



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 147567

(51) Int. Cl.³ C 08 F 220/12, C 09 D 3/80

(21) Patentsøknad nr. 760461

(22) Inngitt 12.02.76

(24) Løpedag 12.02.76

(41) Alment tilgjengelig fra 19.08.76

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 24.01.83

(30) Prioritet begjært 18.02.75, Storbritannia, 6809/75.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Stabile, vandige emulsjoner.

(71)(73) Søker/Patenthaver FLECTO COATINGS LTD.,
430 Vanguard Road,
Richmond,
British Columbia,
Canada.

(72) Oppfinner RAMESH C. VASISHTH, Delta, British Columbia,
PITCHAYA CHANDRAMOULI, Richmond, British
Columbia,
Canada.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 112861 (C08F1/12), 128825
(C09j3/14), 138064 (C08F14/06), USA (US) patent
nr. 3265654 (260-296), 3238168 (260-296).

Foreliggende oppfinnelse angår stabile, vandige emulsjoner.

Vandige dispersjoner av polymere stoffer (eller emulsjoner hvori det er en dispergert fase av polymere partikler) som er fremstilt ved vanlig emulsjonspolymeriseringsteknikk, vil vanligvis inneholde ganske store mengder av beskyttende kolloider og overflateaktive midler. Vanlige overflateaktive midler eller emulgeringsmidler og beskyttende kolloider er vanligvis meget vannfølsomme, og vil gi opphav til vannfølsomhet i produkter som fremstilles fra emulsjonen, noe som vil bli mer beskrevet i detalj nedenfor, og dette er vanligvis en uønsket egenskap.

For visse anvendelser av latekspolymerer vil jevnheten på partikkelstørrelsen og den midlere partikkelstørrelse være av en viss viktighet. For å fremstille emulsjoner med jevn partikkelstørrelse når man bruker vanlige emulsjonspolymeriseringsteknikk, er det vanligvis nødvendig å bruke relativt kostbare og uvanlige initiatorforbindelser.

For å fremstille pigmenterte malinger med høy glans er det vanligvis meget ønskelig at partikkelstørrelsen i emulsjonene er meget liten. Ved vanlig emulsjonspolymerisering vil partikkelstørrelsen generelt være regulert av konsentrasjonen av det overflateaktive middel. Jo mindre partikkelstørrelse man ønsker, jo høyere må således konsentrasjonen være av det overflateaktive middel. Imidlertid er det slik at høye konsentrasjoner av det overflateaktive middel i emulsjonen har en tendens til å gjøre de fremstilte filmene meget vannfølsomme. Det har således vært meget vanskelig å fremstille en emulsjon med meget fin partikkelstørrelse som kunne brukes i vannbaserte malingssystemer hvor den endelige film vil ha en høy glans.

Når man ønsket å fremstille slike emulsjoner med meget små partikler, var det vanligvis ikke bare nødvendig å bruke store mengder overflateaktive midler, men det var også

- nødvendig å tilføre visse vannoppløselige kolloider for å stabilisere partiklene og å hindre at disse løp sammen til større partikler. Når slike fremstilte latekspolymerer er blitt brukt i klare eller pigmenterte luftttørkende malingstyper, så har de resulterende belegg hatt en tendens til å være meget vannfølsomme. Grunnen til denne vannfølsomhet skyldes at de overflateaktive molekyler har meget høy vannoppløselighet og fordi de beskyttende kolloider har en stor vannabsorberende evne.
- Vanlige emulsjonspolymerer blir fremstilt ved fri-radikalpolymerisering. Når fri-radikalpolymerisering utføres med vanlige vannoppløselige initiatorforbindelser, vil pH-verdien i reaksjonsmediet ha en tendens til å forskyve seg mot det sure pH-området. Sure pH-betingelser er ikke gunstige for emulsjonspolymerisering ettersom de fører til ineffektivitet, ustabilitet og koagulering. Det er således vanlig praksis å bruke en serie buffere, såsom fosfater og borater, for å holde pH-verdien i reaksjonsmediet nær nøytralt punktet eller i det svakt basiske området. De vanlige buffere som brukes er alle vannoppløselige, og deres tilsetning øker således vannfølsomheten på den film som fremstilles fra emulsjonene.
- En annen ulempe ved vanlige latekspolymerer er en konstant forskyvning av pH-verdien i emulsjonen, og dette krever at man tilsetter et buffer-middel for å oppnå lagringsstabilitet.
- En fri-radikal emulsjonspolymerisering vil vanligvis gi polymere produkter med høy molekylvekt. Molekylvekten på slike polymerer ligger vanligvis i området fra 500.000 til et par millioner, mens molekylvekten på fri-radikal-fremstilte polymerer av oppløsningstypen ligger i området fra 100.000 til 300.000. Strekkfastheten, slagstyrken, hardheten, bæreevnen og de filmdannende og andre mekaniske egenskaper påvirkes av polymer-glassovergangstemperaturen

og molekylvekten. De mekaniske egenskaper for oppløsningspolymerer påvirkes av molekylvekten. Videre vil polymermolekylvekten påvirke oppløsningspolymerenes reologiske egenskaper. Oppløsningspolymerer fremstilt i molekylvektområdet fra 100.000 til 300.000 er gode filmdannere og viser tilstrekkelig styrkeegenskaper. I tillegg til dette vil oppløsningspolymerer har utmerkede reologiske egenskaper, noe som skyldes deres relativt lave molekylvekt.

Latekspolymerer vil på grunn av fri-radikalpolymeriseringen gi polymerer med høy molekylvekt og følgelig ha utmerket mekaniske styrkeegenskaper. I motsetning til oppløsningspolymerer, vil de reologiske egenskaper på polymerer i form av en lateks, vanligvis være uavhengig av molekylvekten. De er derimot påvirket av latekspartikkelstørrelsen, partikkelstørrelsesfordelingen samt antallet av partikler og type og konsentrasjon av emulgeringsmiddel og beskyttende kolloider som ble brukt under fremstilling av emulsjonen. Som et resultat av dette vil vanlige latekspolymerer ha dårligere reologiske egenskaper enn de tilsvarende oppløsningspolymerer.

Til tross for at en emulsjonspolymerisering vanligvis er lett, vil det i visse tilfeller være vanskelig å regulere selve polymeriseringen og følgelig produktets stabilitet, noe som skyldes at de høymolekylære polymerpartiklene vokser meget raskt. For å regulere molekylvekten på latekspolymerene og følgelig stabiliteten på den resulterende lateks, er det vanligvis benyttet visse kjedeavsluttende midler og/eller modifierende midler, såsom merkaptaner og alkoholer. Det er imidlertid meget uønsket å bruke slike ingredienser som merkaptaner og alkoholer, ettersom disse øker den resulterende polymers vannoppløselighet og dessuten vil både alkoholer og klorinerte oppløsningsmidler være en forurensningskilde og en helserisiko.

Et av hovedanvendelsesområdene for latekspolymerer er luft-

tørkende, klare og pigmenterte malinger med middels (70% ved et 60° glansmeter) til lav (30% ved et 60° glansmeter) glans. Imidlertid er de fleste latekspolymerer uegnet for fremstilling av høyglanspigmenterte malinger selv ved et relativt lavt innhold av pigmenter. Dessuten vil belegg eller filmer som er fremstilt av disse latekspolymerer ha meget dårlig utjevningsevne. Organiske oppløsningsmiddelbaserte malinger (emaljemalinger) såsom alkyder, uretaner, uralkyder og epoksyder er i stand til å gi høyglansmalinger som ligger nær 90% ved et 60° glansmeter, og dessuten har utmerkede utjevningsegenskaper. Imidlertid er det slik at på grunn av at disse organiske oppløsningsmidler er meget brennbare og giftige, er det et meget sterkt behov for egnede vannbaserte belegg eller malinger som gir en høyglansmaling etter lufttørking med akseptable påstrykningsegenskaper. Det skal bemerkes at med noen latekspolymerer er det mulig å oppnå høyglansverdier, men kun med meget lavt innhold av pigmenter. Belegg med så lave pigmentinnhold vil vanligvis ha for lav dekkevne.

I tillegg til en meget lav glansverdi vanligvis maksimalt på 70% ved et 60° glansmeter, så vil malinger som er basert på latekspolymerer ha en tendens til å ha dårlig evne til å holde på nevnte glans, spesielt ved utendørsbruk. Dette skyldes antagelig kombinasjonen av store mengder emulgeringsmidler, overflateaktive midler, vannfølsomme fortykningsmidler, kolloider, pigmentdispersjonsmidler og andre vannfølsomme ingredienser som brukes ved slike sammensetninger.

Som nevnt tidligere har latekspolymerer en dårlig strømningssevne, og dette resulterer i dårlig utjevning av de påstrøkne sammensetninger. Strømningsegenskapene i belegget påvirkes ikke bare av selve polymerpartiklene, men også av andre komponenter i sammensetningen såsom vannoppløselige fortykningsmidler. Latekspolymerbaserte pigmenterte eller klare malinger må fortykkes for å gi tilstrekkelig filmtykkelse og for å gi tiksotropi for å hindre siging. For å oppnå denne fortykning er det normal praksis å bruke

cellulose-fortykningssmidler, idet disse er lett tilgjengelige. De fleste cellulose-fortykningssmidler har akseptable strømningssegenskaper kun for begrensede formål. Bruken av celluloseholdige fortykningssmidler resulterer i en reduksjon av utendørsholdbarheten for selve malingen, da disse fortykningssmidler som er meget vannfølsomme har en tendens til å brytes ned under fuktighetspåvirkning og under ultrafiolett bestråling. Noen av malingene vil også bli gule ved eksponering utendørs.

Det er følgelig utviklet en rekke syntetiske polymere fortykningssmidler som er egnet for utendørs formål. Disse polymere fortykningssmidler såsom polyakrylater, skjønt de har relativt høy resistens mot fuktighet og ultrafiolett bestråling, har ikke bedre strømningssegenskaper enn nevnte celluloseholdige fortykningssmidler. I tillegg til dette så vil den fortykkende effekt av slike syntetiske polymere fortykningssmidler være mindre enn den man finner i celluloseholdige fortykningssmidler, noe som krever at man bruker relativt store mengder. Når man bruker malinger som inneholder slike syntetiske polymere fortykningssmidler for utendørs formål, så vil man følgelig unngå de holdbarhetsproblemer som opptrer i forbindelse med celluloseholdige fortykningssmidler, men strømningssegenskapene vil vanligvis være utilfredsstillende.

I tillegg til ovennevnte ulemper til vanlige lateksbaserte malinger ha dårlig resistens mot svertning av skitt og støv, dårlig resistens mot oppløsningsmidler og vil være mykere enn malinger basert på organiske oppløsningsmidler. Videre vil vannbaserte malinger ha meget dårlig resistens mot angrep av sopp og mikroorganismer.

Det er vanlig praksis å fremstille malinger i en rekke varierende farger med variabel intensitet, f.eks. helt fra pastellfarger via midlere farger til meget sterke og dype farger. Med organisk oppløsningsmiddelbaserte malinger er

det mulig å fremstille en rekke variable farger uten at dette skader selve malingens glans og glansvarigheten.

I forbindelse med latekspolymerer vil man imidlertid komme opp i meget store vanskeligheter. Når f.eks. toningsmidler tilsettes en lateksbasert maling, så vil glansverdien falle drastisk. Dette fall i glansverdi skyldes at man tilsetter store mengder pigmentdispersjonsmidler samt hjelpemidler for å holde toningen. Slike midler vil i tillegg til å påvirke malingens glans, redusere malingens mekaniske styrke og vannresistens.

Med de skjerpede bestemmelser med hensyn til bruk av oppløsningsmiddelbaserte malinger, har industrien ønsket å kunne fremstille rimelige vannbaserte malinger for industrielle formål. Slike vannbaserte malinger har imidlertid inntil nå hatt betydelige ulemper og har ikke funnet stor anvendelse. Et problem har vært selve produksjonseffektiviteten. Vannfølsomme ingredienser i latekspolymerene og selve polymerens høymolekylære natur har resultert i at store mengder vann blir holdt tilbake i malingen i relativt lange tidsrom. Når følgelig slike latekspolymerer brukes for industrielle formål, og man ikke tilveiebringer tilstrekkelig tørking eller fordampningstid før herdingen, vil slike malingsstrøk ha en tendens til å blære på grunn av en meget raskt fordampning av vannet eller andre flyktige ingredienser når man anvender høye tørketemperaturer. En blæredannelse kan bare unngås ved å ha meget lange tørketider, og dette resulterer i dårlig produksjonseffektivitet. For å unngå dette sistnevnte problem har man i industrien brukt andre vannbaserte systemer såsom vannreduserbare eller vannfortynnbare alkyder, polyestere og lignende. Med slike polymerer har man imidlertid det problem at de i tillegg til vann inneholder relativt store mengder av polare oppløsningsmidler såsom alkoholer og aminer, og dette øker i betydelig grad selve produksjonsprosessen samtidig som det er ønskelig å resirkulere oppløsningsmidlene. I tillegg til disse problemer så har lateksbaserte malinger for industrielle formål hatt andre ulemper, såsom mangel på glans, manglende eller dårlige strømningssegenskaper og dårlig hardhet.

Når man har brukt vannbaserte systemer under elektroavsetning, har man hatt store problemer med vandring av overflateaktive midler samt pigmentpartikler, og dette resulterer i ujevne farger og produkter med lav kvalitet. Dette krever at man konstant styrer og erstatter og supplerer elektroavsetningsbadet.

På bakgrunn av ovennevnte ulemper har man i de senere år drevet betydelig forskning på å fremstille syntetiske vandige dispersjoner av polymere forbindelser som bare innbefatter mindre mengder beskyttende kolloider og/eller overflateaktive midler. Man har imidlertid ikke lyktes i å fremstille en emulsjon med jevnt gode egenskaper på alle felter.

Det har vært gjort forsøk på å tilsette visse spesifikke forbindelser til polymeren for å gi denne visse overflateaktive egenskaper. Man har således fremstilt stabile vandige dispersjoner av sampolymerer av etylen med vinyl- og akrylmonomerer i et fravær av vanlig beskyttende kolloider og emulgeringsmidler og i nærvær av en sampolymeriserbar halvester av maleinsyre eller maleinsyreanhydrid, idet den sistnevnte halvester gir de overflateaktive egenskaper.

Man må imidlertid i det sistnevnte tilfellet bruke meget høye trykk, og dette krever kostbart utstyr foruten at anvendelsen av etylen i sampolymeren gir denne en rekke forskjellige egenskaper. Videre vil en slik fremgangsmåte kreve nærvær av ganske store mengder toksiske oppløsningsmidler såsom tertiær butanol, for å kunne oppnå en oppløsning av de vannoppløselige reaktantene. Nærværet av slike oppløsningsmidler påvirker imidlertid meget drastisk selve polymeriseringen, og resulterer i høymolekylære produkter med meget stor partikkelstørrelse.

I tillegg til det som er nevnt ovenfor, har man også tidligere krevet et nærvær av buffere i det vandige medium for å regulere pH-verdien under selve polymeriseringen

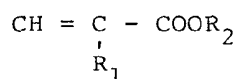
slik at denne holdes nær nøytralpunktet eller bare på en svak alkalisk verdi.

Denne tidligere kjente fremgangsmåte har bare vært i stand
 5 til å gi dispersjoner med et innhold av faste stoffer fra 15 til 25%, og det er nødvendig å konsentrere dispersjonen hvis man ønsker et høyere innhold av faste stoffer, noe som vanligvis er tilfelle.

10 Et alternativ for fremstillingen av vannbaserte dispersjoner med lavt innhold av beskyttende kolloider og overflateaktive midler innbefatter at man danner vandige ammoniakalske og/eller alkaliske dispersjoner av høymolekylære akryl- og/eller vinylpolymerer. Fremgangsmåten for fremstilling
 15 av disse produkter er meget krevende og innbefatter flere trinn. Følgelig vil slike polymerer være meget kostbare. Videre vil slike dispersjoner inneholde store mengder toksiske alkoholer og aminer og har relativt lavt innhold av polymer, dvs. fra 30 til 35%. Slike dispersjoner har vært
 20 på markedet i en viss tid. Det har imidlertid vist seg at den høye pris sammenkoplet med det relativt begrensede anvendelsesområdet, har resultert i et relativt lite salg.

Man har nå overraskende funnet at det er mulig å tilveie-
 25 bringe stabile vandige emulsjoner av visse polymerer som ikke har de ulemper som er nevnt ovenfor.

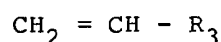
Foreliggende oppfinnelse frembringer således en stabil, vandig emulsjon omfattende en dispergert fase bestående av
 30 en kopolymer av minst 75 vekt-% av:
 A(I)(a) minst en akrylatmonomer med formelen:



35 hvor R_1 er -H eller $-\text{CH}_3$ og R_2 er en rett eller forgrenet, mettet alifatisk eller sykloalifatisk gruppe med opptil 8 karbonatomer, eller

A(I)(b) en blanding inneholdende minst 75 vekt-% av nevnte

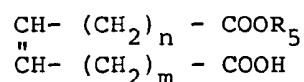
minst ene akrylatmonomer og opptil 25 vekt-% av minst en vinylmonomer med formelen:



5

hvor R_3 er aryl eller $\text{R}_4\text{COO}-$, hvor R_4 er en rett eller forgrenet, mettet alifatisk eller sykloalifatisk gruppe med opptil 8 karbonatomer, og

10 B opptil 25 vekt-% av minst en monoester av en umettet dikarboksytsyre med formelen:



15 hvor R_5 er en rett eller forgrenet, mettet alifatisk eller sykloalifatisk gruppe med minst 3 karbonatomer, n og m hver er 0 eller 1 og $n + m$ er 0 eller 1, og denne emulsjonen karakteriseres ved at kopolymeren også inneholder opptil 10 vekt-% av akrylatmonomeren eller -monomere (a) eller
20 blanding (b) av en kopolymeriserbar monomer med minst en av karboksyl-, hydroksyl-, amino-, epoksy- og/eller umettede grupper, at den kontinuerlige vandige fase i emulsjonen har en pH-verdi fra 5,5 til 9 og er fri for vanlige emulgeringsmidler og beskyttende kolloider, og at kopolymeren
25 inneholder fra 3 til 10 vekt-% av monoesteren.

Den stabile vandige emulsjon ifølge foreliggende oppfinnelse kan fremstilles ved å kopolymerer nevnte monomerer ved atmosfærisk trykk og ved en temperatur under 100°C i et vandig
30 medium hvor man ikke bruker beskyttende kolloider, vanlige emulgeringsmidler, vanlige buffere og visse kjedeavsluttende forbindelser, og hvor man fortrinnsvis ikke bruker organiske oppløsningsmidler, samtidig som man får dannet emulsjoner med et innhold på opptil 50% faste stoffer.

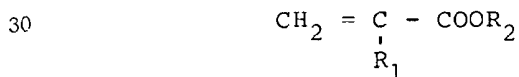
35

Med begrepet "stabil" forstås med hensyn til emulsjonen ifølge foreliggende oppfinnelse at de polymeriske partikler

forblir dispergert i den kontinuerlige vandige fase i et ubegrenset tidsrom uten at man kan påvise et nærvær av koagulerte eller sedimenterte faste partikler.

- 5 Med begrepet "vanlige emulgeringsmidler" forstås alle lav-molekylære forbindelser som ikke er i stand til ytterligere å bli polymerisert, men som på grunn av sin struktur, er i stand til å danne "miceller" i vandige oppløsninger og som ellers vil understøtte andre vannuoppløselige materialer
- 10 til å danne enten stabile oppløsninger eller dispersjoner. Slike molekyler er vanligvis karakterisert ved en hydrofob kjede såsom en langkjedet hydrokarbondel med opptil 30 karbonatomer og en meget sterk hydrofil gruppe såsom sulfat-, sulfonat- eller sulfosuccinatgruppen, samt visse
- 15 karboksylater og ammoniumsalter. Med begrepet "beskyttende kolloid" forstås en polymer eller enkle molekyler som hjelper til å holde ellers uoppløselige eller ustabile molekyler i diskret partikkelform ved at de danner et beskyttende belegg rundt molekylene i en dispersjon. I tillegg til
- 20 dette vil de beskyttende kolloider som vanligvis er lett oppløselige i det kontinuerlige medium, danne en viskøs oppløsning. Typiske beskyttende kolloider er stivelse, modifiserte celluloser såsom hydroksyetylcellulose og karboksymetylcellulose, samt polyvinylalkohol.

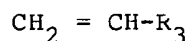
- 25 Den akrylatmonomer som brukes ved fremstillingen av emulsjonen ifølge foreliggende oppfinnelse, har som nevnt følgende generelle formel:



- hvor R_1 er -H eller - CH_3 og R_2 er en rett eller forgrenet, mettet alifatisk eller cykloalifatisk gruppe som kan inne-
- 35 holde opptil 8 karbonatomer. Man kan bruke en blanding av slike akrylater.

Man bruker også som nevnt en blanding av akrylatmonomerer og en eller flere vinylmonomerer, og hvor akrylatmonomeren utgjør minst 75 vekt-% av blandingen, og hvor vinylmonomeren har formelen:

5



hvor R_3 er en arylgruppe eller $\text{R}_4\text{COO}-$, hvor R_4 er en rett eller grenet, mettet alifatisk eller cykloalifatisk gruppe med opptil 8 karbonatomer.

10

De foretrukne akrylatmonomerer med ovennevnte generelle formel er metylakrylat, etylakrylat, butylakrylat, 2-etylheksylakrylat, metylmetakrylat, etylmetakrylat og butylmetakrylat.

15

Akrylatmonomerene brukes vanligvis som en blanding av estere av akrylsyre og estere av metakrylsyre, f.eks. en blanding av etylakrylat, butylakrylat og metylmetakrylat.

20

Forholdet mellom estrene av akrylsyre og estrene av metakrylsyre som brukes for å danne emulsjon, kan varieres alt avhengig av produktets anvendelse. Således vil man avhengig av den glassovergangstemperatur (T_g) som er nødvendig, samt avhengig av hardheten eller mykheten på den film som fremstilles, hvis man ønsker å fremstille filmdannende sammensetninger, eller avhengig av egenskapene på kopolymeren hvis man fremstiller ikke-filmdannende sammensetninger, kunne variere det relative mengdeforhold mellom de forskjellige estere av akrylsyre og estere av metakrylsyre.

30

Eksempler på vinylestere som kan kopolymeriseres med akrylatmonomer innbefatter styren, substituerte styrener og vinylalkylestere, såsom vinylformat, vinylacetat, vinylpropionat og vinylbutyrat.

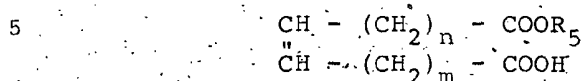
35

Den monoester av en umettet dikarboksylsyre som kopolymeri-

147567

12

seres med akrylatmonomeren eller -monomerene for å gi den dispergerte fase i den stabile emulsjon ifølge foreliggende oppfinnelse, er en syre med følgende generelle formel:



hvor R_5 er en rett eller grenet alifatisk eller cykloalifatisk gruppe med minst 3 karbonatomer, n og m er hver 0 eller 1, og hvor $n + m$ er 0 eller 1.

Typiske eksempler for nevnte dikarboksylysyregruppe av monoesteren er maleinsyre og fumarsyre, fortrinnsvis maleinsyre. Når det dannes monoestere så kan disse fremstilles fra anhydridet av dikarboksylysyren, hvis dette er ønskelig.

Alkoholgruppen i mono- eller halvesteren av dikarboksylysyren kan i det minste være en rett eller grenet, mettet alifatisk eller cykloalifatisk monoalkohol eller aminoalkohol med minst 3 karbonatomer.

Eksempler på egnede alifatiske, cykloalifatiske og aminoalkoholer innbefatter n -propanol og isopropanol, n -, iso- eller tert.-butanol, pentanol, heksanol, heptanol, oktanol, dekanol, dodekanol, 2-etylheksanol, dimetyldekanol, tetradekanol, cetylalkohol, dekalol og myristylalkohol og cykloheksanol, cykloheksylmetanol, trimetylcykloheksanol, borneol, isoborneol, mentol, aminometylpropanol, t -butylaminoetanol, dibutylaminoetanol og oktylaminoetanol. Av disse alkoholer er de foretrukne de med fra 6 til 16 karbonatomer.

En spesielt foretrukken monoester er monodecylmaleat.

I tillegg til akrylatmonomeren kan man bruke små kopolymeriserbare mengder av minst en monomer inneholdende minst en funksjonell gruppe eller reaktiv posisjon for å bedre forskjellige egenskaper ved emulsjonen, alt avhengig av dens anvendelse. Typiske funksjonelle grupper av denne type er

karboksyl-, hydroksyl-, amino- og epoksygrupper, og typiske reaktive posisjoner er en etylenisk umettethet.

Eksempler på slike reaktive og funksjonelle monomerer inn-
5 befatter hydroksypropylakrylat, hydroksybutylakrylat, hydroksyetylakrylat, hydroksyethylmetakrylat, hydroksypropylmetakrylat, akrylsyre, metakrylsyre, akrylamid, akrylonitril, aminoakrylater, aminometakrylater, cyanoakrylater, glycidylmetakrylat, diacetonakrylamid, hydroksymetyldiacetonakryl-
10 amid og dimetakrylater.

Mengden av slike reaktive eller funksjonelle monomerer kan være så lav som 1 vekt-% av akrylatmonomeren og kan gå opp til ca. 10 vekt-%.

15 Den totale mengde av monomerer som inngår i akrylatmonomeren, vinylmonomeren, hvis den er til stede, og reaktive og funksjonelle monomerer, hvis slike er til stede, bør minst være 75 vekt-% av polymerpartiklene, hvor resten av polymerpartiklene er kopolymerisert monoester.
20

Det er foretrukket at den akryliske og/eller metakryliske estermonomer utgjør fra 90 til 97 vekt-% av polymeren, hvor mengden av monoester varierer fra 3 til 10%, fortrinnsvis
25 ca. 5 vekt-% av polymeren.

Polymerpartikler som utgjør den dispergerte fase av emulsjonen ifølge foreliggende oppfinnelse har i alt vesentlig jevn partikkelstørrelse i området fra 10 til 300 Ångstrøm.
30 Dette står i motsetning til tidligere kjente emulsjoner som har hatt et meget variabelt område med hensyn til partikkelstørrelsen. Den midlere størrelse på partiklene i slike tidligere kjente emulsjoner har også vært relativt stor, vanligvis i området fra 0,1 til 5 µm.

35 I motsetning til tidligere kjent teknikk, så vil partikkelstørrelsen i foreliggende emulsjoner i alt vesentlig bli regulert ved et egnet valg av komonomerer samt type og kon-

sentrasjon av reaktive eller funksjonelle komonomerer. I forbindelse med tidligere kjent teknikk har partikkelstørrelsen vanligvis vært regulert ved hjelp av konsentrasjonen på det overflateaktive middel og har variert omvendt proporsjonalt med konsentrasjonen av det overflateaktive middel for de fleste praktiske formål. I foreliggende fremgangsmåte er dette ikke tilfelle. Partikkelstørrelsen på emulsjoner fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse er i alt vesentlig upåvirket i det praktiske konsentrasjonsområdet av slike overflateaktive monomerer, dvs. opptil 5 vekt-%, basert på den totale mengde av tilsatte monomerer. I motsetning til det man kunne forvente, vil man ved konsentrasjoner over 10% få en økning på partikkelstørrelsen, dette til tross for at partikkelstørrelsesfordelingen i alt vesentlig blir jevn.

En annen uventet egenskap ved emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse er den relativt lave molekylvekt man oppnår uten å bruk kjedeavsluttende forbindelser. Man oppnår molekylvekter varierende fra 300.000 til 400.000, sammenlignet med 500.000 til ca. 2 millioner som man oppnår i emulsjoner fremstilt på vanlig måte hvor man bruker kjedeavsluttende forbindelser.

Den vandige kontinuerlige fase i emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse har en pH-verdi fra 5,5 til 9, fortrinnsvis 6 til 7, og er i alt vesentlig fri for vanlige emulgeringsmidler og beskyttende kolloider. Den monoesterkomponent som er kopolymerisert i de dispergerte partikler gir det eneste emulgeringsmiddel som er nødvendig for å holde polymerpartiklene dispergert på en stabil måte i vannet.

Ettersom det eneste emulgeringsmiddel som er nødvendig er inkorporert i den faste dispergerte fase i oppfinnelsen ifølge foreliggende oppfinnelse, vil man unngå de vannfølsomhetsproblemer som oppstår i forbindelse med vanlige emulgeringsmidler og beskyttende kolloider.

Emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse har ingen tendens til at pH-verdien forskyves under lagring, og skjønt emulsjonene viser en svak økning i partikkelstørrelse ved lagring, så vil den opprinnelige konfigurasjon på partiklene i den eldede emulsjon igjenoppstå under skjærspenninger.

Emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse har utmerkede strømningsegenskaper og i så henseende har reologiske egenskaper som ligner de man finner i akryliske og vinylliske polymerer, dette i motsetning til de dårlige strømnings-egenskaper man finner i tidligere kjente latekspolymerer.

Emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles ved å kopolymerisere i et vandig medium akrylatmonomeren eller -monomerene, eventuelt sammen med vinylmonomeren eller -monomerene og/eller reaktive eller funksjonelle monomerer, samt monoesteren. Reaksjonen utføres ved atmosfærisk trykk og med en temperatur under ca. 100°C.

Det vandige medium er vann som man vanligvis ikke har tilsatt vanlige emulgeringsmidler, beskyttende kolloider eller kjedeavsluttende forbindelser. Under polymeriseringen er pH-verdien selvregulerende og det er ikke nødvendig å tilsette buffere.

Reaksjonen er også selvregulerende med hensyn til molekylvekt og partikkelstørrelse på de ferdige polymerpartiklene i den dannede emulsjon, og dette står i sterk kontrast til tidligere kjent teknikk, hvorved man unngår de ulemper man tidligere hadde ved å tilsette kjedeavsluttende forbindelse og emulgeringsmidler.

Polymeriseringen av monoesteren i polymerpartiklene resulterer i at polymeren i seg selv får overflateaktive egenskaper, slik at man får fremstilt en stabil emulsjon uten at man tilsetter vanlige overflateaktive midler eller beskyttende kolloider, hvorved man unngår de problemer som gjerne

oppstår i forbindelse med slike forbindelser.

Ettersom tilsetningen av den funksjonelt reaktive monoester gir de nødvendige overflateaktive egenskaper som er nødvendige for å stabilisere emulsjonspartiklene, er det nødvendig at denne monomer er jevnt fordelt i polymerstrukturen.

Monoestrene brukes fortrinnsvis i form av sine salter for å bedre deres oppløselighet i det vandige medium, da spesielt i form av sine alkalimetall- eller ammoniumsalter, f.eks. med natrium, kalium eller ammonium.

I en typisk fremgangsmåte for å fremstille emulsjonen ifølge foreliggende oppfinnelse blir noe av eller hele monoesteren som et nøytralisert salt, oppløst i vann i begynnelsen, hvorefter resten av monoesteren gradvis blir tilført enten så sådan eller i en blanding med akrylatmonomerene under selve polymeriseringen.

Når monomerene er lett oppløselige i det vann som brukes, er det nødvendig å regulere konsentrasjonen av de vannoppløselige monomerer, da spesielt den reaktive monoester, under selve polymeriseringen. Dette hindrer en kopolymerisering mellom selve de vannoppløselige monomerer, og gir en jevn polymerstruktur. I praksis oppnås dette ved å regulere oppløseligheten av monoesteren i den første tilsatsen, og dette gjøres ved pH-justering.

Organiske oppløsningsmidler, og disse medfører gjerne skadelige effekter, er unødvendige. Det er f.eks. ikke nødvendig å bruke slike oppløsningsmidler for å oppnå den forønskede oppløselighet av reaktantene, noe som var nødvendig i den tidligere nevnte etylen-kopolymeriseringsprosess. Videre er det ikke nødvendig med de høye trykk som er nødvendig i nevnte tidligere fremgangsmåte.

Den emulsjonspolymerisering som brukes for å danne emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse utføres i nærvær av vann-

oppløselige stoffer eller forbindelser som er i stand til å danne frie radikaler. Eksempler på slike forbindelser er kalium-, natrium-, ammonium- og natrium-ammoniumpersulfater samt hydrogenperoksyd foruten forskjellige perkabonater. De forannevnte vannoppløselige peroksyforbindelser kan brukes som redokssystemer, dvs. i kombinasjon med reduksjonsmidler. Eksempler på egnede forbindelser for slike reduksjonsmiddelkombinasjoner innbefatter natriumpyrosulfit eller bisulfit, natriumformaldehydsulfoksydat, trietanolamin, jernsulfat, ceriumammoniumsulfat, ceriumammoniumnitrat og hydrogenperoksyd.

Polymeriseringen utføres fortrinnsvis under ca. 80°C på grunn av at man mister katalysatoreffekt og får fremstilt mer homopolymerer ved høyere temperaturer. Når man bruker et redoks-system for katalysen er det videre vanlig at reaksjonstemperaturen ligger vesentlig lavere, vanligvis fra 40 til 60°C, og slike temperaturer blir fortrinnsvis anvendt.

Emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse kan fremstilles med et varierende innhold av faste stoffer, f.eks. opptil 50 vekt-%. Typiske innhold av faste stoffer ligger i området fra 15 til 50%, fortrinnsvis 25 til 50%, fortrinnsvis slik at man får et innhold av faste stoffer varierende fra 35 til 50%, ettersom faste stoffer i dette området er de mest effektive.

De reologiske egenskaper ved emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse dekker et vidt spektrum av slike egenskaper avhengig av en rekke faktorer, og disse kan forandres ved å variere forholdet mellom den overflateaktive komonomer og/eller mengden av de reaktive eller funksjonelle monomerer i monomerblandingen. Når f.eks. pH-verdien i emulsjonen justeres med en alkalisk forbindelse, ammoniakk og/eller en aminoforbindelse, så vil en emulsjon som dannes fra en monomerblanding som innbefatter en hydroksygruppeholdig monomer som

den funksjonelle monomer, ha en tendens til å gi en tikso-
tropisk effekt, mens en emulsjon som dannes fra en monomer-
blanding som inneholder en karboksygrupp持holdig monomer som
funksjonell monomer, gir en utvidende masse. Under de samme
5 pH-betingelser vil en emulsjon som dannes fra en monomer-
blanding inneholdende metylmetakrylat og etylakrylat, ha
liten effekt og vil opptre som en Newtonsk væske.

Emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse kan brukes for en
10 rekke formål hvor latekspolymerer vanligvis blir anvendt,
men uten de ulemper man vanligvis har hatt med slike poly-
merer. Således kan emulsjoner ifølge foreliggende oppfin-
nelse brukes for behandling av tekstiler og papiroverflater,
fremstilling av industrielle lakker og malinger, fremstilling
15 av klare filmer eller fremstilling av lufttørkende malinger.

Latekspolymerer blir meget anvendt for fremstillingen av
vannbaserte malinger, men de resulterende produkter lider
av en rekke ulemper slik disse er nevnt ovenfor.

20 Man har funnet at emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse
fremstilt fra visse monomerblandinger kan brukes for å gi
malinger som er i stand til å gi pigmenterte belegg med
høy glans, dvs. over 80% når denne måles ved hjelp av et 60°
25 glansmeter, og produktet har god beholdbarhet av nevnte glans,
har god varighet og resistens overfor sliteeffekter både av
vann og ultrafiolett lys og har god kalkresistens.

Emulsjoner som brukes for slike malinger kan fremstilles fra
30 monomerer som innbefatter opptil 10 vekt-% av en monomer inne-
holdende en hydroksylfunksjonell gruppe basert på vekten av
akrylatmonomerene eller en blanding av akrylat og vinylmono-
merer.

35 En spesielt foretrukket monomerblanding inneholder metylmet-
akrylat, etylakrylat, butylakrylat og hydroksyetylmetakrylat.

Emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse kan opparbeides

med vanlige pigmenter, pigmentdispersjonsmidler, oppløsningsmidler som hemmer en frysing og tining, såsom glykoler, fortykningsmidler og antiskumdannelsesmidler for å gi en tilfredsstillende malingssammensetning. Oppløsningsmidler som fremmer en sammenløpning kan være til stede, skjønt de typisk brukes i mindre konsentrasjoner enn det som er vanlig.

Malingen kan opparbeides slik at man kan få enhver forønsket viskositet, men det er foretrukket at verdiene ligger i området fra 75 til 100 Krebb-enheter.

Den høye glansverdi man oppnår ved hjelp av slike malinger og den gode evne denne malingen har til å holde på denne glans samt de gode holdbarhetsegenskaper som karakteriserer de pigmenterte belegg, står i kontrast til de egenskaper man har i vanlige lateksmalinger som er beskrevet mer detaljert ovenfor.

Den fine partikkelstørrelse man har på foreliggende polymerpartikler gir at et gitt belegg får en meget god dekkevne sammenlignet med det man kan oppnå med vanlige lateksmalinger, slik at det er nødvendig med mindre pigment for å oppnå tilsvarende dekkevne. Den lille partikkelstørrelse og den relativt lave molekylvekt på polymerpartiklene fører også til utmerket utjevningsevne og strømningssegenskaper, noe som står i kontrast til tidligere kjente malinger, og det er ikke noe tegn til penselstrøk eller tørre merker på pigmenterte belegg.

Pigmenterte belegg fremstilt fra malinger som nevnt ovenfor har god hardhet, fleksibilitet og blokkerende evne. Pigmenterte belegg har meget liten evne til å absorbere støv og skitt, har god resistens mot jordslag, utmerket resistens mot oppløsningsmidler og har utmerket resistens mot vasking. Slike egenskaper vil man ikke finne i pigmenterte belegg fremstilt fra vanlige lateksmalinger, slik det er detaljert beskrevet tidligere.

Disse pigmenterte belegg har også god resistens mot angrep av sopp og andre mikroorganismer, og det er ikke nødvendig å tilsette midler for å hindre soppangrep og mikrobeangrep, noe som står i motsetning til tidligere kjente malinger hvor
5 slike midler er meget vanlige.

Det er nødvendig med betydelig mindre mengde fortykningsmidler med lateksemulsjonen ifølge foreliggende oppfinnelse for å gi den samme malingsviskositet sammenlignet med tidligere kjente latekspolymerer, slik at man i vesentlig grad
10 reduserer vannfølsomhetsproblemene som gjerne oppsto i forbindelse med slike fortykningsmidler.

Malinger fremstilt fra emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse har utmerket stabilitet noe som kunne påvises ved
15 fem sykluser med frysing og tining, og malingene har meget liten lukt.

Emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse kan også brukes for å få herdede emaljemalinger uten at det er nødvendig
20 med forlenget bearbeidelsestid slik det tidligere var kjent, ettersom malinger og belegg ifølge foreliggende oppfinnelse tørker meget raskt og gir belegg med høy glans, og dette skjer i et fravær av både tverrbindende harpikser såsom
25 metoksymelaminer og harpikser av ureatypen foruten syrekatalysatorer.

Ved å bruke emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse unngår man de problemer som man tidligere hadde med vandring av både
30 pigmenter og overflateaktive midler, noe som lett oppsto når man anvendte elektroavsetning og fremstilte emaljemalinger.

Emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse kan også brukes for å gi klare lakker eller malinger som kan brukes for seising
35 av tekstiler og papir, eller for andre anvendelser hvor man hittil har brukt vanlige latekspolymerer.

EKSEMPLER

Oppfinnelsen er illustrert ved hjelp av de følgende eksempler:

Eksempel I

- 5 Dette eksempel illustrerer fremstillingen av en emulsjon ifølge foreliggende oppfinnelse.

Et egnet reaksjonskar utstyrt med anordninger for regulering av temperatur, røreanordninger samt en dampkjøler ble til-
10 satt en vandig oppløsning av 635 deler vann og 21 deler monodecylmaleat, nøytralisert med 5,2 deler kaliumhydroksyd-oppløsning til en pH-verdi på $7,0 \pm 0,1$.

En initiator eller startoppløsning bestående av 1,2 deler
15 ammoniumpersulfat og 20 deler vann ble delt i to deler, og den første delen ble tilsatt den vandige oppløsningen og besto av 10,6 deler av nevnte oppløsning, samt en forsinket tilførsel bestående av de andre 10,6 deler av initiator-oppløsningen.

20 Den vandige oppløsning ble oppvarmet til ca. $72^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$, og en forsinket monomertilførsel av 234 deler metylmetakrylat og 366 deler etylakrylat (MM:EA::39:61) til den vandige oppløsningen, ble startet med en hastighet på 5 ml pr. minutt.

25 Den forsinkede initiatoroppløsningstilsetningen ble begynt og tilsatt over samme tidsrom som nevnte monomertilførsel. Videre tilsatte man meget langsomt en nøytralisert (pH 7) oppløsning av 100 deler vann og 9 deler monodecylmaleat og
30 2,5 deler KOH idet man begynte ca. 15 minutter etter at man hadde begynt å tilsette den forsinkede monomertilførselen og den forsinkede initiatortilførselen, og denne tilsetningen var fullstendig i løpet av 15 minutter før man var ferdig med å tilsette akrylatmonomerene.

35 Under tilsetningen av de forsinkede reaktanter steg temperaturen i reaksjonsmediet til ca. 80°C , og blandingen ble holdt på denne temperatur i ytterligere 60 minutter før den ble avkjølt til ca. 25°C og filtrert.

Den totale maleatkonsentrasjon var 5% basert på akrylatene og forholdet mellom den vandige og den forsinkede tilførsel var 7:3.

- 5 Den resulterende emulsjon hadde et innhold av faste stoffer på 45,45%, hadde en blåaktig tone, og hadde en dispergert fase av ensartede partikler, viste meget lite koagulum og var i alt vesentlig fri for oppløste kornede partikler.
- 10 En film som ble støpt fra emulsjonen på en glassoverflate hadde utmerket vannresistens og viste ingen tegn på blæredannelse når den ble eksponert overfor vann i en vannfleckprøve.
- 15 Eksempel II
Dette eksempel illustrerer dannelsen av ytterligere emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse idet man brukte en alternativ akrylatmonomer.
- 20 Man gjentok fremgangsmåten fra eksempel I bortsett fra at den myke monomeretylakrylat ble erstattet med 2-etylheksylakrylat. Konsentrasjonen av monodecylmaleat var 12% basert på akrylmonomerene og ble brukt i et 38:62 vandig/forsinket tilførselsvektforhold. Vektforholdet metylmetakrylat til
- 25 2-etylheksylakrylat ble forandret i individuelle forsøk, og egenskapene for de resulterende emulsjoner er angitt i den følgende tabell I.

Tabell I

30

	Forhold MMA/2EHA*		Faste stoffer i emulsjon (%)	Egenskaper på film støpt fra emulsjonen
Forsøk 1	60	40	39,4	Meget sprø, klar film
Forsøk 2	40	60	43,7	Meget myk elastisk film
35 Forsøk 3	52	48	45,4	Klar myk film

*MMA er metylmetakrylat og 2EHA er 2-etylheksylakrylat.

Eksempel III

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av andre emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse hvor man hadde hydroksy-funksjonalitet i polymerpartiklene.

5

Man gjentok igjen fremgangsmåten fra eksempel I bortsett fra at akrylmonomerkombinasjonen innbefattet en funksjonell reaksjonsmonomer inneholdende hydroksyfunksjonalitet i tillegg til metylmetakrylat og etylakrylat. Monodecylmaleatkonsentrasjonen i dette eksempel var 4 vekt-% basert på den totale vekt av akrylmonomerene og eksklusive selve maleatet. Maleatet ble delt i et vektforhold 3:7 og brukt som en vandig tilførsel og en forsinket tilførsel henholdsvis ved en pH-verdi på $7,0 \pm 0,1$ ved nøytralisering med kaliumhydroksydompløsning. Man brukte forskjellige monomerer inneholdende hydroksyfunksjonalitet, og de oppnådde resultater er angitt i tabell II:

Tabell II

20	Hydroksy- monomer	Akrylkombinasjons- forhold			Faste stoff- fer i emulsjon %	Partik- kelstør- relse μm
		MMA*/	EA*/	Hydroksy- monomer		
	Ingen	39	61	-	40	0,07
	Hydroksypropyl- akrylat	37	58	5	40	0,06
25	Hydroksyetyl- metakrylat	37	58	5	40	0,06
	Hydroksypropyl- metakrylat	37	58	5	40	0,07

*MMA er metylmetakrylat og EA er etylakrylat.

30

Eksempel IV

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av nye emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse inneholdende hydroksyfunksjonalitet.

35

Det ble fremstilt fire tilsetninger, nemlig et vandig reaksjonsmedium, en forsinket monomertilførsel, en forsinket

147567

24

overflateaktiv tilførsel samt en tilførsel av initiator-oppløsning.

5 Den brukte monomerblanding var en blanding av metylmetakrylat, etylakrylat, butylakrylat og hydroksyetylmetakrylat i et vektforhold på 43:50:2:5. Den overflateaktive monomer var monodecylmaleat, og initiatorforbindelsen var ammoniumper-sulfat.

10 Det vandige reaksjonsmedium besto av 7 deler monodecylmaleat og 24,5 deler vann nøytralisert med 2,54 ml 50% KOH, og dette ble tilsatt reaksjonskaret og oppvarmet til ca. 70°C. Det oppvarmede medium ble tilsatt 6,5 deler av en oppløsning bestående av 0,5 deler $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ i 12,5 ml vann, og
15 dette resulterte i en svak temperaturstigning.

Forsinket monomertilførsel bestående av 107,5 deler metylmetakrylat, 125 deler etylakrylat, 5 deler butylakrylat og 12,5 deler hydroksyetylmetakrylat ble gradvis tilsatt reaksjonsblandingen sammen med de gjenværende 6,5 deler av initiatoroppløsningen. Den forsinkede monomertilførselen og
20 initiatortilførselen ble tilsatt med en jevn tilsetningshastighet i løpet av 2 timer, og pH-verdien i reaksjonsmediet var i alt vesentlig konstant, mens temperaturen steg til ca. 80°C.
25

Ca. 50 minutter etter at man hadde startet å tilsette den forsinkede monomertilførselen og initiatoroppløsningen, tilsatte man en forsinket overflateaktiv monomertilførsel inneholdende 3 deler monodecylmaleat, 30 deler vann og 1,05 ml
30 av en 50% KOH-oppløsning, og dette ble tilsatt i løpet av ca. 1 time.

Da denne tilsetningen var ferdig, ble reaksjonsblandingen
35 holdt på 80°C i ytterligere en time for å sikre fullstendig omdannelse av monomeren til lateks, hvorefter blandingen ble avkjølt.

Den svakt blåaktige emulsjonen ble filtrert for å befri den for koagulerte partikler, og man kunne observere mindre enn 0,1% slike partikler.

5 Viskositeten på emulsjonen var 1580 cPs idet man brukte en 3 spindel ved 60 omdr./minutt (Brookfield Viskometer). Emulsjonen hadde et innhold av 45% faste stoffer, og partiklene hadde en midlere størrelse under 0,1 μm og en midlere molekylvekt under 500.000.

10 Emulsjonen ga en lufttørket film med en glansverdi på 83% målt med et 60° Gardner Gloss Meter, og hadde god evne til å beholde denne glans. Emulsjonen viste utmerkede strømningsegenskaper ved dannelsen av den lufttørkede film.

15 Prøver av den fremstilte emulsjonen ble lagret i 6 måneder og deretter undersøkt. Man kunne ikke observere noe sedimentering, skjønt det hadde skjedd en viss sammenløpning av partikler. Man kunne imidlertid ikke påvise at lagringen
20 hadde noen skadelig effekt på emulsjonens egenskaper.

Eksempel V

Dette eksempel illustrerer dannelsen av emulsjoner inneholdende syrefunksjonalitet.

25 Man brukte fremgangsmåten fra eksempel IV bortsett fra at de funksjonelle monomerer av syretypen erstattet hydroksyetylmetakrylat. Effekten av pH på kopolymeriseringen av de funksjonelle monomerer av syretypen ble observert, og resultatene er angitt i tabell III.
30

Tabell III

Syre- monomer- type	Syre- monomer- %	pH-verdi i reaksjons- mediet	Partikkel- størrelse µm	Faste stoffer pH på i emulsjon %	emulsjon	Anmerkninger
Acrylsyre	5	7,0	-	-	-	Flokkulerte like før man var ferdig med å tilsette monomere
	3	7,0	-	-	-	Flokkulerte like etter at man hadde tilsatt monomere
	2	6,5	-	-	-	Betydelig flokkulering, hvitaktig emulsjon
	3	5,0*	0,195	43,5	5,80	Hvitaktig emulsjon med en viss grad av flokkulering
Metacryl- syre	5	7,0	-	-	-	Flokkulerte under avslut- tende polymerisering etter at man var ferdig med til- satsen av monomer.
	3	7,0	-	-	-	Betydelig flokkulering
	2	7,0	0,086	44,3	5,65	Hvitaktig emulsjon med noe flokkulering
	5	5,5*	0,193	43,9	5,83	Hvitaktig emulsjon med noe flokkulering, bedre enn 2%, 7,0 pH emulsjon.

*Det forsinkede maleat ble brukt som en halvester uten nøytralisering med alkali, og tilført polymeriseringen som en del av akrylmonomertilførselen.

Eksempel VI

Dette eksempel illustrerer effekten av begynnelses-pH-verdien på emulsjonspolymeriseringsprosessen ifølge foreliggende oppfinnelse.

5

Fremgangsmåten fra eksempel IV ble gjentatt bortsett fra at pH-verdiene på den vandige tilsetning og den forsinkede monoestertilsetning ble utført på tre forskjellige nivåer, nemlig 6,0, 9,3 og 12,0. pH 9,3 tilsvarer en total nøytralisering av monoesteren, 12,0 er godt over nøytralisasjonspunktet, mens 6,0 er betydelig under. Effekten av pH-betingelsene på kopolymerens egenskaper er angitt i tabell IV.

10

Tabell IV

15

pH-verdi i reaksjonsmediet	Faste stoffer i emulsjon %	Emulsjonspartikkelstørrelse μm	Emulsjons-pH	Bemerkninger
6,0	44,7	0,075	6,34	Teksturert utseende på klar film
7,0	44,5	0,071	6,72	Glatt utseende
9,3	44,5	0,075	6,85	Teksturert utseende på klar film
12,0	44,4	0,091	6,85	Høy grad av teksturerings

25

Eksempel VIII

Dette eksempel viser at emulsjonen har en selvbufferende virkning.

30

Reaksjonskaret ble utstyrt med egnede anordninger for røring og temperaturregulering, og ble tilsatt 2786 deler vann, 56 deler monodecylmaleat og 18,7 ml 50% kaliumhydroksydoppløsning, og man fant at pH-verdien i blandingen var 7,05. Innholdet i karet ble oppvarmet til $72 \pm 2^\circ\text{C}$, og systemet ble startet med 2 deler ammoniumpersulfat oppløst i 50 deler vann. Etter at man hadde holdt temperaturen på $80 \pm 2^\circ\text{C}$, startet man tilførselen av monomer og initiator slik dette

35

147567

28

er beskrevet i eksempel IV. Den forsinkede monoester besto av 24 deler monodecylmaleat og 240 deler vann nøytralisert med 8,0 ml 50% kaliumhydroksyd til en pH-verdi på 7,0. Den forsinkede monomertilførsel besto av 740 deler metylmetakrylat, 1160 deler etylakrylat og 100 deler hydroksypropylakrylat. Under polymeriseringen tok man ut prøver med 15 minutter mellomrom og målte pH-verdien. Disse er vist i tabell V nedenfor.

10 Eksperimentet ble gjentatt bortsett fra at man forandret monomersammensetningen foruten at pH-verdien ble målt som beskrevet tidligere. 740 deler metylmetakrylat, 1160 deler etylakrylat og 100 deler metakrylsyre ble brukt som monomertilførsel. I dette forsøk ble den vandige tilsetning nøytralisert med 15,0 ml 50% kaliumhydroksydroppløsning til en pH-verdi på 6,0, og den forsinkede monoester ble tilsatt den forsinkede monomertilførselen uten nøytralisering. Resultatene er angitt i tabell V.

20

Tabell V

Forsøk 1		Forsøk 2	
MMA/EA/HPA* tid (min.)	pH	MMA/EA/MAA* tid (min.)	pH
0	7,00	0	6,00
15	7,00	15	6,15
30	7,05	20	5,80
45	6,95	30	5,20
60	6,95	45	5,20
90	6,90	60	5,30
135	6,80	120	5,45
170	6,65	135	5,50
		165	5,75

*MMA er metylmetakrylat, EA er etylakrylat, HPA er hydroksypropylakrylat og MAA er metakrylsyre.

35

Det fremgår av de ovenstående resultater at emulsjonspolymeriseringen er selvbufferende. Man kan observere den samme selvbufferende effekt når man bruker syrefunksjonelle

monomerer.

Eksempel VIII

I dette eksempel varierte man konsentrasjonen og tilsetningsmåten for dikarboksyisyremonoesteren, hvoretter man observerte effekten på kopolymerens egenskaper.

I hvert tilfelle ble reaksjonen utført som beskrevet i eksempel IV, og resultatene er angitt i tabell VI.

Eksempel IX

I dette eksempel forandret man konsentrasjonen av hydroksyetylmetakrylat, og observerte effekten på kopolymerens egenskaper.

Polymeriseringen ble utført som beskrevet i eksempel IV, og resultatene er angitt i tabell VII.

Det fremgår av resultatene i tabell VII at hydroksyfunksjonelle monomerer i konsentrasjoner på mer enn ca. 3%, har en fordelaktig effekt på emulsjonenes egenskaper.

Eksempel X

Dette eksempel illustrerer dannelsen av emulsjoner idet man brukte ytterligere funksjonelle monomerer.

Man brukte samme fremgangsmåte som i eksempel IV bortsett fra at dimetylaminoetylmetakrylat, t-butylaminoetylmetakrylat og glycidylmetakrylat ble brukt i stedet for nevnte hydroksyetylmetakrylat.

I tillegg til dette illustrerer eksemplet dannelsen av emulsjoner som inneholder mer enn en funksjonell monomer. Typisk vil en av de funksjonelle monomerer være et hydroksyakrylat, mens den annen består av enten av aminoakrylat eller et glycidylakrylat.

Reaksjonsbetingelser og egenskaper på de ferdige emulsjoner ble observert, og resultatene er angitt i tabell VIII.

Tabell VI

Maleat-konsen- trasjon %	Forhold vandig/ forsinket maleat	Faste stoffer i emul- sjon %	pH-verdi i emul- sjonen	Emulsjons- partikkel- størrelse μm	Emulsjons- viskositet cps	Bemerkninger ***
4	10:0	44,50	6,47	$\approx 0,06^{***}$	690	Emulsjonen dannet en gel under be- stråling for analyse av partikkel- størrelse
6	7:3	44,21	6,75	0,072	520	
8	7:3	43,61	6,75	0,066	100	Emulsjonen var oransj til blåaktig i farge og viste Tyndall-effekten
12	7:3	42,04	6,75	0,075	20	Tilsvarende emulsjonen med 8% maleat, men effekten var mindre uttrykt
15	7:3	42,47	6,72	$0,116 \&^{***}$ $< 0,03$	20	Emulsjon med relativt stor partikkel- størrelse. Overflaten av både en klar og pigmentert maling hadde et uklart oljeaktig lag, og filmenes glans var meget lav (< 20).
20	7:3	36,87*	6,60	$0,5 \&^{**}$ $< 0,03$	-	Emulsjonen flokkulerte
20	1;4:8,6	36,75*	6,73	$0,415 \&^{**}$ $< 0,03^{**}$	180	Hvitaktig emulsjon, noe flokkulering. Både klare og pigmenterte filmer viste et uklart, oljeaktig utseende og hadde meget lav glans.

* Lavt innhold av faste stoffer skyldes en retardering av polymeriseringen i nærvær av for store mengder maleat.

** Man hadde partikkelpopulasjoner med to forskjellige størrelser. Partiklene innen hver gruppe hadde nesten jevn størrelse.

*** Visuell sammenligning med emulsjoner av tilsvarende partikkelstørrelse.

**** Pigmenterte belegg ble fremstilt slik det er angitt i eksempel XII nedenfor.

Tabell VII

Hydrok- sy- moner- konstra- sjon 1:2	Reak- sjons- pH- verdi	Faste stoffer i emul- sjon %	Emul- sjons pH- verdi	Emulsjon partikkel- størrelse μm	Emulsjons- viskositet cps	Bemerkninger ³
Ingen	7,0	45,41	6,75	$\leq 0,07^*$	1230	Pigmenterte og klare filmer viste dårlig glans (<50%). Malinger viste dårlige strømningsegenskaper og dårlig lagringsstabilitet.
1 %	7,0	44,45	6,74	$\leq 0,07^*$	5400	Som ovenfor
3 %	7,0	45,43	6,71	0,075	5150	Som ovenfor. Glans og strømnings-egenskaper bedre enn tidligere malinger
5 %	7,0	44,81	6,74	0,071	1580	Utmerket glans og glansbibehold så vel som strømningsegenskaper på pigmenterte filmer.
8 %	7,0	44,75	6,70	0,083	840	Utmerket glans og glansbibehold. Malinger hadde lav viskositet.
10 %	7,0	44,62	6,50	0,095	140	Utmerket glans og glansbibehold. De oppnådde malinger hadde endog lavere viskositet.

* Emulsjonen dannet en gel under bestråling for partikkelstørrelsesbestemmelse. Verdiene er relative og ved visuell sammenligning.

1 Under 5% HEMA-konsentrasjon, viskositeten både på emulsjonene og de pigmenterte filmer falt etter hvert som HEMA-konsentrasjonen øket.

2 Tøningsegenskapene bedret seg betydelig med økende HEMA-konsentrasjon.

3 Pigmenterte filmer ble fremstilt slik det er angitt i eksempel XII nedenfor.

147567

Tabell VIII

Funksjonell monomer el. monomerer	Monomertilførselssammensetning MMA/EA/BA/F*	Reak-sjons-pH-verdi	Emulsjon, faste stoffer %	Emul-sjons-pH-verdi	Emulsjons-partikkelstørrelse μm	Emul-sjonsviskositet cPs	Bemerkninger**
Dimetylamino-etylmetakrylat	43:50:2:5	7,0	42,91	7,98	-	20	Sterk grad av flokkulering
Dimetylamino-etylmetakrylat	45:50:2:3	6,0	43,62	7,70	$\approx 0,07^4$	30	Betydelig flokkulering, emulsjonen dannet en gel under bestråling for partikkelstørrelsesanalyse.
Dimetylamino-etylmetakrylat	43:50:2:5	9,0	43,54	8,43	0,082	60	Lav viskositetsmåling, lettflytende.
Dimetylamino-etylmetakrylat	45:50:2:3	9,0	43,81	8,35	0,058	150	Lav viskositetsmåling, lettflytende.
DMAEMA/HEMA ¹	40:50:2:3:5	9,0	44,01	7,99	0,098	110	Lav viskositetsmåling, lettflytende.
t-BAEMA/HEMA ²	40:50:2:3:5	9,0	44,31	8,83	0,101	160	Lav viskositetsmåling, lettflytende.
Glycidylmetakrylat	45:50:2:3	6,0	43,70	5,89	$\approx 0,07^4$	130	Emulsjonen dannet en gel under bestråling for analyse av partikkelstørrelsen. Malingen viste penselmerker og høy viskositet.
GMA/HEMA ³	41:50:2:2:5	6,0	44,11	5,96	$\approx 0,07^4$	74	Emulsjonen dannet en gel under bestråling for analyse av partikkelstørrelsen. Malingen viste merker etter penselen og hadde høy viskositet.

*MMA er metylmetakrylat, EA er etylakrylat, BA er butylakrylat og F representerer den funksjonelle monomer.

**Alle malinger ble fremstilt slik det er angitt i eksempel XII nedenfor.

- 5 1 DMAEMA og HEMA refererer seg til dimetylaminoetylmakrylat henholdsvis hydroksyetylmakrylat.
- 2 t-BAEMA og HEMA refererer seg til t-butylaminoetylmakrylat henholdsvis hydroksyetylmakrylat.
- 3 GMA og HEMA refererer seg til glycidylmetakrylat henholdsvis hydroksyetylmakrylat.
- 10 4 Verdiene ble oppnådd ved visuell sammenligning med emulsjoner av tilsvarende partikkelstørrelse.

Eksempel XI

Dette eksempel illustrerer tilsetningen av akrylamid, N-metylolakrylamid, diacetolakrylamid eller hydroksymetyldiacetolakrylamid i den kopolymerdispergerte fase.

Et egnet reaksjonskar utstyrt med røreanordninger og temperaturreguleringsanordninger ble tilsatt 14 deler monodecylmaleat, 380 deler vann og 3,1 deler kaliumhydroksyd, hvorved
20 man fikk en vandig blanding med pH-verdi på $7,0 \pm 0,1$.

Den forsinkede maleattilførselen besto av 6 deler monodecylmaleat, 61 deler vann og 1,4 deler kaliumhydroksyd, og man fikk en pH-verdi på $7,0 \pm 0,1$, og en total maleatkonsentrasjon på 6,0% basert på de andre monomerer eksklusive maleatet.

Monomertilførselen besto av 133 deler metylmetakrylat, 209 deler etylakrylat og 18 deler amidfunksjonell monomer, hvorved man fikk en monomersammensetning med et vektforhold på
30 37:58:5 henholdsvis.

Polymeriseringen ble utført som angitt i eksempel IV, og egenskapene på de resulterende kopolymerer er angitt i tabell IX:

147567

34

Tabell IX

Funksjonell monomer	Faste stoffer i emulsjon %	Bemerkninger
Akrylamid	45,4	Finpartikkelemulsjon, klar film var hard, og hadde en oransje overflate.
5 Diaceton-akrylamid	45,6	Finpartikkelemulsjon, den klare filmen var meget myk.
Hydroksymetyl-diacetonakrylamid	45,2	Finpartikkelemulsjon, den klare filmen var meget myk.
10 N-metylolakrylamid	45,0	Finpartikkelemulsjon, klar film var hard og hadde en oransje overflate.

Eksempel XII

Dette eksempel illustrerer en malingssammensetning basert på emulsjonen fremstilt som beskrevet i eksempel IV. Alle
15 deler er pr. vekt.

10 deler vann, 7,25 deler "Nuosperse" HOH, 70 deler etylen-
glycol, 4 deler "Balab" Defoamer 3036-29A, 4 deler "Tween"
80 og 1 del 28% NH_4OH ble blandet på forhånd og dispergert
20 ved høy hastighet i 300 deler RHD6X TiO_2 .

Under langsom røring tilsatte man 56 deler vann, 730 deler
av en emulsjon fremstilt som beskrevet i eksempel IV justert
til pH-verdi 9 til 9,5, og en forblanding av 23 deler for-
25 tykningsmiddel LN (15%), 40 deler etylenglykol og 40 deler
vann.

Den resulterende malingssammensetning fløt lett utover et
substrat med god festeevne og tørket raskt til å gi en glan-
30 set hvit overflate.

Malingsoverflater ble også fremstilt fra en rekke kommersielt
tilgjengelige vannbaserte lateksmalinger, en vannbasert akryl-
lateks fremstilt fra en kommersiell emulsjon og ingredienser
35 anbefalt av fabrikanten av den kommersielle emulsjon, en vann-
basert akryllateks fremstilt fra nevnte kommersielle emulsjon
og ytterligere ingredienser slik disse er nevnt ovenfor, hvor-

ved man fikk fremstilt en maling basert på foreliggende oppfinnelse, samt en organisk oppløsningsmiddel-basert uralkyd og epoksymalinger.

- 5 Egenskapene ved de sistnevnte malte overflater ble sammenlignet med den malte overflate man fikk fra en maling fremstilt slik det er beskrevet her, og resultatene er angitt i den følgende tabell X.
- 10 Resultatene i tabell X indikerer klart at malinger fremstilt på basis av foreliggende oppfinnelse er lang bedre enn en rekke kommersielle vannbaserte malinger og malinger opparbeidet fra vannbaserte emulsjoner.
- 15 Resultatene i tabell X viser også at vannbaserte lateksmalinger fremstilt fra emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse har en begynnende glans av samme type som man finner i oppløsningsmiddelbaserte uralkyd- og epoksymalinger, og at de har meget gode egenskaper med hensyn til bibehold av
- 20 nevnte glans sammenlignet med uralkyd- og epoksymalinger.

Tabell X (forts)

EGENSKAP	FORELIG- GENDE OPP- FINNELSE	A	B	C	KOMMERSIELL			I	J
					D	E	F		
Vaskeresistens glansverdi (% ved 600 glansmålings- apparat)									
i begynnelsen	83	77	75	74	90	65	60	78	93 95
Etter									
500 omganger	83	75	73	70	88	39	20	67	93 95
Etter									
1000 omganger	79	68	704	694	85	30	15	64	90 93
Fjerning av flekker									
Sennep	fjernet								
Skosverte	fjernet								
Blyantbly	fjernet								
Fargestift	fjernet								
Lepestift	fjernet								
Resistens over- for kjemikalier									
Eddiksyre	god	svak blæring	god	god		god		svak blæring	god utmerket
Isopropanol	myk	myk	myk	myk		myk		myk	"
Konsentrert ammoniakk	god	god	god	god		god		god	"
White spirit	god	god	god	god		god		svak blæring	god ut- merket

147567

Tabell X (forts)

EGENSKAP	FORELIG- GENDE OPP- FINNELSE		KOMMERSIELL									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J		
Sward hardhet	26	-	24		18-20		-	26	28-30			
Jordslagresistens	utmerket	dårlig	dårlig	relativt dårlig	dårlig	dårlig	dårlig	dårlig	utmerket	utmerket		
	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket		
Vannflekking	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket		
Bygeresistens	utmerket	god	god	god	god	god	god	god	god	god		
Fleksibilitet	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket	utmerket		
	meget	relativt		relativt	relativt	relativt	relativt	relativt	relativt	relativt		
Blokkerende evne	god	god-god		god-god	god-god	god-god	god-god	god-god	god-god	god-god		

Fotnoter

- Kommersiell A Vinyl-akrylemulsjon
 B & C Begge er akrylemulsjoner
 D Vanddispert alkydharpiks
 E-H Kommersielle glans lateksmalinger
 I Oppløsningsmiddelbasert uralkyd emaljemaling
 J Oppløsningsmiddelbasert epoksy emaljemaling

Alle prøver ble utført slik det er angitt i ASTM malingsprøvebok (spesiell teknisk publikasjon nr. 500).

1. Malinger for alle eksperimenter vedrørende dekkene ble fremstilt slik det er angitt i eksempel XII, men med tre forskjellige innhold av TiO_2 , idet man holdt det totale volum av faste stoffer konstant (eller 31,0%).

2. TiO_2 -innholdene refererer seg til 100 liter maling. 5. Børstemerker
 3. 6 måneders eksponering. 6. Sterkt teksturert
 4. Mange striper etter vasking med børste. 7. Teksturert

Eksempel XIII

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av malinger med pastell-tone, midlere tone og dyp tone, idet man brukte emulsjoner fremstilt som beskrevet i eksempel IV.

5

Malingene ble fremstilt som beskrevet i eksempel XII med de ingredienser som er angitt i tabell XI:

Tabell XI

10

Pastell- tone (deler)	Midlere tone (deler)	Dyp tone (deler)
-----------------------------	----------------------------	------------------------

Råmaterialer:

Etylenglykol 110 110 110

Vann 50 100 160

15 "Nuosperse" 7 5 1

"Tween" 5 4 1

Antiskumningsmiddel 6 6 5

TiO₂ (RHD6X) 180 100 30

Emulsjon (45% faste
20 stoffer) 730 730 730

Fortykningsmiddel LN 18 22 35

Totalt 1106 1107 1072

Toningsmiddel (Phtahalo Blue)
25 deler/liter 44 58 92

De fremstilte malinger ble prøvet for egenskaper og sammenlignet med malinger basert på en kommersielt tilgjengelig, hel-akryl-emulsjon og oppløsningsmiddelbaserte uralkyd-emaljemalinger. Resultatene er angitt i tabell XII.

30

Det fremgår av tabell XI at emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse er langt bedre når de brukes for fremstilling av fargede malinger enn vanlig kommersielle lateksmalinger, og kan sammenlignes gunstig med oppløsningsmiddelbaserte

35 malinger.

Tabell XII

	Maling fremstilt med emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse			Maling fremstilt med kommersielle helakrylemulsjoner			Kommersielle oppløsningsmiddelbaserte emaljemaalinger		
	Pastell	Midlere tone	Dyp tone	Pastell	Midlere tone	Dyp tone	Pastell	Midlere tone	Dyp tone
Glans-% (målt ved hjelp av et 60° glansmeter)	80	78	77	77	70	65	93	93	93
Dekkevne	Utmerket	utmerket	god	utmerket	utmerket	god	utmerket	utmerket	utmerket
Toningsakseptering	meget god	Relativt meget god	god	dårlig	god	god	utmerket	utmerket	utmerket
Penslebarhet	god	god	relativt god	relativt god	relativt god	relativt god	utmerket	utmerket	utmerket
Rullbarhet	god	god	relativt god	god	relativt dårlig	god	utmerket	utmerket	utmerket
Utseende	Bedre flytbarhet enn kommersiell akrylisk basert maling.	Dårligere med hensyn til strømningssegenskaper sammenlignet med kommersiell akrylisk basert hvit emulsjonsmaling. Toningsmidler senker malingens glans.							

Eksempel XIV

Dette eksempel illustrerer en industriell maling av den herdede emaljemalingstype basert på emulsjoner fremstilt som angitt i eksemplene IV, VIII, IX og X. Alle deler er
5 pr. vekt.

100 deler vann, 9,25 deler "Tamol" 731 (25%), 4,00 deler "Tween" 80 og 1,00 deler "Defoamer" 618 ble blandet og dispergert ved høy hastighet i 250 deler rutil-titandioksyd
10 (RHD6X) og 3,0 deler "Defoamer" 618.

Under langsom røring tilsatte man 730 deler av en passende emulsjon (45% ikke-flyktige faste stoffer) justert til pH 9 til 9,5 med 5,0 deler ammoniakk (28% konsentrasjon), 8,0
15 deler fortykningsmiddel LN (15% ikke-flyktige faste stoffer) og 122 deler vann.

De resulterende malinger hadde lav viskositet på ca. 58 Krebbenheter og var godt egnet for påstrykning ved hjelp av dypping.

20

Tre typer substrater ble valgt for påføring av malingen. Følgende substrater ble valgt:

1. Tinnplater som var sandbehandlet og primerbehandlet med et
25 strøk av en metallprepareringsmaling.
2. Anodisert aluminiumsplate sandbehandlet og behandlet en gang med en primer og et annet belegg av en metallbehandlingsprimer.
3. Anodisert aluminiumsplate sandbehandlet og behandlet med
30 et strøk av en metallbehandlingsmaling.

De forskjellige emulsjoner ble prøvet for eventuell egnbarhet i herdede emaljemalinger slik det er angitt i tabell XIII. I tillegg til dette prøvet man en kommersiell helakrylisk
35 kolloidal dispersjon.

Tabell XIII

Nr.	Emulsjonssammensetning		Funksjonell monomer	Type av emulsjon	Ikke-flyktige faste stoffer %
	MMA:EA:BA:F ⁺	(Maleat % basert på akrylmonomerer)			
5	1	43:50:2:5 (4%)	HEMA ⁺⁺	Eksempel IV	44,8
	2	38:50:2:10 (4%)	HEMA ⁺⁺	Eksempel IX	44,6
	3	43:50:2:5 (8%)	HEMA ⁺⁺	Eksempel VIII	43,6
10	4	45:50:2:3 (4%)	GMA ⁺⁺	Eksempel X	43,7
	5	41:50:2:2:5	GMA/HEMA ⁺⁺	Eksempel X	44,1
15	6	Kommersiell akryl-dispersjon i vann/alkohol			
	7	Kommersiell akryl-lateks			
	8	Samme som 1 bortsett fra at man brukte malingssammensetning fra eksempel XII			

+ Betydning som i fotnote i tabell VIII

++ HEMA er hydroksyetylmetakrylat og GMA er glycidylmetakrylat.

- 20 Tinnplatene ble bestrøket med de forskjellige malinger basert på emulsjoner angitt i tabell XIII, og platene ble så lufttørket i 20 minutter. Platene ble deretter overført til en konveksjonsovn hvis temperatur var $177 \pm 2,5^{\circ}\text{C}$. Platene ble herdet ved denne temperatur i 20 minutter, så tatt ut av
- 25 ovnen og avkjølt.

- De anodiserte aluminiumsplatene ble også belagt med de forskjellige malinger og herdet på tilsvarende måte, bortsett fra at både lufttørkningen og ovnsherdingen ble redusert
- 30 til 10 minutter.

Alle de herdete platene ble prøvet etter avkjøling for adhesjon, utseende, blæredannelse, etc. Resultatene er angitt i tabell XIV:

Tabell XIV
Emaljemaling nr. 1

	1			2			3			4			5			6			7			8		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
<u>Utseende</u>	VG	VG	VG	F	F	F	G	G	G	G	G	G	G	G	G	E	G ²	G ²	F ³	F ³	F ³	G	G	G
<u>Adhesjon</u>	E	E	E	VG	VG	VG	E	E	E	E	E	E	E	E	E	G	G	G	G	G	G	VG	VG	VG
<u>Hardhet</u>	VG	VG	VG	G	G	G	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	G	G	G	FG	FG	FG	VG	VG	VG
<u>Oppløsnings- middel- resistens</u>																								
<u>Xylen</u>	VG	VG	VG	G	G	G	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	P	P	P	F	F	F	VG	VG	VG
<u>Karbitol (dietylen- glycolmono- etyleter)</u>	VG	VG	VG	G	G	G	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	P	P	P	F	F	F	VG	VG	VG
<u>Isopropanol</u>	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	F ⁴	F ⁴	F ⁴	F ⁴	F ⁴	F ⁴	G	G	G

147567

44

Fotnoter

- A. Tinnplate med et strøk av metallbehandlingsprimer og et strøk emaljemaling.
- B. Anodisert aluminiumsplate med et strøk av metallbehandlings-
5 primer og et strøk av emaljemaling eller lakk.
- C. Anodisert aluminiumsplate med et strøk av primer fra fabrikk, et strøk av metallbehandlingsprimer og et strøk av emaljemaling.
- 1 For detaljer med hensyn til sammensetning, se tabell XIII
- 10 2 De malte overflater var meget klebrige etter fjerning fra ovnen.
- 3 Nærvar av små blærer.
- 4 Filmene ble myke og meget klebrige.
- G er god
- 15 VG er meget god
- FG er relativt god
- F er ikke god
- P er dårlig
- E er utmerket
- 20
- Det fremgår av resultatene fra tabell XIV at emulsjoner ifølge foreliggende oppfinnelse er i stand til å danne varige og harde herdede emaljelakker og malinger i et fravær av både ytre tverrbindende harpikser såsom metoksymelaminer
- 25 og ureatype harpikser samt syrekatalysator.

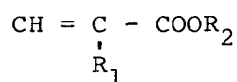
30

35

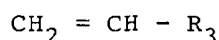
P a t e n t k r a v

Stabil vandig emulsjon omfattende en dispergert fase bestående av en kopolymer av minst 75 vekt-% av:

- 5 A(I)(a) minst en akrylatmonomer med formelen:



- 10 hvor R_1 er $-\text{H}$ eller $-\text{CH}_3$ og R_2 er en rett eller forgrenet, mettet alifatisk eller cykloalifatisk gruppe med opptil 8 karbonatomer, eller
 A(I)(b) en blanding inneholdende minst 75 vekt-% av nevnte minst ene akrylatmonomer og opptil 25 vekt-% av minst en
 15 vinylmonomer med formelen:



- hvor R_3 er aryl eller $\text{R}_4\text{COO}-$, hvor R_4 er en rett eller for-
 20 grenet, mettet alifatisk eller cykloalifatisk gruppe med opptil 8 karbonatomer, og
 B opptil 25 vekt-% av minst en monoester av en umettet dikarboksytsyre med formelen:

- 25
$$\begin{array}{l} \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOR}_5 \\ \text{CH} - (\text{CH}_2)_m - \text{COOH} \end{array}$$

- hvor R_5 er en rett eller forgrenet, mettet alifatisk eller cykloalifatisk gruppe med minst 3 karbonatomer, n og m hver
 30 er 0 eller 1 og $n + m$ er 0 eller 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at kopolymeren også inneholder opptil 10 vekt-% av akrylatmonomeren eller -monomerene (a) eller blanding (b) av en kopolymeriserbar monomer med minst en av karboksyl-, hydroksyl-, amino-, epoksy- og/eller umettede grupper, at
 35 den kontinuerlige vandige fase i emulsjonen har en pH-verdi fra 5,5 til 9 og er fri for vanlige emulgeringsmidler og beskyttende kolloider, og at kopolymeren inneholder fra 3 til 10 vekt-% av monoesteren.