



F 1000094359B



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGGNINGSSKRIFT

94359

C (45) **Patentti myönnetty**
Patent meddelat 25 03 1995

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 09D 127/12, 183/04, 186/06, C 08L 27/12
83/10, C 09K 3/18

(21) Patentihakemus - Patentansökning	891990
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	26.04.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	26.04.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	28.10.89
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.05.95
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
27.04.88 JP 63-106450 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Kansai Paint Company, Limited, 33-1, Kanzaki-cho, Amagasaki-shi, Hyogo-ken, Japan, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Murase, Heihachi, 534, Higashikoiso, Ooisomachi, Naka-gun, Kanagawa-ken, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Jäänmuodostusta estäviä päällystyskoostumuksia
Isbildningsförhindrande beläggningskomposition

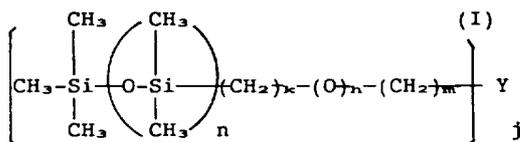
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö kohdistuu jäänmuodostusta estävään päällystyskoostumukseen, joka sisältää kalvonmuodostuskomponentteina:

(a) kopolymeeria, jossa on hydroksyyli-ryhmä tai hydroksyyli- ja muu reaktiivinen ryhmä kuin hydroksyyli ja joka sisältää olennaisina monomeerikomponentteina fluori olefiinia ja vinyylimonomeeria, jossa on hydroksyyli-ryhmä ja joka on kopolymeroitavissa fluori olefiinin kanssa,

(b) silikoniyhdistettä, jota esittää kaava:



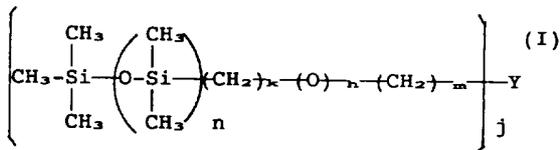
jossa n on kokonaisluku 6-300, k on kokonaisluku 0-6, h on 0 tai 1, m on kokonaisluku 0-6, j on 1 tai 2 ja Y on a) hydroksyyli-ryhmä tai b) ryhmä, joka on reaktiivinen kopolymeerissa (a) olevan hydroksyyli-ryhmän tai reaktiivisen ryhmän

kanssa ja joka on valittu i) karboksyyli-, ii) epoksi- tai iii) yksi- tai kaksiarvoisesta ryhmästä, joka sisältää yhden tai kaksi vapaata isosyanaattiryhmää ja c) polyisosyanaattiyhdiste.

Uppfinningen avser en isbildningsförhindrande beläggningssammansättning, vilken som filmbildningskomponenter innehåller:

(a) en kopolymer innehållande en hydroxylgrupp eller hydroxyl- och annan reaktiv grupp än hydroxyl och som såsom väsentliga monomerkomponenter innehåller fluorolefin och vinylmonomer, med en hydroxylgrupp och som är kopolymeriserbar med fluorolefin,

(b) en silikonförening representerad av formeln



i vilken n är ett heltal 6-300, k är ett heltal 0-6, h är 0 eller 1, m är ett heltal 0-6, j är 1 eller 2 och Y är

a) en hydroxylgrupp eller b) en grupp som är reaktiv med en i kopolymeren (a) varande hydroxyl- eller reaktiv grupp och som är vald bland (i) karboxyl-, (ii) epoxi- och (iii) en en- eller tvåvärd grupp innehållande en eller två fria isocyanatgrupper och (c) en polyisocyanatförening.

Jäänmuodostusta estäviä päällystyskoostumuksia

Tämä keksintö koskee uusia päällystyskoostumuksia jäänmuo-
5 dostuksen estämiseksi.

Tätä ennen on tehty yrityksiä estää jäänmuodostusta esi-
neille päällystämällä esineet erilaisilla päällystysseok-
silla päällysteiden muodostamiseksi, joilla on pienentynyt
10 taipumus jäänmuodostukseen. Silikonihartsit, fluorihiili-
hartsit, kumit yms. ovat tunnettuja päällystysmateriaalei-
na. Vaikka nämä päällystysmateriaalit antavat esineiden
pinnoille enemmän tai vähemmän pienentyneen taipumuksen
jäänmuodostukseen, ne eivät kykene täysin estämään ve-
15 tysidoksista johtuvaa jään voimakasta tarttumista. Tästä
johtuen on suoritettu perustutkimusta jäänmuodostuksen me-
kanismista ja ehdotettu jo jäänmuodostusta estävä koostu-
mus, joka sisältää alkalimetalliyhdistettä, joka kykenee
murtamaan vetysidoksia, ja yhdessä sen kanssa organopo-
20 lysiloksaanihartsia, ja joka on tehokkaampi estämään jään-
muodostusta kuin tavanomaiset päällystysmateriaalit (ks.
tarkastamaton JP-patenttijulkaisu SHO 59-25868).

Vaikka ehdotettu organopolysiloksaanihartsikoostumus on
25 lähes tyydyttävästi käyttökelpoinen jäänmuodostuksen estä-
miseen, koostumuksella on se haitta, että se vaatii levit-
tämisekseen pohjustusaineen, koska koostumuksella on pieni
tarttuvuus päällystettävään esineeseen.

30 Parannetun tarttuvuuden saavuttamiseksi on ehdotettu jään-
muodostusta estäviä orgaanisia päällystyskoostumuksia, jot-
35 ka on valmistettu lisäämällä perfluoriaalkyyliä sisältävää
(met)akryylimonomeeria synteettiseen hartsipäällystyskoos-
tumukseen, joka on orgaanista liuotintyyppiä, kuten akryyli-
hartsit-, polyuretaanihartsit-, epoksihartsit- tai alkydihart-
sipäällystyskoostumukseen (tarkastamaton JP-patenttijulkai-
su SHO 61-23656). Kuitenkin näillä koostumuksilla, vaikka
niillä on hyvä tarttuvuus esineisiin, on se ongelma, että

päällyste on hauras, sillä on huonot fysikaaliset ominaisuudet eikä se ole tyydyttävä kyvyssään estää jäänmuodostusta.

5 Tästä johtuen tämän keksinnön tavoitteena on saada aikaan jäänmuodostusta estävä päällystyskoostumus, jolla on erinomainen jäänmuodostusta estävä ominaisuus, tarttuvuus sillä päällystettävään esineeseen ja siitä valmistetun päällysteen fysikaaliset ominaisuudet.

10

Muuna tämän keksinnön tavoitteena on saada aikaan jäänmuodostusta estävä päällystyskoostumus, joka kykenee muodostamaan päällysteitä, jotka säilyttävät erinomaisen jäänmuodostusta estävän ominaisuuden pitkän ajanjakson ajan.

15

Nämä ja muut tämän keksinnön tavoitteet käyvät ilmi seuraavasta kuvauksesta.

20

Tämä keksintö kohdistuu jäänmuodostusta estävään päällystyskoostumukseen, joka sisältää kalvonmuodostuskomponentteina:

25

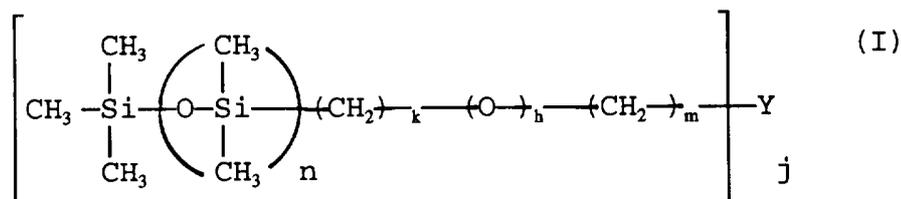
a) kopolymeeria, jossa on hydroksyyli- tai hydroksyyli- ja ainakin yksi karboksyyli- tai epoksiryhmä ja joka sisältää olennaisina monomeerikomponentteina fluori olefiinia ja vinyylimonomeeria, jossa on hydroksyyli- ja joka on kopolymeroitavissa fluori olefiinin kanssa,

30

b) silikonyhdistettä, jota edustaa kaava

30

35



jossa n on kokonaisluku 6-300, k on kokonaisluku 0-6, h on 0 tai 1, m on kokonaisluku 0-6, j on 1 tai 2 ja Y on a) hydroksyyli- tai b) ryhmä, joka reagoi kopolymerin

40

(a) hydroksyyli- tai reaktiivisen ryhmän kanssa ja on

valittu karboksyyli-, epoksi- tai yksi- tai kaksiarvoisesta ryhmästä, joka sisältää yhden tai kaksi vapaata isosyanaattiryhmää ja

5 c) polyisosyanaattiyhdistettä.

Tutkimukset ovat paljastaneet, että koostumuksella, joka sisältää kopolymeeria (a), silikonyhdistettä (b) ja polyisosyanaattiyhdistettä (c), on erinomaisen suuri kyky
10 estää jäänmuodostusta ja se muodostaa päällysteitä, joilla on tyydyttävät fysikaaliset ominaisuudet ja hyvä tarttuvuus päällystettyyn esineeseen. Esimerkiksi päällysteellä, joka on muodostettu tämän keksinnön koostumuksesta, on niin pieni alkujäänmuodostuslujuus kuin korkeintaan n. 120 kPa ja se
15 on ylivoimainen verrattuna muiden koostumusten muodostamiin päällysteisiin, joiden tiedetään alalla olevan alkujäänmuodostuslujuudeltaan pieniä. Itse asiassa edellä mainittu arvo on paljon pienempi kuin vastaavat polytetrafluori-
20 eteenin, eteenifluoridi-vinyylieetterikopolymerin ja silikoniöljyn arvot, jotka ovat n. 180 kPa, n. 500 kPa ja n. 150 kPa samassa järjestyksessä. Sitäpaitsi kyseisen koostumuksen muodostama päällyste säilyttää erinomaisen jäänmuodostusta estävän ominaisuuden pitkän ajanjakson ajan. Lisäksi kyseisellä koostumuksella on hyvä tarttuvuus päällystettyyn esineeseen ja muodostetulla päällysteellä on myös
25 erinomaiset ominaisuudet, kuten iskunkestoisuus, kulutuskestoisuus ja säänkestoisuus.

Tutkimus on myös paljastanut, että edellä mainitut keksinnön
30 tavoitteet voidaan täyttää ei vain koostumuksella, joka sisältää kopolymeeria (a), silikonyhdistettä (b) ja polyisosyanaattiyhdistettä (c), vaan myös koostumuksella, joka sisältää yhdessä polyisosyanaattiyhdisteen (c) kanssa oksaskopolymeeria (d), joka on valmistettu antamalla sili-
35 koniyhdisteen (b) reagoida kopolymerin (a) kanssa. Tästä johtuen tämän keksinnön koostumukset käsittävät jäänmuodostusta estävän päällystyskoostumuksen, joka sisältää kopoly-

meerin (a) oksaskopolymeeria (d), jonka se muodostaa sili-
koniyhdisteen (b) kanssa, ja polyisosyanaattiyhdistettä (c).

Tämän koostumuksen komponentti (a) ts. kopolymeeri (a)
5 sisältää fluoriolefiinia yhtenä sen monomeerikomponenteista.
Esimerkkejä hyödyllisistä fluoriolefiineista ovat heksa-
fluoripropeni, tetrafluorieteeni, monoklooritrifluorietee-
ni, diklooridifluorieteeni, 1,2-difluorieteeni, vinylidee-
nifluoridi, monofluorieteeni yms. Näitä yhdisteitä voidaan
10 käyttää yksin tai vähintään kaksi niistä on käyttökelpois-
ta yhdessä. Näistä olefiineista tetrafluorieteeni ja mono-
klooritrifluorieteeni ovat erityisen toivottavia kopolyme-
roituvuuden kannalta.

15 Esimerkkejä vinyylimonomeereista, joissa on hydroksyyli-ryh-
mä, ja jotka ovat kopolymeroitavissa fluoriolefiinin kanssa
keksinnön komponentin (a) muodostamiseksi, ovat hydroksyyli-
ryhmän sisältävät vinyylieetterit, kuten hydroksietyyli-
vinyylieetteri, hydroksipropyylivinyylieetteri, hydroksibu-
20 tyylivinyylieetteri, hydroksiheksyylivinyylieetteri ja hyd-
roksipentyylivinyylieetteri; hydroksyyli-ryhmän sisältävät
(met)akrylaatit, kuten 2-hydroksietyyliakrylaatti, 2-hydrok-
sietyylimetakrylaatti, hydroksipropyliakrylaatti, hydroksi-
propyylimetakrylaatti, hydroksibutyliakrylaatti ja hydrok-
25 sibutyylimetakrylaatti jne. Näitä yhdisteitä voidaan käyttää
yksin tai vähintään kaksi niistä on hyödyllistä seoksena.
Näistä esimerkeistä hydroksyyli-ryhmän sisältävät vinyylieet-
terit, joissa on 2-6 hiiliatomia sisältävä hydroksialkyyli-
eetteriryhmä, ovat erityisen toivottavia kopolymeroitavuuden
30 kannalta.

Vaikka kyseisen koostumuksen komponentti (a) koostuu olen-
naisesti fluoriolefiinista ja vinyylimonomeerista, jossa
on hydroksyyli-ryhmä ja joka on kopolymeroitavissa edellisen
35 kanssa, muita monomeereja voidaan vaadittaessa kopolymeroida
näiden monomeerien kanssa. Esimerkkejä tällaisista monomee-
reista ovat vinyylieetterit, joissa on alkyyliryhmä, kuten
metyyli-, etyyli-, propyyli-, isobutyli-, n-butyli-,

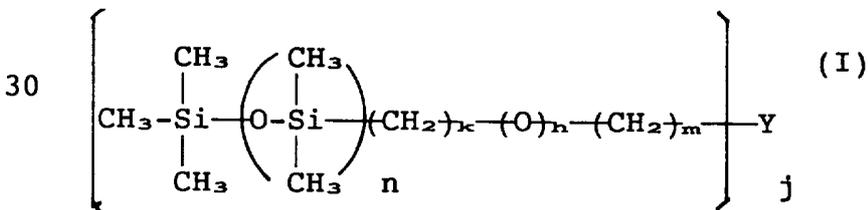
Edullisemmin näitä monomeereja käytetään suhteessa 30-70 mooli-% fluori olefiinia, 3-70 mooli-% hydroksyyliä sisältävää vinyylimonomeeria ja 0-65 mooli-% muuta monomeeria.

5

Reaktio kopolymerin (a) valmistamiseksi suoritetaan tavallisesti orgaanisessa liuottimessa n. -20 - +150°C:n lämpötilassa ilmakehän paineesta aina n. 3,1 MPa:n korotettuun paineeseen käyttäen tavallisesti n. 0,01-5 paino-osaa polymerointi-initiaattoria 100 paino-osaa kohti monomeerien yhteismäärää. Kopolymerin (a) lukukeskimääräinen moolimassa on yleensä 2 000 - 100 000 ja edullisesti 5 000 - 60 000. Jos moolimassa on pienempi kuin edellä mainittu alue, päällysteellä pyrkii olemaan pienempi vedenkestoisuus ja huonontuneet ominaisuudet, kun taas jos se on suurempi kuin edellä mainittu alue, kopolymerilla pyrkii olemaan liian suuri viskositeetti ja sen käsittely muuttuu hankalaksi. Kopolymerin (a) hydroksyyli-luku on edullisesti n. 30-400 mg KOH/g ja edullisemmin 40-300 mg KOH/g. Kun hydroksyyli-luku on pienempi kuin edellä mainittu alue, kopolymeri ei ole täysin kovetettavissa, mikä tekee päällysteen riittämättömästi silloittuvaksi, kun taas jos arvo on suurempi kuin edellä mainittu alue, päällysteen vedenkestoisuus ja ominaisuudet pyrkivät olemaan huonommat.

25

Esillä olevan koostumuksen komponentti (b) on silikoniyhdiste, jota edustaa seuraava kaava (I).



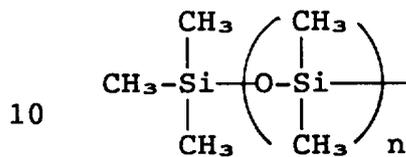
35

jossa n on kokonaisluku 6-300, k on kokonaisluku 0-6, h on 0 tai 1, n on kokonaisluku 0-6, j on 1 tai 2 ja Y on a) hydroksyyli-ryhmä tai b) ryhmä, joka reagoi kopolymerissa (a) olevan hydroksyyli-ryhmän tai reaktiivisen ryhmän kanssa ja on valittu karboksyyli-, epoksi- tai yksi- tai kaksiar-

40

voisesta ryhmästä, joka sisältää yhden tai kaksi vapaata isosyanaattiryhmää.

Komponentissa (b) on rakenneosa (jäljempänä käytetään nimitystä "polymetyylisiloksaaniketju"), jota edustaa kaava



15 jossa n on sama kuin edellä määriteltiin. Tämä ketju antaa päällysteelle liukuominaisuuden ja alentuneen pintajännityksen ja se on tehokas estämään jään tarttumisen siihen.

Komponentissa (b) on myös kirjaimella Y kaavassa (I) esitetty ryhmä polymetyylisiloksaaniryhmän lisäksi. Ryhmä Y on hydroksyyli- tai epoksi- ja yksi- tai kaksiarvoisesta ryhmästä, joka sisältää yhden tai kaksi vapaata isosyanaattiryhmää ja joka on reaktiivinen kopolymeerissa (a) olevan hydroksyyli- tai muun reaktiivisen ryhmän kanssa. Näin ollen on olennaista, että komponentissa (b) on hydroksyyli- tai epoksi- tai muun reaktiivisen ryhmän kanssa. Komponentin (b) annetaan reagoida päällysteissä komponentin (a) kanssa suoralla oksastuksella ja/tai se kiinnitetään komponenttiin (a) komponenttina (c) olevan polyisosyanaattiyhdisteen avulla, jolloin saadaan päällysteitä, joilla on parantunut jäänmuodostusta estävä ominaisuus, kyky säilyttää tämä ominaisuus, parantunut tarttuvuus päällystettävään esineeseen ja parantuneet fysikaaliset ominaisuudet. Taulukko 1 esittää komponentin (a) reaktiivisia ryhmiä ja komponenttiin (b) sisältyviä ryhmiä, jotka ovat reaktiivisia edellisten ryhmien kanssa.

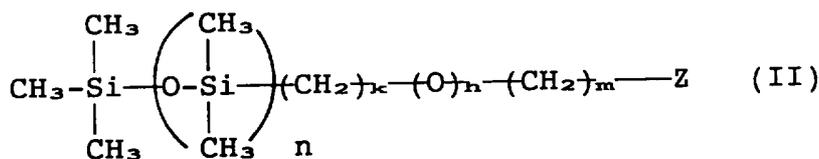
Taulukko 1

	<u>Reaktiiviset ryhmät komponentissa (a)</u>	<u>Reaktiiviset ryhmät komponentissa (b)</u>
5	Hydroksyyli	Isosyanaatti
	Karboksyyli	Karboksyyli
10	Epoksi	Epoksi
		Hydroksyyli
		Karboksyyli

Edellä esitetystä taulukosta 1 annettujen reaktiivisten ryhmien yhdistelmistä hydroksyyli-ryhmän komponentissa (a) ja epoksiryhmän komponentissa (b) yhdistelmä ja karboksyyli-ryhmän komponentissa (a) ja epoksiryhmän komponentissa (b) yhdistelmä ovat sopivia reaktiivisuuden ja valmistuksen helppouden kannalta.

Esimerkkejä edullisista silikoniyhdisteistä (b), joissa Y on hydroksyyli-, karboksyyli- tai epoksiryhmä, ovat α -trimetyyli- ω -[3-(2-karboksietoksi)propyyli]polydimetyylisiloksaani, α -trimetyyli- ω -[3-(karboksietoksi)propyyli]polydimetyylisiloksaani, α -trimetyyli- ω -[3-(glysidyylioksi)propyyli]polydimetyylisiloksaani, α -trimetyyli- ω -[3-(2-hydroksietoksi)propyyli]polydimetyylisiloksaani, α -trimetyyli- ω -[3-(hydroksietoksi)propyyli]polydimetyylisiloksaani, α -trimetyyli- ω -[4-(2-hydroksietoksi)butyyli]polydimetyylisiloksaani yms. Näistä edullisia ovat α -trimetyyli- ω -[3-(karboksietoksi)propyyli]polydimetyylisiloksaani, α -trimetyyli- ω -[3-(glysidyylioksi)propyyli]polydimetyylisiloksaani, α -trimetyyli- ω -[3-(hydroksietoksi)propyyli]polydimetyylisiloksaani jne.

Kun Y on isosyanaattia sisältävä ryhmä, tämä ryhmä on yksi- tai kaksiarvoinen ja voi sisältää yhden tai kaksi vapaata isosyanaattiryhmää. Yhdisteet (b), jossa Y on isosyanaattia sisältävä ryhmä, voidaan valmistaa yhdisteestä, jossa on polymetyylisiloksaaniketju ja aktiivista vetyä sisältävä ryhmä, jota yhdistettä esittää kaava



5

jossa Z on aktiivista vetyä sisältävä ryhmä ja n, k, h ja m ovat samoja kuin edellä määriteltiin, antamalla yhdisteen (II) aktiivisen vedyn reagoida yhden tai joidenkin polyisosyanaattiyhdisteen isosyanaattiryhmien kanssa.

10

Kirjaimen Z edustama aktiivista vetyä sisältävä ryhmä on esimerkiksi hydroksyyli- tai aminoryhmä jne. Ne yhdisteet, joissa aktiivista vetyä sisältävä ryhmä on hydroksyyli-ryhmä, voivat olla niitä, jotka esitettiin esimerkkinä kaavan (I) yhdisteistä, joissa Y on hydroksyyli-ryhmä.

15

Esimerkkejä polyisosyanaattiyhdisteistä, jonka on määrä antaa reagoida yhdisteen (II) kanssa, jossa on polymetyylisiloksaaniketju, ovat jo tunnetut yhdisteet, kuten aromaattiset, alisykliset tai alifaattiset polyisosyanaatit, kuten tolyleenidi-isosyanaatti, ksylyleenidi-isosyanaatti, fenyleenidi-isosyanaatti, bis(isosyanaattimetyyli)-sykloheksaani, tetrametyleenidi-isosyanaatti, heksametyleenidi-isosyanaatti, isoforonidi-isosyanaatti, hydrattu difenyyli-metaanidi-isosyanaatti, difenyyli-metaanidi-isosyanaatti, edellä esimerkeissä esitettyjen polyisosyanaattien polymeerit, kuten tri-isosyanuraatti jne. Käyttökelpoisia ovat myös yhdisteet, joissa on pääteisosyanaattiryhmä ja jotka on valmistettu antamalla moolimassaltaan pienen yhdisteen, jossa on aktiivista vetyä, kuten etyleeniglykolin, propyleeniglykolin, trimetylolipropaanin, heksaanitriolin tai risiiniöljyn reagoida ylimäärin olevan tällaisen polyisosyanaattiyhdisteen kanssa. Näistä polyisosyanaattiyhdisteistä erityisen toivottava on isoforonidi-isosyanaatti.

20

25

30

35

Riippuen polymetyylisiloksaaniketjun sisältävän yhdisteen (II) ja sen kanssa reagoivan polyisosyanaattiyhdisteen laadusta ja määrästä Y kaavassa (I) edustaa yksi- tai kak-

40

siarvoista ryhmää, jossa on yksi tai kaksi isosyanaattiryhmää ja jota esittävät kaavat $-R_1\text{NCO}$, $-R_2\text{NCO}$ tai $-R_3(\text{NCO})_2$, joissa kukin ryhmistä R_1 , R_2 ja R_3 tarkoittaa kiinnitettyä osaa, joka on seurausta polyisosyanaattiyhdisteen vähintään yhden isosyanaattiryhmän reaktiosta yhdisteen (II) aktiivista vetyä sisältävän ryhmän kanssa, yhdessä osan kanssa muuta polyisosyanaattiyhdistettä kuin jäljelle jäävää vapaata isosyanaattiryhmää tai -ryhmiä.

10

Esim. Y, joka on $-R_1-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, on seurausta reaktiosta, johon osallistuu 1 mooli di-isosyanaattiyhdistettä 1 moolin kanssa yhdistettä (II), jossa on yksi polymetyylisiloksaaniketju ja yksi ryhmä (esim. hydroksyyli-ryhmä), jossa on aktiivista vetyä, ja R_1 ryhmässä Y edustaa kiinnitettyä osaa (esim. $-\text{NHCOO}-$), joka saadaan yhden di-isosyanaattiyhdisteessä olevan isosyanaattiryhmän reaktiolla yhdisteen (II) aktiivista vetyä sisältävän ryhmän (esim. $-\text{OH}$) kanssa, yhdistettynä osaan muuta di-isosyanaattiyhdistettä kuin jäljelle jäävää vapaata isosyanaattiryhmää.

20

Samalla tavoin Y, joka on $-R_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ saadaan esim. reaktiosta, johon osallistuu 1 mooli tri-isosyanaattiyhdistettä ja 2 moolia yhdistettä (II), jossa on yksi trimetyylisiloksaaniketju ja yksi ryhmä (esim. hydroksyyli-ryhmä), jossa on aktiivista vetyä, ja R_2 ryhmässä Y edustaa kiinnitettyä osaa, joka on saatu tri-isosyanaattiyhdisteessä olevan kahden isosyanaattiryhmän reaktiolla yhdisteen (II) aktiivista vetyä sisältävän ryhmän kanssa, yhdistettynä osaan muuta tri-isosyanaattiyhdistettä kuin jäljelle jäävää vapaata isosyanaattiryhmää.

30

Edelleen Y, joka on $-R_3-(\text{N}=\text{C}=\text{O})_2$ saadaan esim. reaktiosta, johon osallistuu 1 mooli tri-isosyanaattiyhdistettä ja 1 mooli yhdistettä (II), jossa on yksi polymetyylisiloksaaniketju ja yksi ryhmä (esim. hydroksyyli-ryhmä), jossa on aktiivista vetyä, ja R_3 ryhmässä Y edustaa tri-isosyanaattiyhdisteessä olevan yhden isosyanaattiryhmän ja yhdis-

35

teen (II) aktiivista vetyä sisältävän ryhmän kiinnitettyä osaa, yhdistettynä osaan muuta tri-isosyanaattiyhdistettä kuin jäljelle jäävää kahta vapaata isosyanaattiryhmää.

5 Eräs esimerkki silikonyhdisteestä (b), jossa Y on $-R_2-$
 (N=C=O), voidaan valmistaa adduktista, joka on saatu 3
 moolista 1,6-heksametyleenidi-isosyanaattia ja 1 moolista
 10 heksaanitriolia, antamalla 2 moolin silikonyhdistettä,
 jonka molekyylissä on yksi hydroksyyli-ryhmä ja yksi polyme-
 tyylisiloksaaniketju, reagoida yhden moolin kanssa adduktia.
 Näin valmistetussa silikonyhdisteessä on yksi isosyanaatti-
 ryhmä ja kaksi polymetyylisiloksaaniketjua molekyylissä.

15 Esimerkki silikonyhdisteestä (b), jossa Y on $-R_3-(N=C=O)_2$,
 voidaan valmistaa adduktista, joka on saatu 3 moolista 1,6-
 heksametyleenidi-isosyanaattia ja 1 moolista trimetylolipro-
 paania, antamalla 1 moolin silikonyhdistettä, jossa on
 yksi hydroksyyli-ryhmä ja yksi polymetyylisiloksaaniketju
 20 molekyylissä, reagoida yhden moolin kanssa adduktia. Näin
 valmistetussa silikonyhdisteessä (b) on kaksi isosyanaatti-
 ryhmää ja yksi polymetyylisiloksaaniketju molekyylissä.

Komponentin (b) lukukeskimääräinen moolimassa on edullisesti
 25 n. 520 - 60 000 ja edullisemmin n. 800 - 20 000. Jos mooli-
 massa on pienempi kuin edellä mainittu alue, tuloksena
 pyrkii olemaan pienentynyt jäänmuodostusta estävä vaikutus,
 kun taas jos se on suurempi kuin edellä mainittu alue,
 yhdiste (b) pyrkii muuttumaan vähemmän sekoittuvaksi kom-
 30 ponentin (a) kanssa ja vähemmän reaktiiviseksi.

Tunnetut polyisosyanaattiyhdisteet ovat käyttökelpoisia
 kyseisen koostumuksen komponenttina (c). Esimerkkejä hyödyllisistä polyisosyanaattiyhdisteistä ovat aromaattiset,
 35 alisykliset tai alifaattiset polyisosyanaattiyhdisteet,
 kuten tolyleenidi-isosyanaatti, ksyylyleenidi-isosyanaatti,
 fenyyleenidi-isosyanaatti, bis(isosyanaattimetyyli)syklohek-
 saani, tetrametyleenidi-isosyanaatti, heksametyleenidi-

isosyanaatti, isoforonidi-isosyanaatti, hydrattu difenyyli- metaanidi-isosyanaatti, difenyylimetaanidi-isosyanaatti, hydrattu difenyylimetaanidi-isosyanaatti, difenyylimetaa- nidi-isosyanaatti, edellä mainittujen polyisosyanaattien
5 polymeerit, kuten tri-isosyanuraatti, yhdisteet, joissa on pääteisosyanaattiryhmä ja jotka on valmistettu antamalla moolimassaltaan pienen yhdisteen, jossa on aktiivista vetyä, kuten etyleeniglykolin, propyleeniglykolin, trimetyylipro- paanin, heksaanitriolin tai risiiniöljyn reagoida ylimäärin
10 olevan sellaisen polyisosyanaattiyhdisteen kanssa, ja po- lyisosyanaattiyhdisteet, jotka on saatu suojaamalla tällai- sia suojaamattomia polyisosyanaattiyhdisteitä isosyanaattia suojaavalla aineella. Edullisia näistä polyisosyanaattiyh- disteistä ovat tetrametyleenidi-isosyanaatti, heksamety-
15 leenidi-isosyanaatti, yhdisteet, joissa on pääteisosyanaat- tiryhmä ja jotka on valmistettu antamalla trimetylolipropaa- nin reagoida tetra- tai heksametyleenidi-isosyanaatin kans- sa, ja polyisosyanaattiyhdisteet, jotka on saatu suojaamalla edellä mainitut suojaamattomat polyisosyanaatti isosyanaat-
20 tia suojaavalla aineella.

Esimerkkejä hyödyllisistä isosyanaattia suojaavista aineista ovat fenolit, kuten fenoli, m-kresoli, ksyleneoli ja tio- fenoli, alkoholit kuten metanoli, etanoli, butanoli, 2-
25 etyyliheksanoli, sykloheksanoli, etyleeniglykolimonometyyli- eetteri, aktiivista vetyä sisältävät yhdisteet, kuten kapro- laktaami, etyyliasetoasettaatti ja dietyylimalonaatti.

Käyttäen suojattua polyisosyanaattia, joka toimii komponent-
30 tina (c), tämän keksinnön päällystyskoostumus, joka muuten olisi kolmipakkauksista tyyppiä, voi tällöin olla kaksipak- kausista tyyppiä tai voi olla yksipakkauksista tyyppiä kaksipakkauksisen tyyppin sijasta.

35 Tämän keksinnön mukaisesti komponentti (b), kun siihen on liitetty ryhmä, joka on reaktiivinen hydroksyyli-ryhmän tai muun komponentissa (a) olevan reaktiivisen ryhmän kanssa, voidaan oksastaa komponenttiin (a) oksaskopolymeerin (d)

saamiseksi, joka sisältää komponenttia (a), jossa on sen sivuketjuna komponentin (b) polymetyylisiloksaaniketju. Oksaskopolymeeri (d) on tällöin käyttökelpoinen komponentin (c) kanssa komponenttien (a) ja (b) sijasta tämän keksinnön
5 jäänmuodostusta estävän päällystyskoostumuksen saamiseksi.

Annettaessa komponentin (b) reagoida komponentin (a) kanssa oksastusta varten on toivottavaa antaa 1-40 paino-osan komponenttia (b) reagoida 30-90 paino-osan kanssa komponenttia (a). Kun reaktiosuhde on tämän alueen ulkopuolella,
10 komponentti (a) tai (b) ei onnistu täysin osoittamaan etuaan johtaen pyrkimykseen huonontaa kykyä estää jäänmuodostusta. On erityisen toivottavaa antaa 3-30 osan komponenttia (b) reagoida 40-80 paino-osan kanssa komponenttia (a).

15

Oksastusmenetelmä eroaa komponenteissa (a) ja (b) olevien reaktiivisten ryhmien lajin mukaan ja se voi olla tunnettu.

Esim. kopolymeerin (a) hydroksyyliiryhmän annetaan reagoida
20 silikonyhdisteessä (b) olevan isosyanaattiryhmän kanssa oksastusta varten seuraavalla prosessilla. Ensiksi 1 moolin di-isosyanaattiyhdistettä annetaan reagoida lämmittäen 1 moolin kanssa yhdistettä (II), jossa on yksi polymetyylisiloksaaniketju ja yksi hydroksyyliiryhmä molekyylissä, orgaanisen metallikatalyytin läsnäollessa silikonyhdisteen
25 (b) saamiseksi, jossa on yksi polymetyylisiloksaaniketju ja yksi vapaa isosyanaattiryhmä.

Silikonyhdisteen (b) annetaan sitten reagoida kopolymeerin
30 (a) kanssa, joka sisältää ylimäärin hydroksyyliiryhmiä suhteessa isosyanaattiryhmään komponentissa (b) lämmittäen orgaanisen metallikatalyytin läsnäollessa oksastuksen aikaansaamiseksi. Tämä reaktio tuottaa kammanmuotoisen polymeerin, joka koostuu kopolymeerista (a), jossa on hydroksyyliiryhmä ja johon silikonyhdiste (b) on oksastettu sivuketjuna. Esimerkkejä orgaanisista metallikatalyyteistä käytettäväksi edellä mainituissa reaktioissa ovat dibutyylitina-
35 asetaatti, dibutyylitinalauraatti ja vastaavat orgaaniset

tinayhdisteet, sinkkioktylaatti ja vastaavat orgaaniset sinkkiyhdisteet.

5 Kun komponentteja (a) ja (b) käytetään ilman oksastusta, on erityisen edullista, että komponentissa (b) on isosyanaattia reaktiivisena ryhmänä komponentin (b) reaktiivisuuden kannalta kovetuksen aikana.

10 Komponenttien (a) ja (b) oksaskopolymeerin käyttö johtaa parempaan yhteensopivuuteen ja tekee päällysteelle helpomaksi sisältää silikonikomponenttia komponentin (a) sivuketjussa, kuten on suunniteltu, kuin silloin, kun komponentteja (a) ja (b) käytetään oksastamatta.

15 Oksaskopolymeeria käytettäessä polymetyylisiloksaaniketjut jakautuvat koko päällysteeseen tasaisesti sallien päällysteen säilyttää jäänmuodostusta estävän ominaisuuden hyvin stabiilina, kun se saatetaan säälle alttiiksi pitkäksi ajanjaksoksi.

20 Käytettäessä komponenttia (d), jossa komponentit (a) ja (b) on liitetty yhteen, saatu koostumus voi olla kaksipakkauksista tyyppiä. Edelleen kun suojattua polyisosyanaattiyhdistettä käytetään komponenttina (c), se saa aikaan
25 yksipakkauksista tyyppiä olevan koostumuksen.

Yksipakkauksista tyyppiä oleva päällystyskoostumus on käyttökelpoinen kiinnittämättä huomiota sen käyttöaikaan, se säilyy geelittömänä silloinkin, kun se jätetään osittain
30 käyttämättä ja on tämän vuoksi edullinen kustannusten kannalta.

Kun komponentteja (a), (b) ja (c) on määrää käyttää tämän keksinnön mukaisesti, on toivottavaa käyttää näitä komponentteja seuraavissa suhteissa kiintoaineista laskettuna.
35

Komponentti (a)	30-90 p-%
Komponentti (b)	1-40 p-%
Komponentti (c)	5-50 p-%

5 Jos komponentin (a) osuus on alle 30 p-%, päällysteellä pyrkii olemaan pienempi fysikaalinen lujuus, kun taas jos se ylittää 90 p-%, tuloksena on todennäköisesti kasvanut jäänmuodostuslujuus.

10 Kun käytetään alle 1 p-% komponenttia (b), koostumuksella pyrkii olemaan heikentynyt vaikutus estää jäänmuodostusta, kun taas koostumuksen sisältäessä yli 40 p-% komponenttia (b), sillä on tahmea pinta ja pienempi fysikaalinen lujuus, mikä antaa päällysteitä, joilla on pienempi silloitustiheys,

15 huonontuneet fysikaaliset ominaisuudet ja pienentynyt tarttuvuus alustaan. Toisaalta kun komponenttia (c) on läsnä yli 50 p-%, muodostuneella päällysteellä on liian suuri silloittumistiheys ja se on kova ja hauras ja sillä on lisäksi huonontunut jäänmuodostusta estävä ominaisuus.

20 Edullisemmin suhteet ovat 40-80 p-% komponenttia (a), 3-30 p-% komponenttia (b) ja 10-40 p-% komponenttia (c).

Kun käytetään oksaskopolymeeria (d), joka on saatu antamalla komponentin (a) reagoida komponentin (b) kanssa, ja komponenttia (c), on toivottavaa käyttää näitä komponentteja seuraavissa suhteissa kiintoaineiksi laskettuna.

Komponentti (d)	50-95 p-%
Komponentti (c)	5-50 p-%

30

Kun komponentin (c) osuus on alle 5 p-% (ts. kun komponentin (d) osuus ylittää 95 p-%), päällysteellä pyrkii olemaan huonontuneet fysikaaliset ominaisuudet ja pienempi tarttuvuus alustaan, kun taas käytettäessä yli 50 p-% komponenttia (c) (ts. kun läsnä on alle 50 p-% komponenttia (d)), tuloksena olevasta päällysteestä pyrkii tulemaan kova ja hauras ja sillä on huonontunut jäänmuodostusta estävä ominaisuus.

Edullisemmin suhteet ovat 60-90 p-% komponenttia (d) ja 10-40 p-% komponenttia (c).

5 Tämän keksinnön jäänmuodostusta estävä päällystyskoostumus sisältää komponentteja (a), (b) ja (c) tai komponentteja (d) ja (c) sen olennaisina kalvonmuodostuskomponentteina. Tarvittaessa on mahdollista lisätä koostumukseen tunnettuja värjäyspigmenttejä, jatkeainepigmenttejä, korroosionestopigmenttejä, väriaineita jne. joita käytetään yleisesti päällystyskoostumuksiin, noin 120 paino-osaan saakka 100 paino-osaan kohti kiintoaineksi laskettuna komponenttien (a), (b) ja (c) tai (d) ja (c) yhteismäärää. Nestemäinen parafiini tai vastaava parafiiniaine on myös käyttökelpoinen tekemään päällysteelle mahdolliseksi säilyttää paremmin kykynsä 10 estää jäänmuodostusta ja pienentää leikkauslujuutta jään ja päällysteen rajapinnalla. Käyttökelpoisia ovat myös muut sopivat pinta-aktiiviset aineet ja lisäaineet.

Kun olennaiset komponentit ovat reaktiivisia toistensa 20 kanssa, ne valmistetaan erikseen kaksi- tai kolmepakkauksista tyyppiä olevan, jäänmuodostusta estävän päällystyskoostumuksen aikaansaamiseksi. Kun komponentit eivät ole reaktiivisia, ne sekoitetaan yhteen yksipakkauksista tyyppiä olevan koostumuksen aikaansaamiseksi. Muut kuin olennaiset komponentit voidaan sekoittaa viime mainittuihin komponentteihin, kun on määrä saada yksi- tai kaksipakkauksinen koostumus. Muutoin lisäainekomponentit voidaan sekoittaa yhteen olennaisista komponenteista, jotka on määrä pakata erikseen. Kaksi- tai kolmepakkauksisen koostumuksen kysessä ollen 30 komponentit sekoitetaan yhteen välittömästi ennen käyttöä. Komponentit sekoitetaan yhteen tavallisilla sekoitus- tai dispergointivälineillä, kuten hajotuslaitteella, teräskuulamylllyllä, piikivimylllyllä, kiekkomylllyllä tms. Päällystyskoostumuksen valmistamiseksi komponentteja käytetään sel- 35 laisenaan tai liuotettuna sopivaan orgaaniseen liuottimeen. Liuotin on edullisesti sellainen, joka kykenee liuottamaan hartsikomponentit, kuten suoraketjuiset tai sykliset hiilivedyt, ketonit, esterit, alkoholit ja vastaavat liuottimet,

joita käytetään yleisiin päällystyskoostumuksiin. Kun systeemissä on suojaamattomia isosyanaattiryhmiä, on toivottavaa välttää alkoholiliuottimen käyttöä.

5 Tämän keksinnön jäänmuodostusta estävä päällystyskoostumus levitetään suoraan metalleille, muoveille, lasille, puumateriaaleille jne. ja voidaan myös levittää pintapäällysteeksi näillä materiaaleilla olevien päällysteiden pinnalle. Edelleen esillä oleva koostumus voidaan levittää muotoillun
10 laminaatin muodossa, joka peittää esineiden pinnat.

Päällystämistä varten esillä oleva jäänmuodostusta estävä koostumus voidaan levittää käyttäen tunnettuja menetelmiä tai välineitä, kuten ruiskutuspäällystystä, sivelypäällystystä, telapäällystystä, kastopäällystystä, verhovalutus-
15 päällystintä yms.

Esillä oleva päällystyskoostumus levitetään tavallisesti n. 5-10 mikrometrin ja edullisesti 10-50 mikrometrin paksuuteen kuivattuna. Tyydyttävät päällysteet voidaan saada
20 sopivasti valituissa päällystys- ja kuivausolosuhteissa, esim. kuivaamalla huoneenlämpötilasta n. 300°C:een ja edullisesti 80-250°C:ssa n. 30 sekunnista n. 40 minuuttiin.

25 Tätä keksintöä kuvataan yksityiskohtaisesti viitaten seuraaviin esimerkkeihin, joissa osat ja prosentit on laskettu painon mukaan ellei toisin määritellä.

(a) Fluoriolefiinipolymeerin valmistus
30

Valmistusesimerkki 1

1 000 ml:n lasiautoklaaviin asetettiin 20 osaa hydroksipropyyli-
vinyylietteriä (jäljempänä käytetään nimitystä "HPVE"), 64,3 osaa ksyleeniä, 21,4 osaa metyyli-isobutyyl-
35 ketonia ja 0,36 osaa N-dimetyyli-*bent*syliamiinia, sisäilma korvattiin typellä, 80 osaa vinylideenifluoridia asetettiin edelleen kolviin ja seos lämmitettiin 65°C:een. Autoklaavin sisäpaine oli 720 kPa, kun lämpötila stabiloitiin. Tämän

jälkeen seokseen lisättiin 14,3 osaa ksyleeni/metyyli-iso-
butyyliketoniseosta (painosuhteessa 3/1), johon oli liuo-
tettu 0,9 osaa atsobisisobutyronitriiliä polymeroinnin ini-
tuoimiseksi. Systeemiä pidettiin 65°C:ssa sekoittaen 20
5 tunnin ajan. 20 tuntia reaktion initioinnin jälkeen auto-
klaavin sisäpaine oli 120 kPa.

Reaktio tuotti lakan, joka sisälsi fluori olefiinikopolymeeri-
ria ja jonka kiintoainepitoisuus on n. 50 %. Kopolymerin
10 (hartsikiintoaineiden) hydroksyylliluku oli n. 110.

Valmistusesimerkit 2-5

Fluori olefiinikopolymeerilakkoja valmistettiin samalla ta-
voin kuin valmistusesimerkissä 1 sillä erolla, että käytet-
15 tiin taulukossa 2 esitettyjä monomeereja luetellut määrät
(osina) ja noudatettiin seuraavassa esitettyä menettelyä.

Tässä esimerkissä 11 osaa meripihkahappoanhydridiä ja 0,1
osaa zirkoniumnaftenaattia lisättiin 200 osaan saatua lak-
20 kaa (100 osaa olefiinikopolymeeriä kiintoaineiksi laskettu-
na), mitä seurasi 5 tunnin reaktio n. 80°C:ssa, jolloin
saatiin fluori olefiinikopolymeeriä sisältävää lakkaa, joka
sisälsi n. 53 % kiintoaineita ja johon kopolymeriin oli
liitetty karboksyyli-ryhmiä. Saadun kopolymerin happoluku
25 oli n. 55 ja hydroksyylliluku n. 220.

Taulukko 2

Valmistusesimerkki	1	2	3	4	5
30 Vinylideenifluoridi	80				
Monoklooritrifluori- eteeni				53	
· Tetrafluorieteeni			56		62
· Monofluorieteeni		72			
35 3-hydroksipropyli- vinyylieetteri	20				
2-hydroksietyyli- vinyylieetteri		8	44	27	
ω-hydroksibutyli- vinyylieetteri					38
40 Etyylivinyylieetteri				13	

Taulukko 2 (jatkoa)

	1	2	3	4	5
5	<u>Valmistusesimerkki</u>				
		10			
		10			
				7	
10	<u>Meripihkahappoan-</u>				
	hydridi				
	(100 osaa kohti hartsia)				
			11		
15	<u>Hydroksyylliluku</u>				
	110	51	220	172	183
	(mg KOH/g hartsia)				
			(280)*		

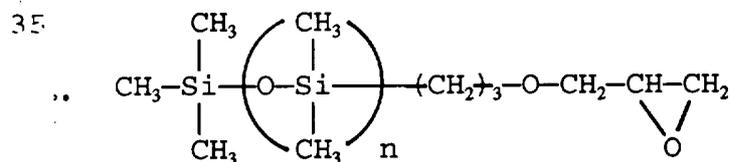
*) Suluissa oleva luku on kopolymeerin hydroksyylliluku ennen kuin sen annettiin reagoida meripihkahappoanhydridin kanssa.

Valmistusesimerkki 6

190 osaan (hartsikiintoaineita 100 osaa) valmistusesimerkissä 3 saatua karboksyyliä sisältävän fluoriolefiinikopolymeerin lakkaa sekoitettiin 100 osaa "Silaplane FM511" -valmistetta (ks. huomautus 1) ja 0,2 osaa tetraetyyliammoniumbromidia ja seoksen annettiin reagoida 120°C:ssa 4 tuntia oksaskopolymeerin saamiseksi, jonka hydroksyylliluku oli 126.

30 (Huomautus 1)

: "Silaplane FM511": glysidyyliä sisältävän reaktiivisen silikonin kaupp nimi, valmistaja Chisso Corporation, Japani, jonka moolimassa on n. 1 000 ja jota esittää kaava:



jossa n on keskimäärin n. 11.

Valmistusesimerkki 7

22 osaan isoforonidi-isosyanaattia sekoitettiin 500 osaa "Silaplane FMO421"-valmistetta (ks. huomautus 2) ja 0,05

dibutyylitinaoksidia ja seosta hämmennettiin 80°C:ssa 3 tuntia reaktion suorittamiseksi, joka tuotti silikonyhdistettä, jossa oli yksi vapaa isosyanaattiryhmä.

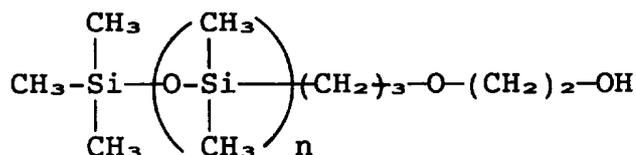
- 5 200 osaan (100 osaa hartsikiintoaineita) valmistusesimerkissä 5 saatua fluori olefiinikopolymeerilakkaa lisättiin 15,4 osaa edellä valmistettua silikonyhdistettä, mitä seurasi reaktio 80°C:ssa 3 tunnin ajan, jolloin saatiin oksaskopolymeeria, jonka hydroksyylliluku oli 157.

10

(Huomautus 2)

"Silaplane FMO421": hydroksyylliryhmän sisältävän reaktiivisen silikonin kaupp nimi, valmistaja Chisso Corporation, Japani, jonka moolimassa on n. 5 000 ja jota esittää kaava:

15



20

jossa n on keskimäärin n. 65.

25 Esimerkki 1

- 18,8 osaan ksylyleenidi-isosyanaattia sekoitettiin 500 osaa "Silaplane FMO421" ja 0,05 osaa dibutyylitinaoksidia ja seosta hämmennettiin 80°C:ssa 3 tuntia reaktion suorittamiseksi, joka tuotti silikonyhdistettä (b - 1), jossa oli
30 yksi vapaa isosyanaattiryhmä.

- Valmistettiin kolmepakkauksista tyyppiä oleva päällystyskoostumus, joka koostui valmistusesimerkissä 1 saadusta fluori olefiinikopolymeerilakasta, edellä saadusta silikonyhdisteestä (b - 1) ja 75 %:sesta heksametyleenidi-isosyanaatista liuotettuna n-butyyliasetaattiin. Nämä komponentit sekoitettiin yhteen fluori olefiinikopolymeeri/silikonyhdiste (b - 1)/heksametyleenidi-isosyanaatti-painosuhteessa 50/32/18 laskettuna kiintoaineiksi ja käytettiin välittömästi
40 ti päällystykseseen.

Esimerkki 2

59,6 osaan trifunktionaalista isosyanaattia (c-1), joka oli valmistettu adduktoimalla 3 moolia heksametyleenidi-
 5 isosyanaattia 1 mooliin trimetylolipropaania, sekoitettiin 1 000 osaa "Silaplane FMO425"-valmistetta (huomautus 3) ja 0,1 osaa dibutyyylitinaoksidia ja seoksen annettiin reagoida hämmentäen 80°C:ssa 3 tuntia, mikä tuotti silikoniyhdistettä (b-2), jossa oli kaksi vapaata isosyanaattiryhmää.

10

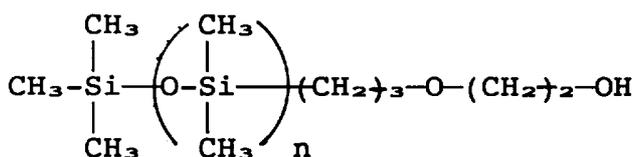
Valmistettiin kolmepakkauksista tyyppiä oleva päällystyskoostumus, joka koostui valmistusesimerkissä 2 saadusta fluorietyleenikopolymeeristä, edellä valmistetusta silikoniyhdisteestä (b-2) ja "Coronate n:o 2906"-valmisteesta (huomautus 4). Näitä komponentteja sekoitettiin yhteen fluori-
 15 riolefiinikopolymeeri/silikoniyhdiste (b-2)/n:o 2096":n painosuhteessa 83/4/13 laskettuna kiintoaineista ja käytettiin välittömästi päällystykseen.

20

(Huomautus 3)

"Silaplane FMO425": hydroksyyliiryhmän sisältävän reaktiivisen silikonin kaupan nimi, valmistaja Chisso Corporation, Japani, jonka moolimassa on n. 10 000 ja jota esittää kaava:

25



30

jossa n on keskimäärin n. 133.

(Huomautus 4)

35

"Coronate n:o 2 096":n isosyanauraatti, joka on heksametyleenidi-isosyanaatin trimeeri, valmistaja Nippon Polyurethane Co., Ltd.

40

Esimerkit 3-6

Päällystyskoostumuksia valmistettiin taulukossa 3 luetel-
luista komponenteista samalla tavoin kuin esimerkissä 1 ja
käytettiin päällystykseen. Jokainen koostumuksista oli
5 kaksipakkauksista tyyppiä käsittäen komponentin (d) tai
komponenttien (a) ja (b) seoksen ja komponentin (c).

Esimerkki 7

Esimerkissä 2 käytetty trifunktionaalinen isosyanaatti
10 (c-1) suojattiin ω -kaprolaktaamilla suojatun isosyanaatin
(c-2) saamiseksi, jota sekoitettiin taulukossa 3 esitettyyn
komponenttiin siinä luetellussa suhteessa. Saatua koostumus-
ta käytettiin päällystykseen. Koostumus oli yksipakkauksista
tyyppiä ja sillä oli hyvä varastostabiilisuus.

15

Esimerkit 8 ja 9

Isoforonidi-isosyanaatti suojattiin ω -kaprolaktaamilla
suojatun isosyanaatin (c-3) saamiseksi, jota sekoitettiin
taulukossa 2 esitettyyn komponenttiin tai komponentteihin
20 luetelluissa suhteissa. Saatuja koostumuksia käytettiin
päällystykseen. Nämä koostumukset olivat yksipakkauksista
tyyppiä ja niiden varastostabiilisuus oli tyydyttävä.

Taulukko 3

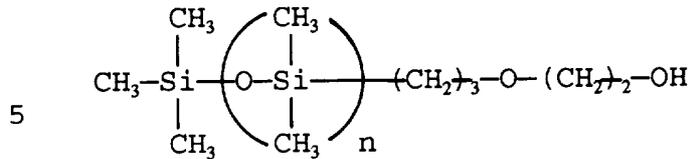
25	<u>Esimerkki n:o</u>	1	2	3	4
	Komponentti (a) tai (d) (valmistusesim. no)	1	2	3	4
30	Määrä (kiintoaineita) osaa	50	83	49	60
35	Komponentti (b)	(b-1)	(b-2)	Sila- plane FMO411 (*3)	Sila- plane FMO425
40	Määrä (kiintoaineita) osaa	32	4	26	10

Taulukko 3 (jatkoa)

	<u>Esimerkki n:o</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
5	Komponentti (c)	HMDI (*1)	Coronate #2096	IPDI (*2)	Coro- nate "2096"
10	Määrä (kiintoaineita) osaa	18	13	25	30
15	Tyyppi (*4)	3	3	2	2
	<u>Esimerkki n:o</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
20	Komponentti (a) tai (d) (valmis- tusesim. no)	6	7	7	6
	Määrä (kiinto- aineita) osaa	80	64	54	68
25					
30	Komponentti (b)	-	-	-	Sila- plane FMO411 (*3)
	Määrä (kiinto- aineita) osaa	-	-	-	33
35	Komponentti (c)	IPDI (*2)	(c-1)	(c-2)	(c-3)
40	Määrä (kiinto- aineita) osaa	20	36	46	32
45	Tyyppi (*4)	2	2	1	1

∴ Taulukossa 3 merkinnät (*1) - (*3) tarkoittavat seuraavaa:

- (*1) HMDI: heksametyleenidi-isosyanaatti
 50 (*2) IPDI: isoforonidi-isosyanaatti
 (*3) "Silaplane FMO411": hydroksyyliiryhmän sisältävä reaktiivinen silikoni, valmistaja Chisso Corporation, Japani, jonka moolimassa on n. 1 000 ja jota esittää kaava:



jossa n on keskimäärin n. 11.

10 (*4) Taulukossa 3 "tyypin" kohdalla luetellut numerot tarkoittavat seuraavaa:

- 1: yksipakkauksinen tyyppi
 2: kaksipakkauksinen tyyppi
 15 3: kolmipakkauksinen tyyppi

Vertailuesimerkki 1

(Koostumus paljastettu tarkastamattomassa JP-patenttijulkaisussa SHO-61-23656).

20

m-ksyleeniheksafluoridia (400 osaa) asetettiin reaktoriin, reaktorissa oleva ilma korvattiin typellä ja fluoridi lämmitettiin refluksointilämpötilaan. Liuos, jossa oli 12 osaa atsobisisobutyronitriiliä 600 osassa 2-perfluori-isononyylietyylimetakrylaattia, lisättiin sitten fluoridiin n. 3
 25 tunnin aikana. Samalla kun seosta pidettiin refluksointilämpötilassa, 2 osaa atsobisisobutyronitriiliä lisättiin seokseen joka tunti 4 kertaa ja seoksen annettiin edelleen reagoida 2 tuntia. Reaktion päätyttyä 800 osaa triklooritrifluorietaania ja 1 200 osaa m-ksyleeniheksafluoridia lisättiin reaktioseokseen, jolloin saatiin väritön, läpinäkyvä 2-perfluori-isononyylietyylimetakrylaattihomopolymeerin liuos (A), joka sisälsi 20,2 % kiintoaineita ja jonka viskositeetti (Gardner-kuplaviskositeetti, 25°C, sama kuin
 30 jäljempänä) oli A.
 35

Saatu polymeeriliuos (A) (100 osaa tai 20,2 osaa kiintoaineina) lisättiin 100 osaan (kiintoaineita 45 osaa) akryylihartsipäällystyskoostumusta, joka oli orgaanista liuotin-

tyyppiä ("Acric No. 1 000", Kansai Paint Company, Ltd:n tuote, kiintoaineita 45 % kuivattavissa tavallisessa lämpötilassa) ja seosta sekoitettiin sekoittimessa päällystyskoostumuksen saamiseksi, jota käytettiin sitten päällystykseen.

Vertailuesimerkki 2

Päällystyskoostumus valmistettiin valmistusesimerkissä 1 saadusta fluori olefiinikopolymeerilakasta ja heksametyleenidi-isosyanaatista kopolymeeri/di-isosyanaattisuhteessa 50/18 samalla tavoin kuin esimerkissä 1 sillä erolla, ettei käytetty mitään silikoniyhdistettä (b-1). Koostumusta käytettiin päällystykseen.

Vertailuesimerkki 3

Kirkas päällystyskoostumus (kauppanimi "Fucaron n:o 3 000" valmistaja Kansai Paint Company, Ltd., joka sisälsi polyvinylideenifluoridi/akryylihartsia suhteessa n. 70/30) valmistettiin ja käytettiin päällystykseen.

Koelevyjen valmistus jäänmuodostuslujuuden mittaamista varten

Kromifosfaatilla käsiteltyjä alumiinilevyjä päällystettiin kullakin esimerkeissä 1-9 ja vertailuesimerkeissä 1-3 saadulla koostumuksella n. 25 mikrometrin kuivapaksuuteen käyttäen levityslaitetta ja kuivattiin sitten koelevyjen saamiseksi jäänmuodostuslujuuden mittaamista varten. Esimerkkien 1-9 ja vertailuesimerkin 2 koostumuksia kuivattiin 120°C:ssa 30 minuuttia, vertailuesimerkin 1 koostumusta kuivattiin huoneenlämpötilassa ja vertailuesimerkin 3 koostumusta kuivattiin 220°C:ssa 20 minuuttia.

Koelevyt valmistettiin polytetrafluorieteenikalvon laminaatista (valmistaja Chukoh Kasei Co., Ltd., Japani) vertailuesimerkkiä 4 varten ja polyvinyylifluoridikalvon laminaatista (kauppanimi "Tedlar", valmistaja Du Pont) vertailuesimerkkiä 5 varten.

Näin valmistetut levyt testattiin jäänmuodostuksen leikkaus-
lujuuden suhteen alussa, kolmen kuukauden ulkoilma-altistuk-
sen jälkeen ja senjälkeen, kun ne oli upotettu juoksevaan
5 veteen 45 päiväksi. Tulokset esitetään taulukossa 4.

Koelevyjen valmistus fysikaalisten ominaisuuksien määrittä-
mistä varten

10 Päällystettyjä levyjä valmistettiin sinkityistä teräslevyis-
tä, joiden paksuus oli 0,35 mm, ja käsiteltiin sinkkifosfaa-
tilla päällystämällä jokainen levy "KP Color 8 472 Primer"-
valmisteella (epoksihartsipohjamaalin kauppanimi, valmistaja
Kansai Paint Company, Ltd.) 5 mikronin paksuuteen, kuivaa-
15 malla päällystettä 200°C:n maksimilämpötilassa 30 sekuntia,
päällystämällä saatu levy "KP Color 1 572 Blue" -valmisteel-
la (polyesteripintapäällystyskoostumuksen kauppanimi, val-
mistaja Kansai Paint Company, Ltd.) 17 mikrometrin paksuu-
teen ja kuivaamalla päällystettä 210°C:n maksimilämpötilassa
20 45 sekuntia.

Esimerkkien 1-9 ja vertailuesimerkkien 1-3 koostumuksia
levitettiin päällystetyille levyille 17 mikrometrin kuiva-
paksuuteen kolmekerroksisten päällystettyjen levyjen saami-
25 seksi. Esimerkkien 1-9 ja vertailuesimerkkien 2 koostumuksia
kuivattiin 230°C:n maksimilämpötilassa 90 sekuntia, vertai-
luesimerkin 1 koostumusta kuivattiin huoneenlämpötilassa
ja vertailuesimerkin 3 koostumusta kuivattiin 250°C:n maksi-
milämpötilassa 90 sekuntia.

30

Näin saadut kolmekerroksiset päällystetyt levyt testattiin
fysikaalisten ominaisuuksien suhteen taulukossa 4 esitetyin
tuloksin.

35

Taulukko 4

Kohta	Esimerkkit								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Jäämuodostuksen leikkausalajuus, kPa (*5)									
Alussa	80	100	120	100	80	90	120	80	100
Ulkoilma-altistuksen jälkeen	90	120	120	110	100	110	120	120	110
Veteen upotuksen jälkeen	70	150	130	120	100	130	140	120	130
Ominaisuudet (*6)									
Erichsen-uurtokoe (*7)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Du Pont-iskukoe (*8)									
Tunkeuma	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Kohouma	5	5	5	4	5	5	5	5	5
Taivutuskestoisuus (*9)									
2T	5	4	5	4	5	5	5	5	5
4T	5	5	5	4	5	5	5	5	5
Vertailuesimerkit									
Kohta	1	2	3	4	5				
Jäämuodostuksen leikkausalajuus, kPa (*5)									
Alussa	130	550	220	170	300				
Ulkoilma-altistuksen jälkeen	250	1000	320	200	770				
Veteen upotuksen jälkeen	300	1000	360	220	1000<				
Ominaisuudet (*6)									
Erichsen-uurtokoe (*7)	3	5	3	-	-				
Du Pont-iskukoe (*8)									
Tunkeuma	2	5	4	-	-				
Kohouma	1	5	4	-	-				
Taivutuskestoisuus (*9)									
2T	1	5	4	-	-				
4T	2	5	4	-	-				

Taulukossa 4 luetellut ominaisuudet määritettiin seuraavilla koemenetelmillä.

(*5) Jäänmuodostuksen leikkauslujuuskoe

5

Liitteenä oleva piirros on poikkileikkauskaavio, joka esittää tämän kokeen suoritukseen käytettyä kokoonpanoa.

10 Ruostumaton teräsrenkas 3 (sisäpinta-ala 5 cm²) asetettiin päällysteen 2 päälle, joka oli muodostettu ruostumattomalle teräslevylle 1 levittämällä koekokoonpanoa. Tämän jälkeen levy 1 renkaineen 3 asetettiin -10°C:ssa olevaan vakiolämpötilaiseen hauteeseen ja jäähdytettiin 90 minuutiksi. 2 ml:n määrä vettä, joka oli ionivaihdettu tislamalla ja jota
15 pidettiin 5°C:ssa, kaadettiin renkaan 3 sisäpuolelle jään 4 muodostamiseksi päällysteen 2 pinnalle, joka jätettiin sitten seisomaan -10°C:een 2 tunniksi ja testattiin sitten kuormakennolla (ei esitetty). Renkaaseen 3 kohdistettiin isku koneellisella käyttötangolla (kara) 5, joka oli valmistettu metallista, jäänmuodostuksen leikkauslujuuden (kPa)
20 mittaamiseksi, jolla jää 4 erotettiin päällysteestä 2.

(*6) Käytettiin seuraavia arvosteluperusteita arvosteltaessa ominaisuuskokeella saatuja tuloksia.

25

- 5: Ei päällysteen irtoamista
- 6: Alle 5-%:nen päällysteen irtoaminen
- 3: 5 - alle 20-%:nen päällysteen irtoaminen
- 2: 20 - alle 50-%:nen päällysteen irtoaminen
- 30 1: Yli 50-%:nen päällysteen irtoaminen

(*7) Erichsen-uurtokoe

35 Yksitoista suoraa uurtoviivaa muodostettiin 1 mm:n välein sekä pysty- että vaakasuoraan koelevyn päällysteeseen alustan pintaan asti käyttäen leikkuuveistä, 100 neliön muodostamiseksi. Levy pakotettiin sitten ulospäin 6 mm uurtokuvion keskeltä sen takapuolelta halkaisijaltaan 10 mm:n teräspal-

lolla käyttäen Erichsen-testauslaitetta; sellofaaniliimateippi kiinnitettiin sitten ulospäin pakotettuun osaan ja teippi repäistiin sitten irti äkillisesti. Jäljelle jääneiden neliöiden suhteellinen määrä ulospakotetussa osassa
5 määritettiin.

(*8) DuPont-iskukoe

Isku kohdistettiin koelevyyn sen etu- ja takapuolelle halkaisijaltaan 13 mm:n alueelle pudottamalla 500 g:n paino
10 levyille 50 cm sen yläpuolella olevalta tasolta käyttäen DuPont-iskukoestuslaitetta. Sellofaaniliimateippi kiinnitettiin sitten iskun saaneisiin osiin ja repäistiin sitten irti äkillisesti. Jäljelle jääneiden neliöiden suhteellinen
15 määrä näillä osilla määritettiin.

(*9) Taivutuskestoisuus

Koelevyä taivutettiin 180° päällystetty puoli ulospäin
20 käyttäen ruuvipenkkiä. Sellofaaniliimateippi kiinnitettiin taivutettuun osaan ja repäistiin sitten irti äkillisesti. Taivutettuun osaan jääneiden neliöiden suhteellinen määrä määritettiin. Paneli taivutettiin sijoittaen kaksi 0,35 mm
25 paksua teräslevyä panelin sisäpuolelle (ilmoitettu merkinnällä "2T") tai sijoittaen neljä tällaista levyä samalla tavoin (ilmoitettu merkinnällä "4T").

Patenttivaatimukset

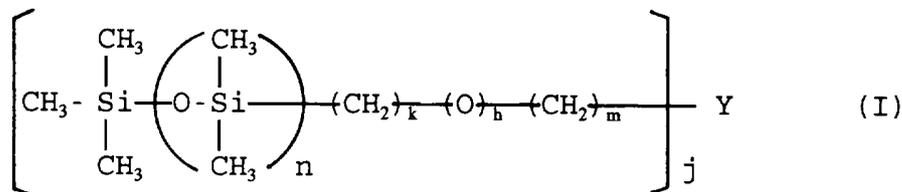
1. Jäänmuodostusta estävä päällystyskoostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää kalvonmuodostuskomponentteina:

5 (a) kopolymeeria, jossa on hydroksyylliryhmä tai hydroksyylliryhmä ja ainakin yksi karboksyyli- tai epoksiryhmä ja joka sisältää olennaisina monomeerikomponentteina fluori olefiinia ja vinyylimonomeeria, jossa on hydroksyylliryhmä ja joka on kopolymeroitavissa fluori olefiinin kanssa,

10

(b) silikoniyhdistettä, jota esittää kaava

15



20

jossa n on kokonaisluku 6-300, k on kokonaisluku 0-6, h on 0 tai 1, m on kokonaisluku 0-6, j on 1 tai 2 ja Y on a) hydroksyylliryhmä tai b) ryhmä, joka on reaktiivinen kopolymeerissa (a) olevan hydroksyylliryhmän tai reaktiivisen ryhmän kanssa ja on valittu (i) karboksyyli-, (ii) epoksi- tai (iii) yksi- tai kaksiarvoisesta ryhmästä, joka sisältää yhden tai kaksi vapaata isosyanaattiryhmää ja

25

∴

30 (c) polyisosyanaattiyhdistettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kopolymeerin (a) muodostava fluori olefiini on vähintään yksi yhdiste, joka on valittu heksafluoripropeenista, tetrafluorietaanista, monoklooritrifluorietaanista, diklooridifluorietaanista, 1,2-difluorietaanista, vinyliideenifluoridista ja monofluorietaanista.

∴ 35

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että hydroksyylliryhmän sisältävä vinyylimonomeeri on vähintään yksi yhdiste, joka on valittu hydroksietyyli-

∴ 40

lieetteristä, hydroksipropyylivinyylieetteristä, hydroksibutyylivinyylieetteristä, hydroksiheksyylivinyylieetteristä, hydroksipentyylivinyylieetteristä, 2-hydroksietyyliakrylaattista, 2-hydroksietyylimetakrylaattista, hydroksipropyyliakrylaattista, hydroksipropyylimetakrylaattista, hydroksibutyyliakrylaattista ja hydroksibutyylimetakrylaattista.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kopolymerin (a) lukukeskimääräinen moolimassa on 2 000 - 100 000.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kopolymerissa (a) on hydroksyyli-ryhmä ja silikoniyhdisteessä (b) on ryhmänä Y yksi- tai kaksiarvoinen ryhmä, jossa on yksi tai kaksi vapaata isosyanaattiryhmää tai karboksyyli-ryhmää.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kopolymerissa (a) on hydroksyyli- ja karboksyyli-ryhmä ja silikoniyhdisteessä (b) on ryhmänä Y yksi- tai kaksiarvoinen ryhmä, jossa on yksi tai kaksi vapaata isosyanaattiryhmää, karboksyyli-, epoksi- tai hydroksyyli-ryhmää.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että kopolymerissa (a) on hydroksyyli- ja epoksiryhmä ja silikoniyhdisteessä (b) on ryhmänä Y yksi- tai kaksiarvoinen ryhmä, jossa on yksi tai kaksi vapaata isosyanaattiryhmää tai karboksyyli-ryhmää.

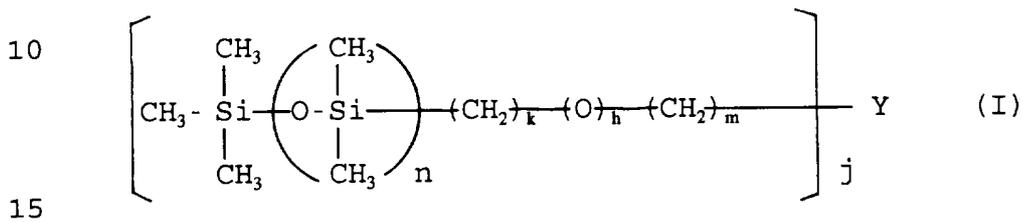
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että silikoniyhdisteen (b) lukukeskimääräinen moolimassa on n. 520 - 60 000.

9. Jäänmuodostusta estävä päällystyskoostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää kalvonmuodostuskomponentteina:

(d) oksaskopolymeeria, jonka ovat muodostaneet

(a) kopolymeeri, jossa on hydroksyyli-ryhmä tai hydroksyyli- ja muu reaktiivinen ryhmä kuin hydroksyyli ja joka sisältää olennaisina monomeerikomponentteina fluori olefiinia ja vi-
nyylimonomeeria, jossa on hydroksyyli-ryhmä ja joka on kopo-
lymeroitavissa fluori olefiinin kanssa ja

(b) silikoniyhdiste, jota esittää kaava



jossa n on kokonaisluku 6-300, k on kokonaisluku 0-6, h on 0 tai 1, m on kokonaisluku 0-6, j on 1 tai 2 ja Y on a) hydr-
oksyyli-ryhmä tai b) ryhmä, joka on reaktiivinen kopolymeri-
ssä (a) olevan hydroksyyli-ryhmän tai reaktiivisen ryhmän
kanssa ja on valittu karboksyyli-, epoksi- ja yksi- tai kak-
siarvoisesta ryhmästä, joka sisältää yhden tai kaksi vapaata
isosyanaattiryhmää ja

c) polyisosyanaattiyhdiste.

10. Patenttivaatimuksen 1 tai 9 mukainen koostumus, **tunnet-
tu** siitä, että polyisosyanaattiyhdiste (c) on suojattu poly-
isosyanaattiyhdiste.

pentylvinyleter, 2-hydroxietylakrylat, 2-hydroxietylmetakrylat, hydroxietylakrylat, hydroxietylmetakrylat, hydroxi-butylakrylat samt hydroxietylmetakrylat.

5 4. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att sampolymeren (a) har talmedelmolekylvikten 2 000 - 100 000.

10 5. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att sampolymeren (a) uppvisar hydroxyl och kiselförening (b) som Y uppvisar en monovalent eller bivalent grupp med en eller två fria isocyanatgrupper eller karboxyl.

15 6. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att sampolymeren (a) uppvisar hydroxyl och karboxyl och kiselföreningen (b) som Y uppvisar en monovalent eller bivalent grupp med en eller två fria isocyanatgrupper, karboxyl, epoxi eller hydroxyl.

20 7. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att sampolymeren (a) uppvisar hydroxyl eller epoxi samt kiselföreningen (b) som Y uppvisar en monovalent eller bivalent grupp med en eller två fria isocyanatgrupper eller karboxyl.

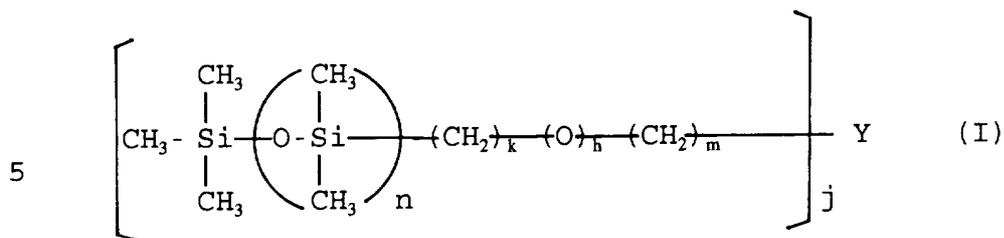
25 8. Sammansättning enligt patentkrav 1, **kännetecknad** av att kiselföreningen (b) har talmedelmolekylvikten ca 520 till ca 60 000.

30 9. Beläggningssammansättning mot isbildning, **kännetecknad** av att den innefattar som bindelmedelskomponenter:

(d) ymppolymer bildats av

35 ∴ (a) sampolymer med hydroxyl eller hydroxyl jämte en reaktiv grupp som inte är hydroxyl och som till övervägande del innefattar monomerkomponenterna fluorolefin och en vinylmonomer med hydroxyl och kan sampolymeriseras med fluorolefin, och

∴ (b) kiselförening på basis av formel



10 vari n är ett heltal mellan 6 och 300, k är ett heltal mellan 0 och 6, h är 0 eller 1, m är ett heltal mellan 0 och 6, j är 1 eller 2 samt Y är a) hydroxyl eller b) en med hydroxyl eller den reaktiva gruppen i sampolymeren (a) reaktiv grupp samt vald bland (i) karboxyl, (ii) epoxi samt (iii) 15 monovalenta eller bivalenta grupper, som innefattar en eller två fria isocyanatgrupper samt

(c) polyisocyanatförening.

20 10. Sammasättning enligt patentkrav 1 eller 9, **kännetecknad** av att polyisocyanatföreningen (c) är en blockerad polyisocyanatförening.

FIG. 1

