %                                           | 75                                                  | 0                           |
| Esi-<br>merkki 4 | IX                       | F                                     | 63 %                                           | 75                                                  | 0                           |
| Esi-<br>merkki 5 | X                        | H                                     | 80 %                                           | > 100                                               | 0                           |

Patenttivaatimukset

1. Silloittuvaan fluorattuun kopolymeeriin pohjautuva koostumus, jonka aineosat ovat:

5 a) silloittuva fluorattu kopolymeeri, joka sisältää tetrafluorieteeni- ( $C_2F_4$ ), epoksiallyylieetteri- sekä vinylideeni-fluoridi- ( $VF_2$ ) ja/tai klooritrifluorieteenitoistoyksikköjäämiä ( $C_2F_3Cl$ ),

10 b) valoherkistin B, joka erityisesti säteilyn tai elektronien vaikutuksesta vapauttaa Lewisin happoa ja luo protonin  $H^+$ ,

c) mahdollisesti yhdiste C, jossa on kaksi reaktiivista funktionaalista ryhmää, jotka valitaan epoksi-, vinyylieetteri- tai  
15 hydroksiryhmistä joita voi olla pelkästään yksin tai keskenään yhdistettynä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että valoherkistimen määrä seoksessa A + B on 1-10  
20 no-% seoksesta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kopolymeerissä A on, suhteessa 100 mooliin jäämiä  $C_2F_4$ ,  $VF_2$  ja/tai  $C_2F_3Cl$ , 25-55 moolia jäämiä  $C_2F_4$ , ja  
25 jäämien  $VF_2 + C_2F_3Cl$  summa on 75-45 moolia.

4. Jonkin patenttivaatimusten 1-3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kopolymeerissä A epoksoidun allyylieetterin jäämiä on 4-25 moolia kohti 100 moolia jäämiä  $C_2F_4$ ,  $VF_2$   
30 ja/tai  $C_2F_3Cl$ .

5. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri A sisältää ei-funktionaalisen vinyylieetterin kopolymeroitijäämiä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri A sisältää alle 60 moolia ei-funktionaalisen vinyylieetterin kopolymeroitijäämiä.
- 5 7. Jonkin patenttivaatimusten 1-6 mukainen koostumus, t u n -  
n e t t u siitä, että valoherkistin B valitaan oniumsuoloista.
8. Jonkin patenttivaatimusten 1-7 mukainen koostumus, t u n -  
n e t t u siitä, että yhdistettä C voi koostumuksessa olla  
10 enimmillään 100 paino-% yhdisteiden A + B seoksesta.
9. Jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukaisista koostumuksista muodostuvat pinnoitteet.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

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

FI P 96514 (CO8F 214/22)

CH

DE

DK

FR

GB H 2 135 327 (CO8L 27/12)  
H 2 189 794 (CO8F 214/24)

NO

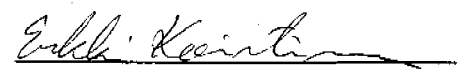
SE

US

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:



Allekirjoitus