



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 58139

C (45) Patentti myönnetty 10 12 1980
Patent meddelat

(51) Kv.kl.³/Int.Cl.³ C 08 F 218/04, 2/20

(21) Patentihakemus — Patentsökning	3686/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	19.12.74
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	19.12.74
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	23.06.75
(44) Nähtävöispanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.08.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	22.12.73

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2364364.3

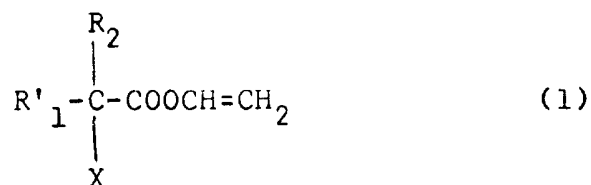
- (71) Hoechst Aktiengesellschaft, Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt/Main 80, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Knut Henning Becker, Darmstadt, Karl-Josef Rauterkus, Kelkheim/Taunus, Detlev Seip, Kelkheim/Taunus, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Päälystysaineiden ja liimojen valmistuksessa tai sideaineena käytettävä vesipitoinen dispersio - Vattenhaltig dispersion, vilken är användbar vid framställning av beläggningsmedel och lim eller som bindemedel

Keksintö kohdistuu verkkoutuviin, vesipitoisiin kopolymerisaattidispersioihin vinyyliestereistä, α -halogeenialkaanikarboksylinappovinyyliesteristä ja mahdollisesti muista eteenisesti tyydyttämättömistä monomeereistä.

Verkkoutuvien kopolymerisaattien vesidispersiot ovat tunnettuja. Tällöin erotetaan kaksi verkoitusmenetelmää: verkoittaminen valmistuksen aikana polymeroimalla mukaan polyfunktionaalisia monomeerejä, kuten diallyyliyhdisteitä, diakrylaatteja tai dimetakrylaatteja tai verkoittamalla jälkikäteen polymeroimalla mukaan reaktiivisia monomeerejä, kuten hydroksi-, epoksi-, halogeenihydriini- tai aktivoituja halogeeniyhdisteitä. Ensimmäisen verkoitustavan avulla saadaan kopolymerisaatteja, joiden verkoitusaste on määrätty eikä siihen voida jälkikäteen vaikuttaa. Lisäksi esiverkoitettaessa voimakkaammin ovat lateksiosaset heikos-

ti valuvia niin, että ei voida taata tyydyttävää kalvonmuodostusta. kopolymerisaattien jälkikäteen tapahtuva verkoitus mukaanliitettujen reaktiivisten monomeerien avulla tarjoaa sen edun, että verkoitusastetta voidaan säätää valvotusti. Esimerkkinä mainittakoon *n*-metyloliryhmiä sisältävien polymerisaattien verkoitus hapoilla tai lämpöä käyttäen ja epoksidiryhmiä sisältävien kopolymerisaattien verkoitus diamiineilla. Myös aktivoitujen klooripitoisten monomeerien liittäminen kopolymerisaattiin verkoituksen suorittamiseksi jälkikäteen on esitetty jo useita kertoja, esim. DE-patenttijulkaisussa 1 204 407, FR-patenttijulkaisussa 2 007 881 ja DE-patenttijulkaisussa 2 110 190. Kaikissa näissä tapauksissa eristettiin kuitenkin kopolymerisaatti ensin ja verkoitusaineiden, katalyyttien tai kiindytymien, täyteaineiden ja muiden lisäaineiden lisäämisen jälkeen verkoitettiin kohotetuissa lämpötiloissa, jolloin saatiin elastomeerisia muotomassoja. Alkaalisesti verkoitettavia akryyli-esteri-kopolymerisaattidispersioita mukaanliitettujen halogeenialkaanikarboksyylihappovinyyliesteriryhmien kanssa on esitetty DE-patenttijulkaisussa 2 223 630. Tämä verkoitustapa on kuitenkin epäedullinen esim. vinyylisetaattirikkaita polymeerejä varten, koska alkaalin vaikutuksesta esteriryhmät saippuoituvat erittäin helposti. Enemmän kuin 50 mooli-% sisältäviä halogeenialkaanikarboksyylihappovinyyliesterien kopolymerisaatteja on esitetty DE-patenttijulkaisussa 1 472 797, 1 597 513, 1 914 057 ja 1 914 558. Näitä polymeerejä valmistetaan osaksi reagoittamalla jälkikäteen hydroksyyliiryhmiä sisältäviä polymeerejä halogeenikarboksyylihapoilla, osaksi kopolymeroimalla halogeenialkaanikarboksyylihappovinyyliestereillä. Epäkohtana kopolymerisoitaessa halogeenialkaanikarboksyylihappovinyyliestereillä suuremmassa määrässä on halogeenikomponentin molekyylipainoa alentava vaikutus.

Nyt on havaittu, että voidaan verkoittaa edullisesti kopolymerisaattien vesidispersioita, jotka sisältävät 70-30 paino-% vettä ja 30-70 paino-% kopolymerisaattia, joka vuorostaan sisältää 50-99,9 paino-% vähintään yhtä tyydytetyn alifaattisen 1-18 C-atomia sisältävän monokarboksyylihapon vinyyliesteriä, 0,1-15 paino-% kaavan (1)



mukaista α -halogeenialkaanikarboksyylihappovinyyliesteriä, jolloin R_1 tarkoittaa vetyä tai 1-16 C-atomia sisältävää alkyylitähdettä ja R_2 tarkoittaa vetyä tai 1-3 C-atomia sisältävää alkyylitähdettä ja X halogeeniatomia ja 0-49,9 paino-% vähintään yhtä muuta eteenisesti tyydyttämätöntä monomeeria, jos niihin lisätään 0,05-10 paino-% kokonaisseoksesta laskettuna aminomuovihartsia, polyamiinia, polyamidoamiinia tai formaldehydin ja ammoniakin ja/tai amiinin seosta.

Kopolymeridispersiot sisältävät yllättävän suuren molekyyli-painon omaavia polymeerejä. Ne pystyvät muodostamaan kalvoja pehmentimien ja kalvostabilointiaineiden kanssa tai ilman niitä. Dispersioissa ovat polymeerit verkkoutumattomina. Verkoittuminen tapahtuu vasta kalvonmuodostuksen yhteydessä, osittain jo huoneenlämpötilassa muutamien tuntien aikana. Kuivatuista dispersioista saatujen verkoitettujen kopolymerisaattikalvojen veden ja liuottimien vastustuskyky on suuri ja niiden sulamisindeksi on erittäin pieni verrattaessa kalvoinin, joita saadaan kuivatuista dispersioista ilman verkoitusainetta.

Kopolymerisaattidispersioihin sisältyvät kopolymerisaatit sisältävät 50-99,9 paino-% vähintään yhtä tyydytetyn, alifaattisen, 1-18 C-atomia sisältävän monokarboksyylihapon vinyyliesteriä, esimerkiksi vinyyliaasettaattia, vinyylipropionaattia, vinyyli-isobutyraattia, haarauneen, tyydytetyn, alifaattisen 9-11 C-atomia sisältävän monokarboksyylihapon vinyyliesteriä, vinyylilauraattia tai vinyylistearaattia, edullisesti vinyyliaasettaattia. Reaktio-kykyisenä monomeerina sisältävät kopolymerisaatit 0,1-15 paino-%, edullisesti 0,5-10 paino-% kaavan (1) mukaista mukaanpolymeroitua α -halogeenialkaanikarbonihappovinyyliesteriä, esimerkiksi mono-, di- tai trihalogeenietikkahappovinyyliesteriä tai α -halogeenipropionihappovinyyliesteriä, edullisesti monokloorietikkahappovinyyliesteriä. Kopolymerisaatit voivat lisäksi sisältää 0-49,9 paino-% vähintään yhtä muuta eteenisesti tyydyttämätöntä monomeeria mukaanpolymeroituna, esimerkiksi olefiineja, kuten eteeniä tai α -mono-ole-

fiineja, jotka sisältävät 3-18 C-atomia, kuten isobutyleeniä, hekseeni-(1) tai okteeni-(1), edullisesti eteeniä, 1-8 hiiliatomia sisältävien tyydytettyjen yksiarvoisten alifaattisten alkoholien akryyli-, metakryyli-, maleiini- tai fumaarihappoesteriä, kuten n-butyylimetakrylaattia, 2-etyyliheksyylimetakrylaattia, metyylimetakrylaattia tai di-n-butyylimaleinaattia, eteenisesti tyydyttämättömiä halogeeniniilivetyjä, kuten vinyylidikloridia tai vinylideenidikloridia tai typpipitoisia monomeereja, kuten akryyliamidia tai akryylinitriiliä. Lisäksi voidaan käyttää vähäisiä määriä stabiloivasti vaikuttavia monomeereja, kuten eteenisulfonaattia, akryyli- tai metakryylihappoa.

Keksinnön mukaiset vesipitoiset kopolymerisaattidispersiot voivat edelleen sisältää 0,5-10 paino-% kopolymerisaatista laskettuna vähintään yhtä emulgaattoria ja/tai suojakolloidia. Sopivia tunnettuja emulgaattoreita ovat ei-ioniset emulgaattorit, esimerkiksi alkyylifenolien, alifaattisten alkoholien tai alifaattisten karboniappojen oksietylointituotteet tai etyleenioksidin ja propyleenioksidin möhkälekopolymerisaatit, edelleen ioniset emulgaattorit, kuten alkyyliaryylisulfonaatit, alkyylisulfaattit tai -sulfonaatit tai sulfomeripinkahappoesteri. Suojakolloideina voidaan käyttää tunnettuja vesiliukoisia polymeerejä, kuten hydroksietyyliselluloosaa, karboksimetyyliselluloosaa, N-vinyylimetyyliasetamidin, polyvinyylipyrrolidonin tai polyvinyylialkoholien kopolymerisaatteja.

Voidaan myös tunnetulla tavalla valmistaa emulgaattori- ja suojakolloidivapaita dispersioita lisäämällä suurehkoja määriä hydrofiilisiä monomeerejä, kuten akryyliamidia tai akryylihappoa tai käyttämällä suurehkoja määriä alkalipersulfaatteja initiaattoreina.

Keksinnön mukaiset dispersiot voivat edelleen sisältää pehmentimiä, kuten dibutyyliftalaattia tai bentsyylibutyyliftalaattia 0-20 paino-%:n suuruisina määrinä kopolymerisaatista laskettuna. Edelleen voidaan käyttää liuottimia, kalvonmuodostusapuaaineita, vaahdonestoaineita ja muita apuaaineita vähäisinä määrinä.

Sillanmuodostusaineena lisätään keksinnön mukaiseen vesipitoiseen kopolymerisaattidispersioon aminomuovihartseja, kuten pehmennettyä tai penmentämätöntä urea-formaldehydihartsia tai melamiini-formaldenydinartsia, jotka voivat olla osittain tai kokonaan eetteröityjä, edelleen asyklisiä polyamiineja, kuten dietyleenitriamiinia, trietyleenitetramiinia, tetrametyleenidiamiinia tai heksamety-

leenidiamiinia, syklisiä polyamiineja, kuten triklotonylideenitetramiinia tai heksametyleenitetramiinia, polyamidoamiineja tai formaldehydin ja ammoniakkin ja/tai amiinien seoksia 0,05-10 paino-%:n suuruisina määrinä, edullisesti 0,5-5 paino-%:n suuruisina määrinä kokonaيسةosmäärästä laskettuna. Edullisesti käytetään heksametyleenitetramiinia. Lisäys voi tapahtua välittömästi vesipitoisen kopolymerisaattidispersioiden valmistamisen jälkeen tai hieman ennen dispersioiden käyttöä.

Sillanmuodostin lisätään tällöin vesipitoiseen kopolymerisaattiliuokseen sellaisenaan tai 1-10-%:isena liuoksena. Sekoitettaessa verkoitusaine vesipitoiseen dispersioon ei vielä tapahdu verkoutumista, seokset ovat stabiileja pitkähkön ajan. Verkoittuminen tapahtuu vasta kalvonmuodostuksen aikana ja voidaan sitä kiihdyttää kuivaamalla kopolymerisaattikalvo korotetuissa lämpötiloissa. Verkkoutuneet kalvot ovat käytetyn verkoitusaineen ja verkoituslämpötilan mukaan värittömiä tai heikosti värillisiä. Erikoisesti käytettäessä heksametyleenitetramiinia saadaan värittömiä verkoitettuja polymerisaattikalvoja. Kalvon verkkoutuminen voidaan helposti määrittää sulamisindeksimittauksen sekä eri liuottimiin liukenemattomuuden avulla.

Keksinnön mukaisten vesipitoisten verkoitettavien kopolymerisaattidispersioiden valmistus tapahtuu tunnetulla tavalla polymeroimalla monomeerit vesiemulsiossa radikaali-initiaattorien läsnäollessa. Tällöin voidaan käyttää "kerta"- "monomeerilisäys"- ja "emulsio-lisäys"-menetelmää. "Kerta"-menetelmässä lisätään kaikki aineosat reaktioastiaan ja polymerointi aloitetaan lämmön avulla tai lisäämällä katalyyttiä, "monomeerilisäys"-menetelmässä lisätään monomeerien pääosa määrätyn ajan kuluessa polymerointiliuokseen, "emulsio-lisäys"-menetelmässä tapahtuu monomeerien lisääminen vesiemulsiossa. Valmistettaessa vinyyliesteri/etyleenikopolymeridispersioita voidaan myös käyttää mainittuja menetelmiä, polymerointi voi tapahtua vakiolisessa, nousevassa tai laskevassa etyleenipaineessa alueella noin 5-150 atmosfääriä.

Vesipitoisten kopolymeridisersioiden polymerisaattipitoisuus on 30-70 paino-% dispersiosta laskettuna. Ne sopivat erikoisesti päällysteiden valmistamiseen metalleille, paperille, puulle, muoveille ja muurauksille sekä pigmentin sideaineeksi sivelyväriin ja rakennuslalla, sideaineeksi kutomattomia ja kudottuja kuitumateriaaleja varten sekä erikoisliimoihin, esimerkiksi huonekalukalvojen

liimoinin tai nukkamaisten aineiden liimaukseen.

keksintöä esitellään tarkemmin seuraavissa esimerkeissä.

Esimerkki 1

Ruostumatonta terästä olevaan, ankkurisekoittimella varustettuun 30 litran vetoiseen paineautoklaaviin valmistettiin polymerointiliuos seuraavista aineosista:

- 144 g oksietyloitua nonyyllifenolia 30 moolilla etyleenioksidia moolia kohti nonyyllifenolia
- 21,6 g natriumetaanisulfonaattiliuosta (25-%:ista)
- 15 g natriumasetaattia
- 54 g polyvinyylialkoholia, jonka saippuoitumisaste on 88 mooli-% ja 4-%:isen vesiliuoksen viskositeetti 20°C:ssa 18 cP ja
- 2500 g vettä

Liuksen lämmittyä 70°C:een lisättiin nopeasti 10% 2,7 kg vinyyliasetaattia ja 0,3 kg monokloorietikkahappovinyyliesteriä sisältävästä monomeeriseoksesta ja etyleenipaine säädettiin 20 atmosfääriin. Tämän jälkeen pumpattiin monomeeriseoksen loppuosa ja katalyyttiliuos, joka sisälsi 18 g ammoniumpersulfaattia 0,8 kg:ssa vettä, tasaisesti ja reaktion annettiin jatkua 80°C:ssa kaksi tuntia, jonka ajan paine pidettiin arvossa 20 at. Reaktiotuotteena saatiin homogeeninen stabiili vesipitoinen 50 paino-%:inen vinyyliasetaatti/monokloorietikkahappovinyyliesteri/etyleeni-kopolymerisaattidispersio, jolloin polymerisaatin etyleenipitoisuus oli noin 10 paino-%. Dispersiota valettiin lasilevyille kerrokseksi, jonka paksuus märkänä oli noin 0,5 mm ja kuivattiin huoneenlämpötilassa 1-2 päivän aikana. Dispersiosta saatu kuivattu polymeerikalvo liukeni huoneenlämpötilassa suoritettun varastoinnin ja 100°C:ssa suoritettun temperoinnin jälkeen orgaanisiin liuottimiin, kuten dimetyylisulfoksidiin, trikloorietyleeniin ja asetoniin. Kalvon sulamisindeksi $J_{21,6}^{120^{\circ}}$ -arvo oli 100 g/10 min. Jos alkuperäiseen dispersioon, jonka pH-arvo oli noin 5 tai ammoniakilla tai natriumhydroksidiliuoksella säädetty arvoon 7, lisättiin 10 g heksametyleenitetramiinin 10-%:ista vesiliuosta 100 g kohti dispersiota, saatiin huoneen lämpötilassa kuivumisen jälkeen verkoitettuja, värittömiä kalvoja. Kalvot eivät liuenneet mainittuihin liuottimiin ja $J_{21,6}^{120^{\circ}}$ -arvo oli pienempi kuin 0,1 g/10 min.

Esimerkki 2

100 paino-osaan esimerkissä 1 valmistettua vinyyliasetatti/monokloorietikkahappovinyyliesteri/etyleeni-kopolymerisaattidispersiota lisättiin pH:n ammoniakilla arvoon 7 säätämisen jälkeen 10 paino-osaa heksametyleenidiamiinin 10-%:ista vesiliuosta. Dispersiosta saatu kalvo oli kuivauksen ja 80°C:ssa suoritettun temperoinnin jälkeen verkkoutunut 4 tunnin kuluessa eikä liuennut orgaanisiin liuottimiin, esimerkiksi asetoniin ja dimetyylisulfoksidiin, J^{120° -arvo oli pienempi kuin 0,1 g/10 min. 21,6

Esimerkki 3

Esimerkissä 1 esitetyllä tavalla valmistettiin käyttämällä 2,55 kg vinyyliasetattia, 0,3 kg vinyylikloridia ja 0,15 kg monokloorietikkahappovinyyliesteriä 20 atmosfäärin etyleenipaineessa vesipitoinen vinyyliasetatti/vinyylikloridi/monokloorietikkahappovinyyliesteri/etyleen-dispersio. Dispersion kiinteäainepitoisuus oli noin 50 %, polymerisaatin etyleenipitoisuus oli noin 9 %. Dispersiosta saatu kalvo oli verkkoutumaton. Lisäämällä 10 paino-osaa heksametyleenitetramiinin 10-%:ista vesiliuosta 100 paino-osaa kohti dispersiota ja valamalla seosta lasilevylle 0,5 mm:n paksuinen kerros saatiin kuivauksen jälkeen verkoittunut polymerisaattikalvo, jonka sulamisindeksi J^{120° -arvo oli pienempi kuin 0,1 g/10 min. 21,6

Esimerkki 4

100 paino-osaa esimerkin 1 mukaan valmistettua vinyyliasetatti/monokloorietikkahappovinyyliesteri/etyleeni-kopolymerisaattidispersiota lisättiin 10 paino-osaa formaldehydin 40-%:ista vesiliuosta ja senjälkeen ekvivalentti määrä 25-%:ista ammoniakin vesiliuosta. Kuivattu väritön polymerisaattikalvo tästä seoksesta ei enää liuennut asetoniin, sulamisindeksi J^{120° oli pienempi kuin 0,1 g/10 min. 21,6

Esimerkki 5

Valmistettiin 50 paino-%:inen vesipitoinen kopolymerisaattidispersio vinyyliasetaatista ja monokloorietikkahappovinyyliesteristä monomeerien painosuhteen ollessa 97:3. Dispersiosta saatu kuivattu polymerisaattikalvo liukeni asetoniin, sulamisindeksi J^{120° 21,6

oli 50 g/10 min. Lisäämällä 20 g heksametyleenitetramiinin 10-%:ista vesiliuosta 100 g kohti pH-arvoon 7 säädettyyn dispersioon on saatu kalvo verkoittunut, se ei enää liuennut asetoniin ja sulamisindeksi $J_{21,6}^{120^{\circ}\text{C}}$ oli pienempi kuin 0,1 g/10 min.

Esimerkki 6

50 paino-%:inen vesipitoinen vinyyliaetaatti/monokloorietikkahappovinyyliesteri/di-n-butyylimaleinaatti-kopolymerisaattidispersio, jossa monomeerien painosuhte oli 59:2:39 ja josta saatu kalvo liukeni asetoniin, verkoitettiin lisäämällä 10 g 10-%:ista heksametyleenitetramiinin vesiliuosta 100 g kohti dispersiota. Tästä dispersiosta saatu väritön kalvo ei enää liuennut asetoniin, $J_{21,6}^{120^{\circ}\text{C}}$ -arvo oli pienempi kuin 0,1 g/10 min.

Esimerkki 7

100 g 50 paino-%:ista vesipitoista vinyyliaetaatti/monokloorietikkahappovinyyliesteri/akryylihappon-butyyliesteri-kopolymerisaattidispersiota, jossa monomeerien painosuhteet olivat 65:5:30, verkoitettiin lisäämällä 5 g heksametyleenitetramiinin 10-%:ista vesiliuosta. Dispersiosta aluksi saatu kalvo liukeni asetoniin, mutta amiinilisäyksen jälkeen ei liukenemista enää tapahtunut, $J_{21,6}^{120^{\circ}\text{C}}$ -arvo oli pienempi kuin 0,1 g/10 min.

Esimerkki 8

Käytettiin 50 paino-%:ista vesidispersiota, joka oli saatu vinyyliaetaatista, monokloorietikkahappovinyyliesteristä ja noin 10 C-atomia sisältävän haarautuneen tyydytetyn monokarboksyylihapon vinyyliesteristä monomeerien painosuhteen ollessa 62:5:34. Tästä dispersiosta valmistettu kuivattu polymerisaattikalvo liukeni asetoniin, kalvon sulamisindeksi $J_{21,6}^{120^{\circ}\text{C}}$ oli 50 g/10 min. Lisättäessä 20 g heksametyleenitetramiinin 10-%:ista vesiliuosta 100 g kohti dispersiota ei saatu kalvo enää ollut liukeneva, sulamisindeksi $J_{21,6}^{120^{\circ}\text{C}}$ oli pienempi kuin 0,1 g/10 min.

Esimerkki 9

- a) Suuren etyleeniosuuden omaavan vinyyliaetaatti/monokloorietikkahappovinyyliesteri/etyleeni-kopolymerisaattidis-
persion valmistaminen

30 litran lämpötilan säätölaitteella ja sekoitusvälineillä varustettuun painereaktioastiaan pantiin pH-arvoon 5 säädetty polymerointiliuos, joka sisälsi 5700 g vettä 44 g oksietylointituotetta ja joka oli saatu 1 moolista stearyylialkoholia ja 20 moolista etyleenioksidia, 115 g polyvinyylialkoholia, jonka viskositeetti 4-%:isena vesiliuoksena oli 18 cP ja saippuoitusaste 88 mooli-%, 15 g vedetöntä natriumasetaattia ja 12,5 g natriumdisulfiittia. Reaktori huuhdeltiin typellä ja etyleenillä hapen poistamiseksi perusteellisesti. Tämän jälkeen sekoituslaitteen kierrosluku säädettiin arvoon 150/min, lisättiin 24 g:sta monokloorietikkahappovinyyliesteriä ja 766 g:sta vinyyliasetaattia muodostuvaa seosta, astian sisältö lämmitettiin 60°C:een ja lisättiin liuos, joka sisälsi 6 g ammoniumpersulfaattia 175 g:ssa vettä. Lämmityksen aikana johdettiin kattilaan etyleeniä, kunnes saavutettiin 45 atmosfäärin paine. Polymeroinnin alettua aloitettiin 60°C:n sisälämpötilassa ja 45 atmosfäärin etyleenipaineessa kuusi tuntia kestävä annostelu seosta, joka sisälsi 205 g monokloorietikkahappovinyyliesteriä ja 6880 g vinyyliasetaattia sekä liuosta, joka sisälsi 190 g polyvinyylialkoholia, jonka viskositeetti 4-%:isena vesiliuoksena oli 18 cP ja saippuoitusaste 88 mooli-%, 2000 g:ssa vettä ja liuosta, joka sisälsi 14,4 g ammoniumpersulfaattia 420 g:ssa vettä. Annostuksen päätyttyä lisättiin panokseen liuos, joka sisälsi 3,6 g ammoniumpersulfaattia 105 g:ssa vettä ja jälkikuumennettiin 1,5 tuntia 75°C:n sisälämpötilassa. Tämän jälkeen lopetettiin etyleenin syöttö. Jäähdyttämisen jälkeen saatiin 55 paino-%:inen vinyyliasetaatti/monokloorietikkahappovinyyliesteri/etyleeni-kopolymerisaattidispersio, jonka lateksiviskositeetti oli 12 poisea, lateksiosasten keskimääräinen osaskoko noin 0,9 mikrometriä ja polymerisaatin etyleenipitoisuus noin 20 paino-%. Dispersiokalvon ominaisuudet on esitetty taulukossa 1.

b) Vinyyliasetaatti/monokloorietikkahappovinyyliesteri/etyleeni-polymerisaattidisersion yhdistäminen verkoittavasti vaikuttavien aineiden kanssa.

Kopolymerisaattidispersioon lisättiin erilaisia verkoittavasti vaikuttavia aineita puhtaina tai vesiliuoksina. Näistä yhdistelmistä valettiin kalvoja ja määritettiin niiden ominaisuudet, esim. sulamisindeksi $J_{21,6}^{120^{\circ}\text{C}}$ temperoinnin jälkeen huoneenlämpötilassa ja 100°C:ssa. Dispersioista saadut tulokset esimerkeistä 9-12

ja vertailuesimerkistä 1 ja 2 on esitetty taulukossa 1. Mitattaessa lisäyksistä vapaaitten polymerisaattien sulamisindeksejä esimerkeistä 9-12 ja verkoitusainetta sisältävien polymerisaattien sulamisindeksejä vertailuesimerkeistä 1 ja 2 virtaavat polymerisaatit tasaisesti kattilasta, verkoitusta ei voida havaita. Keksinnön mukaisten dispersioiden kopolymerisaatit käyttäytyivät täysin toisella tavalla sen jälkeen kun ne oli yhdistetty verkoittavasti vaikuttavien aineiden kanssa. Mitattaessa eivät kopolymerisaatit enää virtaa tasaisesti astiasta, ne poistuvat siitä helposti murenevina tuotteina, kuten on luonteenomaista verkoittuneille tuotteille. Lisättäessä melaminihartseja tapahtuu verkoittuminen osaksi ilmeisesti mittauksen aikana, ne poistuvat astiasta mittauksen aikana jatkuvasti pienenevin määrin. Erikoisen edullista on verkoittaminen heksametyleenitetraamiinin avulla. Verkoittuminen ilmenee selvästi ei yksinomaan sulamispisteindeksistä vaan myös liukenevuuskokeista. Kun keksinnön mukaisista dispersioista ilman lisäyksiä saadut kopolymerisaattikalvot liukenevat dimetyyliformamidiin, saadaan verkoittavasti vaikuttavia aineita lisäämällä dispersioista liukenemattomia kalvoja.

c) PVC-kalvojen/pyökipuuliimausten suorittaminen

kopolymerisaattidispersioita ja kopolymerisaattidispersioiden yhdistelmiä erilaisten verkoittavasti vaikuttavien aineiden kanssa käytettiin PVC-huonekalukalvojen liimaamiseen pyökipuuhun. Käytettiin käsittelemätöntä ja käsiteltyä dispersiota liimana. Käsitteily suoritettiin seuraavan menetelmän mukaan: 100 paino-osaan 50 paino-%:ista dispersiota sekoitettiin etukäteen vaivattu seos, joka sisälsi 45 paino-osaa kevytsälpää ja 15 paino-osaa vettä. Seosta sekoitettiin voimakkaasti 5 minuuttia ja siihen lisättiin sitten hitaasti liuos, joka sisälsi 5 paino-osaa kolofonia ja 5 paino-osaa toluolia. Seoksen annettiin seistä 24 tuntia ja käytettiin sitä sitten 2,5 cm:n levyisten kova-PVC-kalvojen liimaamiseen pyökille. Liimauksia ilmastoitiin 4 päivää 23°C:ssa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa, jonka jälkeen mitattiin liimausten kuoriutumiskestävyys eri lämpötiloissa ja eri vetonopeuksilla vetokoestuslaitteella. (taulukko 2). Liimausten kuoriutumiskestävyys käytettäessä keksinnön mukaisia dispersioita ilman lisäystä ja vertailudispersioilla lisäysten kanssa ja ilman niitä olivat käsittelemättömällä dispersiolla 0,7 kp/2,5 cm, käytettäessä käsiteltyä dispersiota liimana 0,4 kp/2,5 cm. Näitä arvoja voitiin lisäämällä verkoitusainetta

keksinnön mukaisiin dispersioihin, erikoisesti lisäämällä heksametyleenitetramiinia, nostaa osittain enemmän kuin 300%.

Esimerkki 10

Vesipitoisen kopolymerisaattidispersion valmistus tapahtui kuten esimerkissä 9 a on esitetty, käytettiin kuitenkin toista monomeeriseosta ja polymerointi suoritettiin 10 atmosfäärin paineessa. Huoneenlämpötilassa lisättiin vesipitoiseen polymerisaattiliuokseen seos, joka sisälsi 764 g vinyyliasettaattia ja 38 g monokloorietikkahappovinyyliesteriä. Polymeroitumisen alettua pumpattiin 6 tunnin aikana siihen seos, joka sisälsi 6880 g vinyyliasettaattia ja 344 g monokloorietikkahappovinyyliesteriä. Tällöin saatiin stabiili 55 paino-%:inen dispersio, jonka lateksiviskositeetti oli 19 poisea ja polymerisaatin etyleenipitoisuus noin 5 paino-%.

Vertailuesimerkki 1

Dispersion valmistus tapahtui kuten esimerkissä 9 a paitsi, että ei käytetty monokloorietikkahappovinyyliesteriä. Huoneenlämpötilassa lisättiin vesipitoiseen polymerisaattiliuokseen 764 g vinyyliasettaattia ja 6 tuntia kestäneen lisäysvaiheen aikana lisättiin 6880 g vinyyliasettaattia polymerointiseokseen. Saatiin 55 paino-%:inen vesipitoinen vinyyliasettaatti/etyleeni-kopolymerisaattidispersio, jonka lateksiviskositeetti oli 28 poisea.

Esimerkki 11

Esimerkissä 1 esitettyyn reaktioastiaansijoitettiin pH-arvoon 5 säädetty polymerointiliuos, joka sisälsi 9200 g vettä, 247 g polyvinyylialkoholia, jonka viskositeetti 4 prosenttisena vesiliuoksena oli 18 cP ja saippuoitumisaste 88 mooli-%, 15 g vedetöntä natriumasettaattia ja 12,5 g natriumdisulfiittia. Reaktori huuhdeltiin typpellä ja etyleenillä, jonka jälkeen säädettiin sekoittimen kierros-luku arvoon 150 kierr./min, lisättiin 790 g seosta, joka sisälsi 8 g monokloorietikkahappovinyyliesteriä ja 764 g vinyyliasettaattia, astian sisältö lämmitettiin 60°C:een ja lisättiin liuos, joka sisälsi 6 g ammoniumpersulfaattia 250 g:ssa vettä. Lämmityksen aikana johdettiin astiaan etyleeniä, kunnes paine oli 45 atmosfääriä, polymeroitumisen käynnistyttyä aloitettiin 60°C:n sisäisessä lämpötilassa ja 45 atmosfäärin etyleenipaineessa kuusituntinen seoksen annos-

telu, joka sisälsi 68 g monokloorietikkahappovinyyliesteriä ja 6880 g vinyyliasettaattia sekä liuoksen annostelu, joka sisälsi 14,4 g ammoniumpersulfaattia 150 g:ssa vettä. Annostuksen päätyttyä lisättiin seokseen liuos, joka sisälsi 3,6 g ammoniumpersulfaattia 150 g:ssa vettä ja kuumennettiin vielä 1,5 tuntia 75°C:n sisälämpötilassa. Tämän jälkeen lopetettiin etyleenin syöttö, jolloin jäädyttämisen jälkeen saatiin 50 %:sta vinyyliasettaatti/monokloorietikkahappovinyyliesteri/etyleeni-kopolymerisaattidispersiota, jonka lateksiviskositeetti oli 15 poisea, keskimääräinen osaskoko noin 1 mikrometri ja polymerisaatin etyleenipitoisuus noin 21 paino-%.

Esimerkki 12

Vesipitoisen kopolymerisaattidisersion valmistus tapahtui kuten esimerkissä 11 paitsi, että polymeroitiin muutettua monomeeriseosta 5 atmosfäärin etyleenipaineessa. Huoneenlämpötilassa lisättiin vesipitoiseen polymerointiseokseen seos, joka sisälsi 764 g vinyyliasettaattia ja 76 g monokloorietikkahappovinyyliesteriä, polymeroinnin käynnistyttyä pumpattiin seokseen 6 tunnin aikana seos, joka sisälsi 6880 g vinyyliasettaattia ja 688 g monokloorietikkahappovinyyliesteriä. Saadun vinyyliasettaatti/monokloorietikkahappovinyyliesteri/etyleeni-kopolymerisaattidisersion kiinteäainepitoisuus oli 51 paino-% ja lateksiviskositeetti 23 poisea.

Vertailuesimerkki 2

Disersion valmistus tapahtui kuten esimerkissä 11 on esitetty paitsi, että ei käytetty monokloorietikkahappovinyyliesteriä. Huoneenlämpötilassa lisättiin polymerointiseokseen 764 g vinyyliasettaattia ja 6 tuntisen annostusvaiheen aikana annosteltiin 6880 g vinyyliasettaattia polymerointiseokseen. Saatiin 50 paino-%:nen vesipitoinen vinyyliasettaatti/etyleeni-kopolymerisaattidispersio, jonka lateksi viskositeetti oli 19 poisea.

Taulukko 1

Kopolymerisaattikalvojen sulamisindeksit

Dispersio esi- merkistä No	Verkoittavasti vaikut- tava lisäys		Sulamisindeksi (g/10 min) ¹ J _{120°C} 21,6	
	laatu ^x	määrä (g) las- kettuna 100 g kohti disper- sion kiinteitä aineita	temperointi 20°C:ssa	temperointi 100°C:ssa 12 tunnin aikana
9	A	-	44	25
9	A	2,7	0,02	0,01
9	A	5,4	0,01	0,01
9	B	0,5	0,12/0,04/ 0,01	
9	C	0,5	2,9/1,2/0,6	0,04
9	D	0,5	1,2/0,6/0,3	0,08
10	A	2,7	0,01	0,01
Vertailuesi- merkki 1	-	-	3,5	2,3
Vertailuesi- merkki 1	A	2,7	4,2	2,7
Vertailuesi- merkki 1	B	0,5	3,2	1,2
11	-	-	2	8,8
11	A	2,7	0,01	0,1
11	B	0,5	0,2/0,1/ 0,03	0,03
12	-	-	30	25
12	A	5,4	0,3	0,1
Vertailuesi- merkki 2	-	-	2,5	2,3
Vertailuesi- merkki 2	D	1,5	3,6	1,9

x) A = heksametyleenitetramiini, B = osittain eetteröity tetra-etylolimelamiini-kondensaatiotuote, joka sisältää 2,5 metyylietteririryhmää moolia kohti melamiinia, C = melamiini-formaldehydi-kondensaatiotuote 1 moolista

melamiinia ja 2,6 moolista formaldehydiä, D = pentametylolimela-miinitetrametyylieetteri.

Taulukko 2

PVC-kalvojen liimausten kuoriutumislajuudet pyökiltä

Dispersio esi- merkistä No	Verkoittavasti vaikut- tava lisäys		Kuoriutumislajuus 70°C:ssa vetonopeudella 0,1 cm/min, kp/2,5 c	
	laatu ^x	määrä (g) 100 g kohti dispersi- on kiinteitä aineita	puhdas dis- persio	käsitelty dis- persio
9	-	-	0,7	0,4
9	A	2,7	1,4	1,3
9	A	5,4	1,5	1,6
9	E	3,5	1,2	1,1
9	F	2,0	1,5	0,9
9	B	0,5	0,9	0,7
10	A	2,7	1,3	1,4
Vertailuesi- merkki 1	-	-	0,65	0,3
Vertailuesi- merkki 1	A	2,7	0,7	0,3
11	A	2,7	1,6	1,3
11	G	1,8	1,3	1,3
12	-	-	0,6	0,25
12	A	5,4	1,7	2,2
12	D	1,5	0,9	0,6
Vertailuesi- merkki 2	-	-	0,7	0,4
Vertailuesi- merkki 2	A	2,5	0,65	0,35

x) A = heksametyleenitetramiini

B = osittain eetteröity tetrametylolimelamiini-kondensaatiotuote,
joka sisältää 2,5 metyylietteriryhmää moolia kohti melamiini-
nia

D = pentametylolimelamiinitetrametyylieetteri

E = dietyleenitriamiini

F = alifaattisella glysidyylietterillä modifioidun polyamidoa-
miinin ja aralifaattisen diamiinin sekä formaldehydin ja fe-
nolin reaktiotuotteen seos

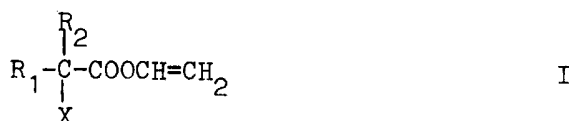
G = tetrametyleenidiamiini

Patenttivaatimukset:

1. Päällistysaineiden ja liimojen valmistuksessa tai sideaineena käytettävä vesipitoinen dispersio, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 70-30 paino-% vettä ja 30-70 paino-% verkkoutuva kopolymerisaattia, joka sisältää

a) 50-99,9 paino-% vähintään yhtä 1-18 C-atomia sisältävän tyydytetyn alifaattisen monokarboksylihapon vinyyliesteriä,

b) 0,1-15 paino-% kaavan I



mukaista α -halogeenikarboksylihappovinyyliesteriä, jossa R_1 on vety tai 1-16 C-atomia sisältävä alkyyli-ryhmä, R_2 on vety tai 1-3 C-atomia sisältävä alkyyli-ryhmä ja X on halogeeni,

c) 0-49,9 paino-% vähintään yhtä muuta etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeriä joka kuuluu ryhmään (1) olefiinit, (2) 1-18 C-atomia sisältävien tyydytettyjen yksiarvoisten alifaattisten alkoholien akryyli-, metakryyli-, maleiini- ja fumaarihappoesterit, (3) etyleenisesti tyydyttämättömät halogeenihiilivedyt ja (4) akryyliamidi ja akryylinitriili,

jolloin dispersio muina komponentteina sisältää 0,5-10 paino-% (laskettuna kopolymerisaatista) emulgaattoria ja/tai suojakolloidia, 0-20 paino-% (laskettuna kopolymerisaatista) vähintään yhtä pehmenintä ja 0,05-10 paino-% (laskettuna kokonaisseoksesta) sillanmuodostinta joka kuuluu ryhmään aminomuovihartsit, polyamiinit, polyamidoamiinit ja formaldehydin, ammoniakkin ja/tai amiinien seokset.

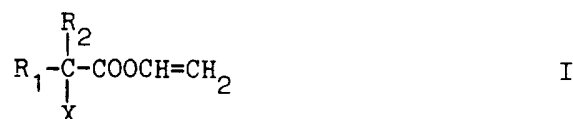
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dispersio, t u n n e t t u siitä, että se sillanmuodostimena sisältää 0,1-10 paino-% (laskettuna kokonaisseoksesta) heksametyleenitetramiinia.

Patentkrav:

1. Vattenhaltig dispersion, som är användbar vid framställning av belägningsmedel och lim eller som bindemedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att den innehåller 70-30 vikt-% vatten och 30-70 vikt-% av ett bryggbildande kopolymerisat, som innehåller

a) 50-99,9 vikt-% av minst en vinylester av en mättad alifatisk monokarboxylsyra med 1-18 C-atomer,

b) 0,1-15 vikt-% av en α -halogenkarboxylsyrevinylester med formeln I



vari R_1 är väte eller en alkylgrupp med 1-16 C-atomer, R_2 är väte eller en alkylgrupp med 1-3 C-atomer och X är halogen,

c) 0-49,9 vikt-% av minst en annan etyleniskt omättad monomer som hör till gruppen (1) olefiner, (2) akryl-, metakryl-, malein- och fumarsyraestrar av mättade envärda alifatiska alkoholer med 1-18 C-atomer, (3) etyleniskt omättade halogenkolväten och (4) akrylamid och akrylnitril, varvid dispersionen som ytterligare komponenter innehåller 0,5-10 vikt-% (beräknat på kopolymerisatet) av emulgator och/eller en skyddskolloid, 0-20 vikt-% (beräknat på kopolymerisatet) av minst ett mjukningsmedel och 0,05-10 vikt-% (beräknat på den totala blandningen) av ett bryggbildningsmedel som hör till gruppen aminoplasthartser, polyaminer, polyamidoaminer och blandningar av formaldehyd, ammoniak och/eller aminer.

2. Dispersion enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den som bryggbildningsmedel innehåller 0,1-10 vikt-% (beräknat på den totala blandningen) hexametylentetramin.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—