



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU 59607**
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C Patentti myönnetty 10 09 1981
(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 09 D 5/14

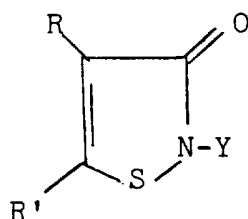
(21) Patentihakemus — Patentansöknin	2446/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	19.08.74
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	19.08.74
(41) Tulut julkiseksi — Blivit offentlig	21.02.75
(44) Nähtävöispanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.05.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	20.08.73
USA(US) 389745	

- (71) Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, Penn.,
USA(US)
- (72) Stanley Abbot Greenfield, Ambler, Penn., John Alfred Dupont, Glen-
side, Penn., USA(US)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Päälystysseos - Beläggningsskomposition

Esillä oleva keksintö koskee stabiloituja päälystysseoksia, erikoisesti maaleja, jotka sisältävät isotiatsolonia homeenestoaineena. Keksinnön mukaiset seokset stabiloidaan kemiallista hajoamista vastaan ja tällöin voidaan saada sellaisia päälysteitä, joilla on parantunut homeenkestävyys.

Päälystysseokset ja erikoisesti lateksimaalit muodostetaan usein käyttäen suhteellisen korkeata pH-arvoa niiden mekaanisen stabiilisuuden, jäätymis-sulamisstabiilisuuden ja dispersiostabiilisuuden parantamiseksi. Kuitenkin isotiatsoloneissa, erikoisesti 3-isotiatsoloneissa, jotka on todettu erinomaisiksi homeenestoaineiksi, voi tapahtua kemiallinen hajoaminen erittäin emäksisissä olosuhteissa, mikä pienentää niiden homeenestotehokkuutta lopullisessa päälysteessä. Nyt on todettu, että isotiatsolonin kemiallista hajoamista tällaisissa päälystysseoksissa voidaan vastustaa lisäämällä formaldehydiä tai sopivaa formaldehydiä vapauttava ainetta tällaisiin seoksiin. Päälystysseosten stabilointi isotiatsolonin kemiallista hajoamista vastaan parantaa niiden homeenvastustuskykyä.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on aikaansaatu sellainen päällystysseos, jonka pH on yli 7 ja joka sisältää kalvon muodostavaa ainetta, nestemäistä kantaja-ainetta, 3-isotiatsolonia ja 3-isotiatsolonia kemialliselta hajoantumiselta suojaavaa stabiloivaa ainetta ja keksinnön mukaiselle päällystysaineelle on tunnusomaista se, että stabiloiva aine on formaldehydiä, jota on läsnä 0,22-8,87 g/l päällystysaineseoksessa, ja että isotiatsolonilla on yleinen kaava



jossa Y on vetyatomi, alkyyliryhmä, jossa on 1-18 hiiliatomi, aryyli- tai aralkyyliryhmä, jossa on 6-10 hiiliatomi, tai aralkyyliryhmä, jossa on 7-10 hiiliatomi, R on vetyatomi, halogeeniatomi, tai alkyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomi, ja R' on vetyatomi, halogeeniatomi, tai alkyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomi, ja jossa päällystysseoksessa on 0,12-23,97 g/l 3-isotiatsolonia.

Päällystysaineessa voidaan myös käyttää sellaisia edellä esitetyn kaavan mukaisia isotiatsoloneja, joissa Y on mikä hyvänsä substituoimaton alkyyli-, aryyli- tai aralkyyliryhmä, tai sellainen alkyyli-, aryyli- tai aralkyyliryhmä, joka on substituoitu yhdellä tai useammalla halogeeniatomilla, (C_1-C_4) alkoksiryhmällä, nitrori- tai syanoryhmällä, karboksiryhmällä, karb (C_1-C_4) alkoksiryhmällä yms.

Formaldehydiä ei tarvitse lisätä sellaisenaan keksinnön mukaiseen seokseen, vaan se voidaan lisätä sellaisen yhdisteen muodossa, joka vapauttaa formaldehydiä seoksissa vallitsevissa olosuhteissa. Maalien ja useiden muiden päällystysaineseosten kysymyksessä ollessa vallitsevat olosuhteet ovat tavallisesti emäksiset, koska maalit valmistetaan tavallisesti niin, että niiden pH-arvo on suurempi kuin 7.

Mitä hyvänsä sellaista yhdistettä, joka toimii formaldehydiä vapauttavana aineena emäksisissä olosuhteissa, samoin kuin itse formaldehydiä, voidaan käyttää peruspäällysteseoksissa. Sopivia formalde-

hydiä vapauttavia aineita ovat mm. määrättyt heksametyleenitetramiinin kvaternääriset suolat, kuten 1-(3-klooriallyyli)-3,5,7-triatsa-1-atsonia-adamantaanikloridi, 1-(3-propyleeni)-3,5,7-triatsa-1-atsonia-adamantaanikloridi ja 1-tolyyli-3,5,7-triatsa-1-atsonia-adamantaanikloridi. Formaldehydiä käytettäessä lisätään se yleensä sopivasti päällysteseokseen, joka on liuotettu samaan materiaaliin, jota käytetään seoksen kantajana. Esimerkiksi formaldehydiä voidaan lisätä vesipitoisiin polymeeriemulsioihin vesiliuoksena.

Akryyli-emulsiopolymeerijärjestelmissä voidaan formaldehydiä tai formaldehydiä vapauttavaa ainetta käyttää yhdessä ammoniakin tai orgaanisen amiinin kanssa sellaisen neutraloidun, puskuroidun päällystysseoksen valmistamiseksi, jolla on hyvä fysikaalinen stabiilisuus samoin kuin hyvä 3-isotiatsolonin kemiallinen stabiilisuus. Yleensä on tällaisen päällystysseoksen pH-arvo 6,0-9,2 ja on edullisesti 8,6-9,1 riippuen esim. käytetyn emulsion tai päällystysseoksen laadusta. Päällystysseosta muodostettaessa on edullista käyttää formaldehydin tai formaldehydiä vapauttavan aineen molaarista ylimäärää. Yleensä käytetään noin 29 g - 2,4 kg ja edullisesti noin 120-240 g 28 %:ista vesipitoista ammoniakkia tai orgaanista amiinia 100 litraa kohden maalia. Suurempia ammoniakki- tai amiinimääriä voidaan käyttää, mutta ne ovat yleensä taloudellisesti epäkäytännöllisiä. Sellaisia orgaanisia amiineja, joita voidaan käyttää neutraloitujen puskuroitujen päällystysseosten valmistamiseksi, ovat mm. dimetyyliaminoetanoli, t-butyyliminoetanoli, trietyyliamiini, morfoliini, monoisopropanoliamiini, aminometyylipropanoli, N-metyyli-2-pyrrolidoni samoin kuin näiden kaltaiset amiinit, joita käytetään akryyliemulsioiden neutraloimiseksi päällystystarkoituksissa.

Formaldehydi tai formaldehydiä vapauttava aine voidaan lisätä seoksiin missä hyvänsä sellaisessa väkevyydessä, joka aikaansaa 3-isotiatsolonin halutun stabiloitumisen.

Keksinnön mukaissa päällystysseoksissa olevat isotiatsolonit voivat olla sellaisia 3-isotiatsoloneja, joilla on kaava I, ja joita voidaan valmistaa menetelmillä, jotka on esitetty US-patenttijulkaisussa n:ot 3 523 121, 3 761 488 ja 3 517 022 sekä brittiläisessä

patenttijulkaisussa n:o 1 325 364. Yleensä voidaan sellaisia kaavan I mukaisia isotiatsoloneja, joissa R ja R' eivät muodosta bentseenirengasta, valmistaa kohdistamalla hapettava syklistoiminen sellaiseen disulfidiamidiin, jolla on kaava



tai sellaiseen merkaptamidiin, jolla on kaava



joissa kaavoissa X ja Z ovat vety tai alempi alkyyliryhmä ja Y on määriteltä edellä. Syklistoiminen voidaan toteuttaa saattamalla amidi kosketukseen halogenoimisaineen kanssa. Tyypillisiä halogenoimisaineita ovat kloori, bromi, sulfuryylikloridi, sulfuryylibromidi, N-kloorimeripihkahappoimidi, N-bromimeripihkahappoimidi yms. Kloori ja sulfuryylikloridi ovat edullisimpia halogenoimisaineita. Kaavan I mukaisia bentsisotiatsoloneja valmistetaan saattamalla primäärinen amiini reagoimaan o-halosulfenyylibentsosyylihalidin kanssa tai suorittamalla o-halosulfenyylibentsamidin molekyylinsisäinen kondensaatio.

Maaliin lisätyn isotiatsolonin väkevyys voi vaihdella laajoissa rajoissa riippuen sellaisista tekijöistä kuin käytetyn maalin laadusta, päällystettävän pinnan sijainnista ja sen pinnan laadusta, jolle maali on tarkoitus lisätä. Isotiatsolonien seoksia voidaan myös käyttää. Tällaisia erittäin käyttökelpoisia isotiatsoloneja ovat mm. ne, joissa Y kaavassa I on suoran tai haarautuneen ketjun omaava alkyyliryhmä, esim. 2-butyyliryhmä, 2-heksyyli-3-isotiatsoloni, 2-oktyyli-3-isotiatsoloni, 2-nonyyli-3-isotiatsoloni, 2-desyyli-3-isotiatsoloni ja 2-dodesyyli-3-isotiatsoloni ja näiden 5-halogeenanalogit.

Keksinnön tarkoituksissa voidaan lisätä formaldehydiä tai sopivaa formaldehydiä vapauttavaa ainetta mihin hyvänsä 3-isotiatsolonipitoiseen päällystysseokseen ja näihin sisältyvät öljyperusteiset maalit, vesiperusteiset maalit,

joilla voi olla mikä hyvänsä pH-arvo, lakat, vettä sisältämättömät dispersiot ja muut koristeelliset tai suojaavat päällystysseokset. Sellaiset päällystysseokset, jotka sisältävät formaldehydiä tai formaldehydiä vapauttavaa ainetta, ovat erittäin käyttökelpoisia sellaisten päällysteiden valmistamisessa, jotka aikaansaavat kiiltävän tai puolikiiltävän pinnan. Sitä voidaan myös edullisesti lisätä mihin hyvänsä 3-isotiatsolonin orgaanisessa liuottimessa, kuten propyleeniglykolissa, olevaan liuokseen, erään esimerkin ollessa 2-n-oktyyli-3-isotiatsolonin liuos propyleeniglykolissa.

Erään edullisen toteuttamismuodon mukaisesti on päällystysseos vinyyli- tai akryyliemulsiopolymeerin vesidispersio, kuten sellainen, jota käytetään valmistettaessa vesiperusteisia maaleja. Esimerkkejä tällaisista dispersioista ovat seuraavien aineiden homopolymeerit ja kopolymeerit: (1) sellaisen alifaattisen hapon vinyyliesterit, jossa on 1-18 hiiliatomia, erikoisesti vinyyliasetatti, (2) 1-18 hiiliatomia sisältävän alkoholin akryylihapoesterit ja metakryylihapoesterit, erikoisesti metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, metyylietakrylaatti, etyylietakrylaatti ja butyylietakrylaatti, ja (3) mono- ja di-etyleenisesti tyydyttämättömät hiilivedyt, kuten etyleeni, isobutyleeni, styreeni, ja alifaattiset dieenit, kuten butadieeni, isopreeni ja kloropreeni.

Poly(vinyyliasetattia) ja vinyyliasetatin kopolymeerejä yhden tai useamman seuraavan monomeerin kanssa: vinyyliversataatti tai jokin muu 3-18 hiiliatomia sisältävän rasvahapon vinyyliesteri, vinyylikloridi, vinylideenikloridi, styreeni, vinyylitolueeni, akrylonitriili, metakrylonitriili, mono- tai di-fumaari- tai maleiinihapoesterit, kuten sellaiset alkanolit, joissa on 1-4 hiiliatomia, joihin sisältyvät esim. monometyylifumaraatti, dietyylimaleaatti tai -fumaatti, dibutyylimaleaatti tai monobutyylimaleaatti tai yksi tai kaksi edellä mainittua akryyli- ja metakryylihapoesteriä käytetään usein vesiperusteisten maalien kalvon muodostavana komponenttina. Samalla tavoin voidaan käyttää yhden tai useamman akryyli- tai metakryylihapoesterin edellä mainittua kopolymeeriä yhden tai useamman seuraavan monomeerin kanssa: vinyyliasetatti, korkeampien rasvahappojen vinyyliesterit, itakoniapon mono- tai di-alkyyliesterit, fumaariapon mono- tai di-alkyyliesterit tai maleiiniapon mono- tai di-alkyyliesterit, kuten metanolin, etanolin tai butanolin esterit, vinyylidikloridi, vinylideenikloridi, styreeni, vinyylitolueeni, akrylo-

nitriili ja metakrylonitriili, joita käytetään yleisesti vesiperusteisissa maaleissa. Etyleenin tai isobutyleenin homopolymeerejä ja yhden tai useamman tällaisen hiilivedyn tai styreenin kopolymeerejä akryylihapon tai metakryylihapon yhden tai useamman esterin, nitriilin tai amidin kanssa, tai vinyyliestereiden, kuten vinyyliasetatin, ja vinyylidikloridin kanssa tai vinylideenidikloridin kanssa voidaan myös käyttää. Dieenipolymeerejä käytetään yleensä vesiperusteisissa maaleissa kopolymeerien muodossa yhden tai useamman seuraavan monomeerin kanssa: styreeni, vinyylitolueeni, akrylonitriili, metakrylonitriili ja edellä mainitut akryylihapon tai metakryylihapon esterit. On myös sängen yleistä käyttää pientä määrää, esim. 1/2 - 8 % tai enemmän, happomonomeeriä siinä monomeeriseoksessa, jota käytetään valmistettaessa kaikkea kolmea edellä mainittua tyyppiä olevaa kopolymeeriä emulsiopolymeroinnin avulla. Käytettyihin happoihin sisältyvät akryyli-, metakryyli-, itakoni-, akonitiini-, sitrakoni-, krotoni-, maleiini- ja fumaarihapot, metakryylihapon dimeeri yms.

Erittäin käyttökelpoisia päällystysseoksia ovat kopolymeerit, jotka sisältävät (a) akrylaattia, joka muodostaa homopolymeerejä, jotka ovat tavallisesti pehmeitä, kuten (C₁-C₈)alkyyliakrylaatti (erikoisesti metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti tai näiden seokset) yhdessä (b) ainakin yhden komonomeerin kanssa, jonka homopolymeeriä pidetään yleisesti kovana, kuten metyyliakrylaatin, akrylonitriilin, styreenin, vinyylitolueenin, vinyyliasetatin ja vinyylidikloridin kanssa, ja (c) noin 0,5-8 paino-% α , β -monoetyleenisesti tyydyttämätöntä happoa, kuten akryyli-, metakryyli-, krotoni- tai itakonihappoa, kuten sellaisia, jotka on kuvattu US-patenttijulkaisussa n:o 2 795 564, ja minkä hyvänsä tällaisen polymeerin dispersioiden seoksia toistensa kanssa tai muiden sellaisten samankaltaisten polymeerien kanssa, jotka sisältävät polaarisien ryhmän, kuten mitä hyvänsä sellaista seosta, joka on mainittu US-patenttijulkaisussa n:o 3 356 627.

Nämä vesidispersiot voidaan valmistaa käyttäen yhtä tai useampaa anionista, kationista tai ei-ionista lajia olevaa emulgoimisainetta. Kahden tai useamman emulgoimisaineen seoksia niiden lajista riippumatta voidaan käyttää lukuunottamatta sitä, että yleensä on haitallista sekoittaa kationisia ja anionisia tyyppisiä keskenään huomattavissa määrissä, koska niillä on taipumus neutraloida toisensa. Emulgoimisaineen määrä voi olla noin 0,1-6 paino-% tai joskus vieläpä suurempi laskettuna monomeeripanoksen kokonaispainosta. Käytettäessä persul-

faattityyppeistä tai yleensä ionisoituvaa initiaattoria on emulgoimisaineiden lisäys usein tarpeetonta, ja tämän poisjättäminen tai pienen määrän, esim. pienemmän määrän kuin 0,5 %:n, emulgoimisainemäärän käyttö voi joskus olla toivottavaa kustannusten kannalta katsottuna (kalliin emulgoimisaineen eliminoiminen) ja ottaen huomioon kuivuneen päällystys- tai kyllästysaineen vähäisempi herkkyys kosteuden suhteen ja täten päällystetyn substraatin vähäisempi alttius kosteudelle, jolloin voidaan esim. aikaansaada sellaisia päällysteitä, jotka ovat vähemmän alttiita turpoamiselle tai pehmenemiselle erikoisesti kosteassa ilmakehässä. Näiden dispergoituneiden polymeerien keskimääräinen osasten suuruus tai halkaisija on yleensä noin 0,03-3 mikronia tai vielä suurempi.

Keksinnön mukaisesti stabiloidut seokset voivat sisältää erilaisia lisämateriaaleja polymeerisen aineen ohella seoksen ominaisuuksien vaihtelemiseksi ja sen sopeuttamiseksi erilaisia käyttötarkoituksia varten. Täten voidaan lisätä esim. plastisoimisaineita. Maaleja valmistettaessa on pigmenttien ja/tai värien lisääminen tärkeätä. Väliaineen ja pigmentin välinen suhde voi esiintyä laajoissa rajoissa, kuten alueella 1:20 - 20:1, mutta useimpia käyttötarkoituksia varten on tämä alue 1:5 - 5:1. Pigmentit voidaan dispergoida maaliperusseokseen millä hyvin tunnetulla pigmenttien dispergoimistekniikalla. Vesiperusteisissa maaleissa voi pinta-aktiivinen aine, jota käytetään pigmenttikokoomuksen dispergoimiseksi, olla sama tai erilainen kuin polymeerin perusseoksessa käytetty stabiloiva pinta-aktiivinen aine. Yleensä on pigmentin dispergoimiseen käytetyn pinta-aktiivisen apuaineen sopiva määrä aina 2 % pigmenttiseoksen painosta laskettuna edullisimman väkevyyden ollessa 0,1 - 1 % edellä esitetyllä perusteella laskettuna. On edullista, että pigmentin dispergoivan pinta-aktiivisen aineen ja vastaavien lateksien stabiloivien pinta-aktiivisten aineiden kokonaismäärä ei ylitä 10 % perusaineen kokonaispainosta laskettuna.

Vesiliukoisia selluloosajohdannaisia, kuten metyyliiselluloosaa, karboksimetyyliiselluloosaa tai hydroksietyyliiselluloosaa, erityisesti metyyliiselluloosaa, voidaan käyttää veteen perustuvien maalien saakeuttamistarkoituksissa. Näitä aineita käytetään niiden tavanomaisissa pienissä tehokkaissa määrissä.

Eräs toinen edullinen lisäkomponentti, jota käytetään edullisesti vesidispersiomaaliseoksissa, on haihtuva vesiliukoinen orgaaninen

jäätymisenestoaine sellaisen vesipitoisen maalin aikaansaamiseksi, jolla on hyvä jäätymis-sulamisstabiilisuus. Etyleeniglykoli on erittäin käyttökelpoinen tässä tarkoituksessa väkevyyksissä aina noin 5 paino-% koko seoksesta laskettuna. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää myös muita glykoleja ja polyglykoleja.

Vesidispersio-maaliseokset, jotka sisältävät pinta-aktiivisia aineita, vaahtoavat tavallisesti ellei dispergoimisaineen valinta ole erikoisesti suunnattu vaahtoamisenesto-ominaisuuksien aikaansaamiseksi. Vesipitoisiin maaliseoksiin voidaan sisällyttää vaahtoamisenestoaineita vaahtoamisen pienentämiseksi. Näihin seoksiin voidaan lisäkomponenttina käyttää korkeassa lämpötilassa kiehuvia alkoholeja, polyglykoleja, nestemäisiä silikoneja ja muita vaahtoamisenestoaineita, jotka ovat hyvin tunnettuja tältä alalta.

Sellaisissa päällystysseoksissa, jotka ovat riittävän joustavia, on polymeeriperusaineen läsplastisoiminen tavallisesti tarpeetonta. Näissä seoksissa voidaan kuitenkin käyttää läs-plastisoimisaineita, tavallisesti pienemmissä määriissä aina 10 paino-%:in polymeeriperusaineesta laskettuna, eikä edullisesti enempää kuin noin 5 %. Tällöin voidaan käyttää mm. haihtumattomia esteriplastisoimisaineita, esim. fosfaatteja, kuten trikresyylifosfaattia, ja ftalaatteja, kuten dibutyyliftalaattia, tai polymeerisiä polyesteri- tai alkydiplastisoimisaineita.

Päällystysaineseosten haihtumattomien aineiden kokonaismäärä, jota tavallisesti nimitetään kiinteäainepitoisuudeksi, voi vaihdella laajoissa rajoissa. Usein on toivottavaa, että haihtumattomien aineiden pitoisuus on vähintään 30 paino-% jotta kalvon muodostavan materiaalin käytännöllinen määrä kutakin päällystettä varten voidaan lisätä. Päällystysaineseokset voidaan muodostaa usein tyydyttävästi käyttäen niinkin suurta haihtumattomien aineiden pitoisuutta kuin 70 %, mutta tässä väkevyydessä ohennus voi olla välttämätön tyydyttävän lisäyksen aikaansaamiseksi. Edullisin haihtumattomien aineiden pitoisuus on noin 40 - 60 paino-%.

Päällystysaineseosten viskositeetti voi myös vaihdella laajasti. Stormer-viskositeetti noin 70 - 100 K.U. lämpötilassa 25°C on edullisen sivelemiseen käytettävä väkevyys. Tämä ei ole mikään kriittinen ominaisuus, koska päällystysaineseosta voidaan modifioida edelleen

tyydyttävästi käyttäen tiksotrooppisia säätöaineita niin, että seokselle voidaan antaa ominaisuudet, jotka tekevät sen helposti sivel-
täväksi ja tippumattomaksi.

Muita käyttökelpoisia lisäaineita ovat seuraavat: dispergoimisaineet, jotka dispergoivat pigmentit, värit ja lisäaineet ja pitävät ne hienojakoisessa tilassa (esim. aromaattiset sulfonaatit, jotka on kondensoitu formaldehydin kanssa tai mitkä hyvänsä sopivat kaupan olevat dispergoimisaineet, kuten alkalimetallifosfaattikompleksit tai etyleenipolyaminoasetaatit), vaahdonestoaineet (sisältyvät vahat, öljyt tai mineraalispriit, tai alkyylifenoksietanolit, rasvahappoamidit, fosfaattiesterit tai amiinien tai amidien öljyliuokset), kostutusaineet (kuten vesiliukoiset kumit, glykolilauraatti, propyleeniglykoli, dietyleeniglykoli yms.), sakeutusaineet (kuten vesiliukoiset hartsit, vesiliukoiset selluloosaeetterit, joihin sisältyvät hydroksietyylliselluloosa, veteen dispergoituvat tärkkelykset ja proteiinit yms.), hajusteiden kaltaiset materiaalit (sisältyvät neutraloivat ja peiteaineet, joita käytetään hajujen välttämiseksi tai miellyttävien ja erottavien tuoksujen aikaansaamiseksi), muut hartsimaiset materiaalit dispergoidussa muodossa (kuten alkydihartsit, kuivuvat öljyt tai styreenin, tai sekä styreenin että butadieenin, muodostamat lateksit) keksinnön mukaisissa seoksissa olevien sideaineiden tekemiseksi halvemmiksi ja/tai niiden määrän lisäämiseksi, ja korroosionesto-apuaineet (kuten natriumbentsoaatti, guanyyliureafosfaatti tai natriumnitriitti), tavallisesti määrässä 0,05-5 % ja tavallisimmin 0,1-2 % dispergoidusta kopolymeerista laskettuna.

Keksinnön mukaisesti stabiloidut seokset voivat olla täysin termoplastisia tai ne voivat olla lämmössä kovettuvia. Nämä seokset voivat sisältää lisäkomponentteja, jotka antavat lämmössä kovettuvat ominaisuudet seokselle. Voidaan esim. lisätä aldehydiä kuten formaldehydin hartsia muodostavia kondensaatteja fenolin, urean ja N,N'-etyleeniuurean kanssa, 5-alkyyli- tai 5-hydroksietyyliatriatsoneja, aminotriatsiineja, kuten melamiinia, samoin kuin näiden kondensaattien metyloituja johdannaisia, alifaattisia tai aromaattisia lajeja olevia poly(vic-epoksideja), alkydihartseja, so. polykarboksyylihappojen (esim. ftaalili-, adipiini- tai sebaasiinihappo) polyestereitä polyolin (esim. etyleeniglykoli, glyseroli, trimetylolietaani) kanssa, ja öljyn avulla modifioituja alkydilajeja, jotka sisältävät 25-60 % pitkäketjuista rasvahappoa tai esterinä (esim. soi-japapuöljy). Näiden lisämateriaalien

pitoisuus voi olla 1 - 35 paino-% sideaineena käytetyn vinyyliadditiopolymeerin kokonaispainosta.

Käytettäessä keksinnön mukaisesti stabiloitujen seosten lämmössä kovettuvia muotoja voidaan päällysteen tai kyllästetyn aineen antaa yksinkertaisesti kuivua huoneen lämpötilassa tai missä hyvänsä ulkoilman lämpötilassa samalla tavoin kuin tavanomaisia yksinkertaisia termoplastisia laatuja käytettäessä ja kovettumisen voidaan antaa jatkua pidemmän aikaa, esim. useampia vuorokausia, viikkoja tai muutamissa tapauksissa vielä läpää kuukausia. Toiselta puolen voidaan näiden kalvojen kovettumista nopeuttaa suorittamalla kuivaus korotetuissa lämpötiloissa tai kuumentamalla korotetuissa lämpötiloissa (aina 200°C) useita minuutteja aina puoleen tuntiin asti kuivaamisen jälkeen huoneen lämpötilassa.

Keksinnön mukaisesti stabiloituja seoksia voidaan lisätä hyvin erilaisille substraateille, joihin sisältyvät mm. tekstiilit, paperi, nahka, puu, muuraukset, keraamiset tuotteet, asbestisementti, tiilet, julkisivut, metalli yms.

Valmistettaessa vesiperusteisia maaleja lankeavat niiden tavalliset kokoomukset yleensä seuraavan taulukon puitteisiin, jossa arvot on esitetty kiinteinä aineina:

<u>Materiaali</u>	<u>Paino-%</u>
Vesipitoinen dispersioväliaine	10-30
Pigmenttiseos	1,5-55
Stabiloivat ja dispergoivat pinta-aktiiviset aineet	0,1-2,5
Vahvistavat tai reologiset säätöaineet (esim. hydroksietyyliselluloosa)	0-2,0
Jäätymisenestoaine, kuivumisaikaa pidentävä aine ja/tai liuotin (esim. propyleeniglykoli, tributyylifosfaatti)	0-10,0
Vaahtoamisenestoaine	0-1,0
Formaldehydi tai formaldehydiä vapauttava aine	0,08-0,4
Isotiatsoloni	0,02-1,0
Ammoniumhydroksidi (28 %) pH-arvon 7,5-10 aikaansaamiseksi	0-1,5
Vesi	Loput 100 paino-osan aikaansaamiseksi

Pigmentin tilavuusmäärä on edullisesti 18-65 %. Dispergoivien ja stabiloivien pinta-aktiivisten aineiden kokonaismäärä ei ole suurempi kuin 10 % laskettuna sideaineessa olevan veteen liukenemattoman materiaalin painosta.

Seuraavassa esitetään muutamia edullisia keksinnön toteuttamismuotoja, joihin keksintö kuitenkin ei ole rajoitettu:

Esimerkki 1

Valmistettiin seuraava tyypillinen päällystysaineseos.

Kokoomus I

<u>Materiaalit</u>	<u>kg/100 l</u>
Hydroksietyyliiselluloosaa (2,5 %:inen liuos)	8,5
Vettä	6,85
Dispergoimisainetta (maleiinihappoanhydridi-diisobutyleenikopolymeerin natriumsuola, 25 %:nen vesiliuos)	1,5
Kostutusainetta (tert-oktyylifenoksipoly (20)-etoksietanolin bentsyylietteri)	0,25
Kaliumtripolyfosfaattia	0,15
Vaahdonestoainetta	0,1
Etyleeniglykolia	2,5
Kalkkia muodostamatonta rutiilia, TiO_2	25
Jatkoainetta (talkkia)	20,37

Edellä mainitut materiaalit jauhettiin suurella nopeudella toimivassa myllyssä, jonka nopeus oli 1150-1350 m/min, 10-15 minuuttia ja tähän lisättiin sekoittajan pyöriessä pienemmällä nopeudella seuraavat aineosat:

Akryyli-perusainetta, kopolymeerin 50 % kiinteitä aineita sisältävä akryylidispersio, jossa noin 60 % etyyliakrylaattia, noin 39 % metyyliakrylaattia ja noin 1 % metakryylihappoa; valmistettu US-patenttijulkaisun n:o 2 795 564 esimerkin 1 mukaisella menetelmällä, mutta neutraloimaton.	39,08
Runsaasti öljyä sisältävää alkydiä*	3,08
Vaahtoamisenestoainetta	0,1
Tributyylifosfaattia	} esiseos
Propyleeniglykolia	
Isotiatsolonia**	
Vettä	5,35
Formaldehydiä (37 %:nen vesiliuos)	0,4
Emästä	0,2

* Käsiteltiin kuivaajassa 0,5 paino-%:illa 6 %:ista kobolttia, 0,5 %:illa 6 %:ista mangaania ja 1,4 %:illa 24 %:ista lyijyä ennen alkydin lisäämistä.

** 2-n-oktyyli-3-isotiatsoloni tai 5-kloori-2-n-oktyyli-3-isotiatsoloni.

Kolme näytettä neutraloitiin vastaavasti ammoniumhydroksidilla, t-butyyliminoetanolilla ja dimetyyliminoetanolilla pH-arvoon noin 9,1 ja varastoitiin lämpötilassa 60°C 10 vrk; näissä seoksissa ei voitu oleellisesti todeta minkäänlaista isotiatsolonin kemiallista hajoamista. Varastoitaessa samanlaisia seoksia, jotka eivät sisältäneet formaldehydiä samoissa olosuhteissa, tapahtui huomattava tai täydellinen isotiatsolonin hajoaminen kun seos oli neutraloitu pH-arvoon noin 9 tai sen yläpuolelle. Formaldehydipitoiset seokset aikaansaivat myös sellaisia päällysteitä, joilla oli tyydyttävä homeenkestävyys.

Esimerkki 2

Valmistettiin päällystysseos, jossa kokoomuksen I mukainen akryyli-perusaine oli korvattu sellaisella akryyliperusaineseoksella, joka on kuvattu US-patenttijulkaisun n:o 3 356 627 esimerkissä 3. Kaksi näytettä neutraloitiin vastaavasti ammoniumhydroksidilla ja dimetyyliminoetanolilla pH-arvoon 9,0 ja niitä varastoitiin lämpötilassa 60°C 10 vrk, mutta mitään oleellista isotiatsolonin kemiallista hajoamista ei voitu todeta. Kun samankaltaisia seoksia, jotka eivät sisältäneet formaldehydiä, varastoitiin samanlaisissa olosuhteissa, tapahtui huomattava tai täydellinen isotiatsolonin hajoaminen.

Esimerkki 3

Valmistettiin seuraava puolikiiltävä päällystyskokoomus:

Kokoomus II

<u>Materiaalit</u>	<u>kg/100 l</u>
Propyleeniglykolia	6,0
Dispergoimisainetta (maleiinihydridi-di-isobutyleenikopolymerin natriumsuola, 25 %:nen vesiliuos)	1,49
Vaahtoamisenestoainetta	0,1
Rutiili TiO ₂ :ta	27,5

Edellä mainitut materiaalit jauhettiin nopeasti nopeudella 1150-1350 m/min pyörivässä myllyssä 20-25 minuutin kuluessa ja tähän lisättiin alhaisempaa pyörimisnopeutta käyttäen seuraavat aineosat:

Materiaalitkg/100 l

Vettä	7
Akryyliperusainetta; US-patenttijulkaisun n:o 3 356 627 esimerkin 3 mukainen akryyliseos	54,67
Vaahoamisenestoainetta	0,1
Apuaineseosta ("Texanol"), esisekoitettu	2,5
2-n-oktyyli-3-isotiatsolonia	0,2
Propyleeniglykolia	4
Sakeutusainetta (3 %:inen hydroksietyyliiselluloosa)	3,35
Ammoniumhydroksidia (28 %:inen vesiliuos)	0,2
Formaldehydiä (37 %:inen vesiliuos)	0,4

Neutraloimisen jälkeen ammoniumhydroksidilla pH-arvoon noin 8,9 ja 10 vuorokauden pituisen varastoimisen jälkeen lämpötilassa 60°C oli tällä seoksella hyvä jäätymis-sulamis-stabiilisuus ja siinä esiintyi vain mitätön isotiatsolonin kemiallinen hajoaminen. Varastoitaessa samankaltaisia formaldehydiä sisältämättömiä seoksia samanlaisissa olosuhteissa tapahtui huomattava tai täydellinen isotiatsolonin hajoaminen. Tästä seoksesta valmistetuilla päällysteillä oli myös hyvä kiilto.

Esimerkki 4

Tämä esimerkki esittää sellaisen yhdisteen käyttöä, joka vapauttaa formaldehydiä emäksisissä olosuhteissa, itse formaldehydin sijasta tyypillisessä päällystysseoksessa.

Valmistettiin sellainen päällystysseos, jossa formaldehydi oli korvattu 0,4 kg:lla 100 litraa kohden 1-(3-klooriallyyli)-3,5,7-triatsal-atsonia-adamantaanikloridia ja seos neutraloitiin 0,4 kg:lla 100 litraa kohden 28 %:sta ammoniakkin vesiliuosta. 10 vuorokauden pituisen varastoimisen jälkeen lämpötilassa 60°C ei tässä seoksessa esiintynyt oleellista isotiatsolonin kemiallista hajoamista. Varastoitaessa samanlaista seosta, joka ei sisältänyt kvaternääristä suola-aa, samoissa olosuhteissa tapahtui huomattava tai täydellinen isotiatsolonin hajoaminen.

Esimerkki 5

Valmistettiin seuraavat päällystysseokset:

Kokoomus III

Tämä kokoomus tai seos oli samanlainen kuin seos II, mutta väliaine-

na käytettiin sellaisen kopolymeerin 50 % kiinteitä aineita sisältävää dispersiota, jonka muodosti noin 50 % butyylimetakrylaattia, noin 49 % metyylimetakrylaattia ja noin 1 % metakryylihappoa, ja joka oli valmistettu US-patenttijulkaisussa n:o 2 795 564 esitetyllä tavalla.

Kokoomus IV

Tämä kokoomus oli samanlainen kuin kokoomus II, mutta se sisälsi US-patenttijulkaisun n:o 3 356 627 esimerkissä 1 kuvatun perusaineseoksen.

Kokoomus V

Tämä kokoomus oli samanlainen kuin kokoomus II, mutta siinä käytettiin US-patenttijulkaisun n:o 3 356 627 esimerkissä 7(b) kuvattua perusainekokoomusta.

Kokoomus VI

Tämä kokoomus oli samanlainen kuin kokoomus II, mutta siinä käytettiin väliaineena US-patenttijulkaisussa n:o 2 795 564 esimerkissä 4 kuvatun polymeerin 50 % kiinteitä aineita sisältävää dispersiota.

Edellä mainituissa seoksissa, kun formaldehydiä oli läsnä, oli seos stabiloitunut 3-isotiatsolonin kemiallista hajoamista vastaan. Kuitenkin silloin, kun formaldehydiä ei ollut läsnä, tapahtui pidemmän aikaa varastoitaessa huomattava isotiatsolonin hajoaminen. Formaldehydipitoiset seokset aikaansaivat myös sellaisia päällysteitä, joilla oli hyvä homeenkestävyys.

Esimerkki 6

Valmistettiin sellaisia seoksia, joissa kokoomuksen I mukainen isotiatsoloni oli korvattu seuraavilla yhdisteillä:

- a) 2-n-heksyyli-3-isotiatsoloni
- b) 2-t-butyli-3-isotiatsoloni
- c) 5-kloori-2-n-oktyyli-3-isotiatsoloni
- d) 2-(3,4-diklooribentsyyli)-3-isotiatsoloni
- e) 2-(p-kloorifenyylietyyli)-3-isotiatsoloni
- f) 3-isotiatsoloni
- g) 2-n-desyyli-3-isotiatsoloni
- h) 2-bentsyyli-3-isotiatsoloni
- i) 5-kloori-2-metyyli-3-isotiatsoloni

Kun edellä mainituissa seoksissa formaldehydiä tai tätä emäksisissä olosuhteissa vapauttavaa yhdistettä oli läsnä seoksessa, oli seos stabiloitu isotiatsolonin hajoamista vastaan. Kuitenkin tapahtui silloin, kun formaldehydiä tai formaldehydiä vapauttavaa ainetta ei ollut läsnä, isotiatsolonin hajoaminen sitä varastoitaessa.

On myös todettu, että formaldehydi ja sitä vapauttavat yhdisteet stabiloivat 3-isotiatsolonien liuokset orgaanisissa liuottimissa, erikoisesti polaarisisissa orgaanisissa liuottimissa, kuten alkoholeissa ja glykoleissa, olevat liuokset erikoisesti korotetuissa lämpötiloissa. Formaldehydi stabiloii yleensä 3-isotiatsolonien liuokset 3-isotiatsolonin kemiallista hajoamista vastaan kun sitä lisätään määrissä, jotka vastaavat noin 2-25 %, edullisesti noin 5-20 paino-%, 37 %:ista vesipitoista formaldehydiä.

Esimerkki 7

Tämä esimerkki kuvaa formaldehydin käyttöä stabiloitaessa 3-isotiatsolonien orgaanisessa liuottimessa olevia liuoksia isotiatsolonin kemiallista hajoamista vastaan. Propyleeniglykoliin lisättiin eri määriä 37 %:ista vesipitoista formaldehydiä ja riittävästi 2-n-oktyyli-3-isotiatsolonia isotiatsolonin 45 paino-%:isen liuoksen aikaansaamiseksi. Kun näitä liuoksia oli varastoitu 30, 62 ja 90 vrk lämpötilassa 60°C, analysoitiin liuokset kaasuneste-kromatograafisesti aktiivisen aineosan painohäviön määrittämiseksi alkuperäiseen näytteen verrattuna. Käytettiin isotiatsolonin kolmea näytettä; näytettä 1, joka oli suhteellisen epäpuhtas näyte (puhtaus 86,3 %), näytettä 2, joka oli tyypillinen kaupan oleva näyte (90,4 %), ja näytettä 3, joka oli erittäin puhdas (96,7 %). Taulukossa I on esitetty näiden kokeiden tulokset.

Taulukko I

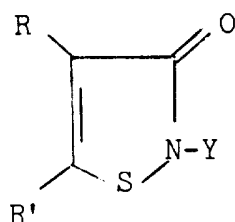
Isotiatsoloniliuosten kemiallinen stabiloiminen formaldehydin avulla

Näyte n:o	Formaldehydi- määrä	Hajoamis-% (60°C)		
		30 vrk	62 vrk	90 vrk
1	0	10	22	41
	5	5	13	23
	10	4	9	11
	20	3	9	12
2	0	8,5	15	34
	5	4	10	18
	10	0	7	7
	20	2	7	10
3	0	1	6	13
	5	1	1	8
	10	1	0	2
	20	1	2	5

On ymmärrettävää, että keksintöön voidaan tehdä erilaisia muutoksia joutumatta silti pois keksinnön piiristä.

Patenttivaatimus

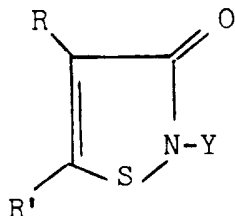
Päällystysaineseos, jonka pH on yli 7 ja joka sisältää kalvon muodostavaa ainetta, nestemäistä kantaja-ainetta, 3-isotiatsolonia ja 3-isotiatsolonia kemialliselta hajaantumiselta suojaavaa stabiloivaa ainetta, t u n n e t t u siitä, että stabiloiva aine on formaldehydiä, jota on läsnä 0,22-8,87 g/l päällystysaineseoksessa, ja että isotiatsolonilla on yleinen kaava



jossa Y on vetyatomi, alkyyliryhmä, jossa on 1-18 hiiliatomia, aryyliryhmä, jossa on 6-10 hiiliatomia, tai aralkyyliryhmä, jossa on 7-10 hiiliatomia, R on vetyatomi, halogeeniatomi, tai alkyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia, ja R' on vetyatomi, halogeeniatomi, tai alkyyliryhmä, jossa on 1-4 hiiliatomia, ja jossa päällystysseoksessa on 0,12-23,97 g/l 3-isotiatsolonia.

Patentkrav

Beläggningsskomposition, vars pH är över 7, innehållande filmbildande ämne, vätskeformig bärarsubstans, 3-isotiazolon och stabiliseringsämne som skyddar 3-isotiazolon från kemisk nedbrytning, k ä n n e t e c k n a d av att det stabiliserande ämnet utgörs av formaldehyd i en koncentration av 0,22-8,87 g/l beläggningsskomposition, och att isotiazolonet har den allmänna formeln



där Y är en väteatom, en alkylgrupp med 1-18 kolatomer, en arylgrupp med 6-10 kolatomer, eller en aralkylgrupp med 7-10 kolatomer, R är en väteatom, en halogenatom, eller en alkylgrupp med 1-4 kolatomer, och R' är en väteatom, en halogenatom, eller en alkylgrupp med 1-4 kolatomer, och vilken beläggningsskomposition innehåller 0,12-23,97 g/l isotiazolon.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 1228/72 (C 09 D 5/14).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 523 121, 3 761 488 (C 07 d 91/10).