(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 934867 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 934867

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C09D 7/12
C09D 7/14
C09F 9/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.11.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.11.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.05.1994**

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

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

04.11.1992 US 971365

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Rohm and Haas Company,** Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Lavoie, Alvin Charles,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •**Sperry, Peter Reeves,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •**Chen, Jen-Chi,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 •**Gross, Andrew William,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 •**Chung, Chao-Jen,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
6 •**Lorah, Dennis Paul,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Päällystekoostumus, joihin on sisällytetty komposiittipolymeerihiukkasia

Beläggningskompositioner vari inkluderats kompositpolymerpartiklar

Komposiittipolymeeripartikkeleita käyttäen valmistettuja päällystyskoostumuksia

Tämä keksintö liittyy vedettömään päällystyskoostumukseen ja vedettömän päällystyskoostumuksen kuivumisajan lyhentämiseen käytettävään menetelmään, joka ei lyhennä tuotteen myyntikelpoisuusaikaa, ei haurastuta lopullista kuivaa päällystettä eikä johda värivirheiden syntymiseen, ja jossa koostumukseen lisätään komposiittipolymeeripartikkeleita, joiden toisen kerroksen muodostavan polymeerin lasiutumislämpötila on korkea ja joiden ensimmäisen kerroksen muodostava polymeeri on liukenematon ja tämän lasiutumislämpötila on toisen kerroksen muodostavan polymeerin lasiutumislämpötilaa matalampi.

Hartsinvalmistajat ja päällystysformulaatioiden kehittäjät ovat turvallisuuden, terveyshaittojen ja ympäristöhaittojen vuoksi parhaillaan vähentämässä tuotteidensa haihtuvien orgaanisten yhdisteiden pitoisuutta (VOC). Yksi keino VOC:n pienentämiseksi on pienentää sen liuottimen määrää, jolla päällystyskoostumus ohennetaan käyttökelpoisen viskositeetin saavuttamiseksi, tai jättää tämä liuotin kokonaan pois. Tämän aikaansaamiseksi on päällystyskoostumuksessa käytetyn kalvoa muodostavan polymeerisideaineen moolimassaa pienennettävä, millä saadaan kompensoitua viskositeetin lisääntyminen liuottimen pitoisuutta pienennettäessä. Päällystyskoostumuksessa, joka sisältää pienimoolimassaisen sideaineen, tarvitaan sen ohentamiseksi asianmukaiseen käyttöviskositeettiin vähemmän liuotinta ja siten se voidaan formuloida sellaiseksi, että sen kiintoainespitoisuus on aiempaa suurempi ja VOC aiempaa pienempi.

Päällystyskoostumuksia sekä niihin kuuluvia sideaineita, joiden kiintoainespitoisuus on tyypillisesti noin 40 % - 100 %, on kutsuttu 'runsaskiintoaineksisiksi'. Tällaisissa runsaskiintoaineksisissa päällysteissä olevat pienimooli-

massaiset polymeerit suunnitellaan tyypillisesti sellaisiksi, että ne osallistuvat silloittumisreaktioon sen jälkeen, kun päällystys on levitetty alustalle, jotta polymeeripäällysteen moolimassa kasvaisi ja siitä muodostuisi kova, kestävä ja suojaava pinta.

Esimerkkeihin vedettömistä päällysteistä kuuluvat alkydi-, polyesteri-, isosyanaatti-, polyuretaani-, epoksi-, melamiini-, urea- ja akryyliliuospolymeerit ja näitä muistuttavat hartsit, mainittuihin kuitenkaan rajoittumatta.

Tästä on kuvaavana esimerkkinä se, että pyrittäessä suurentamaan kiintoainespitoisuuksia ja pienentämään VOC:tä käyttöviskositeetin säilyessä perinteisten alkydien tasolla, alkydihartsien valmistajat alentavat tyypillisesti alkydihartsien moolimassaa. Tämän perusteella on siten runsaskiintoaineksisten alkydihartsien ennen kuivumistaan ja tarttumattomiksi tulemistaan silloituttava hapettuvasti tavanomaisia alkydejä enemmän.

Runsaskiintoaineksisten päällystyskoostumusten vaatima pitkä kuivumisaika on huomattava haittatekijä. Kaupallisesti on saatavilla useita runsaskiintoaineksisille päällysteille kehitettyjä erilaisia modifikaattoreita, jotka on tarkoitettu lyhentämään kuivumisaikaa. Useimmat nykyisin käytössä olevat modifikaattorit ovat liuospolymeereja, joiden lasiutumislämpötila (T_g) on korkea, joiden moolimassa on pieni ja joita käytetään korvaamaan osa päällysteessä olevasta kalvoa muodostavasta polymeerista. Modifikaattorin korkea T_g nopeuttaa päällysteen kuivumista eikä sen pieni moolimassa muuta päällystyskoostumuksen viskositeettia tietyllä VOC:llä. Näillä modifikaattoreilla, joilla on korkea T_g ja pieni moolimassa, suoritettu modifikaatio heikentää kuitenkin tyypillisesti lopullisen päällysteen mekaanisia ominaisuuksia, kuten esimerkiksi niin, että iskunkestävyys ja joustavuus vähenevät ja lopullisen päällysteen kestävyys orgaanisia liuottimia kohtaan pienenee.

Toinen menetelmä kuivumisajan lyhentämiseksi on kohottaa päällystyskoostumuksen kuivaavan metallisuolan, kuten esimerkiksi koboltti-, magnesium- ja mangaaninaftenaatin ja -oktoaatin, pitoisuutta. Suurehkoissa pitoisuuksissa nämä suolat kuitenkin heikentävät päällystettä ja ajan mittaan aiheuttavat värinmuutoksia.

Päällystyskoostumusten reologisten ja loppukäyttöominaisuuksien modifiointiin on käytetty polymeerilisäaineita. Monet näistä lisäaineista eivät ole suunniteltuja ratkaisemaan erityisesti runsaskiintoaineksisille järjestelmille ominaisia ongelmia. Esimerkiksi julkaisu GB 1 242 054 liittyy nestemäisiin päällystyskoostumuksiin, jotka sisältävät kalvoa muodostavan polymeerin ja dispergoituja kumipartikkeleita; koostumukseen on lisätty partikkeleja kuivuneen päällysteen ominaisuuksien modifioimiseksi. Nämä koostumukset muodostavat kuivia päällystyskoostumuksia, joissa kumipartikkelit pysyvät dispersiossa ja tarttuvat kalvoa muodostavaan polymeeriin. Kumipartikkelien T_g on alle 0 °C.

Julkaisut US-A 4 180 489 ('489), 4 220 679 ('679) ja 4 268 547 ('547) liittyvät kukin suojaavien ja koristepäällystyskoostumusten levittämiseen sumuttamalla pinnoille, varsinkin autojen koreihin. Niissä on kuvattu päällystyskoostumus, joka sisältää kalvoa muodostavaa polymeeria; kalvoa muodostavalle polymeerille tarkoitettua haihtuvaa orgaanista liuotinta; dispergoituja polymeerimikropartikkeleita, jotka ovat liukenemattomia koostumukseen; ja vaihtoehtoisesti pigmenttipartikkeleita. Polymeerimikropartikkelit valmistetaan edullisesti monomeerien dispersiopolymeroinnilla orgaanisessa liuottimessa, johon tuloksena oleva polymeeri on liukenematon, ja tämä tapahtuu partikkeleille tarkoitetun steerisen stabilointiaineen läsnäollessa. Näissä julkaisuissa on myös kuvattu, että mikropartikkelien yhteydessä käytetään apupolymeeriä, joka on liukoinen liuottimeen ja joka on yhteensopiva hartsin suhteen. Tämä assosiaatio saadaan aikaan siten, että alkuvaiheessa käytettyjen

mikropartikkelien polymerointia jatketaan polymeroimalla vielä lisää alkuperäisessä liuottimessa olevaa monomeeria ja että tällöin käytetään aluksi lisättyä stabilointiainetta. Julkaisu '547 kohdistuu pinnalle sumuttamalla levitettävän päällysteen teolliseen valmistusmenetelmään, jossa käytetään edellä kuvatunlaista päällystyskoostumusta, jossa kalvoa muodostava polymeeri on polyesterihartsi. Mikropartikkeleiden käytön on kuvattu parantavan hartsin ominaisuuksia sumutuslevityksessä. Julkaisu '489 on kohdistuu edellä kuvattuun päällystyskoostumukseen, jossa pigmenttipartikkelit ovat metallihiutaleita. Mikropartikkelien lisäämisellä on kuvattu saatavan paremmat mahdollisuudet säännöstellä pigmentin orientoitumista. Julkaisussa '679 on kuvattu menetelmä monikerrospäällysteen valmistamiseksi, jossa mikropartikkeleita käytetään pigmentoidussa pohjustuskoostumuksessa.

Julkaisu US A 4 336 177 liittyy silloitettujen komposiittipolymeeripartikkelien stabiilien dispersioiden valmistamiseen vedettömissä mediumeissa. Tämä dispersio on käyttökelpoinen päällystyskoostumusten reologisten ominaisuuksien ja lopullisten päällysteiden fysikaalisten ominaisuuksien modifioinissa. Ensimmäinen vaihe vedettömän dispersion valmistamisessa on polymeroida yksi tai useampi etyleenityyppisesti tyydyttämätön monomeeri, mukaan lukien ainakin yksi silloittuva monomeeri, vesipitoisessa mediumissa (vesi sekä monomeerin liuotin) steerisen stabilisaattorin läsnäollessa. Toisena vaiheena on polymeroida vielä lisää etyleenityyppisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka ei sisällä yhtään silloittuvaa monomeeria silloittumattoman uloimman kerroksen polymeerin valmistamiseksi. Polymeeripartikkelit siirretään lopuksi tulokseksi saadusta dispersiosta vedettömään nesteeseen, joka on silloittumattoman polymeerin liuotin.

Julkaisussa US-A-4 863 990 on kuvattu kalvoa muodostavien liuospolymeerien ja sellaisten mikrogeelipartikkeleiden

koostumuksia, jotka on oksastettu kemiallisesti kalvoa muodostaviin polymeereihin ja jotka on valmistettu in situ -olosuhteissa käytettävällä menetelmällä.

Julkaisu GB 2 170 810 liittyy päällystyskoostumuksiin, jotka sisältävät kalvoa muodostavana ainesosana autoksidoituvia materiaaleja sekä 1 - 25 paino-% partikkelimuotoista polymeerimateriaalia, jonka T_g on alle 10 °C. Partikkeleja lisätään koostumuksiin parantamaan päällystyskoostumuksen kykyä vastustaa vanhentumista.

Julkaisu US-A-4 414 357 liittyy menetelmään sellaisen polyesteri- tai alkydihartsikoostumuksen valmistamiseksi, joka sisältää akryylimikrogeelejä, jotka ovat käyttökelpoisia runsaskiintoaineksisissa maalijärjestelmissä aikaisempaa paremmin valumista kestävien päällysteiden aikaansaamiseksi. Mikrogeeli on määritelty sellaisten polymeerimikropartikkelien pysyväksi dispersioksi, jotka on silloitettu siinä määrin, että ne ovat liukenemattomia siihen orgaaniseen liuottimeen, johon ne on dispergoitu. Hartsikoostumus valmistetaan valmistamalla akryylimikrogeelit emulsiopolymeroinnilla vesiliuoksessa, eristämällä mikrogeelit joko koaguloimalla tai aseotrooppisella tislauksella ja yhdistämällä mikrogeelit polyesteri- tai alkydihartsiin sellaisissa pitoisuuksissa, jotka ovat 5 - 15 paino-% hartsin kiintoaineiden kokonaismäärästä.

Julkaisu US-A 5 102 925 liittyy ilmassa kuivuvaan maalikoostumukseen, joka sisältää (a) sisäisesti silloitettuja polymeerimikropartikkeleita, joita on valmistettu emulsiopolymeroimalla etyleenityyppisesti tyydyttymättömiä monomeerejä, joihin kuuluu ainakin yksi silloittuva monomeeri, (b) kalvoa muodostavan hartsin, joka on ilmassa kuivuva alkydihartsi, akryylipolymeeri tai akryylilla modifioitu alkydihartsi ja (c) haihtuvan orgaanisen liuottimen. Maali voidaan formuloida runsaskiintoaineksiseksi säilyttämällä samalla sen pieni viskositeetti.

Yritykset runsaskiintoaineksisten järjestelmien kehittämiseksi ovat keskittyneet partikkeleihin, joita on valmistettu kahden kerroksen käyttöön perustuvilla valmistusmenetelmillä:

Julkaisu US-A-4 833 208 kohdistuu akryylihartsikomposiittipartikkeleihin, jotka ovat käyttökelpoisia runsaskiintoaineksisissa päällystyskoostumuksissa ja jotka on valmistettu partikkelien muodossa olevasta silloitetusta polymeerityimestä, johon on liitetty kemiallisesti lineaarisia polymeeriketjuja käyttäen tiheää oksastusastetta. Tiheiden oksastusasteiden aikaansaamiseksi ydin sisältää ainakin yhden monomeerin, jonka molekyylissä on yksi tai useampia radikaalien avulla polymeroituvia monosubstituoituja tai 1,1-asemista disubstituoituja etyleenityyppisesti tyydyttymättömiä sidoksia ja yksi tai useampia radikaalien avulla polymeroituvia 1,2-asemista disubstituoituja, 1,1,2-asemista trisubstituoituja tai 1,1,2,2-asemista tetrasubstituoituja etyleenityyppisesti tyydyttymättömiä sidoksia. Viimeksimainitut tyydyttymättömät sidokset jäävät polymeroinnin jälkeen partikkelien pinnalle.

Julkaisu US-A-4 849 480 liittyy silloitettuihin polymeerimikropartikkeleihin, jotka ovat käyttökelpoisia reologiaa säännösteleviná aineina runsaskiintoaineksisia päällystyskoostumuksia varten. Mikropartikkelit sisältävät silloitetun ytimen, joka on valmistettu emulsiopolymeroimalla styreeni- tai alkyyli(met)akrylaattimonomeerejä, alkyleeniglykolidi(met)akrylaattia tai dimetakrylaattia olevaa silloitusmonomeeria ja allyyli(met)akrylaattia. Ydinpolymeereistä muodostetaan emulsiopolymeroinnin jälkeen vedetön dispersio ja mikropartikkeleihin oksastetaan sivuketjut polymeroimalla styreeni- tai alkyyli(met)akrylaattimonomeerien ja hydroksin sisältävien monomeerien dispersiossa.

Mitkään näistä tekniikan tason mukaisista polymeeripartikkeleista, jotka on suunniteltu käytettäväksi

päällystyskoostumuksissa, ei kykene täyttämään niitä vaatimuksia, joita asetetaan sellaiselle kuivumisajan modifikaattorille, joka soveltuisi runsaskiintoaineksisille päällysteille ja jolla päästäisiin suotuisiin tuloksiin.

Tämän keksinnön tavoitteena on tarjota käyttöön päällysteen kuivumista jouduttava modifikaattori, joka ei olennaisesti kohota nestemäisen päällystyskoostumuksen viskositeettia. Tällaisen modifikaattorin toivotaan jouduttavan kuivumista lopullisen kuivan päällysteen ominaisuuksia heikentämättä; nestemäisen päällystyskoostumuksen myyntikelpoisuutta heikentämättä; ja tekevän sen niin, että partikkelien lisäämisestä johtuvan päällysteen joustavuuden häviäminen on mahdollisimman pientä; ja/tai että lopulliseen kuivaan päällysteeseen ei synny värivirheitä.

Tämän keksinnön mukaisesti siitä saadaan käyttöön vedetön päällystyskoostumus, joka käsittää:
(a) kalvoa muodostavan hartsin;
(b) haihtuvan orgaanisen nesteen, joka on kalvoa muodostavan hartsin liuotin; ja
(c) ainakin yhden komposiittipolymeeripartikkelin,
ja mainittujen komposiittipolymeeripartikkelien ja mainitun kalvoa muodostavan hartsin kiintoaineiden painosuhde on alueella 10 : 90 - 40 : 60 ja edullisesti alueella 20 : 80 - 35 : 65;

joka on sellainen, että mainittu komposiittipolymeeripartikkeli käsittää 50 - 90 paino-% ja edullisesti 65 - 85 paino-% ensimmäisen kerroksen muodostavaa polymeeria ja 10 - 50 paino-% ja edullisesti 15 - 35 paino-% toisen kerroksen muodostavaa polymeeria mainitun komposiittipolymeeripartikkelin kokonaispainon perusteella ilmoitettuna;

mainittu ensimmäisen kerroksen muodostava polymeeri on tehty ainakin yhdestä etyleenityyppisesti tyydyttymättömästä monomeerista, on liukenematon mainittuun kalvoa muodostavaan

hartsiin ja mainittuun haihtuvaan orgaaniseen liuottimeen ja sen lasiutumislämpötila on matalampi kuin mainitun toisen kerroksen muodostavan polymeerin lasiutumislämpötila, ja lasiutumislämpötila on edullisesti alle 0 °C; ja

joka on sellainen, että mainittu toisen kerroksen muodostava polymeeri on tehty ainakin yhdestä etyleenityyppisesti tyydyttymättömästä monomeerista ja sen lasiutumislämpötila on yli 40 °C.

Vielä yhden tämän keksinnön kohteen mukaisesti siitä saadaan myös käyttöön menetelmä vedettömän päällystyskoostumuksen kuivumisajan parantamiseksi, joka käsittää sen, että mainittuun koostumukseen lisätään edellä esitetyn kuvauksen mukaisia komposiittipolymeeripartikkeleita.

Tämän menetelmän avulla hartsin valmistajien ja päällystysformulaatioiden kehittäjien on mahdollista vähentää tuotteidensa haihtuvien orgaanisten yhdisteiden määrää (VOC) pidentämättä päällysteiden kuivumisaikaa ja vaikuttamatta haitallisesti viskositeettiin. Tämän menetelmän avulla hartsin valmistajat ja päällystysformulaatioiden kehittäjät voivat myös kyetä vähentämään tuotteidensa VOC:tä vaikuttamatta haitallisesti nestemäisen päällystyskoostumuksen myyntikelpoisuuteen ja heikentämättä lopullisen kuivan päällysteen ominaisuuksia, joihin kuuluvat väri, joustavuus, iskunkestävyys, bensiininkestävyys, suolasumunkestävyys ja kosteudenkestävyys.

Tämän menetelmän avulla hartsin valmistajat ja päällystysformulaatioiden kehittäjät voivat myös kyetä vähentämään tuotteidensa VOC:tä vaikuttamatta haitallisesti nestemäisen päällystyskoostumuksen myyntikelpoisuuteen ja heikentämättä lopullisen kuivan päällysteen ominaisuuksia, joihin kuuluvat väri, joustavuus, iskunkestävyys, bensiininkestävyys, suolasumunkestävyys ja kosteudenkestävyys.

Vielä yhtenä kohteenaan tämä keksintö käsittää myös komposiittipolymeeripartikkelin käytön parantamaan vedettömän päällystyskoostumuksen kuivumisaikaa.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoiset päällystyskoostumukset sisältävät kalvoa muodostavan hartsin, haihtuvan orgaanisen nesteen, joka on kalvoa muodostavan hartsin ja komposiittipolymeeripartikkelien liuotin.

Kalvoa muodostava hartsi

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoinen kalvoa muodostava hartsi voi olla yksi tai useampi seuraavista hartseista:

(1) alkydihartsi;
(2) polyesterihartsi;
(3) polyuretaanihartsi;
(4) epoksihartsi;
(5) melamiinihartsi;
(6) ureahartsi;
(7) akryyliliuoshartsi; ja
(8) isosyanaattihartsi.

Alkydihartsi

Kalvoa muodostava alkydihartsi voi olla mikä tahansa tällä alalla tunnetuista öljyllä modifioiduista alkydihartseista, jotka soveltuvat käytettäviksi pintojen päällystyskoostumuksissa ja jotka ovat olennaisesti polyhydrisen alkoholin, moniemäksisen hapon ja synteettisen tai luonnollisen öljyn reaktiotuotteita. Alkydi voi olla lyhytöljyinen, keskipitkäöljyinen tai pitkäöljyinen alkydi. Alkydihartsia voidaan modifioida akryylihartsilla.

Polyesterihartsi

Sopivat kalvoa muodostavat polyesterihartsit voivat olla mitä tahansa polyhydrisen alkoholin ja kaksiemäksisen hapon reaktiotuotteita, kuten US-patenttijulkaisussa 4 414 357 sarakkeissa 3 - 4 kuvatut hartsit.

Polyuretaanihartsi

Sopivat kalvoa muodostavat polyuretaanihartsit voivat olla mitä tahansa termoplastisia tai lämpökovettuvia polymeereja, jotka on valmistettu kondensaatioreaktiolla, johon osallistuvat polyisosyanaatti ja hydroksyylejä sisältävä materiaali, kuten esimerkiksi propyleenioksidista ja trikloributyleenioksidista peräisin oleva polyoli. Sopiviin polyuretaanihartseihin kuuluvat hartsit, joita on kuvattu teoksessa Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology, G.P.A. Turner (Lontoo: Chapman and Hall, 1988), s. 198 - 212. Polyuretaanihartsia voidaan modifioida akryylihartsilla.

Epoksihartsi

Sopivat kalvoa muodostavat epoksihartsit voivat olla mitä tahansa polymeerejä, jotka on valmistettu epikloorihydriinistä ja dihydroksiyhdisteestä, kuten esimerkiksi bisfenoli A:sta ja dihydrisestä alkoholista. Sopiviin epoksihartseihin kuuluvat myös epoksinovolakkahartsi, sykloalifaattinen epoksihartsi, akryyliepoksihartsi ja ne epoksidoidut hartsit, jotka on kuvattu teoksessa Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology, G.P.A. Turner (Lontoo: Chapman and Hall, 1988), s. 183 - 197. Tässä keksinnössä kuvattuihin "epoksihartseihin" kuuluvat kahden pakkauksen epoksijärjestelmät, kuten polyamiinihartsien yhteydessä käytettävät epoksihartsit.

Muihin sopiviin kalvoa muodostaviin epoksihartseihin kuuluvat hartsit, jotka on valmistettu peretikkahapoilla hapetetuista polyolefiineista, ja akryylihartsilla modifioidut hartsit.

Melamiinihartsi

Sopivat kalvoa muodostavat melamiinihartsit voivat olla mitä tahansa polymeerejä, jotka on valmistettu melamiinin ja formaldehydin reaktiotuotteesta. Sopiviin melamiinihartseihin kuuluvat myös hartsit, joita on kuvattu teoksessa

Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology, G.P.A. Turner (Lontoo: Chapman and Hall, 1988), s. 175 - 176.

Ureahartsi

Sopivat kalvoa muodostavat ureahartsit voivat olla mitä tahansa polymeerejä, jotka on valmistettu urean ja formaldehydin reaktiotuotteesta. Sopiviin ureahartseihin kuuluvat myös hartsit, joita on kuvattu teoksessa Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology, G.P.A. Turner (Lontoo: Chapman and Hall, 1988), s. 172 - 175.

Akryyliliuoshartsit

Sopiviin kalvoa muodostaviin akryyliliuoshartseihin kuuluvat ne lämpökovettuvat, ympäristön lämpötilassa kovettuvat tai termoplastiset akryylihartsit, jotka on valmistettu liuospolymeroinnilla tällä alalla tunnettujen menetelmien mukaisesti.

Isosyanaattihartsit

Sopiviin kalvoa muodostaviin isosyanaattihartseihin kuuluvat hartsit, joita käytetään polyolien yhteydessä uretaanipäällysteiden formuloinnissa, kuten esimerkiksi heksametyleenidi-isosyanaatti, isoforonidi-isosyanaatti ja isoforonidi-isosyanaatin isosyanuraatti.

Haihtuva orgaaninen neste

Koostumuksen haihtuva orgaaninen neste voi olla mikä tahansa nesteistä tai nesteseoksista, joita tavanomaisesti käytetään polymeerien liuottimina päällystyskoostumuksissa, mukaanlukien aromaattiset hiilivedyt, kuten tolueeni ja ksyleeni, ja useiden eri kiehumisvälien maaöljyfraktiot, joiden aromaattisten yhdisteiden pitoisuus on merkittävä; alifaattiset hiilivedyt, kuten lakkabensiini; esterit, kuten butyyliasetaatti, etyleeniglykolidiasetaatti ja 2-etoksietyyliasetaatti; ketonit, kuten asetoni ja metyyli-isobutyyliketoni; ja alkoholit, kuten butyylialkoholi. Liuottimeksi

valittu varsinainen neste tai nesteseos on riippuvainen kalvoa muodostavan hartsin luonteesta ja se valitaan tällä alalla tunnettujen periaatteiden mukaan siten, että hartsi on liukoinen haihtuvaan orgaaniseen liuottimeen. Esimerkiksi melko hydrofobiset pitkäöljyiset alkydit toimitetaan tyypillisesti heikoissa liuottimissa, kuten alifaattisessa liuottimessa, jollaisia ovat lakkabensiinit. Melko pooliset keskipitkä- ja lyhytöljyiset alkydit toimitetaan tavallisesti voimakkaissa liuottimissa, kuten esimerkiksi aromaattisissa hiilivedyissä, estereissä, ketoneissa ja alkoholeissa.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoisten komposiittipolymeeripartikkelien on täytettävä seuraavat vaatimukset:

(1) Partikkelien on oltava dispergoitavissa päällystyskoostumukseen eivätkä ne saa määrätyssä kiintoainespitoisuudessa aiheuttaa päällystysliuoksen viskositeetin kohoamista sellaiseksi, että se ei ole hyväksyttävää; partikkelien on liuottimen haihtumisen jälkeen pysyttävä polymeerimatriksiin hyvin dispergoituneena.

(2) Partikkelit minimoivat haurastumisen, toisin sanoen joustavuuden häviämisen, lopullisessa päällysteessä.

On edullista, että komposiittipolymeeripartikkelit lisätään päällystysliuokseen kuivana jauheena, jotta voidaan välttää sellaisen nestemäisen kantaja-aineen lisäystä, joka korkean kiintoainespitoisuuden aikaansaamiseksi on myöhemmin poistettava.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoiset komposiittipolymeeripartikkelit valmistetaan ainakin kahdesta keskenään yhteensopimattomasta polymeerikerroksesta. Nämä keskenään yhteensopimattomat polymeerikerrokset voivat olla seuraavissa morfologisissa konfiguraatioissa, esimerkiksi ydin ja kuori -partikkeleina, ydin ja kuori -partikkeleina, joissa kuorikerrokset muodostavat epätäydellisen kapselin ytimen ympärille, ydin ja kuori -partikkeleina, joissa on

useita ytimiä, sisäkkäisesti verkkoutuneina partikkeleina, ja muissa näitä muistuttavissa konfiguraatioissa. Kaikissa näistä tapauksista suurin osa partikkelin pinta-alasta on ainakin yhtä ulkokerrosta ja partikkelin sisäosa on ainakin yhtä sisäkerrosta.

Kahden polymeerikoostumuksen keskinäinen yhteensopimattomuus voidaan määrittää monilla tällä alalla tunnetuilla menetelmillä. Yksi tällainen keino on esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskopia, jossa käytetään värjäysmenetelmiä korostamaan faasien tai kerrosten välisiä havaittavia eroja.

Tämän keksinnön mukaisen komposiittipolymeeripartikkelin on katsottava sisältävän "ensimmäisen kerroksen" ja "toisen kerroksen". Toinen kerros ei tässä keksinnössä tarkoita sitä, että se sulkisi ulkopuolelle sen mahdollisuuden, että yksi tai useampi polymeeri voi sijaita tämän ja ensimmäisen kerroksen muodostavan kopolymeerin välissä tai tällainen voi olla tehty ensimmäisen kerroksen kopolymeerin pinnalle ja ennen toisen kerroksen muodostavaa kopolymeeriä. Termien "ensimmäinen" ja "toinen" käyttö ei myöskään merkitse sitä järjestystä, jossa kerrokset on polymeroitu.

Komposiittipolymeeripartikkeli tehdään ensimmäisen kerroksen muodostavasta polymeeristä siten, että sen määrä on noin 50 - noin 90 paino-% komposiittipolymeeripartikkelista, ja toisen kerroksen muodostavasta polymeeristä siten, että sen määrä on noin 10 - noin 50 paino-% komposiittipolymeeripartikkelista. Ensimmäisen kerroksen muodostavan polymeerin määrä on edullisesti noin 65 - noin 85 paino-% komposiittipolymeeripartikkelista ja toisen kerroksen muodostavan polymeerin määrä noin 15 - noin 35 paino-% komposiittipolymeeripartikkelista.

Komposiittipolymeeripartikkelit voidaan valmistaa tällä alalla tunnetuilla tavanomaisilla emulsiopolymerointimenetelmillä, kuten esimerkiksi askelemulsiopolymerointi-

menetelmillä julkaisujen US-A-4 325 856; 4 654 397; ja 4 814 373 mukaisesti. Niihin lisäaineisiin, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisten komposiittipolymeeripartikkelien valmistuksessa ja/tai myöhemmässä käytössä, ja jotka voidaan lisätä polymerointireaktion aikana tai tämän jälkeen, kuuluvat apuaineina käytettävät pinta-aktiiviset aineet; vaahdonestoaineet, kuten esimerkiksi Surfonyl 104E ja Nopco NXZ, joiden käyttömäärät ovat alueella noin 0,001 - noin 0,1 paino-% monomeeriseoksen kokonaispainosta; tasoittumista edistävät aineet, kuten esimerkiksi Sag® Silicone Antifoam 47, jonka käyttömäärä on alueella noin 0,001 - noin 0,01 paino-% monomeeriseoksen kokonaispainosta; antioksidantit; hapetuspelkistysparit, kuten esimerkiksi t-butyylihydroperoksidi ja natriumformaldehydisulfoksylaatti, jatkoreaktion aikaansaamiseksi; emulsion stabilointiaineet ja suojakolloidit, kuten esimerkiksi polyakryylihappopolymeerit, hydroksietyyliselluloosa, metyyliselluloosa ja polyvinyylialkoholi; säilyteaineet, kuten esimerkiksi Kathon® LX ja Proxel® CRL, joiden käyttömäärät ovat 5 - 250 miljoonasosaa.

Komposiittipolymeeripartikkelien partikkelikoko on tyypillisesti alueella noin 100 nanometriä - noin 550 nanometriä (nm) ja edullisesti alueella noin 250 nm - noin 500 nm. Komposiittipolymeeripartikkeleita, joiden halkaisijat ovat alle noin 100 nm, on vaikea dispergoida päällystyskoostumuksiin ja niistä muodostuu päällystyskoostumuksia, joiden viskositeetit ovat niin suuria, ettei tätä voida hyväksyä ja jotka paakkuuntuvat liiallisesti. Komposiittipolymeeripartikkelit, joiden halkaisijat ovat yli noin 550 nm, vähentävät lopullisen kuivan päällysteen kiiltoa ja kirkkaissa kalvoissa aiheuttavat tämän samentumista.

Ensimmäisen kerroksen muodostava polymeeri

Ensimmäisen kerroksen muodostavan polymeerin on täytettävä seuraavat vaatimukset:

(1) sen on oltava liukenematon ja kyettävä estämään turpoaminen kalvoa muodostavassa hartsissa ja haihtuvassa orgaanisessa liuottimessa;
(2) sen on minimoitava haurastuminen lopullisessa päällysteessä; ja
(3) se ei saa häiritä komposiittipolymeeripartikkelien dispergoituvuutta päällystyskoostumukseen.

Ensimmäisen kerroksen muodostava polymeeri voidaan tehdä liukenemattomaksi ja kestämään turpoamista päällystyskoostumuksessa monilla tavoilla. Yksi keino on valita ensimmäisen kerroksen muodostavan polymeerin koostumus sellaiseksi, että se on luontaisesti liukenematon päällystyskoostumukseen. Toinen ja edullinen menetelmä liuotinkestävyyden aikaansaamiseksi on käyttää ensimmäisen kerroksen muodostavan polymeerin silloittamista. Käytettäessä silloitusta liuotinta kestävän ensimmäisen kerroksen muodostavan polymeerin aikaansaamiseksi voi polymeerin koostumus olla sellainen, että mikäli polymeeria ei olisi silloitettu, niin se liukenisi päällystyskoostumukseen. Esimerkiksi polybutyyliakrylaatti, joka olisi normaalisti liukoinen alkydin ja liuottimen liuoksiin, voidaan saada liukenemattomaksi käyttämällä silloittamista.

Ensimmäisen kerroksen muodostava polymeeri voidaan silloittaa liittämällä polymeeriin polyfunktionaalinen monomeeri. Ensimmäisen kerroksen muodostavassa polymeerissa käytetyn polyfunktionaalisen monomeerin määrän määrää osaksi tarve optimoida sen päällystyskoostumuksen reologiset ja mekaaniset ominaisuudet, jossa komposiittipolymeeripartikkelia lopullisesti käytetään. Partikkelin silloittumistiheyttä noustettaessa partikkeli tulee epäherkemmäksi liuottimen aikaansaamalle turpoamiselle. Komposiittipolymeeripartikkelin turpoaminen liuottimen vaikutuksesta lisää sen päällystyskoostumuksen viskositeettia, jossa partikkelia käytetään. Päällystyskoostumuksen viskositeetti pienenee sitä mukaa kuin polyfunktionaalisen monomeerin prosentuaali-

nen osuus ensimmäisen kerroksen muodostavassa polymeerissa lisääntyy. Silloittumisasteen kohotessa komposiittipolymeeripartikkelista tulee kovempi ja joustamattomampi, ja lopullisen päällysteen joustavuus ja iskunkestokyky vähenevät.

Ensimmäisen kerroksen muodostavassa polymeerissä käytetyn polyfunktionaalisen monomeerin määrä on edullisesti alueella noin 3 - noin 10 paino-% ensimmäiseen kerrokseen käytettävistä monomeereista. Kun komposiittipolymeeripartikkeleissa olevat polyfunktionaalisen monomeerin pitoisuudet ovat alle 3 paino-%, ovat saatavat päällystyskoostumukset sellaisia, että niiden viskositeetti ylittää hyvän juoksevuuden ja tasoittuvuuden aikaansaamiseksi tarvittavan viskositeetin. Partikkeleita, joihin lisätyn polyfunktionaalisen monomeerin pitoisuus on yli 10 paino-%, on vaikeaa dispergoida päällystyskoostumuksiin. Polyfunktionaalisen monomeerin edullinen pitoisuus on alueella noin 5 - noin 8 paino-% ensimmäiseen kerrokseen käytettävistä monomeereistä.

"Polyfunktionaalinen monomeeri" tarkoittaa tässä keksinnössä polyfunktionaalista monomeeria tai monomeerien seosta, joka silloittaa polymeerikoostumuksen tämän muodostumisen alkuvaiheessa. Myöhemmin suoritettavaa kuivausta tai muita kovettamismenetelmiä ei tarvita. Tämän tyyppiset monomeerit ovat tunnettuja ja niihin kuuluvat monomeerit, joissa funktionaaliset ryhmät ovat reaktiokyvyltään huomattavan samanlaisia, jotta silloittuminen tapahtuisi yhtenäisesti. Tällaiset monomeerit sisältävät tyypillisesti ainakin kaksi additiopolymeroituvaa vinylideeniryhmää ja ne ovat polyhydristen alkoholien α- ja β-asemasta etyleenityyppisesti tyydyttymättömiä monokarboksyylihappoestereitä, jotka sisältävät 2 - 6 esteriryhmää. Sopiviin polyfunktionaalisiin monomeereihin kuuluvat alkyleeniglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, kuten esimerkiksi etyleeniglykolidiakrylaatti, etyleeniglykolidimetakrylaatti, 1,3-butyleeniglykolidiakrylaatti, 1,4-butyleeniglykolidiakrylaatti,

propyleeniglykolidiakrylaatti ja trietyleeniglykolidimetyyliakrylaatti; 1,3-glyserolidimetakrylaatti; 1,1,1-trimetylolipropaanidimetakrylaatti;1,1,1-trimetylolietaanidiakrylaatti; pentaerytritolitrimetakrylaatti; 1,2,6-heksaanitriakrylaatti; sorbitolipentametakrylaatti; metyleenibisakryyliamidi, metyleenibismetakryyliamidi, divinyylibentseeni, vinyylimetakrylaatti, vinyylikrotonaatti, vinyyliakrylaatti, vinyyliasetyleeni, trivinyylibentseeni, triallyylisyanuraatti, divinyyliasetyleeni, divinyylietaani, divinyylisulfidi, divinyylieetteri, divinyylisulfoni, heksatrieeni, diallyylisyaaniamidi, etyleeniglykolidivinyylieetteri, diallyyliftalaatti, divinyylidimetyylisilaani, glyserolitrivinyylieetteri ja divinyyliadipaatti.

"Polyfunktionaalinen monomeeri" tarkoittaa tässä keksinnössä myös polyfunktionaalista monomeeria, jonka funktionaalisten ryhmien reagoivuudet poikkeavat toisistaan. Tästä seuraa se, että osa funktionaalisista ryhmistä osallistuu ensimmäisen kerroksen muodostavan polymeerin syntymiseen ja silloittumiseen ja loppuosa funktionaalisista ryhmistä on kiinnittyneenä ensimmäisen kerroksen muodostavaan polymeeriin ja kykenee reagoimaan edelleen toiseen kerrokseen tulevassa monomeerikoostumuksessa olevan sopivan funktionaalisen ryhmän kanssa toisen kerroksen oksastamiseksi ensimmäisen kerroksen muodostavaan polymeeriin. Polyfunktionaalisissa monomeereissa on tyypillisesti ainakin kaksi kopolymeroitavissa olevaa etyleenityypisesti tyydyttymätöntä sidosta, jotka reagoivat huomattavasti toisistaan poikkeavilla reaktionopeuksilla ja jotka käsittävät sellaisten α- ja β-asemista tyydyttymättömien mono- ja dikarboksyylihappojen allyyliestereitä, joilla on terminaalinen etyleenityyppinen tyydyttymätön luonne. Käyttökelpoisiin estereihin kuuluvat allyylimetakrylaatti, allyyliakrylaatti, diallyylimaleaatti, diallyylifumaraatti, diallyyli-itakonaatti ja triallyyli-isosyanuraatti.

Edullisia polyfunktionaalisia monomeerejä ovat allyyli-(met)akrylaatti, diallyyliftalaatti, diallyylimaleaatti ja triallyyli-isosyanuraatti. Edullisin on allyylimetakrylaatti.

Tämän keksinnön mukainen ensimmäisen kerroksen muodostava polymeeri ei lisäksi haurastuta lopullista kuivaa päällystettä. Ensimmäisen kerroksen muodostavan polymeerin valmistamiseen käytetyt monomeerit valitaan siten, että niistä saadaan polymeeri, jonka T_g on matalampi kuin toisen kerroksen muodostavan polymeerin T_g, mistä seuraavaksi käytetään nimitystä "matala T_g". Ensimmäisen kerroksen muodostavan polymeerin T_g on edullisesti alle noin 0 °C. Polymeerikerrosten T_g voidaan laskea Fox'in yhtälöstä [Bulletin of American Physics Society 1, 3 (1956) s 123]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g(1)}} + \frac{w_2}{T_{g(2)}}$$

Kopolymeerin ollessa kyseessä tarkoittavat w_1 ja w_2 näiden kahden komonomeerin paino-osuutta ja $T_{g(1)}$ ja $T_{g(2)}$ tarkoittavat kahden vastaavan homopolymeerin lasiutumislämpötilaa.

Ensimmäisen kerroksen muodostava polymeeri tehdään ainakin yhdestä etyleenityyppisesti tyydyttymättömästä monomeerista, jotka valitaan siten, että niistä saadaan polymeeri, jonka T_g on matalampi kuin toisen kerroksen muodostavan polymeerin T_g. Ensimmäisen kerroksen muodostavan polymeerin tekemiseen käytettyihin etyleenityyppisesti tyydyttymättömiin monomeereihin kuuluvat ainakin yksi (met)akrylaattimonomeeri ja ainakin yksi monomeeri, jolla on funktionaalinen happoryhmä. Tässä keksinnössä ilmaisu "(met)akrylaatti" tarkoittaa sekä "metakrylaattia" että "akrylaattia".

Käyttökelpoisiin monomeereihin kuuluvat akryyliesterimonomeerit, mukaanlukien metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, propyyliakrylaatti, isopropyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, isobutyyliakrylaatti, sekundäärinen butyyli-

akrylaatti, t-butyyliakrylaatti, pentyyliakrylaatti, neopentyyliakrylaatti, heksyyliakrylaatti, heptyyliakrylaatti, oktyyliakrylaatti, iso-oktyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, dekyyliakrylaatti, isodekyyliakrylaatti, lauryyliakrylaatti, bornyyliakrylaatti, isobornyyliakrylaatti, myristyyliakrylaatti, pentadekyyliakrylaatti ja stearyyliakrylaatti; voidaan käyttää metakryylihappoesterimonomeerejä, mukaanlukien metyylimetakrylaatti, etyylimetakrylaatti, propyylimetakrylaatti, isopropyylimetakrylaatti, butyylimetakrylaatti, isobutyylimetakrylaatti, heksyylimetakrylaatti, oktyylimetakrylaatti, isooktyylimetakrylaatti, dekyylimetakrylaatti, isodekyylimetakrylaatti, lauryylimetakrylaatti, bornyylimetakrylaatti, isobornyylimetakrylaatti, myristyylimetakrylaatti, pentadekyylimetakrylaatti ja stearyylimetakrylaatti; styreeniä, substituoituja styreenejä, butadieeniä, akrylonitriiliä, etyleeniä, vinyyliasetaattia ja vinyylikloridia.

Funktionaalisen happoryhmän sisältäviin käyttökelpoisiin monomeereihin kuuluvat (met)akryylihappo, (met)akryylioksipropionihappo, itakonihappo, akonitiinihappo, maleiinihappo tai -anhydridi, fumaarihappo, krotonihappo, monometyylimaleaatti, monometyylifumaraatti, monometyyli-itakonaatti ja happamet suolat, kuten esimerkiksi the hapan ammoniumsuola ja hapan natriumsuola. Edullisia happomonomeerejä ovat akryyli- ja metakryylihappo. Ensimmäisen kerroksen muodostavassa polymeerissä käytetyn happomonomeerin määrä on alueella noin 0,1 - noin 4 paino-% ensimmäiseen kerrokseen käytettävistä monomeereistä.

Edullisiin monomeereihin kuuluvat (met)akrylaattimonomeerit, kuten alkyyli(met)akrylaatit, joiden alkyyliryhmissä on 1 - 12 hiiliatomia. On edullisempaa, että yksi ensimmäisen kerroksen muodostavaan polymeeriin käytettävä alkyyli(met)-akrylaatti on C_2 - C_4 -alkyyliakrylaatti, ja edullisimmin butyyliakrylaatti. Akrylaattimonomeerejä lisätään tyypilli-

sesti määriä, jotka ovat yli noin 80 paino-% ensimmäiseen kerrokseen käytettävistä monomeereistä.

Etyleenityyppisesti tyydyttymättömiin monomeereihin, joita on käytetty ensimmäisen kerroksen muodostavan polymeerin tekemiseen, voi myös kuulua pieni osuus yhtä tai useampaa toiminnallisen ryhmän sisältävää monomeeria, joilla on jokin muu funktionaalinen ryhmä kuin happoryhmä, kuten esimerkiksi funktionaalinen hydroksi- tai aminoryhmä. Tyypillisiin hydroksia sisältäviin monomeereihin, jotka ovat käyttökelpoisia ensimmäisen kerroksen muodostavassa polymeerissä, kuuluvat hydroksialkyyli(met)akrylaatit, kuten hydroksietyyli(met)akrylaatti, hydroksipropyyli(met)akrylaatti ja hydroksibutyyli(met)akrylaatti, ja alkyylioksi(met)akrylaatit, kuten metoksietyyliakrylaatti. Hydroksietyylimetakrylaatti on edullinen. Tyypillisiin aminon sisältäviin monomeereihin, jotka ovat käyttökelpoisia ensimmäisen kerroksen muodostavassa polymeerissä, kuuluvat t-butyyliaminoetyyli(met)akrylaatti ja dimetyyliaminoetyyli(met)akrylaatti. Sellaisten funktionaalisen ryhmän sisältävien monomeerien kokonaismäärä, joilla on jokin muu funktionaalinen ryhmä kuin happoryhmä, ja joita voidaan käyttää, on alle noin 40 paino-% ensimmäisen kerroksen monomeereistä ja on edullista, että näiden määrä on alle noin 15 paino-%.

Ensimmäisen kerroksen monomeerin koostumus vaikuttaa myös komposiittipolymeeripartikkelien dispergoituvuuteen päällystyskoostumukseen. Olemme tehneet sen havainnon, että komposiittipolymeeripartikkelit, jotka sisältävät sellaista silloitettua ensimmäisen kerroksen muodostavaa polymeeriä, joka olisi silloittamatta liukoinen päällystyskoostumukseen, voidaan dispergoida helpommin päällystyskoostumukseen kuin ensimmäisen kerroksen muodostava polymeeri, joka on valmistettu monomeereistä, jotka ovat luontaisesti liukenemattomia kalvoa muodostavaan hartsin ja liuottimen liuokseen.

Toisen kerroksen muodostava polymeeri

Toisen kerroksen muodostavan polymeerin koostumus valitaan sellaiseksi, että siitä muodostuu komposiittipolymeeripartikkeleihin sellainen ulkopinta, jonka avulla partikkelien dispergoiminen kalvoa muodostavan hartsin ja liuottimen liuokseen ja kuivuneisiin päällysteisiin on mahdollista ja joka tekee partikkelit yhteensopiviksi näiden suhteen. Komposiittipolymeeripartikkelien dispergoituvuusaste päällystyskoostumuksessa voidaan määrittää kvantitatiivisesti vertaamalla koostumuksen viskositeettiä lisäystä ja tämän jälkeen, milloin viskositeetin merkittävä kohoaminen viittaa heikentyneeseen dispergoituvuuteen. Komposiittipolymeeripartikkelien dispergoituvuusaste päällystyskoostumuksessa voidaan myös määrittää kvantitatiivisesti vertaamalla ilman komposiittipolymeeripartikkeleita valmistetun ja näitä sisältävän kuivan kalvon kiiltoa, milloin komposiittipolymeeripartikkeleiden lisäyksestä johtuva kiillon merkittävä väheneminen merkitsee heikentynyttä dispergoituvuutta. Komposiittipolymeeripartikkelien dispergoituvuusaste päällystyskoostumuksessa voidaan lisäksi määrittää kvalitatiivisesti sen perusteella, että komposiittipolymeeripartikkeleista muodostuu yhtenäinen seos päällystyskoostumukseen sekä sen perusteella, että lopulliseen kuivaan päällysteeseen ei muodostu karkeaa pintaa. Heikosti dispergoituvia komposiittipolymeeripartikkeleita on vaikea sekoittaa päällystyskoostumuksen muihin komponentteihin ja niiden yhteydessä esiintyy myös lopulliseen kuivaan päällysteeseen muodostuva karkea pinta. Toisen kerroksen muodostavan polymeerin valmistamiseen käytetyt monomeerit valitaan siten, että niillä saadaan polymeeri, jonka T_g on yli 40 °C, mistä käytetään seuraavaksi nimitystä "korkea T_g". Partikkeleita, joissa olevan toisen kerroksen muodostavan polymeerin T_g on alle 40 °C, ei voida eristää sumutuskuivaamalla, kuivien jauheiden varastoinninkestävyys on huono ja niitä on vaikea dispergoida päällystyskoostumukseen.

Toisen kerroksen muodostava polymeeri tehdään ainakin yhdestä etyleenityyppisesti tyydyttymättömästä monomeerista. Käyttökelpoisiin etyleenityppisesti tyydyttymättömiin monomeereihin kuuluvat alkyyli- tai sykloalkyyli(met)akrylaatit, kuten isobutyylimetakrylaatti, etyylimetakrylaatti, 2-etyyliheksyylimetakrylaatti, isodekyylimetakrylaatti, isobornyylimetakrylaatti,disyklopentadienyylimetakrylaatti, sykloheksyylimetakrylaatti, bentsyylimetakrylaatti, fenyylimetakrylaatti, ja muut näitä vastaavat monomeerit; styreeni, 3-metyylistyreeni, 4-metyylistyreeni, 4-t-butyylistyreeni, 2-klooristyreeni, 2,4-diklooristyreeni, 2,5-diklooristyreeni, 2,6-diklooristyreeni, 4-kloori-2-metyylistyreeni, 4-kloori-3-fluoristyreeni ja vinyylitolueeni. Alkyyli- tai sykloalkyylimetakrylaatit, joiden alkyyli- tai sykloalkyyliryhmissä on 4 - 12 hiiliatomia, ovat edullisia. Isobutyylimetakrylaatti, 2-etyyliheksyylimetakrylaatti, isodekyylimetakrylaatti ja isobornyylimetakrylaatti ovat edullisempia.

Etyleenityyppisesti tyydyttymättömiin monomeereihin, joita käytetään toisen kerroksen muodostavan polymeerin valmistamiseksi, voivat myös sisältää pieniä määriä yhtä tai useampaa funktionaalisen ryhmän sisältävää monomeeriä, kuten esimerkiksi funktionaalisia hydroksi-, karboksi- ja aminoryhmiä. Tyypillisiin hydroksin sisältäviin monomeereihin, jotka ovat käyttökelpoisia toisen kerroksen muodostavassa polymeerissä, kuuluvat hydroksialkyyli(met)akrylaatit, kuten hydroksietyyli(met)akrylaatti, hydroksipropyyli(met)-akrylaatti ja hydroksibutyyli(met)akrylaatti. Hydroksietyylimetakrylaatti on edullinen. Tyypillisiin aminon sisältäviin monomeereihin, jotka ovat käyttökelpoisia toisen kerroksen muodostavassa polymeerissä, kuuluvat t-butyyliaminoetyyli(met)akrylaatti ja dimetyyliaminoetyyli(met)-akrylaatti. Tyypillisiin karboksin sisältäviin monomeereihin, jotka ovat käyttökelpoisia toisen kerroksen muodostavassa polymeerissä, kuuluvat (met)akryylihappo, (met)-akryylioksipropionihappo, itakonihappo, akonitiinihappo, maleiinihappo tai -anhydridi, fumaarihappo, krotonihappo,

monometyylimaleaatti, monometyylifumaraatti, monometyyliitakonaatti ja happamet suolat, kuten esimerkiksi hapan ammoniumsuola ja hapan natriumsuola. Edullisia happomonomeerejä ovat akryyli- ja metakryylihappo.

Niiden monomeerien kokonaismäärä, joilla on jokin muu mahdollinen käyttöön soveltuva funktionaalinen ryhmä, on alle noin 40 paino-% toiseen kerrokseen käytettävistä monomeereistä ja on edullista, että näiden määrä on alle noin 15 paino-%.

Ketjunsiirtoyhdisteet, kuten esimerkiksi merkaptaanit ja polymerkaptaanit, kuten n-dodekyylimerkaptaani, 2-merkaptoetanoli, butyylimerkaptopropionaatti ja metyylimerkaptopropionaatti, ja halogeeniyhdisteet, ovat toisinaan haluttuja toisen kerroksen polymerointiseoksessa lateksipolymeerin moolimassan muokkaamiseksi. Ketjunsiirtoyhdistettä voidaan tavallisesti käyttää noin 0,1 painoprosentista noin 3 painoprosenttiin toiseen kerrokseen käytettävän monomeeriseoksen kokonaispainosta.

Toisen kerroksen muodostavaan polymeeriin voidaan vaihtoehtoisesti saada aikaan silloittumista yhdistämällä toiseen kerrokseen käytettäviin monomeereihin ainakin yksi monomeeri, joka on polyfunktionaalinen polymeroitumisreaktion suhteen. Edullisiin polyfunktionaalisiin monomeereihin, joita voidaan käyttää, kuuluvat allyyli(met)akrylaatti, diallyyliftalaatti, diallyylimaleaatti ja triallyyli-isosyanuraatti. Edullisin on allyylimetakrylaatti. Toiseen kerrokseen vaihtoehtoisesti sisällytetyn polyfunktionaalisen monomeerin määrä on alueella noin 0 - noin 3 paino-% toiseen kerrokseen käytettävistä monomeereista.

Komposiittipolymeeripartikkelit voidaan lisätä päällystysliuokseen useilla eri tavoilla. Partikkelit voidaan eristää vesipitoisesta emulsiopolymerointiseoksesta siten, että ne muodostavat kuivan jauheen, käyttämällä mitä tahansa tähän

soveltuvaa menetelmää, joihin kuuluvat lyofilisointi, koagulaatio ja tämän jälkeen tehty kuivaus tai edullisesti sumutuskuivaus, mainittuihin kuitenkaan rajoittumatta. Partikkelit voidaan myös eristää lautaskuivauksella tai rumpukuivauksella pyörivässä rummussa. Mikäli on tarpeellista, voidaan partikkelit jauhaa tai hienontaa haluttuun partikkelikokoon tavanomaista jauhatinlaitetta käyttäen. Jauhe voidaan sitten lisätä suoraan päällystyskoostumukseen sekoittamalla tai jauhattamalla jauhe nestemäiseen päällystyskoostumukseen.

Vaihtoehtoisesti voidaan partikkeleita sisältävä vesipitoinen emulsio lisätä suoraan päällystyskoostumukseen. Vesi poistetaan sitten vaihtoehtoisesti aseotrooppisella tislauksella julkaisun US-A-4 414 357 mukaisesti tai korvaamalla liuotin haihtuvalla orgaanisella liuottimella.

Lopullisessa päällystyskoostumuksessa olevien komposiittipolymeeripartikkelien määrä on tyypillisesti alueella noin 10 - noin 40 paino-% sideaineen kiintoaineiden kokonaismäärästä ja se on edullisesti alueella noin 20 - noin 35 paino-% sideaineen kiintoaineiden kokonaismäärästä. Päällystyskoostumukset, jotka sisältävät kaikkiaan yli noin 40 paino-% sideaineen kiintoaineita, lisäävät nestemäisen koostumuksen viskositeettia ja vähentävät lopullisen päällysteen kiiltoa. "Sideaineen kiintoaineiden kokonaismäärä" on kalvoa muodostavan hartsin ja komposiittipolymeeripartikkelien yhteispaino. Lopullisen päällystyskoostumuksen kokonaiskiintoainepitoisuus, johon kuuluvat sideaine ja muut lisäaineet, kuten esimerkiksi pigmentit ja kuivausaineet, on tyypillisesti alueella noin 50 - noin 95 paino-% ja edullisesti noin 60 - noin 90 paino-%.

Päällystyskoostumukseen voi myös sisältyä muita päällysteiden valmistuksessa tavanomaisesti käytettyjä muita lisäaineita, kuten esimerkiksi pigmenttejä, dispergointiaineita, ultraviolettisäteilyä absorboivia aineita, paksunnosaineita,

reologista käyttäytymistä muuttavia aineita ja metallipitoisia kuivausaineita. Tämän keksinnön mukaisen koostumuksen erityinen etu on se, että koska komposiittipolymeeripartikkelit lyhentävät päällystyskoostumuksen kuivumisaikaa, on mahdollista pienentää päällystyskoostumuksissa tavanomaisesti käytettyjen metallipitoisten kuivausaineiden konsentraatiota.

Päällystyskoostumukseen voidaan myös lisätä erillinen silloitushartsi, jonka tarkoituksena on jouduttaa kalvoa muodostavan hartsin kovettumista. Sopivantyyppisiin silloitushartseihin kuuluvat di-isosyanaatit, diepoksidit ja melamiini-formadehydi- ja urea-formaldehydikondensaatit.

Komposiittipolymeeripartikkeleita sisältävä päällystyskoostumus voidaan levittää alustalle millä tahansa päällysteiden valmistuksessa tunnetulla keinolla, kuten esimerkiksi sumuttamalla, kastamalla ja sivelemällä. Päällysteen voidaan antaa kuivua joko huoneenlämmössä tai kuumentamalla korkeassa lämpötilassa.

Päällystyskoostumus ja menetelmä eivät rajoitu liuotinperustaisiin päällysteisiin, jotka ovat käyttökelpoisia maaleina, vaan ne sisältävät minkä tahansa liuottimeen perustuvan koostumuksen, jonka kuivumisaikaa on tarpeen lyhentää, kuten esimerkiksi tiivistysmassat, lopullisen kuivuneen materiaalin muita ominaisuuksia heikentämättä.

Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on kuvata tätä keksintöä.

<u>Esimerkki 1</u>

Polymeerikomposiittipartikkelien valmistus

Polymeerikomposiittipartikkelit od11 - od19 ovat kaksikerroksisia polymeerejä, jotka valmistettiin tavanomaisella emulsioredokspolymerointimenetelmällä.

Kunkin lisätyn aineen määrä on esitetty taulukossa 1.1. Kerroksen I valmistamiseksi valmistettiin monomeeriemulsio I sekoittamalla asiaankuuluvat monomeerit veteen ja natriumdodekyylibentseenisulfonaattiin (SDBS) taulukon 1.1 mukaisesti. Reaktioastiaan lisättiin vesi, ferrosulfaattiheptahydraatti ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ [0,1 %]) ja etyleenidiamiinitetraetikkahapon tertanatriumsuola (EDTA [1,0 %]) ja se kuumennettiin 60 °C:een. Seokseen lisättiin polymeeriymppi. Monomeeriemulsiota I ja 80 - 90 % yhdessä syötettävästä katalyytistä johdettiin reaktioastiaan 1,5 tunnin kuluessa säilyttäen lämpötila 60 °C:ssa. Kerroksen I valmistuttua pH säädettiin arvoon 8 - 8,5 ammoniumhydroksidiliuoksella. Kerroksen II valmistamiseksi valmistettiin monomeeriemulsio II sekoittamalla asiaankuuluvat monomeerit veteen ja natriumdodekyylibentseenisulfonaattiin (SDBS) taulukon 1.1 mukaisesti. Monomeeriemulsio II johdettiin reaktioastiaan 1,5 tunnin kuluessa säilyttäen lämpötila 65 °C:ssa. Jäljelle jäänyt yhdessä syötettävän katalyytin erä johdettiin tasaisesti erillisenä virtana monomeeriemulsioiden I ja II lisäysten kanssa samanaikaisesti. Kun kaikki lähtömateriaali oli syötetty, reaktion annettiin jatkua reaktioastiassa 20 minuuttia. Reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpöön ja neutraloitiin tarvittaessa ammoniumhydroksidiliuoksella lopulliseen pH-arvoon 8 - 8,5.

Komposiittipolymeeripartikkelit eristettiin sitten joko sumutuskuivaamalla tai kylmäkuivaamalla.

Sumutuskuivaus

Komposiittipolymeeripartikkelit eristettiin sumutuskuivaamalla käyttäen Bowenin mallin BLSA laboratoriosumutuskuivauslaitetta. Syöttölämpötila säädettiin 125 °C:een ja syöttönopeus säädettiin sellaiseksi, että ulostulolämpötila saatiin 55-celsiusasteiseksi.

Kaikki komposiittipolymeeripartikkelit eristettiin sumutuskuivaamalla, jollei toisin ole mainittu. Liite "-sk" tar-

koittaa sitä, että komposiittipolymeeripartikkeli oli eristetty sumutuskuivaamalla.

Kylmäkuivaus

Komposiittipolymeeripartikkelit eristettiin kylmäkuivaamalla käyttäen Labconca Freeze Dry 8 mallin 75040 laitetta. Kylmäkuivainta käytettiin alle noin 40 °C:ssa alle noin 3,3 Pa:n vakuumissa 16 - 24 tuntia tai siihen asti, kunnes materiaalissa oli alle noin 0,5 % kosteutta. Materiaali jauhettiin sitten joko suurella leikkausvoimalla toimivalla jauhauslaitteella tai se jauhettiin survimella huhmareessa.

Liite "-kk" tarkoittaa, että komposiittipolymeeripartikkeli oli eristetty kylmäkuivaamalla.

Koostumukset ja komposiittipolymeeripartikkelien lopulliset ominaisuudet on esitetty taulukossa 1.2.

Taulukko 1.1

Komposiittipolymeeripartikkelit

	od11	od12	od13	od14	od15	od16	od17	od18	od19
Lisäykset reaktioastiaan									
Vesi	800	700	700	700	700	700	700	700	700
$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (0,1 %)	17	17	17	17	17	17	17	17	17
EDTA (1,0 %)	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Monomeeriemulsio I (ME I)									
Vesi	700	700	700	700	700	700	700	700	700
SDBS (23,0 %)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
BA	1306	1095,4	1095,4	1095,4	1095,4	1095,4	1095,4	1095,4	1142,8
HEMA	0	210,6	210,6	210,6	210,6	210,6	210,6	210,6	0
ALMA	84,2	84,2	84,2	84,2	84,2	84,2	84,2	84,2	73,7
MAA	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	12,3
Polymeeriymppi	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Monomeeriemulsio II (ME II)									
Vesi	170	170	170	170	170	170	170	170	170
SDBS	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
IBMA		210,6	0	0	0	0	0	0	0316
IBOMA	129,8	0	0	0	0	0	105,3	115,8	194,8
t-BAEMA	10,6	0	0	0	0	0	0	0	15,8
RA	0	80,7	80,7	35,1	0	0	0	35,1	0
MMA	0	217,6	217,6	263,3	217,6	193,1	193,1	193,10	0
BMA	0	0	0	0	80,7	0	0	0	0
Styreeni	0	0	0	0	0	105,3	0	0	0
HEMA	0	52,6	52,6	52,6	52,6	52,6	52,6	45,6	0

Komposiittipolymeeripartikkelit

	odl1	odl2	odl3	odl4	odl5	odl6	odl7	odl8	odl9
nDDM	3,5	3,5	0	0	0	0	0	0	5,3
MMP	0	0	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	0
Samanaikainen katalyytti-syöte # 1									
t-BHP (0,95 %)	224	224	224	224	224	224	224	224	224
IAA-liuos (1,85 %)	224	224	224	224	224	224	224	224	224
Samanaikainen katalyytti-syöte # 2									
t-BHP (0,95 %)	56	56	56	56	56	56	56	56	56
IAA-liuos (1,85 %)	56	56	56	56	56	56	56	56	55

Huomautukset:

BA	butyyliakrylaatti	IBOMA	isobornyylimetakrylaatti
ALMA	allyylimetakrylaatti	tBAEMA	t-butyyliaminoetyylimetakrylaatti
MAA	metakryylihappo	HEMA	hydroksietyylimetakrylaatti
IBMA	isobutyylimetakrylaatti	nDDM	n-dodekyylimerkaptaani
MMA	metyylimetakrylaatti	BMA	butyylimetakrylaatti
SDBS	natriumdodekyylibentseenisulfonaatti	$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	ferrisulfaattiheptahydraatti
EDTA	etyleenidiamiinitetraetikkahappo	MMP	3-merkaptopropionaatti
IAA	isoaskorbiinihappoliuos	g	grammaa

Taulukko 1.2

Komposiittipolymeeripartikkelit

Koostumus		Partikkelit Koko (nm)	T_g (°C) (laskettu)	
	Ensimmäinen kerros Toinen kerros		Ensimmäinen kerros	Toinen kerros
odl1	80(93BA/6ALMA/1MAA) 20(37IBOMA/60IBMA/3tBAEMA//1nDDM)	350-400	-49	84
odl2	80(78BA/15HEMA/6ALMA/1MAA 20(23BA/62MMA/15HEMA//1nDDM)	350-400	-38	45
odl3	90(78BA15HEMA/6ALMA/1MAA) 20(23BA/62MMA/15HEMA//0,8BMP)	350-400	-38	45
odl4	80(78BA/15HEMA/6ALMA/1MAA) 20(10BA/75MMA/15HEMA//0,8BMP)	350-400	-38	72
odl5	80(78BA/15HEMA/1MAA) 20(23BMA/62MMA/15HEMA//0,8BMP)	350-400	-38	74
odl6	80(78BA/15HEMA/6ALMA/1MAA) 20(30Styreeni/55MMA/15HEMA/0,8BMP)	350-400	-38	95
odl7	80(78BA/15HEMA/6ALMA/1MAA) 20(30IBOMA/55MMA/15HEMA//0,8BMP)	350-400	-38	113
odl8	90(78BA/15HEMA/6ALMA/1MAA) 20(10BA/30IBOMA/45MMA/15HEMA//0,8BMP)	350-400	-38	86
odl9	70(93BA/6ALMA/1MAA) 30(37IBOMA/60IBMA/3tBAEMA//1nDDM)	350-400	-49	84

Esimerkki 2

Maaliformulaatiot

Huomautus: Materiaalien kaikki määrät on lueteltu taulukoissa 2.1 - 2.8 grammoina.

Pitkäöljyinen alkydi (pigmentoitu valkea) - A

Jauhatettavia aineksia, jotka sisälsivät pitkäöljyistä alkydihartsia (90 % kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä ja ksylolissa), titaanidioksidipigmenttiä ja hajutonta lakkabensiiniliuotinta, sekoitettiin Cowles-sekoittimessa nopeudella 3 000 kierrosta minuutissa 20 minuutin ajan.

Valmistettiin esiseos lisäämällä säiliössä keskenään pitkäöljyistä alkydihartsia (90 paino-% kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä ja ksylolissa), polymeerikomposiittipartikkeleita (sumutuskuivattu jauhe), kobolttinaftenaattia, zirkoniumnaftenaattia, kuivamista jouduttavaa ja stabiloivaa Activ-8 -tuotetta, Exkin-2 -nahanestoainetta, hajutonta lakkabensiiniä ja Aromatic 100 -liuottimia, ja seosta käänneltiin yön yli.

Kypsytysseoksen (let down) valmistamiseksi jauhatetut ainekset lisättiin esiseokseen ja tätä seosta sekoitettiin 5 minuuttia työpöydällä.

Pitkäöljyinen alkydi (pigmentoitu valkea) - B

Jauhatettavia aineksia, jotka sisälsivät pitkäöljyistä alkydihartsia (75 % kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä) ja titaanidioksidipigmenttiä, sekoitettiin Cowles-sekoittimessa nopeudella 3 000 kierrosta minuutissa 20 minuutin ajan.

Valmistettiin esiseos lisäämällä säiliössä keskenään pitkäöljyistä alkydihartsia (70 paino-% kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä), polymeerikomposiittipartikkeleita

(sumutuskuivattu jauhe), kobolttinaftenaattia, zirkoniumnaftenaattia, kalsiumnaftenaattia, nahanmuodostumista ehkäisevää Exkin-2 -tuotetta ja hajutonta lakkabensiiniä, ja seosta käänneltiin yön yli.

Kypsytysseoksen valmistamiseksi jauhatetut ainekset lisättiin esiseokseen ja tätä seosta sekoitettiin 5 minuuttia työpöydällä.

Keskipitkäöljyinen alkydi (pigmentoitu valkea) - C
Jauhatettavia aineksia, jotka sisälsivät keskipitkäöljyistä alkydihartsia (71 paino-% kiintoaineita butyyliasetaatissa), polymeerikomposiittipartikkeleita (sumutuskuivattu jauhe), titaanidioksidipigmenttiä, dispergointiainetta ja VM&P-lakkabensiiniä (naphtha solvent) sekoitettiin lasikuulilla täytetyssä kuulamyllyssä hienousasteeseen, joka oli yli 7 N.S.-yksikköä Hegmanin asteikolla.

Jauhatetut ainekset lisättiin seokseen, joka sisälsi keskipitkäöljyistä alkydihartsia (71 paino-% kiintoaineita butyyliasetaatissa), kobolttinaftenaattia, zirkoniumnaftenaattia, kalsiumnaftenaattia, metyylietyyliketoksiimia ja VM&P -lakkabensiiniliuotinta, ja seosta sekoitettiin 5 minuuttia työpöydällä.

Lyhytöljyinen alkydi (pigmentoitu valkea) - D
Jauhatettavia aineksia, jotka sisälsivät lyhytöljyistä alkydihartsia (75 paino-% kiintoaineita metyylipropyyliketonissa ja tolueenissa), polymeerikomposiittipartikkeleita (sumutuskuivattu jauhe), titaanidioksidipigmenttiä, Nuosperse 657 -dispergointiainetta ja metyyli-isobutyyliketoniliuotinta, sekoitettiin lasikuulilla täytetyssä kuulamyllyssä hienousasteeseen, joka oli yli 7 N.S.-yksikköä Hegmanin asteikolla.

Jauhatetut ainekset lisättiin seokseen, joka sisälsi lyhytöljyistä alkydihartsia (75 paino-% kiintoaineita metyyli-

propyyliketonissa ja tolueenissa), kobolttinaftenaattia, zirkoniumnaftenaattia, kalsiumnaftenaattia, metyylietyyliketoksiimia ja metyyli-isobutyyliketoniliuotinta, ja tätä seosta sekoitettiin 5 minuuttia työpöydällä.

Lyhytöljyinen alkydi (pigmentoitu musta) - E
Jauhatettavia aineksia, jotka sisälsivät lyhytöljyistä alkydihartsia (75 paino-% kiintoaineita metyylipropyyliketonissa ja tolueenissa), polymeerikomposiittipartikkeleita (sumutuskuivattu jauhe), hiilimustapigmenttiä, dispergointiainetta ja metyyli-isobutyyliketoniliuotinta, sekoitettiin teräskuulilla täytetyssä kuulamyllyssä hienousasteeseen, joka oli yli 7 N.S.-yksikköä Hegmanin asteikolla.

Jauhatetut ainekset lisättiin seokseen, joka sisälsi lyhytöljyistä alkydihartsia (75 paino-% kiintoaineita metyylipropyyliketonissa ja tolueenissa), kobolttinaftenaattia, zirkoniumnaftenaattia, kalsiumnaftenaattia, metyylietyyliketoksiimia ja metyyli-isobutyyliketoniliuotinta, ja seosta sekoitettiin 5 minuuttia työpöydällä.

Lyhytöljyinen alkydi (pigmentoimaton) - F
Lyhytöljyinen alkydihartsi (75 paino-% kiintoaineita metyylipropyyliketonissa ja tolueenissa), polymeerikomposiittipartikkelit (jauhe), kobolttinaftenaatti, zirkoniumnaftenaatti, kalsiumnaftenaatti ja metyyli-isobutyyliketoniliuotin sekoitettiin keskenään ja seosta käänneltiin sitten yön yli.

Akryylin ja polyisosyanaatin seos (pigmentoitu valkea) - G
Valmistettiin esiseos lisäämällä toisiinsa säiliössä Acryloid® AU-946 (67 % kiintoaineita) -akryylihartsia, polymeerikomposiittipartikkeleita (sumutuskuivattu jauhe), metyyli-n-amyyliketoniliuotinta ja BYK 300 -naarmuuntumisenestoainetta ja seosta käänneltiin yön yli.

Jauhatettavia aineksia, jotka sisälsivät Acryloid® AU-946 -akryylihartsia (67 % kiintoaineita), titaanidioksidipigmenttiä ja metyyli-n-amyyliketoniliuotinta, sekoitettiin Cowles-sekoittimessa nopeudella 3 000 kierrosta minuutissa 20 minuutin ajan.

Kypsytysseoksen valmistamiseksi jauhatetut ainekset lisättiin esiseokseen ja tätä seosta sekoitettiin 5 minuuttia. Tämän jälkeen seokseen lisättiin Desmodur® N-3300 -isosyanaattia ja seosta sekoitettiin vielä 5 minuuttia.

Pitkäöljyinen alkydi (pigmentoitu valkea) - H

Jauhatettavia aineksia, jotka sisälsivät pitkäöljyistä alkydihartsia (90 % kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä), titaanidioksidipigmenttiä ja biosidiä, sekoitettiin Cowles-sekoittimessa nopeudella 3 000 kierrosta minuutissa 20 minuutin ajan.

Valmistettiin esiseos lisäämällä säiliössä keskenään pitkäöljyistä alkydihartsia (90 paino-% kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä), polymeerikomposiittipartikkeleita (sumutuskuivattu jauhe), kobolttinaftenaattia, zirkoniumnaftenaattia, Exkin-2-nahanestoainetta, Drymax -kuivatusainetta, hajutonta lakkabensiiniä, ja seosta käänneltiin yön yli.

Kypsytysseoksen valmistamiseksi jauhatetut ainekset lisättiin esiseokseen ja tätä seosta sekoitettiin 5 minuuttia työpöydällä.

Taulukko 2.1: Pitkäöljyinen alkydi (pigmentoitu valkea) --- A

Maaliformulaatiot	A-0	A-1-odl1	A-2-odl1	A-3-odl1	A-4-odl1
Seos					
Pitkäöljyinen alkydihartsi (90 % kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä ja ksylolissa)	115,7	115,7	115,7	115,7	115,7
Titaanidioksidipigmentti	253,7	253,7	253,7	253,7	253,7
Hajuton lakkabensiiniliuotin	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3
Esiseos					
Pitkäöljyinen alkydihartsi (90 paino-% kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä ja ksylolissa)	471,6	412,9	354,2	295,4	236,7
Polymeerikomposiittipartikkelit (sumutuskuivattu jauhe)	-	odl1	odl1	odl1	odl1
Polymeerikomposiittipartikkelien määrä	0	52,9	105,7	158,6	211,4
Kobolttinaftenaatti (12 %)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Zirkoniumnaftenaatti (12 %)	26,4	26,4	26,4	26,4	26,4
Drymax-kuivatusaine joudutin/stabilisaattori	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Exkin-2 -nahanestoaine	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Hajuton lakkabensiiniliuotin	64,9	69,6	74,3	79,0	83,7
Aromatic 100 -liuotin	18,4	19,6	20,7	21,9	23,1
Komposiittipolymeeripartikkelien ja hartsin kiintoaineiden painosuhde	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60

Taulukko 2.2: Pitkäöljyinen alkydi (pigmentoitu valkea) - B

Maaliformulaatiot

	B-0*	B-1-odl1	B-2-odl1	B-3-odl1	B-4-odl1	B-5-odl1*
Seos						
Pitkäöljyinen alkydihartsi (70 paino-% kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä)	160	160	160	160	160	142,9
Titaanidioksidipigmentti	160	160	160	160	160	160
Esiseos						
Pitkäöljyinen alkydihartsi (70 paino-% kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä)	125,7	97,1	68,6	40	11,43	0
Polymeerikomposiittipartikkelit (sumutuskuivattu jauhe)	-	odl1	odl1	odl1	odl1	odl1
Polymeerikomposiittipartikkelien määrä	0	20	40	60	80	100
Kobolttinaftenaatti (6 %)	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67
Zirkoniumnaftenaatti (6 %)	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67
Kalsiumnaftenaatti (4 %)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Exkin-2 -nahanestoaine	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Hajuton lakkabensiiniliuotin	48,3	56,9	65,4	74	82,6	91,2
Komposiittipolymeeripartikkelien ja hartsin kiintoaineiden painosuhde	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50

Taulukko 2.3: Keskipitkäöljyinen alkydi (pigmentoitu valkea) - C

Maaliformulaatiot

	C-0*	C-3-odl1
Seos		
Keskipitkäöljyinen alkydihartsi (85 paino-% kiintoaineita butyyliasetaatissa)	35,00	20,80
Polymeerikomposiittipartikkelit (sumutuskuivattu jauhe)	-	odl1
Polymeerikomposiittipartikkelien määrä	0	17,69
Titaanidioksidipigmentti	49,27	47,16
Dispergointiaine	1,25	1,20
VM&P-lakkabensiini (naphtha solvent)	27,00	34,15
Kypsytysseos		
Edellä oleva seos	95,06	81,34
Keskipitkäöljyinen alkydihartsi (85 paino-% kiintoaineita butyyliasetaatissa)	32,55	19,90
Kobolttinaftenaatti (12 %)	0,22	0,12
Kalsiumnaftenaatti (6 %)	0,89	0,49
Zirkoniumnaftenaatti (18 %)	0,30	0,16
Metyylietyyliketoksiimi	0,10	0,06
VM&P-lakkabensiini	4,26	0,28
Komposiittipolymeeripartikkelien ja hartsin kiintoaineiden painosuhde	0/100	30/70

Taulukko 2.4: Lyhytöljyinen alkydi (pigmentoitu valkea) --D

Maaliformulaatiot	D-0*	D-3-odl1
Seos		
Lyhytöljyinen alkydihartsi (75 paino-% kiintoaineita metyylipropyyliketonissa ja tolueenissa)	39,40	28,29
Polymeerikomposiittipartikkelit (sumutuskuivattu jauhe)	-	odl1
Polymeerikomposiittipartikkelien määrä	0	14,99
Titaanidioksidipigmentti	49,27	40,05
Dispergointiaine	1,17	0,95
Metyyli-isobutyyliketoniliuotin	27,00	31,01
Kypsytysseos		
Edellä oleva seos	99,40	96,10
Lyhytöljyinen alkydihartsi (75 paino-% kiintoaineita metyylipropyyliketonissa ja tolueenissa)	36,23	15,29
Kobolttinaftenaatti (12 %)	0,22	0,12
Kalsiumnaftenaatti (6 %)	0,87	0,49
Zirkoniumnaftenaatti (18 %)	0,87	0,49
Metyylietyyliketoksiimi	0,10	0,06
Metyyli-isobutyyliketoniliuotin	8,55	3,34
Komposiittipolymeeripartikkelien ja hartsin kiintoaineiden painosuhde	0/100	30/70

Taulukko 2.5: Lyhytöljyinen alkydi (pigmentoitu musta) - E

Maaliformulaatiot	E-0*	E-3-odl1
Seos		
Lyhytöljyinen alkydihartsi (75 paino-% kiintoaineita metyylipropyyliketonissa ja tolueenissa)	54,89	26,85
Polymeerikomposiittipartikkelit (sumutuskuivattu jauhe)	-	odl1
Polymeerikomposiittipartikkelien määrä	0	24,16
Hiilimustapigmentti	3,18	3,18
Dispergointiaine	0,22	0,22
Metyyli-isobutyyliketoniliuotin	31,07	32,10
Kypsytysseos		
Edellä oleva seos	76,00	61,60
Lyhytöljyinen alkydihartsi (75 paino-% kiintoaineita metyylipropyyliketonissa ja tolueenissa)	44,60	34,41
Kobolttinaftenaatti (12 %)	0,29	0,17
Kalsiumnaftenaatti (6 %)	1,14	0,67
Zirkoniumnaftenaatti (18 %)	1,14	0,67
Metyylietyyliketoksiimi	0,13	0,08
Metyyli-isobutyyliketoniliuotin	0	5,20
Komposiittipolymeeripartikkelien ja hartsin kiintoaineiden painosuhde	0/100	30/70

Taulukko 2.6: Lyhytöljyinen alkydi (ei pigmenttiä) - F

Maaliformulaatiot	F-0*	F-3-odl1
Lyhytöljyinen alkydihartsi (75 paino-% kiintoaineita metyylipropyyliketonissa ja tolueenissa)	66,65	46,65
Polymeerikomposiittipartikkelit (sumutuskuivattu jauhe)	-	odl1
Polymeerikomposiittipartikkelien määrä	0	15,00
Metyyli-isobutyyliketoniliuotin	31,85	31,70
Kobolttinaftenaatti (12 %)	0,28	0,20
Kalsiumnaftenaatti (6 %)	1,10	0,77
Zirkoniumnaftenaatti (18 %)	0,75	0,52
Metyylietyyliketoksiimi	0,13	0,09
Komposiitti	0/100	30/70
Polymeeripartikkelien ja hartsin kiintoaineiden painosuhde		

Taulukko 2.7: Akryyli/polyisosyanaatti (pigmentoitu valkea) -- G

Maaliformulaatiot

	G-0*	G-3-odl2	G-3-odl3	G-3-odl4	G-3-odl5	G-3-odl6	G-3-odl7	G-3-odl8
Esiseos								
Acryloid® AU-946 -akryylihartsi (67 % kiintoaineita)	115,4	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0	76,0
Polymeerikomposiittipartikkelit (sumutuskuivattu jauhe)	-	odl2	odi3	odl4	odl5	odl6	odl7	odl8
Polymeerikomposiittipartikkelien määrä	0	31,6	31,6	31,6	31,6	31,6	31,6	31,6
Metyyli-n-amyyliketoniliuotin	51,9	64,8	64,8	64,8	64,8	64,8	64,8	64,8
BYK-300 naarmuuntumisenestoaine	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Seos								
Acryloid® AU-946 -akryylihartsi (67 % kiintoaineita)	33,89	33,89	33,89	33,89	33,89	33,89	33,89	33,89
Ti-Pure® R-960 -titaanidioksidi	89,8	89,8	89,8	89,8	89,8	89,8	89,8	89,8
Metyyli-n-amyyliketoniliuotin	10,72	10,72	10,72	10,72	10,72	10,72	10,72	10,72
Desmodur® N-3300 -isosyanaatti	47,9	42,7	42,7	42,7	42,7	42,7	42,7	42,7
Komposiittipolymeeripartikkelien ja hartsin kiintoaineiden painosuhde	0/0	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70

Taulukko 2.8: Pitkäöljyinen alkydi (pigmentoitu valkea) - H

Maaliformulaatiot

	H-0*	H-3-odl9
Esiseos		
Pitkäöljyinen alkydihartsi (90 % kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä)	109,37	111,10
Ti-Pure® R-902 -titaanidioksidipigmentti	240,24	240,32
Biosidi	9,40	9,40
Hajuton lakkabensiiniliuotin	28,96	29,39
Seos		
Pitkäöljyinen alkydihartsi (90 paino-% kiintoaineita hajuttomassa lakkabensiinissä)	445,62	283,22
Polymeerikomposiittipartikkelit (sumutuskuivattu jauhe)	-	odl9
Polymeerikomposiittipartikkelien määrä	0	152,42
Kobolttinaftenaatti (6 %)	3,34	3,39
Zirkoniumnaftenaatti (18 %)	8,34	8,47
Exkin-2 -nahanestoaine	1,95	1,98
Kuivatusaine	2,00	2,03
Komposiittipolymeeripartikkelien ja hartsin kiintoaineiden painosuhde	0/100	30/70

Maaliformulaatioille annettiin liitemerkinnät osoittamaan polymeeripartikkelien ja kalvoa muodostavan hartsin kiintoaineiden painosuhdetta, ja ne olivat seuraavat:

Merkintä	Polymeeripartikkelien ja kalvoa muodostavan hartsin kiintoaineiden painosuhde
-0-*	0/100*
-1-	10/90
-2-	20/80
-3-	30/70
-4-	40/60
-5-*	50/50*

*Huomautus: nämä merkinnät ovat vertailuesimerkkejä.

Esimerkki 3

Sovellutusten tutkiminen

Dispergoituvuustutkimus

Suoritettiin kaksi erilaista tutkimusta sen määrittämiseksi, olivatko polymeeripartikkelit dispergoitavissa kalvoa muodostavaan polymeeriin ja liuottimeen, ja nämä olivat viskositeetin ja kiillon määritys.

Viskositeetti

Kunkin maaliformulaation viskositeetti määritettiin käyttäen ICI:n kartio- ja levyviskometriä leikkausnopeudella noin 10 000 s^{-1} ja 25 °C:n lämpötilaa. Yksiköissä Pa·s ilmoitetut tulokset on esitetty taulukossa 3.1.

Kunkin polymeeripartikkeleita sisältävän maaliformulaation viskositeettia verrattiin sellaisen samanlaisen maaliformulaation viskositeettiin, jossa ei ollut komposiittipolymeeripartikkeleita. Viskositeetin huomattavan suuret lisääntymiset eivät ole hyväksyttäviä.

Kiilto

Kutakin maaliformulaatiota levitettiin huoneenlämmössä teräslevylle käyttäen vetorautaa (drawdown bar), jolla kuivuneen kalvon paksuudeksi saatiin:

pitkäöljyiset alkydit:	0,064 mm
keskipitkä- ja lyhyt-öljyiset alkydit:	0,038 mm
akryyli- ja isosyanaatti	0,051 mm

Kunkin maalin annettiin kuivua 2 viikkoa.

Kunkin maalin kiilto määritettiin käyttäen mikro-TRI-kiilto-reflektometriä (BYK-Gardner GmbH), 20°:n arvolla. Tulokset on esitetty taulukossa 3.1 kustakin näytteestä suoritetun neljän määrityksen tilastollisena keskiarvona. Suuri kiilto-arvo tarkoittaa korkeaa kiiltoa.

Kuivumisaikatutkimukset

Kutakin maaliformulaatiota levitettiin huoneenlämmössä teräslevylle käyttäen vetorautaa, jolla kuivuneen kalvon paksuudeksi saatiin:

pitkäöljyiset alkydit:	0,064 mm
keskipitkä- ja lyhyt-öljyiset alkydit:	0,038 mm
akryyli- ja isosyanaatti:	0,051 mm

Kunkin maalin annettiin kuivua 15 minuuttia, jotta liuotin ehtisi haihtua ennen näytteen viemistä vakiolämpötilassa (25 °C) ja vakiokosteudessa (suhteellinen kosteus 50 %) pidettävään huoneeseen niiden tutkimista varten.

Zapon-kuivumisaika

Kunkin päällysteen Zapon-kuivumisaika määritettiin ASTM:n tutkimusmenetelmän D-1649-69 jakson 5.3.3 mukaisesti käyt-

täen 0 gramman, 100 gramman ja 500 gramman punnuksia. Tunteina ilmoitetut tulokset on esitetty taulukossa 3.1.

Kiertyvää piirturia käyttäen määritetty kuivumisaika

Kunkin päällysteen kuivumisaika kiertyvällä piirturilla määritettynä määritettiin GARDCO-kuivumisaikapiirturilla, joka on saatavilla yhtiöstä Paul Gardner Company. Kukin maaliformulaatio levitettiin vetoraudalla tasaiseksi kerrokseksi rautafosfatoidulle teräkselle käyttäen 0,025 mm vetorautaa. Kutakin tutkittavaa näytettä kuivattiin aluksi 2 tuntia vetokaapissa ja näytteet vietiin vakiolämpötilassa (25 °C) ja vakiokosteudessa (suhteellinen kosteus 50 %) pidettävään huoneeseen niiden tutkimista varten.

Tulokset on esitetty taulukossa 3.1 ilmoitettuna minuutteina siihen ajankohtaan, jolloin teflonpallokärkeen ei tarttunut maalikalvoa.

Taulukko 3.1

Maaliformulaatio	Viskositeetti (Pa·s)	Kuivumisaikatutkimus				20 °Kiilto	
		Zapon (tuntia)			Kiertokoe (minuutteja)		
		0 grammaa	100 grammaa	500 grammaa			
Vertailu A-0	0,320	-	-	-	720		84
A-1-odl1	0,340		-	-	-	630	78
A-2-odl1	0,365		-	-	-	420	81
A-3-odl1	0,440		-	-	-	390	82
A-4-odl1	0,545		-	-	-	300	85
Vertailu B-0	0,860	-	-	8-24	900		72
B-1-odl1	0,770	-	-	8-24	480		70
B-2-odl1	0,710	-	-	8	420		67
B-3-odl1	0,660	-	-	6	150		68
B-4-odl1	0,630	-	-	4,5	150		71
Vertailu B5-odl1	0,410	-	-	3,5	90		46
Vertailu C-0	0,538	-	-	-	370		76
C-3-odl1	0,723	-	-	-	311		74
Vertailu D-0	0,265	-	-	-	90		84
D-3-odl1	0,305	-	-	-	30		75
Vertailu E-0	0,653	-	-	-	118		89
E-3-odl1	0,641	-	-	-	47		82
Vertailu F-0	0,111	-	-	-	111		100
F-3-odl1	0,105	-	-	-	50		84
Vertailu G-0	0,190	3	6-22		-	-	87
G-3-odl2	0,240		-	1,5	-	-	65

Maaliformulaatio	Viskositeetti (Pa·s)	Kuivumisaikatutkimus					20 °Kiilto
		Zapon (tuntia)			Kiertokoe (minuutteja)		
		0 grammaa	100 grammaa	500 grammaa			
G-3-odl3	0,200		1	3	-	-	78
G-3-odl4	0,200		-	1,5	-	-	58
G-3-odl5	0,200		-	1,5	-	-	65
G-3-odl6	0,200		-	2	-	-	60
G-3-odl7	0,200		-	2	-	-	60
G-3-odl8	0,200		-	2	-	-	63

Huomautus: Maaliformulaatioista D, E ja F tutkittiin bensiinin, suolasumun ja kosteuden kestävyys. Tämän keksinnön mukaisten komposiittipolymeeripartikkelien lisääminen ei vähentänyt merkittävästi maaliformulaatioiden bensiinin, suolasumun ja kosteuden kestävyyttä verrattuna samoihin maaliformulaatioihin, jotka eivät sisältäneet komposiittipolymeeripartikkeleita.

G-maaliformulaatiot tutkittiin sen määrittämiseksi, mikä vaikutus tämän keksinnön mukaisten komposiittipolymeeripartikkelien lisäyksellä oli maaliformulaation myyntikelpoisuusaikaan. Tämän keksinnön mukaisia komposiittipolymeeripartikkeleita sisältävän maaliformulaation viskositeetin ei havaittu merkittävästi kohoavan ajan mittaan verrattuna sellaiseen maaliformulaatioon, joka ei sisältänyt komposiittipolymeeripartikkeleita.

Kunkin maalityypin (pitkäöljyisen alkydin, keskipitkäöljyisen alkydin, lyhytöljyisen alkydin ja akryylin ja polyisosyanaatin seoksen) kuivumisaika lyheni yhdenmukaisella tavalla silloin, kun maaliformulaatioon oli lisätty komposiittipolymeeripartikkeleita, verrattaessa näitä maaliformulaatioon, joka ei sisältänyt lainkaan komposiittipolymeeripartikkeleita. Tämä ilmiö havaittiin ainakin komposiittipolymeeripartikkelien ja kalvoa muodostavan hartsin painosuhteesta 10 : 90 alkaen. Komposiittipolymeeripartikkelien lisääminen määrissä, jotka ylittivät suhteen 40 : 60, vähensi kiiltoa ja lisäsi viskositeettiä huomattavasti.

Esimerkki 4

Vertailupartikkelien valmistus

Vertailupartikkelit COMPA-COMD ovat yksikerrospartikkeleita, jotka valmistettiin tavanomaisella emulsioredokspolymerointimenetelmällä.

Kunkin lisätyn aineen määrä on esitetty taulukossa 4.1. Valmistettiin monomeeriemulsio sekoittamalla asiaankuuluvat monomeerit veteen ja natriumdodekyylibentseenisulfonaattiin (SDBS) taulukon 4.1 mukaisesti. Reaktioastiaan lisättiin vesi, ferrosulfaattiheptahydraatti ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ [0,1 %]) ja etyleenidiamiinitetraetikkahapon tertanatriumsuola (EDTA [1,0 %]) ja se kuumennettiin 65 °C:een. Seokseen lisättiin polymeeriymppi. Yhdessä syötettävä katalyytti ja monomeeriemulsio johdettiin reaktioastiaan 1,5 tunnin kuluessa säilyttäen lämpötila 65 °C:ssa. Reaktion annettiin jatkua astiassa 20 minuuttia. Tämän jälkeen reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpöön.

Polymeeripartikkelit eristettiin tämän jälkeen joko sumutuskuivaamalla tai kylmäkuivaamalla:

Sumutuskuivaus

Polymeeripartikkelit eristettiin sumutuskuivaamalla käyttäen Bowenin mallin BLSA laboratoriosumutuskuivauslaitetta. Syöttölämpötila säädettiin 125 °C:een ja syöttönopeus säädettiin sitten sellaiseksi, että ulostulolämpötila saatiin 55-celsiusasteiseksi.

Kylmäkuivaus

Polymeeripartikkelit eristettiin kylmäkuivaamalla käyttäen Labconca Freeze Dry 8 mallin 75040 laitetta. Kylmäkuivainta käytettiin alle noin 40 °C:ssa alle noin 3,3 Pa:n suuruisessa vakuumissa 16 - 24 tuntia tai siihen asti, kunnes materiaalissa oli alle noin 0,5 % kosteutta. Materiaali jauhettiin sitten joko suurella leikkausvoimalla toimivalla jauhatuslaitteella tai se jauhettiin survimella huhmareessa.

Sideaineiden koostumukset ja lopulliset ominaisuudet on esitetty taulukossa 4.2.

Taulukko 4.1

	Vert. A	Vert. B	Vert. C	Vert. D
Reaktioastiaan lisätyt aineet				
Vesi	700	700	700	700
$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ (0,1 %)	17	17	17	17
EDTA (1,0 %)	2,4	2,4	2,4	2,4
Monomeeriemulsio				
Vesi	700	700	700	700
SDBS	60	60	60	60
BA	1306	1306	1193,65	1165,56
ALMA	84,2	84,2	112,35	140,44
MAA	14,2	14,2	14,2	14,2
Polymeeriymppi	20	20	20	20
Samanaaikainen katalyytin syöttöliuos				
t-BHP (0,95 %)	224	224	224	224
IAA-liuos (1,85 %)	224	224	224	224

huomautukset

Huomautukset:

BA	butyyliakrylaatti	SDBS	natriumdodekyylibentseenisulfonaatti
ALMA	allyylimetakrylaatti	EDTA	etyleenidiamiinitetraetikkahappo
MAA	metakryylihappo	IAA	isoaskorbiinihappoliuos
IBMA	isobutyylimetakrylaatti	$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	ferrisulfaattiheptahydraatti
g	grammaa		

Taulukko 4.2

Vertailupartikkelit

Vertailu-partikkelit	Koostumus	Tg (°C) (laskettu)	Eristys
Vert. A	93BA/6ALMA/1MAA	-49	kylmäkuivattu
Vert. B	93BA/6ALMA/1MAA	-49	sumutuskuivattu
Vert. C	91BA/8ALMA/1MAA	-48	sumutuskuivattu
Vert. D	89BA/10ALMA/1MAA	-46	sumutuskuivattu

Esimerkki 5

Yksikerroksisten partikkelien dispergoituvuus

Ainoastaan yhden kerroksen sisältävien polymeeripartikkelien (vertailuesimerkit) dispergoituvuutta verrattiin tämän keksinnön mukaisten komposiittipolymeeripartikkelien dispergoituvuuteen.

Pitkäöljyiset alkydimaalit (pigmentoituja valkoisia maaleja) valmistettiin sellaisten H-maaliformulaatioiden (katso edellä) mukaisesti, jotka sisälsivät joko vertailupolymeeripartikkeleita tai tämän keksinnön mukaisia komposiittipolymeeripartikkeleita. Kutakin maaliformulaatiota levitettiin huoneenlämmössä sekä alumiinilevylle käyttäen 0,025 mm vahvuisen kerroksen muodostavaa vetorautaa että kovalevylle käyttäen 0,076 mm Bird-vetorautaa. Kunkin maalin annettiin kuivua. Vertailupolymeeripartikkelien ja tämän keksinnön mukaisten komposiittipolymeeripartikkelien dispergoituvuus määritettiin kvalitatiivisesti lopullisen kuivuneen päällysteen rakeisuudesta. Rakeisuudesta tehdyt havainnot on esitetty taulukossa 5.1.

Taulukko 5.1

Havainnot		
Polymeeri-partikkelit	Levitettynä alumiinille	Levitettynä kovalevylle
odl1-kk	vähäistä rakeisuutta	hyvin vähäistä rakeisuutta
odl1-sk	vähäistä rakeisuutta	ei rakeisuutta
odl9-kk	ei rakeisuutta	ei rakeisuutta
odl9-sk	vähäistä rakeisuutta	hyvin vähäistä rakeisuutta
Vert. A	runsaasti rakeisuutta	runsaasti rakeisuutta
	Huomautus: ei dispergoitavissa maaliformulaatioon	
Vert. B	runsaasti rakeisuutta	runsaasti rakeisuutta
	Huomautus: ei dispergoitavissa maaliformulaatioon	
Vert. C	runsaasti rakeisuutta	runsaasti rakeisuutta
	Huomautus: ei dispergoitavissa maaliformulaatioon	
Vert. D	runsaasti rakeisuutta	runsaasti rakeisuutta
	Huomautus: ei dispergoitavissa maaliformulaatioon	

Missään vertailupolymeeripartikkelissa ei ollut toisen kerroksen muodostavaa polymeeria. Ne eivät olleet disper-

goituvia maaliformulaatioihin ja muodostivat huomattavaa rakeisuutta lopullisiin kuivuneisiin päällysteisiin. Tämän keksinnön mukaisia komposiittipolymeeripartikkeleita sisältävät maaliformulaatiot voitiin formuloida helposti ja ne aiheuttivat enintään ainoastaan vähäistä rakeisuutta lopullisessa kuivuneessa päällysteessä.

Patenttivaatimukset

1. Vedetön päällystyskoostumus, joka käsittää:
(a) kalvoa muodostavan hartsin;
(b) haihtuvan orgaanisen nesteen, joka on kalvoa muodostavan hartsin liuotin; ja
(c) ainakin yhden komposiittipolymeeripartikkelin,
t u n n e t t u siitä, että mainittujen komposiittipolymeeripartikkelien ja mainitun kalvoa muodostavan hartsin kiintoaineiden painosuhde on alueella 10 : 90 - 40 : 60 ja edullisesti alueella 20 : 80 - 35 : 65; ja

siitä, että mainittu komposiittipolymeeripartikkeli käsittää noin 50 - 90 paino-% ja edullisesti 65 - 85 paino-% ensimmäisen kerroksen muodostavaa polymeeria ja 10 - 50 paino-% ja edullisesti 15 - 35 paino-% toisen kerroksen muodostavaa polymeeria mainitun komposiittipolymeeripartikkelin kokonaispainon perusteella ilmoitettuna; ja

siitä, että mainittu ensimmäisen kerroksen muodostava polymeeri on tehty ainakin yhdestä etyleenityyppisesti tyydyttymättömästä monomeerista, se on liukenematon mainittuun kalvoa muodostavaan hartsiin ja mainittuun haihtuvaan orgaaniseen liuottimeen ja sen lasiutumislämpötila on matalampi kuin mainitun toisen kerroksen muodostavan polymeerin lasiutumislämpötila, ja tämä lasiutumislämpötila on edullisesti alle 0 °C; ja

siitä, että mainittu toisen kerroksen muodostava polymeeri on tehty ainakin yhdestä etyleenityyppisesti tyydyttymättömästä monomeerista ja sen lasiutumislämpötila on yli 40 °C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vedetön päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu toisen kerroksen muodostava polymeeri sisältää funktionaalisen hydroksiryhmän.

3. Patenttivaatimusten 1 tai 2 mukainen vedetön päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu kalvoa muodostava hartsi on alkydihartsi, polyesterihartsi, polyuretaanihartsi, epoksihartsi, melamiinihartsi, ureahartsi, isosyanaattihartsi tai akryyliliuoshartsi.

4. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen vedetön päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu haihtuva orgaaninen neste, joka on kalvoa muodostavan hartsin liuotin, on aromaattinen hiilivety, alifaattinen hiilivety, esteri, ketoni tai alkoholi.

5. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen vedetön päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainitut komposiittipolymeeripartikkelit eristetään kuivana jauheena.

6. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen vedetön päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainitut komposiittipolymeeripartikkelit eristetään kylmäkuivaamalla, koaguloimalla tai myöhemmin tehtävällä kuivauksella; edullisesti sumutuskuivauksella, kylmäkuivauksella, lautaskuivauksella tai rumpukuivauksella.

7. Minkä tahansa edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komposiittipolymeeripartikkelin partikkelikoko on alueella 100 nm - 550 nm ja edullisesti alueella 250 nm - 500 nm.

8. Menetelmä vedettömän päällystyskoostumuksen kuivumisajan parantamiseksi, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsittää sen, että mainittuun koostumukseen lisätään missä tahansa edellisistä patenttivaatimuksissa kuvattujen partikkelien mukaisia komposiittipolymeeripartikkeleita.

9. Päällyste, t u n n e t t u siitä, että se on tehty mistä tahansa patenttivaatimuksissa 1 - 7 määritellystä vedettömästä koostumuksesta.

10. Missä tahansa patenttivaatimuksissa 1 - 7 määritellyn komposiittipolymeeripartikkelin käyttö vedettömän päällystyskoostumuksen kuivumisajan parantamiseksi.

Missing

part