

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 915851 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 915851

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09D127/12
C09D127/18
C09D131/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 12.12.1991

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 12.12.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 16.06.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

15.12.1990 DE 4040128

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Schlipf, Michael, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Blädel, Hermann, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Fluoripitoinen lakkasideaine

Fluorhaltigt lackbindemedel

Fluoripitoinen lakkasideaine

Keksintö koskee fluoripitoista lakkasideainetta.

Fluoripitoisiin kopolymeereihin perustuvat lakka-
 5 systeemit, jotka sisältävät osaksi verkkoutumiskykyisiä
 OH-ryhmiä, ovat tunnettuja. Tavallisesti sellaisissa lak-
 kasysteemeissä on suuret osuudet pigmenttejä, jotta niiden
 avulla valmistetuilla maaleilla, esimerkiksi julkisivumaa-
 leilla, olisi hyvä peittävyys. Kuitenkin upotetut pigment-
 10 tihiukkaset toimivat tietyssä määrin vieraina kappaleina
 ja häiriökohtina, jotka voivat avata hyvin ohuita kanavia
 kosteuden tunkeutumiselle äärimmäisissä tapauksissa pin-
 noitteen läpi alustaan asti. Ennen kaikkea metallisten
 substraattien ollessa kyseessä tämä johtaa korroosioilmi-
 15 öihin, mikä taas voi johtaa esimerkiksi ruostehiukkasten
 poistumiseen pintaan ja siten pinnan värjäytymiseen. Sen
 vuoksi usein menetellään niin, että varsinaisen maalin
 lisäksi levitetään lisäksi enemmän tai vähemmän pigmentoi-
 tu pintakerros. Tämä on kuitenkin lisäkustannuksia vaativa
 20 työvaihe.

Nyt on yllättävästi keksitty, että mainittuja hait-
 toja ei esiinny, jos lakkasysteemiin lisätään niin kutsut-
 tua fluorattua hiilivetyvahaa. Tämän keksinnön mukaisesti
 esitetään siis fluoripitoinen lakkasideaine, joka sisältää

25 a) 5 - 80 paino-% komponenttien a) + b) summasta
 hienojakoista pienimolekyylistä polyfluoriolefiinia, joka
 on sellaisen fluoriolefiinin johdannainen, jolla on kaava
 $CF_2=CFX$, jossa X on F tai Cl ja jonka sulaviskositeetti on
 $10^1 - 10^6$ Pa·s,

30 b) 95 - 20 paino-% komponenttien a) + b) summasta
 fluoripitoista kopolymeeriä, joka muodostuu sellaisen
 fluoriolefiinin kopolymeroituneista yksiköistä, jolla on
 yleinen kaava $CF_2=CFY$, jossa Y on F, perfluorialkyyli-ryhmä,
 jossa on 1 - 8 C-atomia, tai Cl, voimakkaasti haaroittu-
 35 neen karboksyylihapon sellaisen vinyyliesterin kopolyme-

roituneista yksiköistä, jonka asyyliiryhmässä on 9 - 11 C-atomia, ja OH-ryhmiä sisältävän vinyylimonomerin kopolymeroituneista yksiköistä, ja

- 5 c) 20 - 300 paino-osaa 100 paino-osaa kohti komponentteja a) ja b) tavallista lakkaliuotinta.

Komponentti a) on trifluorikloorietyleenin tai edullisesti tetrafluorietyleenin pienimolekyylinen homopolymeeri. Sellaisilla niin kutsutuilla fluorihiilivetyvahoilla - kutsutaan satunnaisesti myös mikro jauheiksi - on
10 pienempi moolimassa kuin tavallisella suurimolekyyllisellä polytetrafluorietyleenillä (PTFE) tai polyklooritrifluorietyleenillä (PCTFE), mikä tulee ilmi matalampana sulaviskositeettina, joka on $10^1 - 10^6$ Pa·s, edullisesti $10^1 - 10^5$ Pa·s.

15 Keksinnön mukaisessa lakkasideaineessa käyttöä varten näiden fluorihiilivetyvahojen tulee olla hienojakoisia. Sopivia ovat jauheet, joiden primaarihiukkasen keskimääräinen hiukkaskoko on 0,1 - 15 μm , edullisesti 0,1 - 10 μm .

20 Sellaisia pienimolekyyllisiä fluorihiilivetyvahoja voidaan valmistaa kahdella erilaisella tavalla, nimittäin ensiksi hajoittamalla suurimolekyyllistä PTFE:ä tai PCTFE:ä pienempiin ketjunpituuksiin, mihin tarkoitukseen voidaan käyttää myös suurimolekyyllisen materiaalin jätteitä, ja
25 toiseksi hajoittamalla suhteellisen lyhyitä ketjuja telomeroimalla TFE:ä tai CTFE:ä sopivien telogeenien läsnä ollessa.

Suurimolekyyllisen PTFE:n hajoitus voidaan suorittaa pyrolyyttisesti lämpötiloissa enimmäkseen yli 400 °C, mahdollisesti alennetussa paineessa ja inerttien kaasujen ja
30 katalysaattoreiden läsnä ollessa. Sellaiset menetelmät ja niistä saatavat tuotteet ovat tunnettuja esimerkiksi US-patenttijulkaisuista 2 496 978, 3 223 739 ja 4 076 760. Samalla tavalla etenevää PCTFE:n pyrolyyttistä hajoitusta

on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisuisissa 2 543 530, 2 664 449 ja 2 854 490.

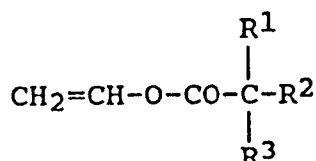
Sellaisia fluorihiilivetyhajoitusvahoja voidaan kuitenkin saada myös hajoittamalla suurimolekyylistä PTFE:ä tai PCTFE:ä suurienergisellä, ionisoivalla säteilyllä, kuten esimerkiksi gammasäteilyllä, röntgensäteilyllä tai neutronisäteilyllä. Sellaisia menetelmiä ja tällöin syntyviä PTFE- ja PCTFE-vahoja on kuvattu esimerkiksi GB-patenttijulkaisussa 768 554, US-patenttijulkaisuisissa 3 766 031, 3 838 030, 4 029 870, 4 036 718, 4 052 278 sekä EP-patenttijulkaisussa 17 349 ja DE-hakemusjulkaisuisissa 2 456 869 ja 2 456 870.

Lopuksi keksinnön mukaisissa lakkasideaaineissa voidaan käyttää myös niin kutsuttuja PTFE- tai PCTFE-hajoitusvahoja, jollaisia saadaan telomeroimalla TFE:ä tai CTFE:ä sopivissa telomeereissä tai oligomeroimalla. Tällöin telomerointi voidaan suorittaa joko itse telogeenissä tai käyttämällä nestefaasina sen seosta jonkin muun orgaanisen liuottimen kanssa tai vesifaasissa telogeenin ja jonkin pinta-aktiivisen aineen läsnä ollessa. Ensimmäisessä tapauksessa syntyy kiinteitä, rakeisia ja kiteisiä vahoja, toisessa tapauksessa kolloidisia vesidispersioita, joista vaha koaguloidaan sopivilla aineilla ja erotetaan, jolloin syntyy rypälemäisiä hiukkasagglomeraatteja, joilla on primaariraerakenne. Sellaisia telomeroimalla valmistettuja PTFE- ja PCTFE-vahoja on kuvattu US-patenttijulkaisuisissa 2 694 701, 2 700 661, 3 067 262, 3 102 862, 3 103 490, 3 105 824 ja 3 956 000.

Tämän keksinnön tarkoituksiin täytyy sellaisille fluorihiilivetyvahojille, joita on myös kaupallisesti saatavissa, suorittaa mahdollisesti vielä hienojauhatus. Hiukkasilla tulee olla keskimääräinen hiukkaskoko (agglomeraattien tapauksessa primaarihiukkasen hiukkaskoko) 0,1 - 15 μm , edullisesti 0,1 - 10 μm . Fluorihiilivetyvahojen sulaviskositeetti on 10^1 - 10^6 Pa·s, edullisesti

$10^1 - 10^5$ Pa·s.

Keksinnön mukaiseen fluoripitoiseen lakkasideaaineeseen kyseeseen tulevat komponentin b) fluoripitoiset kopolymeerit ovat sellaisia, jotka sisältävät sellaisen fluoriolefiinin kopolymeroituja yksiköitä, jolla on yleinen kaava $CF_2=CFY$, jossa Y on F, perfluorialkyyli-ryhmä, jossa on 1 - 8 C-atomia, tai Cl. Näitä ovat esimerkiksi perfluoributeeni-1, perfluoriokteeni-1, perfluorihekseeni-1 ja perfluori-isobuteeni ja edullisesti klooritrifluorietyleenin, heksafluoripropyleeni sekä erityisesti tetrafluorietyleenin. Ne sisältävät lisäksi voimakkaasti haaroituneen karboksyylihapon sellaisen vinyyliesterin kopolymeroituja yksiköitä, joka vastustaa saippuoitumista. Näitä ovat vinyyliesterit, joilla on yleinen kaava



jossa R^1 , R^2 tai R^3 ovat haaroituneita tai suoraketjuisia alkyyli-ryhmiä ja koko asyyli-ryhmässä on 9 - 11 C-atomia. Tällöin korkeintaan yksi näistä ryhmistä R^1 , R^2 , R^3 voi olla vety. Edullisia ovat edellisen kaavan mukaiset haaroituneet asyyli-ryhmät, joissa on 9 C-atomia ja yhden kvartaarisen C-atomin lisäksi vielä toinen kvartaarinen C-atomia tai vielä 1 - 2 tertiaarista C-atomia samassa ryhmässä. Ne sisältävät lopulta vinyylimonomeerien kopolymeroituja yksiköitä, jotka tuottavat lakkasysteemiin verkkoutumista varten tarvittavia OH-ryhmiä. Nämä monomeerit voivat sisältää OH-ryhmiä jo sellaisenaan tai OH-ryhmiä voidaan muodostaa jo valmiiseen kopolymeraattiin ryhmistä, joita saadaan hydrolysoimalla tai alkoholysoimalla OH-ryhmiksi. Ensimmäisen monomeerilajin muodostavat edullisesti hydroksialkyylivinyylieetterit, joiden hydroksialkyyli-ryhmässä

on 1 - 6 C-atomia. Sellaiset kopolymeerit ovat tunnettuja US-patenttijulkaisusta 4 859 755. Toisen monomeerilajin muodostavat edullisesti lyhytketjuisten karboksyylihap-
 5 pojen vinyyliesterit, jotka ovat saippuoitavissa, erityisesti sellaisten karboksyylihappojen, joiden asyyliryhmäs-
 sä on 2 - 4 C-atomia, kuten ennen kaikkea vinyylipropio-
 naatti ja erityisesti vinyyliasetatti. Tällöin voimak-
 kaasti haaroituneen karboksyylihapon vinyyliesteri muo-
 10 dostaa 10 - 60 mol-% ja OH-ryhmiä sisältävä vinyylimono-
 meeri 20 - 50 mol-% ja fluoriolfiini täydentää kolmen
 komponentin summan arvoon 100 mol-%, jolloin fluoriolfiin-
 nin määrä on vähintään 10 mol-%, edullisesti 20 mol-%.

Kopolymerointi mainittujen kopolymerin valmistami-
 seksi suoritetaan edullisesti orgaanisissa liuottimissa,
 15 jotka liuottavat muodostuneen kopolymerin. Siihen tarkoi-
 tukseen sopivia liuottimia ovat erityisesti perfluoratut
 tai fluorilla ja kloorilla perhalogenoidut tai osittain
 halogenoidut liuottimet, kuten esimerkiksi 1,1,2-trikloo-
 ri-1,2,2-trifluorietaani, perfluorisyklobutaani, perfluo-
 20 ri-n-pentaani, -isopentaani, -n-heksaani, -isoheksaani,
 1,1,1,2-tetrafluorietaani tai 1,1,2,2-tetrafluorietaani.
 Lisäksi kyseeseen tulevat alkanolit, kuten tertiaarinen
 butanoli, karboksyylihapoesterit, kuten esimerkiksi bu-
 tyyliasetatti tai n-propyyliasetatti, tai alifaattiset
 25 tai sykloalifaattiset ketonit, kuten esimerkiksi metyyli-
 isobutyryliketoni tai sykloheksanoni, sekä lisäksi alkyy-
 liaromaatit, kuten esimerkiksi tolueeni tai ksyleeni, tai
 myös mainittujen liuottimien seokset sekä lisäksi mainit-
 tujen liuottimien seokset etanolin kanssa.

30 Kopolymerointi mainittujen komponentin b) kopoly-
 merin valmistamiseksi voidaan suorittaa tunnetulla taval-
 la myös vesifaasissa suspensiopolymerointimenetelmän mu-
 kaisesti puskurointiaineiden, sopivien radikaaleja muodos-
 tavien initiaattoreiden ja mahdollisesti pienten emulgaat-
 35 torimäärien läsnä ollessa tai vesipitoisiksi kolloidisik-

si dispersioiksi emulsiopolymerointimenetelmän mukaisesti sopivien, erityisesti fluoripitoisten pinta-aktiivisten aineiden ollessa mukana emulgaattoreina. Myös ketjunsii-
 5 tömässä kopolymeroinnissa.

Aina valitun menetelmän mukaan kopolymeroinnin yhteydessä kopolymeeri muodostuu kirkkaana, matalan viskositeetin omaavana liuoksena, rakeisena jauheena tai vesipitoisena, kolloidisena dispersiona. Viime mainittu saostetaan ensin lisäämällä sopivaa koagulointiainetta tai käyt-
 10 tämällä suuria leikkausvoimia ja muodostunut koagulaatti pestään ja kuivataan.

Niin saadulle kopolymeerille - jos se sisältää OH-ryhmiä tuottavina osina lyhytketjuisen karboksyylihapon
 15 vinyyliesterin yksiköitä - suoritetaan sen jälkeen jälkikäsittely tämän vinyyliesterin yksiköiden saippuoimiseksi, jolloin käsitteellä "saippuointi" tarkoitetaan tässä esterilohkaisua hydrolyysin ja/tai alkoholyysin avulla. Sitä varten jauhemainen kopolymeeri liuotetaan ensin alkano-
 20 liin, jossa on 1 - 4 C-atomia, ja saostetaan sitten vedellä. Saippuointiin voidaan käyttää myös emästen vesiliuoksia tai kvaternaarisia ammoniumhydroksideja.

Liuoksessa olevien kopolymerin jatkokäsittelyä varten on tarkoituksenmukaista käyttää menetelmää, jossa

25 a) ensin poistetaan pääosa liuottimesta tislaamalla normaalipaineessa,

b) sitten poistetaan jäännösmonomeerit alipainetislauksella käyttäen erittäin viskoosin kopolymerin pakko-syöttöä,

30 c) tämä erittäin viskoosi kopolymeeri liuotetaan 1 - 4 C-atomia sisältävän alkanolin ja liuottimen seokseen, jolloin tämän seoksen tulee pystyä liuottamaan myös saippuoitu tuote homogeenisesti, ja

35 d) suoritetaan saippuointi lisäämällä emäksistä ainetta, mahdollisesti poistetaan liuotin kohdan c) tuot-

5 Mainitulla menetelmällä on mahdollista muuttaa mainitun vinyyliesterin yksiköt 50 - 100 prosentin, edullisesti 50 - 80 prosentin osuudelta OH-ryhmiksi.

Sellaisia liuottimia valitaan ennen kaikkea seuraavista ryhmistä: alifaattiset alkoholit, joissa on 1 - 8 C-atomia, erityisesti 4 - 8 C-atomia; polyglykolit kuten etyleenidiglykoli, etyleenitriglykoli, propyleenidiglykoli, propyleenitriglykoli; selllaisten glykolien mono- ja dieetterit kuten esimerkiksi etyleeniglykolimonoetyylieetteri, etyleeniglykolidietyylieetteri, etyleeniglykolimono-butyylieetteri, etyleeniglykolidibutyylieetteri, propyleeniglykolimonometyyлиеetteri; glykoliesterit tai glykolieetteriesterit, kuten esimerkiksi etyleeniglykoliaasetatti tai etyleeniglykoliaasetattietyyлиеetteri, propyleeniglykoliaasetattietyyлиеetteri ja -metyyлиеetteri; lisäksi alkyloidut ja dialkyloidut aromaattit kuten esimerkiksi ksyleeni ja dietyylibentseeni sekä alkyloitujen aromaattien isomeeriseokset, jollaisia myydään kauppanimillä ^RSolveo tai ^RShellsol; ketonit kuten esimerkiksi metyyli-isobutyliketoni, sykloheksanoni ja isoforoni; karboksyylihappoesterit, erityisesti etikkahapon ja propionihapon esterit 1 - 6 C-atomia omaavien alkoholien kanssa; lisäksi

vielä sellaisten liuottimien kaikki seokset, mikäli liuottimet sekoittuvat toisiinsa homogeenisesti.

Fluoripitoisen lakkasideaaineen komponenttien a), b) ja c) sekoittaminen voidaan suorittaa erilaisilla tavoilla. Jos fluoripitoinen kopolymeeri b) on kiinteässä jauhe-
 5 maisessa tilassa, on tarkoituksenmukaista liuottaa tämä kopolymeeri ensin sekoittamalla komponentin c) liuottimeen ja sitten sekoittaa pienimolekyylinen polyhalogeeniolefiini (fluorihilivetyvaha) a) käyttämällä sekoitus-
 10 laitteistoa. Kuitenkin jauhomainen kopolymeeri b) ja fluorihilivetyvaha a) kiinteässä tilassa voidaan myös esisekoittaa kiinteille aineille sopivassa sekoituslaitteistossa ja sitten siirtää liuottimeen c) ja homogenoida käyttämällä sopivaa sekoitinta. Jos jatkokäsittelystä peräisin
 15 oleva fluoripitoinen kopolymeeri b) on komponentin c) liuottimen liuoksessa, kuten edellä on kuvattu, fluorihilivetyvaha a) sekoitetaan ja homogenoidaan käyttämällä tavallisia sekoituslaitteistoja, esimerkiksi helmi- ja kuulamylyjä, lakkaravistelulaitteita, hiekkamylyjä, suihku-
 20 mylyjä, kolmivalssimyllyjä, vaivaimia ja dissolevereita. Edullisesti käytetään helmimyllyjä. Pigementtien ja muiden lisäaineiden sekoittaminen suoritetaan samalla tavalla.

Keksinnön mukaisten lakkakoostumusten sisältämissä kopolymeereissä on OH-ryhmiä, jotka tekevät mahdolliseksi
 25 lakan kemiallisen kovettumisen levityksen jälkeen. Verk-
 koutumismekanismin valinnasta riippuen kovettuminen voi tapahtua lämpötiloissa 10 - 300 °C, edullisesti 15 -
 250 °C.

Jos keksinnön mukaisia lakkasideaineita käytetään lämpökovettuvan lakkakoostumuksen valmistukseen, mukaan
 30 voidaan sekoittaa erilaisia kovettimia, esimerkiksi aminomuoveja kuten melamiinihartseja ja ureahartseja, tai myös moniemäksisiä happoja ja anhydridejä sekä suojattuja polyisosyanaatteja, jolloin nämä seokset ovat yksikomponent-
 35 tisiä päällystyssteemejä.

Näistä syntyy päällysteitä, jotka toimivat erinomaaisesti ja joiden avulla saadaan erityisen elastisia, hyvin tarttuvia, korroosion ja sään kestäviä, erityisesti vettä kestäviä pohjustuksia, peitelakkoja ja yksikerros-
 5 lakkauksia. Sellaisten yksikomponentti-päällystysysteemienä olevien, modifioitujen lakkojen kovettamiseen tarvitaan kovetuslämpötiloja vähintään 80 °C. Verkkoutumisreaktiota voidaan kiihdyttää lisäämällä hapanta katalysaattoria kuten esimerkiksi p-tolueenisulfonihappoa tai sen suo-
 10 loja.

Tyypillisiä esimerkkejä aminomuoveista ovat aminoryhmiä sisältävien yhdisteiden kuten melamiinin, urean, asetoguanamiinin tai bentsoguanamiinin ja aldehydien kuten
 15 esimerkiksi formaldehydin, paraformaldehydin, asetaldehydinin tai glyoksaalin kondensaatiotuotteet sekä tuotteet, joita saadaan eetteröimällä näitä kondensaatiotuotteita alkoholeilla. Tätä varten käytetään edullisesti C₁-C₄-alkoholeja. Esimerkkeinä näistä mainittakoon: heksametyylieetteröity metylolimelamiini, heksabutyylieetteröity metylo-
 20 limelamiini, metyylibutyylieetteröity metylolimelamiini, metyylieetteröity metylolimelamiini, butyylieetteröity metylolimelamiini ja isobutyylieetteröity metylolimelamiini. Yhteensopivuuden kannalta keksinnön mukaisen kopolymerin kanssa on edullista käyttää metyylieetteröityjä
 25 metylolimelamiineja ja tässä erityisesti penta-bis-heksametyylieetteröityjä metylolimelamiineja.

Tyypillisiä esimerkkejä moniemäksisistä hapoista ovat akryylihartsit, joissa on vähintään kaksi karboksyyli-
 30 liryhmää kussakin molekyylissä, polyesterihartsit, joissa on vähintään kaksi karboksyyli-ryhmää kussakin molekyylissä, ja aromaattiset moniemäksiset hapot, kuten esimerkiksi trimelliittihappo ja pyromelliittihappo.

Tyypillisiä esimerkkejä moniemäksisistä happoanhydrideistä ovat meripihkahappoanhydridi, trimelliittihappo-

anhydridi, pyromelliittihappoanhydridi ja vinyylipolymeerit, joissa on karboksyylihapoanhydridiryhmiä.

Tyypillisiä esimerkkejä suojatuista polyisosyanaateista saadaan, kun polyuretaanikemiasta tunnettuja polyisoyanaatteja suojataan tavallisilla suojausaineilla, kuten esimerkiksi alkoholeilla, fenolisia OH-ryhmiä omaavilla yhdisteillä, oksiimeilla, laktaameilla, asetetikkahapon etyyliestereillä ja N-monosubstituoiduilla karboksyylihapoamideilla. Mahdollinen on myös isosyanaatin termoreversiibeli suojaus dimeroimalla isosyanaattiryhmiä uretdioniksi.

Jos fluoripitoista lakkasideainetta toisaalta käytetään sellaisen lakkakoostumuksen valmistukseen, jolla kovettuminen tulee tapahtumaan jo huoneenlämpötilassa, verkkouttavana aineena käytetään suojaamatonta polyisosyanaattia. Tällaisessa käytössä kovetin sekoitetaan ennen käyttöä erikseen ja käytetään kaksikomponenttista päällystysysteemiä.

Tyypillisiä esimerkkejä polyisosyanaateista ovat alifaattiset di-isosyanaatit kuten heksametyleenidi-isosyanaatti, trimetyyliheksametyleenidi-isosyanaatti ja tetrametyleenidi-isosyanaatti; alisykliset di-isosyanaatit kuten ksyleenidi-isosyanaatti, metyyliisokloheksaani-2,4- tai -2,6-di-isosyanaatti, isoforonidi-isosyanaatti ja 4,4'-metyleenibissisokloheksyyli-isosyanaatti; polyisosyanaatit, joissa on biureettihaaroittuminen ja joita saadaan saattamalla mainitut polyisosyanaatit reagoimaan veden kanssa; ja polyisosyanaatit, joissa on isosyanuraattirengas ja joita saadaan polymeroimalla mainittuja di-isosyanaatteja.

Isosyanaatti-additioreaktiota nopeuttavat useat katalysaattorit, jolloin sellaiset, joilla on elektroni-donori- (Lewis-emäkset) tai -akseptoriominaisuuksia (Lewis-hapot), ovat tärkeimpiä. Tertiaariset amiinit, kuten esimerkiksi trietyyliamiini, dietyylietanoliini, dime-tyylietanoliini, 1,4-diatsabisiklo(2,2,2)oktaani ja

sykloheksyyliidimetyyliamiini ovat Lewis-emäksinä tehokkaita katalysaattoreita. Myös asylointikatalysaattorina tunnettu 4-dimetyyliaminopyridiini katalysoi isosyanaattireaktiota. Katalyyttisesti vaikuttavina Lewis-happoina tärkeimpiä ovat tinayhdisteet. Esimerkiksi tina(IV)yhdisteitä
 5 kuten esimerkiksi dibutyylitinadilauraattia ja -diasetaattia tai tina(II)yhdisteitä kuten tinadioktanoaattia käytetään hyvin tehokkaina katalysaattoreina.

Lopulta on mahdollista suorittaa verkkoutus myös
 10 epoksidihartseilla, jolloin se toteutetaan lämmössä katalysaattoreiden, erityisesti litiumsuolojen ja kvaternaaristen ammoniumsuolojen avulla.

Keksinnön mukaisiin lakkakoostumuksiin voidaan lisätä kaikkia lakkateollisuudessa tavallisia pigmenttejä ja
 15 täyteaineita, erityisesti titaanidioksidia, rautaoksidea, mutta myös kadmiumsulfidia, sinkkisulfidia, lyijyvalkoista, bariumsulfaattia, pyrogeenista piihappoa, bentonia ja liitua sekä myös ftaalisyaniiniväriaineita. Pigmentointisuhteen komponentit (a + b) : pigmentti tulisi tällöin
 20 olla painosuhteella 1 : 0 - 1 : 1, jotta keksinnön mukaisen päällystysjärjestelmän edut eivät vaikuttaisi haitallisesti.

Lisäksi sellaisiin lakkasekoitusohjeisiin voidaan lisätä tavallisia lisäaineita, kuten esimerkiksi juoksevuutta parantavia aineita, dispergointiaineita, kostutusaineita, UV-absorbereja tai apuaineita, kiillon tai tartunnan parantamiseksi. Mahdollisesti voidaan kuitenkin
 25 lisätä myös himmennysaineita.

Mainittuja verkkouttavia aineita lisäämällä muotoilluilla lakkakoostumuksilla saadaan päällysteitä, joita
 30 voidaan levittää mitä erilaisimmille substraateille ja verkkouttavasta aineesta riippuen kovettaa huoneenlämpötilassa tai polttaa kohotetuissa lämpötiloissa. Substraatteja siihen tarkoitukseen ovat erityisesti metallit kuten
 35 esimerkiksi rauta, teräs, alumiini, kupari, pronssi ja

messinki, mutta myös muut kovat pinnat kuten lasi, kera-
miikka, betoni tai myös puu tai muovipinnat. Alustan pitää
mahdollisesti olla esikäsitelty mekaanisesti. Jos subst-
raattimateriaali on huonosti tarttuva, voi olla tarkoituk-
5 senmukaista suorittaa pinnoitus etukäteen primerillä.

Levittäminen voidaan suorittaa kaikilla tavallisil-
la menetelmillä kuten sumuttamalla, raakeloimalla, harjaa-
malla, rullaamalla, upottamalla, valuttamalla, valssaamal-
la tai sivelemällä. E erityisen sopivia keksinnön mukaisen
10 lakkasideaaineen perustalle muotoillut lakkasysteemit ovat
selllaisten kohteiden kylmäkovettuviin päällysteisiin, jot-
ka joutuvat alttiiksi sään vaikutuksille. Lisäksi nämä
lakkakoostumukset sopivat myös teollisiin polttolakkauk-
siin, ennen kaikkea niin kutsutulla nauhapäällystysmene-
15 telmällä ("coil coating").

Sellaista fluorihiilivetyvahaa sisältävä keksinnön
mukainen fluoripitoinen lakkasideaine saa aikaan lakka-
koostumuksille fluorihiilivetyvahaa sisältämättömään ver-
rattuna parantuneen säänkestävyyden ja lisääntyneen kor-
20 roosisuojan. Sitä paitsi fluorihiilivetyvahat saavat lak-
kapinnalle aikaan paremmat liukuominaisuudet ja tarttumis-
ta estävät ominaisuudet, ennen kaikkea jäätä ja lunta vas-
taan. Ne estävät likaantumista ja kohottavat itsepuhdistu-
mistehoa päällysteillä, jotka ovat sään vaikutusten alai-
25 sina. Ne saavat lisäksi aikaan esteettisen himmentymisvai-
kutuksen valkoisille, värilliselle ja myös värittömille
lakkauksille.

Seuraavat esimerkit selventävät keksintöä:

Seuraavissa esimerkeissä käytettiin seuraavia koe-
30 menetelmiä ja testejä:

Pölykuivuminen vastaa kuivausastetta 1 DIN-normin
53 150 "Siveltävien aineiden kuivumisasteen määrittäminen" mu-
kaan.

Takertumattomaksi kuivuminen vastaa kuivausastetta
35 2 DIN-normin 53 150 mukaan.

Heilurikovuus Königin mukaan: DIN-normi 53 157

Erichsen-syventymä: ISO-ohje 1520

Isku: ECCA (European Coil-Coater's Association)

T 5, vastaa viitenormeja ASTM D 2794 - 69 ja ISO R 291

5 Lyijykynäkovuus: ECCA T 4

Taivutuskoe (T-taivutus):

Lakka levitetään alumiinipellille (Bonder Al 722).

Kalvonpaksuus märkänä 100 μm , vastaa 20 - 22 μm kuivana.

10 Yhden senttimetrin levyinen suikale tätä peltiä murretaan ulkopuolella olevan kalvon kanssa ja taivutetaan 180 °.

Tätä käsittelyä toistetaan samalle kaistaleelle (kasvattamalla taivutussädetä) niin kauan, että kalvo ei enää repeä (T 0 = ei repeä ensimmäisen taivutuksen yhteydessä, T 1 = ei repeä toisen taivutuksen yhteydessä, jne.).

15 Esimerkki 1

Sekoitus helmimyllyssä:

- Kopolymeeri, joka koostuu 37 mooliprosentista kopolymeroituja TFE-yksiköitä, 31 mooliprosentista sellaisen voimakkaasti haaroittuneen karboksyylihapon vinyylisterin yksiköitä, jonka asyyliiryhmässä on 9 C-atomia (jolloin asyyliiryhmässä on isomeeriseos, joka sisältää 20 mol-% C-ketjuja, joissa on kaksi kvartaarista C-atomia; 68 mol-% C-ketjuja, joissa on yksi kvartaarinen ja kaksi tertiaarista C-atomia; 4 mol-% C-ketjuja, joissa on yksi kvartaarinen ja yksi tertiaarinen C-atomia), ja 32 mooliprosentista vinyyliaasetatin kopolymeroituja yksiköitä; OH-luku saippuoinnin jälkeen 115 (50-painoprosenttinen liuos butyyliasetaatissa), 200,0 g

30 - TFE-rakennevaha (sulaviskositeetti $1,8 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, keskimääräinen primaarihiukkasen hiukkaskoko $d_{50} 0,4 \mu\text{m}$), 40 g.

Lakkaerä:

- Helmimyllyerä kuten edellä, 240,0 g

- Heksametyleenidi-isosyanaatti-trimeeri,

35 75-painoprosenttinen liuos (^RDesmodur N 75), 52,2 g

- Dibutyyylitinadilauraatti (1-paino-
prosenttinen liuos ksyleenissä, 200,0 mg

Lakan kovettuminen tapahtuu lämpötilassa 20 °C.
Seos levitetään levityslaitteella lasilevyille. Päällys-
teelle suoritetaan erilaisia kokeita. Läpäisyneopeuden mää-
ritys suoritetaan vapaalle kalvolle. Näitä mittauksia var-
ten kalvo liuotetaan ensin lasilevystä. Tulokset on esi-
tetty taulukossa 1.

10 Taulukko 1

<u>Koe</u>	<u>Tulos</u>
Pölykuivuminen	35 min
Kuivuminen takertumattomaksi	60 min
Heilurikovuus 7d	138 s
15 Läpäisyneopeudet (kalvon paksuus 100 µm):	
H ₂ O (g/m ² ·d)	4,5
O ₂ (cm ³ /m ² ·d·bar)	322
N ₂ (cm ³ /m ² ·d·bar)	88
CO ₂ (cm ³ /m ² ·d·bar)	1455

20

Esimerkki 2

Päällysteiden valmistus suoritetaan kuten esimer-
kissä 1 on kuvattu, mutta päällysteiden kovuuden muuttami-
seksi käytetään erilaisia määriä heksametyleenidi-isosya-
naattitrimeeriä. Yhteys käytetyn kovetinmäärän ja saatavan
päällysteen kovuuden välillä on esitetty taulukossa 2.

25

Taulukko 2

<u>Kovettimen määrä</u>	<u>Heilurikovuus 7 d</u>
65,3 g	148 s
78,3 g	156 s
91,4 g	162 s

30

Esimerkki 3

(Vertailuesimerkki ilman fluorihiilivetyvahaa)

Lakkaerä:

5	- Kopolymeeri esimerkistä 1 (50-painoprosenttinen liuos butyyilasetaatissa)	200,0 g
	- Heksametyleenidi-isosyanaatti-trimeeri, 75-painoprosenttinen liuos (^R Desmodur N 75)	52,2 g
10	- Dibutyyylitinadilauraatti (1-painoprosenttinen liuos ksyleenissä)	200,0 mg

Lakan kovettaminen suoritetaan lämpötilassa 20 °C. Päällysteen valmistus ja kokeiden suoritus esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

15 **Taulukko 3**

<u>Koe</u>	<u>Tulos</u>
Pölykuivuminen	30 min
Kuivuminen takertumattomaksi	60 min
Heilurikovuus 7d	164 s
20 Lämpäisynopeudet (kalvon paksuus 100 µm):	
H ₂ O (g/m ² ·d)	6,6
O ₂ (cm ³ /m ² ·d·bar)	412
N ₂ (cm ³ /m ² ·d·bar)	84
CO ₂ (cm ³ /m ² ·d·bar)	1786

25

Esimerkki 4

Seos helmimyllyssä:

	- Kopolymeeri esimerkistä 1 (50-painoprosenttinen liuos butyyliasetaatissa)	100,0 g
30	- Butyyliasetaatti	43,0 g
	- TFE-rakennevaha (saatu hajoittamalla TFE:ä pyrolyyttisesti;	
	sulaviskositeetti 1,2·10 ² ;	
	keskimääräinen hiukkaskoko d ₅₀ 9 µm)	20,0 g
35		163,0 g

Lakkaerä:

	- Helmimyllyerä kuten edellä	163,0 g
	- Heksametyleenidi-isosyanaattitrimeeri, (75-painoprosenttinen liuos (^R Desmodur N 75)	26,1 g
5	- Dibutyylitinadilauraatti (1-painopro- senttinen liuos ksyleenissä)	100,0 mg

10 Lisäämällä lisää butyyliasetaattia viskositeetti
säädetään arvoon 20 s (virtaussuppilo DIN 53 211) ja lakka
levitetään suihkupistoolilla. Päällysteelle suoritetaan
erilaisia testejä. Tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4

	<u>Koe</u>	<u>Tulos</u>
15	Pölykuivuminen	10 min
	Kuivuminen takertumattomaksi	40 min
	Heilurikovuus 7d	158 s

Esimerkki 5

20	Seos helmimyllyssä:	
	- Kopolymeeri esimerkistä 1 (50-painopro- senttinen liuos butyyliasetaatissa)	200,0 g
	- TFE-rakennevaha (kuten esimerkissä 1)	40,0 g
25	- Suojattu alifaattinen isosyanaatti (25- painoprosenttinen liuos metoksiopropyyliasetaa- tissa; ^R Additol VXL 9946)	241,0 g

Kalvopäällystys:

Helmimyllyerä kuten edellä

Seos levitetään alumiinipellille (Bonder Al 722).

30 Raakelipäällyste 100 µm märkänä, noin 20 - 22 µm kuivana.
PMT (Peak-metal-temperature): 224 - 232 °C.
Päällysteelle suoritetaan erilaisia kokeita. Tulokset on
esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5

	<u>Koe</u>	<u>Tulos</u>
	Asetonikoe	>100
	Isku	70
5	T-taivutus	T2
	Tarttuvuus T-taivutuksen jälkeen	0
	Lyijykynäkovuus	F

Esimerkki 6

10 Seos helmimyllyssä:

	- Kopolymeeri esimerkistä 1 (50-painoprosenttinen liuos butyyliasetaatissa)	200,0 g
	- TFE-rakennevaha (kuten esimerkissä 4)	40,0 g
	- Pentametyylieetteröity metylolimelamiini (^R Maprenal MF 900)	25,0 g
15	- p-tolueenisulfonihappo	120,0 g

Kalvopäällystys:

Helmimyllyerä kuten edellä

Seos levitetään alumiinipellille (Bonder Al 722).

20 Raakelipäällyste 100 µm märkänä, noin 20 - 22 µm kuivana. Päällyste poltetaan kahdella eri menetelmällä ja sen jälkeen sille suoritetaan erilaisia kokeita. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

25 Taulukko 6

	Koe	Polttto-olosuhteet 190°C/15 min.	Polttto-olosuhteet 330°C/45 s
30	Asetonitesti	336	>100
	Isku	80 ip	75 ip
	T-taivutus	T3	T3
	Tarttuvuus T-taivutuksen jälkeen	0	0
35	Lyijykynäkovuus	H4	F

Esimerkki 7

Seos helmimyllyssä:

- Kopolymeeri, joka koostuu 47 mooliprosentista kopolymeroituja TFE-yksiköitä, 30 mooliprosentista voimakkaasti haaroittuneen vinyyliesterin [jonka asyyliiryhmä on seos, joka koostuu oleellisesti asyylikomponentista, jossa $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, $R^3 = CH_3(CH_2)_4-$, ja toisesta asyylikomponentista, jossa $R^1 = CH_3$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = CH_3(CH_2)_5-$] yksiköitä ja 23 mooliprosentista ω -hydroksi-n-butyylivinyylietterin kopolymeroituja yksiköitä (50-painoprosenttinen liuos butyyliasetaatissa)

- TFE-rakennevaha (kuten esimerkissä 1)	40,0 g
- Titaanidioksidi (tyyppi CL 310)	50,0 g
- Butyyliasetaatti	<u>86,0 g</u>
	376,0 g

Lakkaerä:

- Helmimyllyerä kuten edellä	376,0 g
- Heksametyleenidi-isosyanaattitrimeeri, 75-painoprosenttinen liuos (^R Desmodur N 75)	44,0 g
- Dibutyylitinadilauraatti (1-painoprosenttinen liuos ksyleenissä)	200,0 mg

Päällyste levitetään levityslaitteella lasilevylle. Kalvon paksuus on märkänä 100 μ m. Päällysteelle suoritetaan erilaisia kokeita. Tulokset on koottu taulukkoon 7.

Taulukko 7

<u>Koe</u>	<u>Tulos</u>
Pölykuivuminen	>5 h
Kuivuminen takertumattomaksi	<24 h
Heilurikovuus 7d	73 s
"Sun"-testi*)	0 h
	250 h
	500 h
	750 h
	1000 h
	69 %
	67 %
	66 %
	66 %
	64 %

*) Pinnan kiillon määrittäminen 60 asteen peiliheijastuksessa DIN-normin 67 530 mukaan (heijastunut valointensiteetti prosentteina säteilytetyn valointensiteetin vastatessa 100 prosenttia)

Patenttivaatimukset:

1. Fluoripitoinen lakkasideaine, t u n n e t t u
5 siitä, että se sisältää

a) 5 - 80 paino-% komponenttien a) + b) summasta
hienojakoista pienimolekyylistä polyfluoriolefiinia, joka
on sellaisen fluoriolefiinin johdannainen, jolla on kaava
CF₂=CFX, jossa X on F tai Cl ja jonka sulaviskositeetti on
10 10¹ - 10⁶ Pa·s,

b) 95 - 20 paino-% komponenttien a) + b) summasta
fluoripitoista kopolymeeriä, joka muodostuu sellaisen
fluoriolefiinin kopolymeroituneista yksiköistä, jolla on
yleinen kaava CF₂=CFY, jossa Y on F, perfluorialkyyli-ryhmä,
15 jossa on 1- 8 C-atomia, tai Cl, voimakkaasti haaroittuneen
karboksyylihapon sellaisen vinyyliesterin kopolymeroi-
tuneista yksiköistä, jonka asyyli-ryhmässä on 9 - 11 C-ato-
mia, ja OH-ryhmiä sisältävän vinyylimonomeerin kopolyme-
roituneista yksiköistä, ja

20 c) 20 - 300 paino-osaa tavallista lakkaliuotinta
100 paino-osaa kohti komponenttien a) + b) summaa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen fluoripitoinen
lakkasideaine, t u n n e t t u siitä, että komponentti
a) on pienimolekyylinen PTFE.

25 3. Lakkakoostumus, joka sisältää fluoripitoista
lakkasideainetta ja tavallisia verkkouttavia aineita,
t u n n e t t u siitä, että fluoripitoinen lakkasideaine
sisältää

a) 5 - 80 paino-% komponenttien a) + b) summasta
30 hienojakoista pienimolekyylistä polyfluoriolefiinia, joka
on sellaisten fluoriolefiinien johdannainen, joilla on
kaava CF₂=CFX, jossa X on F tai Cl ja jonka sulaviskosi-
teetti on 10¹ - 10⁶ Pa·s,

b) 95 - 20 paino-% komponenttien a) + b) summasta
35 fluoripitoista kopolymeeriä, joka muodostuu sellaisen

fluoriolefiinin kopolymeroituneista yksiköistä, jolla on yleinen kaava $CF_2=CFY$, jossa Y on F, perfluorialkyyliiryhmä, jossa on 1 - 8 C-atomia, tai Cl, voimakkaasti haaroittuneen karboksyylihapon sellaisen vinyyliesterin kopolymeroituneista yksiköistä, jonka asyyliiryhmässä on 9 - 11 C-atomia, ja OH-ryhmiä sisältävän vinyylimonomeerin kopolymeroituneista yksiköistä, ja

- c) 20 - 300 paino-osaa tavallista lakkaliuotinta 100 paino-osaa kohti komponenttien a) + b) kokonaismäärää, ja että tavallisia pigmenttejä lisätään määrä 0 - 1 paino-osaa 1 paino-osaa kohti komponenttien a + b summasta.

Missing
part