



F1000102289B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 102289 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 13.11.1998

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 09D 5/02, 133/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 913259

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 04.07.1991

(24) Alkupäivä - Löpdag 04.07.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 06.01.1992

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

05.07.1990 US 548035 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, PA 19105, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Friel, John Michael, 341 Beech Street, Warminster, PA 18974, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Pinnoitekoostumus
Beläggningssammansättning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 63592 (C 09D 5/02), EP A 64228 (C 09D 3/81), JP A 59-215365 (C 09D 5/20)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Aikaansaadaan polymeeriseos, joka on hyödyllinen sideaineena vesipitoisessa pinnoitekoostumuksessa, joka ei sisällä yhteensulautusainetta. Polymeeriseos sisältää n. 20-60 painoprosenttia kovaa emulsiopolymeeria, jonka lasisiirtymälämpötila on noin huoneenlämpötilaa korkeampi, ja n. 80-40 painoprosenttia pehmeää emulsiopolymeeria, jonka lasisiirtymälämpötila on alle n. 20°C. En polymerblandning som är nyttig som ett bindemedel i en vattenhaltig beläggningssammansättning, som inte innehåller sammansmältningssämne, åstadkomms. Polymerblandningen innehåller ca. 20-60 viktsprocent av en hård emulsionspolymer, som har en glastransitionstemperatur, som är högre än ca. rumstemperatur och ca. 80-40 viktsprocent av en mjuk emulsionspolymer, som har en glastransitionstemperatur, som är under ca. 20°C.

Pinnoitekoostumus - Beläggningssammansättning

- Tämä keksintö koskee vesipitoista pinnoitekoostumusta, joka sisältää polymeeristä, kalvon muodostavaa sideainetta ja joka ei vaadi haihtuvien orgaanisten liuottimien läsnäoloa. Tarkemmin sanoen keksinnön mukaisessa koostumuksessa on kyse vähintään kahden emulsiopolymeerin, joilla on eri lasisiirtymälämpötilat, valinnasta tietyissä valituissa painosuhteissa; kun ne sekoitetaan yhteen ne aikaansaavat vesipitoisen pinnoitekoostumuksen, jolla on hyvät kalvo-ominaisuudet, ilman yhteensulautusaineen käyttöä.
- 10 Vesipohjaiset pinnoitteet, kuten esim. lateksia tai emulsiopolymeeria sisältävät maalit, muodostavat merkittävän lohkon kaikista nykyään käytettävistä pinnoitteista. Vesipohjaisten pinnoitteiden etuina on niiden yleensä helpompi käyttö kuin tavanomaisilla öljypohjaisilla pinnoitteilla, kuten esim. alkydimaaleilla ja ne sisältävät vähemmän epämieluisia haihtuvia orgaanisia liuottimia. Vesipohjaisten pinnoitteiden valmistajat haluavat saavuttaa samat tai paremmat suorituskykyominaisuudet kuin alkydipohjaisilla pinnoitteilla mukaan luettuna niiden kovuus- ja kiilto-ominaisuudet.

- Polymeerin lasisiirtymälämpötila ("Tg") on polymeerin valmistukseen käytetyn monomeerin tai monomeerien luontainen fysikaalinen ominaisuus. Polymeerin Tg määrää polymeerin suhteellisen kovuuden tai pehmeuden. Mitä korkeampi polymeerin Tg on, sitä kovempi polymeeri on ja mitä alhaisempi polymeerin Tg on, sitä pehmeämpi se on. Polymeerin Tg määrää sekä sen kalvon fysikaaliset ominaisuudet, jotka on muodostettu ko. polymeeria sisältävästä pinnoitekoostumuksesta, että myös sen minimilämpötilan, jossa ko. polymeeria sisältävää pinnoitekoostumusta voidaan levittää alustalle kalvon muodostamiseksi. Esimerkiksi pigmentoidun arkkitehtoni-
- 20 sen pinnoitteen kyseessä ollen pinnoitteen kaksi tärkeää fysikaalista ominaisuutta ovat sen kovuus ja sen haluttu kiiltoaste. Pigmentoidun pinnoitteen kovuus on sekä polymeerisideaineen Tg-arvon että pinnoitekoostumuksessa käytetyn pigmenttimäärän funktio. Pinnoitteet, joilla on korkea kiiltoaste, sisältävät tyypillisesti suhteellisesti pienempiä pigmenttipitoisuuksia kuin vähemmän kiiltävät pinnoitteet ja tämän vuoksi polymeerisideaineen avustava vaikutus pinnoitteen lopulliseen kovuuteen on tärkeämpi kuin vähemmän kiiltävissä pinnoitteissa. Pinnoitteessa käytetyn polymeerisideaineen Tg-arvon nosto parantaa sekä lopullisen pinnoitteen kiiltoa että sen kovuutta. Kuitenkin jos sen polymeerin Tg, joka on valittu aikaansaamaan pinnoite, jolla on haluttu kiillon ja kovuuden korkea aste, on sen minimilämpötilan yläpuolella, joka pinnoitteelta vaaditaan kalvon muodostamiseen ja josta jäljempänä käy-
- 35

tään nimitystä "minimikalvonmuodostuslämpötila" (tai "MFT"), syntyy vaikea pulma. Jos polymeerin Tg on valittu sen kyvyn perusteella myötävaikuttaa pinnoitteen kovuuteen, mutta pinnoite ei muodosta kalvoa lämpötiloissa, joissa se on määrä levittää, pinnoitekokoonpano ei ole käyttökelpoinen riippumatta niiden kalvo-ominaisuuksien haluttavuudesta, jotka voitaisiin saavuttaa, jos pinnoite olisi määrä levittää lämpötilassa, joka on sama tai korkeampi kuin minimikalvonmuodostuslämpötila. Niin ikään jos polymeeri valitaan pelkästään sen kyvyn perusteella muodostaa hyvä kalvo alhaisissa lämpötiloissa, pinnoite muodostaa kalvon lämpötilassa, jossa se on määrä levittää, mutta näin muodostuneella kalvolla ei ole välttämättä haluttuja fysikaalisia ominaisuuksia.

Tavanomainen tapa, jolla vesipitoisten pinnoitteiden valmistajat ovat ratkaisseet tämän ongelman, on käyttää hyväksi pinnoitteiden sideainepolymeeria, joka antaa halutut fysikaaliset ominaisuudet, ja hoitaa polymeerin kalvonmuodostusongelma erikseen. Tämä toteutetaan liittämällä lisäaineita pinnoitekokoonpanoon. Nämä lisäaineet toimivat alentaen tehokkaasti polymeerin näennäistä Tg-arvoa, mikä sallii pinnoitteen muodostaa käyttökelpoisen kalvon lämpötilassa, joka on polymeerin todellisen Tg-arvon alapuolella. Lisäaineet, joita vesipitoisten pinnoitteiden valmistajat ovat valinneet tähän tarkoitukseen, ovat tavanomaisia haihtuvia orgaanisia liuottimia. Haihtuva orgaaninen liuottilisäaine toimii polymeerisideaineen pehmittimienä, liuottaen polymeeria ja alentaen näennäistä Tg-arvoa. Tämä polymeerin Tg-arvon näennäinen alentaminen sallii valmistajan muodostaa kalvo kohtuullisessa ajassa lämpötilassa, jossa polymeeri ei tavallisesti muodostaisi kalvoa samanaikaisesti, kun se säilyttää näin muodostetun kalvon halutut fysikaaliset ominaisuudet. Kalvon fysikaaliset ominaisuudet säilyvät, koska sen jälkeen, kun pinnoite on levitetty alustalle, yhteensulautusaine haihtuu kalvosta, kun kalvo kuivuu. Näin ollen kalvo voidaan muodostaa yhteensulautuslisäaineen avulla välittämättä polymeerisideaineen todellisesta Tg-arvosta. Yhteensulautusaineita, kuten esim. 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidiolimonoisobutyraattia (Texanol) käytetään tyypillisesti pinnoitekokoonpanoissa n. 3-20 painoprosentin väkevyyksinä polymeerisideaineen kuiva-ainneiden painosta. Yhteensulautusaineen väkevyys kasvaa tyypillisesti tämän alueen puitteissa, kun pinnoitteen haluttu kiiltoaste kasvaa.

Vaikka tämä on ollut erittäin hyödyllinen tapa ratkaista ongelma, joka liittyy tiettyjen haluttujen kalvo-ominaisuuksien saamiseen korkean Tg-arvon polymeereilla, jotka eivät helposti muodosta kalvoja halutuissa levityslämpötiloissa, tämä ratkaisu on synnyttänyt toisen ongelman. Tämä uusi ongelma liittyy orgaanisten liuottilisäaineiden haihtumiseen ilmakehään. Epämiellyttävän hajun lisäksi, joka liittyy täl-

lasiin orgaanisiin liuottimiin, esiintyy kasvavaa huolta monien niiden pontentiaalisista haitallisista ympäristö- ja terveysvaikutuksista. Koska lateksipinnoitteet on kehitetty ensi sijassa käytettäväksi vesipohjaisissa pinnoitteissa parannuksena öljypohjaisiin pinnoitteisiin verrattuna, jotka sisältävät haihtuvia orgaanisia liuottimia, vesipohjaisten pinnoitteiden valmistajien tavoitteena on edelleen vähentää tai eliminoida tällaisten haihtuvien orgaanisten liuottimien läsnäolo vesipohjaisissa pinnoitteissa.

Näin ollen on käynyt toivottavaksi kehittää polymeeristä sideainetta sisältävä vesipitoinen pinnoite, joka ei vaadi haihtuvaa orgaanista liuotinta olevaa yhteensulautusainetta ja joka ei myöskään huononna vesipitoisen pinnoitteen fysikaalisia ominaisuuksia tai nosta voimakkaasti sen valmistuskustannuksia.

Näin ollen tämän keksinnön muodostaa kalvon muodostavaa polymeerisideainetta sisältävä pinnoitekoostumus, jolle on tunnusomaista se, että kalvon muodostava polymeerinen sideaine on vapaa haihtuvista orgaanisista liuottimista tai muista orgaanisista, kalvonmuodostusaineena tai yhteensulautusaineena toimivista komponenteista ja käsittää liuotinta sisältämättömän, pigmentoimattoman seoksen, jossa on ainakin yhtä kovaa emulsiopolymeerilateksia, jonka lasisiirtymälämpötila (T_g) on korkeampi kuin 25 °C, edullisesti välillä 25-65 °C, ja ainakin yhtä pehmeää emulsiopolymeerilateksia, jonka T_g on välillä -5-10 °C, mainitun kovan emulsiopolymeerin seossuuden ollessa 20-40 paino-% ja mainitun pehmeän emulsiopolymeerin seossuuden ollessa 60-80 paino-% ja sekä kovan että pehmeän emulsiopolymeerin ollessa sellaisista monomeerijärjestelmistä saatuja kopolymeerejä, jotka muodostuvat pääosin joko butyyliakrylaatista ja metyyliimetakrylaatista tai butyyliakrylaatista ja styreenistä ja sisältävät valinnaisesti pienemmän määrän yhtä tai useampaa muuta monoetyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeriä, jolloin pehmeän ja kovan polymeerin monomeerikomponentit voivat olla keskenään samat tai erilaiset.

Keksinnön mukaisia vesipitoisia pinnoitekoostumuksia on mahdollista levittää alhaisissa lämpötiloissa samalla kun ne aikaansaavat hyvän tarttumisen vastustuskyvyn, kuten esim. puolikiiltävillä sisämaaleilla.

Keksintö on seurausta emulsiopolymeerien lasisiirtymälämpötilan ja pinnoitteiden minimikalvonmuodostuslämpötilan välisen riippuvuuden ymmärtämisestä.

Pinnoitteen minimikalvonmuodostuslämpötila määritetään kokeellisesti esim. käyttämällä laitteistoa, jota T.F. Protzman ja G. L. Brown ovat kuvanneet julkaisussa J. Appl. Polymer Sci. 4, 81 (1960). Tämä laitteisto on olennaisesti alumiiniharkko,

- jossa voidaan ylläpitää muuttumatonta ja tasaista lämpötilagradienttia. Mitattavaa pinnoituskoostumusta levitetään tasaisesti yhteen useista näytesyvennyksistä. Kohta, jossa kalvo muuttuu kuivana epäjatkuvaksi, todetaan ja tämä lämpötila rekisteröidään minimikalvonmuodostuslämpötilaksi (MFT). Jotta varmistettaisiin, että kalvot
- 5 ovat todella jatkuvia, kun ne muodostuvat MFT-pisteen yläpuolella, kalvoja raaputetaan veitsen kärjellä liikkuen matalasta korkeaan lämpötilaan. MFT-pisteen alapuolella materiaali murenee irti tangosta helposti, mutta MFT-pisteen yläpuolella pinnoite ei nouse irti tangosta. Muutos helposti murenevasta vahvaan pinnoitteeseen tapahtuu MFT-pisteessä.
- 10 Polymeeriseoksen minimikalvonmuodostuslämpötila ei ole kuitenkaan se, jota saat-
taisi odottaa kunkin seoksessa olevan polymeerikomponentin minimikalvonmuodos-
tuslämpötilojen painotetusta keskiarvosta. Tämän keksinnön tekijä on havainnut,
että polymeeriseoksen minimikalvonmuodostuslämpötilan määrää pääasiassa sen
polymeerin minimikalvonmuodostuslämpötila, joka toimii jatkuvana faasina seok-
- 15 sessa. Näin ollen vaadittiin, että jos polymeeriseoksen jatkuva faasi koostuu suh-
teellisen pehmeästä polymeeristä, saattaisi olla mahdollista saavuttaa lopullisen
päällysteen halutut fysikaaliset ominaisuudet samalla, kun saadaan vielä suhteellisen
alhainen minimikalvonmuodostuslämpötila, sekoittamalla kyseiseen jatkuvana faa-
sina olevaan polymeeriin pienempi määrä suhteellisesti kovempaa polymeeria dis-
- 20 pergoiduksi faasiksi, jolloin eliminoidaan yhteensulautusaineen tarve.
- Tämän hypoteesin varmistamiseksi valittiin kaksi muuttujaa niiden emulsiopoly-
meeriseosten tehokkuuden arvioimiseksi, jotka ovat hyödyllisiä vesipitoisen pinnoit-
teen sideaineina: minimikalvonmuodostuslämpötila ja tarttumisen vastustuskyky.
Tarttuminen viittaa maalattujen pintojen taipumukseen takertua yhteen, kun ne ase-
- 25 tetaan kosketukseen toistensa kanssa paineen alaisena. On tärkeää, että sisämaalilla
on hyvä vastustuskyky tarttumista vastaan (tarttumisen vastustuskyky) erityisesti,
kun ovien ja ikkunoiden maalatut pinnat joutuvat kosketukseen keskenään. Maalin
tarttumisen vastustuskyky riippuu polymeerin kovuudesta ja ulkoisista tekijöistä,
kuten paineesta, lämpötilasta, kosteudesta ja kuivausolosuhteista, kuten esim. ilma-
- 30 virrasta. Tarttumisen vastustuskyky testataan asettamalla kaksi maalattua pintaa kos-
ketukseen toistensa kanssa (joko pinottuna tai pinta pintaa vasten) vakioaineessa
annetuksi ajaksi ja annetussa lämpötilassa. Kyseiset kaksi pintaa erotetaan sitten ja
niiden pinnan ulkonäkö luokitellaan visuaalisesti niiden vastustuskyvyn suhteen yh-
- 35 teentakertumista vastaan huonoimmasta tapauksesta (1) parhaimpaan tapaukseen
(10). Vaihtelemalla koostumusta ja jatkuvan faasin polymeerin ja dispergoidun faa-
sin polymeerin suhteellisia painoväkevyyksiä keksinnön tekijä on kyennyt muodos-

tamaan polymeeriseoksia, joita voitaisiin levittää alhaisissa lämpötiloissa samanaikaisesti, kun saadaan halutut kalvo-ominaisuudet ilman yhteensulautusaineen tarvetta. Sen lisäksi, että eliminoidaan yhteensulautusaineen tarve, on havaittu, että emulsiopolymeerit voidaan yksinkertaisesti sekoittaa yhteen ilman, että lopullisessa kalvossa tapahtuu faasien erottumista. Tämä tulos osoittaa keksinnön monipuolisuutta.

On havaittu, että jos pehmeään emulsiopolymeeriin sekoitetaan kasvavia määriä kovaa emulsiopolymeeria, seoksen MFT pysyy suunnilleen samana kuin pehmeän polymeerin MFT, kunnes kovaa polymeeria on noin 50 % polymeeriseoksesta. Alle 50 painoprosentin määrällä kovaa polymeeria pehmeä polymeeri on jatkuva faasi ja kova polymeeri on dispergoitu faasi. Yli 50 painoprosentin määrällä kovaa polymeeria kovasta polymeerista tulee jatkuva faasi ja pehmeästä polymeerista tulee dispergoitu faasi ja polymeeriseoksen MFT alkaa kasvaa nopeasti, kun lisää kovaa polymeeria lisätään, kunnes seoksen MFT on sama kuin kovan polymeerin MFT.

Keksinnön mukaan pehmeän polymeerin ja kovan polymeerin suhteelliset painoprosentit polymeeriseoksessa vaihtelevat välillä n. 20-40 painoprosenttia kovaa polymeeria ja n. 80-60 painoprosenttia kohti pehmeää polymeeria.

Pinnoitekoostumuksen sisältämän polymeeriseoksen on keksinnön mukaan sisällettävä vähintään yhtä pehmeää polymeeria ja vähintään yhtä kovaa polymeeria. Polymeerit voivat olla homopolymeereja tai kopolymeereja. Polymeerit on edullista valmistaa tavanomaisella emulsiopolymerointitekniikalla, joka on alalla hyvin tunnettu. Seuraavissa valaisevissa esimerkeissä käytetyt polymeerit valmistettiin vähittäisliksäyksellä toteutetulla emulsiopolymerointitekniikalla käyttäen anionista pinta-aktiivista ainetta polymeerien hiukkaskoon, stabiilisuuden ja suorituskyvyn säätämiseksi. Sopivia anionisia pinta-aktiivisia aineita, jotka ovat hyödyllisiä ko. prosessissa, ovat esim.: rasva-alkoholien sulfaatit, kuten esim. lauryylisulfaatti; oksiloitujen alkyylifenolien, edullisesti oksietyloitujen alkyylifenolien, joiden alkyyliryhmä sisältää 8-12 hiiliatomia, kuten esim. oktyylifenolin, nonyyllifenolin ja dodekyylifenolin sulfatointituotteet; rasvahappojen vesiliukoiset alkalimetallisuolat, kuten esim. natriumstearaatti ja natriumoleaatti ja sulfonoidut ja alkyloidut bifenyylieetterit. Ureidofunktionaalisia monomeereja, joita on kuvattu patentissa US-A-4 777 265 ja siinä mainituissa viitteissä, on myös edullista käyttää. Puskureita pH:n säätöön ja initiaattorin lisäästä polymeroinnin jälkeen reagoimattomien jäännösmonomeerien poistamiseksi voidaan myös edullisesti käyttää.

Termiä "pehmeä" polymeeri ja termiä "kova" polymeeri käytetään tässä suhteellisessa merkityksessä eron tekemiseksi näiden kahden polymeerin välillä. Se erityinen

aste, johon saakka pehmeä polymeeri on "pehmeä" ja kova polymeeri on "kova", määräytyy polymeerin laskettujen Tg-arvojen perusteella.

- 5 Pehmeän polymeerin Tg-arvon tulisi olla sellainen, että polymeeri muodostaa kalvon, kun se levitetään alustalle. Keksinnön mukaan pehmeän polymeerin Tg-arvo on välillä $-5...+10\text{ }^{\circ}\text{C}$, ja edullisimmin se on välillä $0...+5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kovaa polymeeria vaaditaan olevan seoksessa haluttujen fysikaalisten ominaisuuksien, kuten esim. kovuuden ja tarttumisen vastustuskyvyn antamiseksi kalvolle. Keksinnön mukaan kovan polymeerin Tg-arvon tulee olla yli $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, ja edullisimmin se on välillä $25...65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- 10 Pehmeän polymeerin ja kovan polymeerin Tg-arvo voidaan arvioida likimäärin aineosina olevien monomeerien julkaistuista Tg-arvoista käyttäen kopolymerien kyseessä ollen Foxin yhtälöä ($1/Tg\text{ kopolymeri} = 1/Tg\text{ monomeeri A} + 1/Tg\text{ monomeeri B} + 1/Tg\text{ monomeeri n (jne)}$). Tarkemmin Tg-arvot voidaan mitata käyttäen differentiaalista pyyhkäisykalorimetria.
- 15 Yhdellä tai useammilla monomeereilla, joita käytetään pehmeän polymeerin muodostamiseen, voi olla Tg-arvo, joka on korkeampi kuin kopolymerin laskettu Tg ja niin ikään yhdellä tai useammilla monomeereilla, joita käytetään kovan polymeerin muodostamiseen, voi olla Tg-arvo, joka on alempi kuin kovan polymeerin laskettu Tg edellyttäen, että pehmeän ja kovan polymeerin Tg-arvot ovat edellä esitetyillä
- 20 alueilla.

- Keksinnön mukaan sekä kova että pehmeä polymeeri ovat sellaista monomeerijärjestelmistä saatuja kopolymereja, jotka muodostuvat pääosin joko butyyliakrylaatista ja styreenistä tai butyyliakrylaatista ja metyyliakrylaatista. Pehmeä polymeeri ja kova polymeeri voidaan valmistaa käyttäen jonkin verran samoja monomeereja,
- 25 mutta eri painosuhteissa riippuen kunkin monomeerin Tg-arvosta. Polymeerien monomeerijärjestelmät voivat valinnaisesti sisältää yhtä tai useampaa muuta monoetyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria, joita tyypillisesti käytetään pinnoitteisiin käytettävien polymeerilatesisideaineiden valmistuksessa. Näitä monomeereja ovat esim. alemmat alkyyli(C_1-C_{10})akrylaatit, alemmat alkyyli(C_1-C_{10})metakrylaatit, styreeni, alfa-metyylistyreeni, muut substituoidut styreenit, eteeni, isopreeni, butadieni, vinyylikloridi, vinylideenikloridi, akrylinitriili, vinyylisetaatti, akryyli- ja metakryylihapo yms. Polymeerit voidaan lisäksi muodostaa käyttäen monomeereja,
- 30 joiden tiedetään parantavan polymeerin tarttuvuutta alustapintoihin ja jotka tunne-

taan alalla myös tarttuvuuden edistäjinä, kuten esim. ureidofunktionaalisia mono-meereja.

Jos pehmeän polymeerin Tg on luokkaa n. 0...6 °C, siitä valmistetun kalvon kovuutta ja tarttuvuuden vastustuskykyä voidaan oleellisesti nostaa sekoittamalla siihen n. 40 painoprosenttia kovaa polymeeria, jonka Tg on 25...60 °C ja joka on muodostettu butyyliakrylaatista ja styreenistä.

On myös havaittu, että keksinnön mukaisen polymeeriseoksesta valmistetun pinnoitteen fysikaalisia ominaisuuksia, kuten esim. tarttumisen vastustuskykyä voidaan parantaa käyttäen samaa pitoisuutta kovaa polymeeria tai ylläpitää käyttäen pienempää pitoisuutta kovaa polymeeria, jos pehmeän polymeerin ja kovan polymeerin välinen hiukkaskokoero maksimoidaan, kuten patentissa US-A-3 356 627 on selostettu. Edullisesti pehmeän polymeerin hiukkaskoon tulisi olla vähintään 300 nm suurempi kuin kovalla polymeerilla. Esimerkiksi kun kyseessä ovat butyyliakrylaatti/metyyli-metakrylaattikopolymeerit, joita käytetään sekä pehmeänä polymeerinä että kovana polymeerinä, sellaisen pinnoitteen tarttumisen vastustuskykyä, jossa käytetään 20 % kovaa polymeeria, voidaan parantaa, jos pehmeän polymeerin keskihiukkaskoko on suhteellisen suuri, kuten esim. jos sen halkaisija on n. 530 nm, ja kovan polymeerin keskihiukkaskoko on suhteellisen pieni, kuten esim. jos sen halkaisija on n. 120 nm, verrattuna tuloksiin, jotka saadaan, kun molempien polymeerien keskihiukkaskoko on sama, kuten esim., kun niiden halkaisijat ovat molemmat n. 120 nm.

Keksinnössä käytettävän polymeeriseoksen edullinen koostumus sisältää 60 painoprosenttia pehmeää polymeeria, jonka Tg on 4 °C, ja 40 painoprosenttia kovaa polymeeria, jonka Tg on 64 °C sekä pehmeän polymeerin että kovan polymeerin ollessa muodostettu butyyliakrylaatista, styreenistä, metakryylihaposta ja metyyli-metakrylaatista.

Seuraavat esimerkit esitetään keksinnön valaisemiseksi. Näiden esimerkkien muutosten tämän keksinnön suojapiirin puitteissa uskotaan olevan alaan normaalisti perehtyneille ilmeisiä.

Esimerkki 1

30 Kovan ja pehmeän emulsiopolymeerin valmistus

Seuraavissa esimerkeissä käytetyt polymeerit valmistettiin tässä kuvatuilla standardi-emulsiopolymerointiprosesseilla.

BA/MMA tai BA/ST/MMA-polymeerit

- Sekoittimella varustettuun viiden litran reaktoriin lisättiin 1000 g ionivaihdettua vettä (DI vesi) ja 2,5 g anionista pinta-aktiivista ainetta. Hämmennettyyn seokseen, joka oli 85 °C:ssa, lisättiin 92 g monomeeriemulsiota (ME), ammoniumpersulfaatti-
- 5 initiaattorin alkupanos 100 g:ssa DI vettä, minkä jälkeen lisättiin natriumkarbonaattia 100 g:ssa DI vettä seuraavassa taulukossa 1 mainitut määrät. Loput ME:stä lisättiin vähitellen 3,5 tunnin aikana yhdessä ammoniumpersulfaatin liuoksen kanssa 150 g:ssa DI vettä (kerasyöttö) samalla, kun lämpötila pidettiin välillä 80-85 °C vielä puolen tunnin ajan. Lopullinen reaktioseos jäähdytettiin samalla, kun lisää ini-
- 10 tiaattoria lisättiin jäännösmonomeerien poistamiseksi ja neutraloitiin sitten pH-arvoon 7 28-%:isella ammoniakkin vesiliuoksella. Sen jälkeen lisättiin biomyrkkyluos. Muutokset polymeerinäytteiden koostumuksessa ja prosessissa käytetyissä aineosissa esitetään taulukossa 1.

Taulukko 1

Aineosat, g	Näyte n:o			
	1	2	3	4
Monomeeriemulsio				
DI vesi	460	460	460	460
Anioninen pinta-aktiivinen aine	18,7	18,7	18,7	18,7
Butyyliakrylaatti (BA)	1105	459	969	459
Metyylimetakrylaatti (MMA)	39,1	19,5	680	1190
Styreeni (St)	496,4	1179	0	0
Tarttumista edistävä aine	17	8,5	17	17
Metakryylihapo (MAA)	42,5	34	34	34
Muut aineosat				
Ammoniumpersulfaatti (alussa)	7,3	6,8	2,6	2,6
Natriumkarbonaatti	4,25	4,25	1,7	1,7
Ammoniumpersulfaatti (kerasyöttö)	2,9	1,7	1,7	1,7
Polymeerien fysikaaliset ominaisuudet				
Viskositeetti (mPa.s)	40	25	30	23
Kiintoainetta, %	43,6	43,3	44,4	44,54
Hiukkaskoko (nm)	119	122	136	135
Kokonaiskoostumus				
BA/ST/MAA/MMA 65/29,2/2,5/2,3	27/69,4/2/1,1	57/0/40/2	27/0/2/70	

Samanlaista prosessia käytettiin seuraavassa kuvattujen 2-etyyliheksyyliakrylaatti/-styreeni- ja 2-etyyliheksyyliakrylaatti/styreeni/akryylinitriilipolymeerien näytteiden valmistukseen.

5 Näyte 5: EHA/ST/AN-polymeeri (30 EHA/40St/25 AN)

Valmistettiin monomeeriemulsio 460 g:sta DI vettä, 18,7 g:sta anionista pinta-aktiivista ainetta, 39,3 g:sta metyylimetakrylaattia, 695,3 g:sta styreeniä (ST), 34 g:sta metakryylihappoa (MAA), 510 g:sta 2-etyyliheksyyliakrylaattia (EHA), 425 g:sta akryylinitriiliä (AN) ja 34 g:sta ureidoryhmän sisältävää, tarttuvuutta edistävää monomeeria. Sekoittimella varustettuun viiden litran reaktoriin lisättiin 1400 g DI vettä ja 2,5 g anionista pinta-aktiivista ainetta. Hämmennettyyn seokseen, joka oli 85 °C:ssa, lisättiin 92 g monomeeriemulsiota, 2,6 g ammoniumpersulfaattia 50 g:ssa DI vettä ja 1,7 g natriumkarbonaattia 100 g:ssa DI vettä. Loput monomeeriemulsios-
10 ta lisättiin vähitellen 3 tunnin aikana yhdessä ammoniumpersulfaatin liuoksen kanssa 150 g:ssa DI vettä samalla, kun lämpötila pidettiin välillä 80-85 °C. Lopullinen reaktioseos jäähdytettiin, jäännösmonomeeri poistettiin ja neutraloitiin pH-arvoon 7
15 28-%:isella ammoniakkin vesiliuoksella. Saadussa emulsiopolymeerissa oli 41,5 % kiintoaineita, sen keskihiukkaskoko oli 121 nm ja sen Brookfield-viskositeetti oli 22 mPa.s.

20 Näyte 6: EHA/ST/AN-polymeeri (50 EHA/19 ST/25 AN)

Valmistettiin monomeeriemulsio 460 g:sta DI vettä, 18,7 g:sta anionista pinta-aktiivista ainetta, 39,3 g:sta metyylimetakrylaattia, 350,2 g:sta styreeniä, 34 g:sta metakryylihappoa, 855,1 g:sta 2-etyyliheksyyliakrylaattia, 425 g:sta akryylinitriiliä (AN) ja 34 g:sta ureidoryhmän sisältävää, tarttuvuutta edistävää monomeeria. Sekoittimella varustettuun viiden litran reaktoriin lisättiin 1400 g DI vettä ja 2,5 g
25 anionista pinta-aktiivista ainetta. Hämmennettyyn seokseen, joka oli 85 °C:ssa, lisättiin 92 g monomeeriemulsiota, 2,6 g ammoniumpersulfaattia 50 g:ssa DI vettä ja 1,7 g natriumkarbonaattia 100 g:ssa DI vettä. Loput monomeeriemulsiosta lisättiin vähitellen 3 tunnin aikana yhdessä ammoniumpersulfaatin liuoksen kanssa 150 g:ssa
30 DI vettä samalla, kun lämpötila pidettiin välillä 80-85 °C. Lopullinen reaktioseos jäähdytettiin, jäännösmonomeeri poistettiin ja neutraloitiin pH-arvoon 7 28-%:isella ammoniakkin vesiliuoksella. Saadussa emulsiopolymeerissa oli 40,5 % kiintoaineita, sen hiukkaskoko oli 121 nm ja Brookfield-viskositeetti 20 mPa.s.

Näyte 7: BA/ST-polymeerit (57 BA/38 ST)

- Valmistettiin monomeeriemulsio 460 g:sta DI vettä, 18,7 g:sta anionista pinta-aktiivista ainetta, 39,3 g:sta metyylietakrylaattia, 640,9 g:sta styreeniä, 34 g:sta metakryylihappoa, 969 g:sta butyyliakrylaattia ja 16,8 g:sta ureidofunktionaalista tarttuvuutta edistävää monomeeria. Sekoittimella varustettuun 5 litran reaktoriin lisättiin 1400 g DI vettä ja 2,5 g anionista pinta-aktiivista ainetta. Hämmennettyyn reaktoriin, joka oli 82 °C:ssa, lisättiin 92 g monomeeriemulsiota, 2,6 g ammoniumpersulfaattia 50 g:ssa ionivaihdettua vettä ja 1,7 g natriumkarbonaattia 50 g:ssa ionivaihdettua vettä. Loput monomeeriemulsiosta lisättiin reaktoriin 3,5 tunnin aikana yhdessä liuoksen kanssa, jossa oli 1,7 g ammoniumpersulfaattia 150 g:ssa DI vettä samalla, kun lämpötila pidettiin välillä 80-85 °C. Lopullinen reaktioseos jäähdytettiin ja neutraloitiin pH-arvoon 7 20-%:isella ammoniakin vesiliuoksella. Saadussa emulsiopolymeerissa oli 41,3 % kiintoaineita, sen keskihiukkashalkaisija oli 111 nm ja sen Brookfield-viskositeetti oli 22 mPa.s.
- Tätä prosessia käytettiin myös kahden muun BA/ST-emulsiopolymeerin valmistukseen, joiden koostumukset olivat 61 BA/34 ST ja 61 BA/36 ST. Näitä polymeereja arvosteltiin ja ne tunnistetaan niiden kokonaiskoostumuksesta seuraavassa sovellutusesimerkissä.

Näyte 8: BA/ST (48 BA/47 ST)

- Valmistettiin monomeeriemulsio 460 g:sta DI vettä, 18,7 g:sta anionista pinta-aktiivista ainetta, 39,3 g:sta metyylietakrylaattia, 793,9 g:sta styreeniä, 34 g:sta metakryylihappoa, 816 g:sta butyyliakrylaattia ja 16,8 g:sta ureidofunktionaalista tarttuvuutta edistävää monomeeria. Sekoittimella varustettuun 5 litran reaktoriin lisättiin 1400 g DI vettä ja 2,5 g anionista pinta-aktiivista ainetta. Hämmennettyyn reaktoriin, joka oli 82 °C:ssa, lisättiin 92 g monomeeriemulsiota, 2,6 g ammoniumpersulfaattia 50 g:ssa DI vettä ja 1,7 g natriumkarbonaattia 50 g:ssa DI vettä. Loput monomeeriemulsiosta lisättiin 3,5 tunnin aikana yhdessä liuoksen kanssa, jossa oli 1,7 g ammoniumpersulfaattia 150 g:ssa DI vettä samalla, kun lämpötila pidettiin välillä 80-85 °C. Lopullinen reaktioseos jäähdytettiin ja neutraloitiin pH-arvoon 7 28-%:isella ammoniakin vesiliuoksella. Emulsiopolymeerissa oli 40,7 % kiintoaineita, sen keskihiukkashalkaisija oli 110 nm ja Brookfield-viskositeetti 20 mPa.s.

Esimerkki 2**Maalikokoonpano**

Tämän keksinnön kovan ja pehmeän polymeerin seoksia arvosteltiin (kuten esitetään seuraavissa esimerkeissä) standardimaalikokoonpanossa, jolla oli seuraava koostumus.

Taulukko 2

Materiaali	Materiaalityyppi	kg	l
1,2-propaanidioli	Liuotin	32,69	37,77
Polymeerisen karboksyylihapon natriumsuola (35 %) H ₂ O:ssa	Dispergointiaine	6,07	6,72
Maaöljyjohdannaiset & lisäaineet	Vaahdonestoaine	0,45	0,59
Rutiilititaanidioksidi	Pigmentti	121,51	36,46
Vesi		13,62	16,34
Lateksiseos (kuten jäljempänä selostetaan)		241,52	281,39
Dioktyylinatriumsulfosukkinaatti (75 %) etanolissa ja H ₂ O:ssa	Pinta-aktiivinen aine	0,78	0,95
Vesi		4,54	5,45
Metallittoman orgaanisen yhdisteen 50-%:inen vesiliuos	Biomyrkky	0,91	0,95
Maaöljyjohdannaiset & lisäaineet	Vaahdonestoaine	0,45	0,59
Polyuretaanihartsi (20 %) dietyleeniglykolimonobutyylieetterissä (10 %) ja vedessä (70 %)	Sakeutin	14,80	17,75
Vesi		40,86	49,03
		478,32	454,00

Pigmentin tilavuuspitoisuus = 23,65 %

Kiintoaineita tilavuudesta = 33,95 %

Esimerkki 3

Tämä esimerkki esittää koostumuksen, kovuuden ja polymeeriseoksen suhteiden vaikutusta niiden polymeeriseosten ominaisuuksiin, jotka on muodostettu sekoittamalla emulsiopolymeerinäytteitä, jotka on valmistettu esimerkin 1 mukaisesti.

- 5 Taulukossa 4 esitetyt tulokset osoittavat, että pehmeillä BA/ST- ja BA/MMA-latekseilla (MFT=0-6) on alhainen kovuus ja huono tarttuvuuden vastustuskyky; kuitenkin sekoittamalla niihin suunnilleen 40 % kovaa lateksia (MFT = 60), olipa se BA/ST- tai 2-etyyliheksyyliakrylaatti (EHA)/ST/akrylinitriili(AN)-polymeeria, tarttuvuuden vastustuskyky ja kovuus paranevat eikä MFT kasva merkittävästi. Tämä pitää paikkansa, olipa pehmeä faasi BA/ST- tai BA/MMA-polymeeria.

Taulukko 4

I. Pehmeä faasi	MFT, °C		Seoksen MFT, °C	1 vrk 20 °C	Tarttuv.v ast. kyky 7 vrk 38 °C	Tukon-kovuus (1 vrk kuiva) KHN	Kalvon muodostuksen pettäminen paljaalla männällä matelassa 1-tilassa 8 °C:ssa
Näyte 7	6						
Näyte 3	1						
II. Seokset 57 BA/28 ST kovan faasin kanssa	MFT, °C	Pehmeä/kova suhde					
Näyte 6	22	80/20	7,8	3+/0	0/0	1,0	Ei lainkaan
Näyte 6	22	60/40	7,1	3/3	2/3	1,2	Jalkiä
Näyte 5	59	80/20	7,3	2/1	1/2	1,0	Ei lainkaan
Näyte 5	59	60/40	6,2	9+/9	8/8	1,9	Hyvin lievä
Näyte 8	19	80/20	7,3	0/0	0/0	1,0	Jalkiä
Näyte 8	19	60/40	7,3	1/0	0/0	1,2	Lievä
Näyte 2	61	80/20	7,8	2/3	3/3	1,2	Jalkiä
Näyte 2	61	60/40	9,35	8+/9	9/9	2,7	Koht. - voimakas
III. Seokset näytteen 3 kanssa							
Näyte 6	22	80/20	1,6	1/1	1/2	1,0	Ei lainkaan
Näyte 6	22	60/40	5,7	2/3	1/1	1,2	Ei lainkaan
Näyte 5	59	80/20	2,3	1/2	3/3	1,3	Ei lainkaan
Näyte 5	59	60/40	6,0	8/8	8+/9	2,0	Ei lainkaan
Näyte 8	19	80/20	1,5	0/0	0/0	1,1	Ei lainkaan
Näyte 8	19	60/40	3,6	1/1	1/2	1,2	Ei lainkaan
Näyte 2	61	80/20	1,8	0/2	3/3	1,1	Ei lainkaan
Näyte 2	61	60/40	6,1	9/10	9+/9	2,3	Ei lainkaan
IV. Tarkistus ¹	35			9/8+	6+/6+	1,6	Lievä

Tarkistuspolymeerillä oli koostumus: 10 EA/35 BA/48,8 ST/3,7 MMA/2MAA/0,5 ureidofunktionaalinen monomeeri

BA = Butyyliakrylaatti EHA = 2-etyyliheksyyliakrylaatti
 ST = Styreeni AN = Akryyliniiri
 MMA = Metyyliimetakrylaatti

5 Esimerkki 4

Tämä esimerkki osoittaa, että tarvitaan 30 %:n minimimäärä kovaa faasia, jonka $T_g = 63$, jotta tarttuvuuden vastustuskyky alkaisi parantua. 40 %:n määrällä kovaa faasia tarttuvuuden vastustuskyky on hyvä. Lisäksi BA/ST-seokset, jotka sisälsivät pehmeää faasia, jonka $T_g = 15$, osoittivat voimakasta halkeilua matalan lämpötilan kalvonmuodostuskokeessa, mutta halkeilua ei havaittu, kun käytettiin pehmeää faasia, jonka $T_g = 4$. Tg-arvon 9 pehmeä faasi antoi keskinkertaiset tulokset. BA/MMA-seokset antoivat hyvän kalvonmuodostuksen (ei halkeilua), kun faasin Tg-arvo oli 10.

Taulukko 5

15 Pehmeän faasin Tg-arvon ja seossuhteiden vaikutus seoksen ominaisuuksiin, vertailu BA/ST:n ja BA/MMA:n välillä

	Tarttuvuuden vastustuskyky			Kalvonmuodostuksen pettäminen paljaalla mäännyllä matalassa lämpötilassa 8 °C:ssa
Koostumus	Tg ¹⁾	1 vrk/ 20 °C	7 vrk/ 38 °C	
I. Pehmeä faasi				
Näyte 7	14,9	0/0	0/0	Ei lainkaan
61 BA/34 St	8,8	0/0	0/0	Ei lainkaan
Näyte 1	4,3	0/0	0/0	Ei lainkaan
Näyte 3	10,8	0/0	0/0	Ei lainkaan
61 BA/36 MMA	1,8	0/0	0/0	Ei lainkaan
II. Kylmäseokset kovan BA/St²⁾:n kanssa (MFT = 60 °C/Tg = 63,7 °C)				
Pehmeä faasi	Pehmeä/ koba suh- de			
Näyte 7	70/30	3+/3+	3+/3+	Voimakas
Näyte 7	65/35	8+/8	4/6	Voimakas
Näyte 7	60/40	8+/9	9/9	Voimakas
61 BA/34 St	60/40	8/8+	8+/8+	Lievä
Näyte 1	70/30	3/3	3+/4	Ei lainkaan
Näyte 1	65/35	4+/4+	4+/5	Ei lainkaan
Näyte 1	60/40	8/8+	6/7	Ei lainkaan
III. Kylmäseokset kovan BA/MMA³⁾:n kanssa (MFT = 60 °C/Tg = 60,4 °C)				
Näyte 3	60/40	8+/8	9/9	Ei lainkaan
61 BA/36 MMA	60/40	9/9	9/9	Ei lainkaan
IV. Tarkistus ⁴⁾		4+/5	5/5	Koht. - voimakas
Tarkistus ⁵⁾		4/4	4+/5	Lievä

- 1) DSC käännepiste, °C
- 2) Näyte 2
- 3) Näyte 4
- 5 4) Tarkistuspolymeerin koostumus oli: 10 EA/35BA/48,8 ST/3,7 MMA/2MAA/0,5 ureidofunktionaalinen monomeeri.
- 5) Tarkistus oli kahden polymeerin seos: polymeeri 1 (96 % seoksesta) oli 57 EA/41,7 MMA/1,3 MAA, polymeeri 2 (4 %) oli 43,4 BA/51,1 MMA/2AA/3,5 ureidofunktionaalinen monomeeri.

Patenttivaatimukset

1. Vesipitoinen pinnoitekoostumus, joka sisältää polymeeristä, kalvon muodostavaa sideainetta, **tunnettu** siitä, että kalvon muodostava polymeerinen sideaine on vapaa haihtuvista orgaanisista liuottimista tai muista orgaanisista, kalvonmuodostus-
5 aineena tai yhteensulautusaineena toimivista komponenteista ja käsittää liuotinta sisältämättömän, pigmenttoimattoman seoksen, jossa on ainakin yhtä kovaa emulsiopolymeerilateksia, jonka lasisiirtymälämpötila (T_g) on korkeampi kuin $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, edullisesti välillä $25\text{--}65\text{ }^{\circ}\text{C}$, ja ainakin yhtä pehmeää emulsiopolymeerilateksia, jonka T_g on välillä $-5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$, mainitun kovan emulsiopolymeerin seososuuden ollessa 20-40
10 paino-% ja mainitun pehmeän emulsiopolymeerin seososuuden ollessa 60-80 paino-% ja sekä kovan että pehmeän emulsiopolymeerin ollessa sellaisista monomeerijärjestelmistä saatuja kopolymeerejä, jotka muodostuvat pääosin joko butyyliakrylaatista ja metyyli-
15 metakrylaatista tai butyyliakrylaatista ja styreenistä ja sisältävät valinnaisesti pienemmän määrän yhtä tai useampaa muuta monoetyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeriä, jolloin pehmeän ja kovan polymeerin monomeerikomponentit voivat olla keskenään samat tai erilaiset.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kalvon muodostavan sideaineen pehmeä emulsiopolymeerikomponentti muodostaa 60 paino-% seoksesta ja omaa T_g :n, joka on $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, että kalvon muodostavan sideaineen kova
20 emulsiopolymeerikomponentti muodostaa 40 paino-% seoksesta ja omaa T_g :n, joka on $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, ja että sekä pehmeä polymeeri että kova polymeeri ovat kopolymeerejä, jotka on muodostettu monomeerijärjestelmistä, jotka koostuvat butyyliakrylaatista, styreenistä, metakryylihaposta ja/tai metyyli-
25 metakrylaatista mutta eri pehmeiden ja kovien polymeerien edellyttämissä erilaisissa suhteissa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että pehmeän emulsiopolymeerin ja kovan emulsiopolymeerin hiukkasten keskihalkaisijoiden erotus on sellainen, että pehmeän polymeerin hiukkasten keskihalkaisija on ainakin
300 nm suurempi kuin kovan polymeerin.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että pehmeän
30 emulsiopolymeerin hiukkasten keskihalkaisija on noin 530 nm ja että kovan emulsiopolymeerin hiukkasten keskihalkaisija on noin 120 nm.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se muodostaa vesipitoisen maaliseoksen.

Patentkrav

1. Vattenbaserad beläggningsskomposition som innehåller ett polymeriskt filmbildande bindemedel, **kännetecknad** av att det filmbildande polymeriska bindemedlet
5 är fritt från flyktiga, organiska lösningsmedel eller andra organiska, som filmbildningsmedel eller sammansmältningsmedel fungerande komponenter och innefattar en lösningsmedelsfri, icke pigmenterad blandning av åtminstone en hård emulsionspolymerlatex med en glastemperatur (T_g) högre än 25 °C, företrädesvis från 25 till 65 °C; och åtminstone en mjuk emulsionspolymerlatex med ett T_g -värde av från -5
10 till 10 °C; vilken blandning innefattar från 20 till 40 vikt-% av den hårda emulsionspolymeren och från 60 till 80 vikt-% av den mjuka emulsionspolymeren; och vari nämnda hårda och mjuka emulsionspolymerer båda är sampolymerer härrörande från monomersystem, varav åtminstone huvudandelen utgörs av antingen butylakrylat och metylmetakrylat eller av butylakrylat och styren och i vilka eventuellt ingår
15 en mindre mängd av en eller flera andra monoeteniskt omättade monomerer, varvid monomerkomponenterna för den mjuka och den hårda polymeren kan vara sammellan lika eller olika.
2. Komposition enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att den mjuka emulsionspolymeren av det filmbildande bindemedlet utgör 60 vikt-% av blandningen och har
20 ett T_g -värde av 5 °C, att den hårda emulsionspolymeren i det filmbildande bindemedlet utgör 40 vikt-% av blandningen och har ett T_g -värde av 65 °C, och att både den mjuka polymeren och den hårda polymeren är sampolymerer bildade av monomersystem bestående av butylakrylat, styren, metakrylsyra och/eller metylmetakrylat, men i sådana olika förhållanden som är nödvändiga för åstadkommande av de
25 olika mjuka och hårda polymererna.
3. Komposition enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknad** av att skillnaden mellan medelpartikeldiametern för den mjuka emulsionspolymeren och den hårda
30 emulsionspolymeren är sådan att medelpartikeldiametern för den mjuka polymeren är åtminstone 300 nm större än den för den hårda polymeren.
4. Komposition enligt patentkrav 3, **kännetecknad** av att medelpartikeldiametern för nämnda mjuka emulsionspolymer är ca 530 nm och att medelpartikeldiametern
35 för nämnda hårda emulsionspolymer är ca 120 nm.
5. Komposition enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknad** av att den utgör en vattenbaserad målarfärgblandning.