

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 820473 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **820473**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09G

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.02.1982**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **12.02.1982**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.08.1982**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

13.02.1981 AU PE.7589

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dulux Australia Ltd., 35 Collins Street, Melbourne, Victoria Australia, TOWN UNKNOWN, AUSTRALIA, (AU)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hall, Derrard Michael, TOWN UNKNOWN, AUSTRALIA, (AU)

2 •Kemp, Roy Arthur, South Africa, ETELÄ-AFRIKAN TASAVALTA, (ZA)

3 •Such, Henry Christopher, TOWN UNKNOWN, AUSTRALIA, (AU)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Akryyli-päällystysyhdistelmä.

Akryl-beläggningsskomposition.

Akryyli-päällystisyhdistelmiä

Keksinnön kohteena on lämpömuovautuvia päällystisyhdistelmiä ja erityisesti sellaisia yhdistelmiä, joissa kalvonmuodostavat pääaineosat ovat seoksia, joissa on kolme komponenttia, akryylipolymeerejä, selluloosa-asetaattributyraattia ja monomeeri-pehmittimiä.

- Tämän keksinnön mukaisesti annetaan nyt nestemäinen päällystisyhdistelmä, joka käsittää seoksen, jossa on
- 10 (a) kopolymeerin, jossa on 75-90 % metyyylimetakrylaattia, 1,5 - 4,0 % dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia ja 8 - 23,5 % monomeeriä, joka on valittu butyyylimetakrylaattista ja lauryylimetakrylaattista, liuos haihtuvassa orgaanisessa nesteessä, jolloin kopolymeerin lasiintumislämpötilan tulee olla 80° - 95°C ,
 - 15 (b) selluloosa-asetaattributyraatin liuos haihtuvassa orgaanisessa nesteessä, jonka butyraatin viskositeetti on 0,5 - 5,0 s mitattuna menetelmän "Test Method D1343 of the American Society for Testing and Materials" mukaisesti, ja hydroksyylliluku korkeintaan 2, sekä
 - 20 (c) monomeeri-esteri-pehmitin, joka on yhteensopiva komponenttien (a) + (b) valitun seoksen kanssa
- niin, että (a):n, (b):n ja (c):n haihtumattomien aineosien osuudet ovat vastaavasti 43,5 - 64,0 %, 15,0 - 25,5 % ja
- 25 21,0 - 31,5 % haihtumattoman aineksen kokonaispainosta (a):ssa, (b):ssä ja (c):ssä yhteensä.

Lisäksi annetaan menetelmä nestemäisen päällystisyhdistelmän valmistamiseksi sekoittamalla

- 30 (d) kopolymeerin, jossa on 75-90 % metyyylimetakrylaattia, 1,5 - 4,0 % dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia ja 8 - 23,5 % monomeeriä, joka on valittu butyyylimetakrylaattista, butyyliakrylaattista ja lauryylimetakrylaattista, liuosta haihtuvassa nestemäisessä liuottimessa, jolloin kopolymeerin lasiintumislämpötilan tulee olla
- 35 80° - 95°C ,

- (e) selluloosa-asetaatibutyraatin liuos haihtuvassa nestemäisessä liuottimessa, jonka butyraatin viskositeetti on 0,5 - 5,0 s mitattuna menetelmän "Test Method D1343 of the American Society for Testing and Materials" mukaisesti ja hydroksyylliluku korkeintaan 2, sekä
- (f) monomeeri-esteri-pehmitin, joka on yhteensopiva komponenttien (d) + (e) valitun seoksen kanssa, niin että (d):n, (e):n ja (f):n haihtumattomien aineosien osuus on vastaavasti 43,5 - 64,0 %, 15,0 - 25,5 % ja 21,0 - 31,5 % haihtumattoman aineksen kokonaispainosta (d):ssä, (e):ssä ja (f):ssä yhteensä.

Tämän keksinnön yhdistelmät antavat nastemäisten päällystysyhdistelmien, jotka ovat erityisen sopivia käytettäväksi autolakkoina, kalvonmuodostavat pääkomponentit. Niistä levitetyillä maalikalvoilla on erinomaisen käyttökelpoiset kovuuden, joustavuuden, kiillon ja erityisesti tartunnan muihin maali-substraatteihin yhdistelmät.

Komponenttien, jotka antavat nämä halutut ominaisuudet, koostumusalue on epätavallisen kapea ja kovuuden ja tartuntakyvyn optimiyhdistelmän saamiseksi joitakin käyttötarkoituksia varten on havaittu, että se täytyy edelleen rajoittaa seuraaviin edullisiin rajoihin.

Edullinen nestemäinen päällystysyhdistelmä on seos, joka sisältää

- (a) kopolymeerin, jossa on 75-80 % metyyylimetakrylaattia, 2,5 - 3,5 % diemtyyliaminoetyylimetakrylaattia ja 15 - 20 % butyyylimetakrylaattia, liuoksen haihtuvassa orgaanisessa nesteessä, jolloin kopolymeerin lasiintumislämpötilan tulee olla 80°C - 95°C,
- (b) selluloosa-asetaatibutyraatin liuoksen haihtuvassa orgaanisessa nesteessä, jonka butyraatin viskositeetti on 0,5 - 5,0 s mitattuna menetelmän "Test Method D1343 of the American Society for Testing and Materials" mukaisesti ja jonka hydroksyylliluku on korkeintaan 2, sekä

(c) yhteensopivan monomeeri-esteri-pehmittimen, joka on valittu butyylibentsyyli- ja dipropyleeni-glykolidibentsoaatista,

niin että (a):n, (b):n ja (c):n haihtumattomien aineosien osuus on vastaavasti 43,5 - 64,0 %, 15,0 - 25,5 % ja 21,0 - 31,5 % haihtumattoman aineksen kokonaispainosta (a):ssa + (b):ssä + (c):ssä.

Komponentin (a) valmistus on tavanomainen kopolymeroisprosessi, joka voidaan toteuttaa käyttäen standardipolymeroimismenetelmiä. Lasiintumislämpötila voidaan mitata käyttäen esimerkiksi Differential Thermal Mechanical Analyser-laitetta, mutta tarkoitukseen määrittää mukautuminen tähän keksintöön riittää, että lasketaan arvo tunnetusta yhdistelmästä käyttäen julkaistuja Tg-arvoja yksittäisten komponenttien homopolymeereille.

Kuten nestemäiselle päällystysyhdistelmälle on tavallista, nämä sisältävät normaalisti 60-80 paino-% liuotinta.

Päällysteisiin voidaan yhdistää myös pigmenttejä tavalliseen tapaan.

Keksintöä valaistaan seuraavin esimerkein, joissa kaikki komponentit on ilmaistu painosta laskettuna:

Esimerkki 1

Keksinnön mukaisen päällystysyhdistelmän valmistus ja vertaileva testaaminen kaupallista lakkaa vastaan, joka ei ole tämän keksinnön mukainen.

Valmistettiin akryyli-kopolymeeri-liuos, jolla oli seuraava koostumus, tavanomaisilla liitäntäpolymerointimenetelmillä:

Monomeeri-koostumus

30	metyyli- <i>metakrylaattia</i>	83 osaa
	<i>n</i> -butyyli- <i>metakrylaattia</i>	15 osaa
	dimetyyliaminoetyyli- <i>metakrylaattia</i>	2 osaa
	kuiva-ainetta	40 paino-%
	liuotinkoostumus	
35	metyylietyyli- <i>ketonia</i>	30 osaa
	<i>tolueenia</i>	70 osaa

132,5 osaa tätä liuosta sekoitettiin 88 osan kanssa selluloosa-asetaattibutyraatin (0,5 "second grade") 25 paino-%:sta liuosta metyylietyyliketonissa ja tolueenissa (30:70, painosta laskettuna) ja 25,0 osan kanssa n-butyylibentsyyli-
 5 bentsyyli-
 liuosta antamaan kalvonmuodostavan polymeerin liuos, jossa kopolymeeri-liuoksen, selluloosa-asetaattibutyraatti-liuoksen ja pehmittimen haihtumattomien aineosien osuudet olivat 53 %, 22 % ja 25 % haihtumattomien aineiden kokonaissisällön painosta.

10 Näin valmistettu liuos pigmentoitiin pigmentti/sideaine-suhteeseen 60 titaanidioksidi-pigmentillä antamaan valkoinen lakka.

Tätä lakkaa testattiin seuraavassa esitettyjen menetelmien mukaisesti. Kaupallista akryyli-kiilloituslakkaa,
 15 jolla oli sama kokonaisyleiskoostumus, mutta jossa tämän esimerkin akryyli-polymeeri oli korvattu yhtä suurella painomäärällä, laskettuna kuiva-ainepitoisuudesta, metyyli-
 metakrylaattihomopolymeeriä, testattiin myös näiden menetelmien mukaisesti.

20 Tartuntatesti

Lakka ohennettiin edellä mainitulla liuottimella viskositeettiin 15-17 s Ford 4 viskositeetti-maljassa ja suihkutettiin teräksisille testilevyille, jotka olivat päällystettyjä kovetetulla, vanhennetulla ja kevyesti hiekalla käsitellyllä kalvolla kaupallista kuumassa kovettuvaa akryyli-
 25 emalia. Kalvoa kuivattiin ilmassa 24 tuntia ja saatettiin sitten American Society for Testing and Materials'in testimenetelmän D3359 adheesio-testiin.

Lämpölujuustesti

30 Lakka levitettiin pohjustetulle teräslevylle ja levyä tahrittin pitkin sen pituutta munanvalkuaisen 1-%:sella liuoksella. Täplien annettiin kuivua yli yön ja levy pantiin sitten 6 minuutiksi lämpökuparitangolle, jonka lämpötila-
 gradientti sen päiden välissä oli 35°C - 65°C. Levy pestiin
 35 ja tutkittiin vääristymiskestävyyden suhteen, jolloin lämpö-

tila, johon jokainen valkuaistäplä oli kuumentunut, voitiin helposti määrittää sen sijainnista tangolla. Päälystys-yhdistelmällä katsotaan olevan hyväksyttävä vääristymiskes-
tävyys, jos ainoastaan ne täplät, jotka vastaavat yli n.
5 40°C:n lämpötiloja, osoittavat merkkejä vääristymisestä.

Uudelleenlevitys-säröilytesti

Lakka levitettiin pohjustetulle teräslevylle, annet-
tiin kuivaa ilmassa ja vanhennettiin uunissa 65°C:ssa 16
tuntia. Levy jäähdytettiin sitten 25°C:seen ja päälle
10 levitettiin 175 µm:n kalvo lakkaa (ohennettu suihkeviskosi-
teettiin). Kalvon annettiin kuivaa ja tutkittiin säröilyn
suhteen (verkko hienoja toisiinsa yhteydessä olevia säröjä
kuivan kalvon pinnalla). Levy pantiin uudelleen uuniin
7 päiväksi, minkä jälkeen se jälleen poistettiin, jäähdy-
15 tettiin 25°C:seen ja edellä mainittu menettely toistettiin.
Levy ja sivelyihin käytetty ohennettu lakka jäähdytettiin
sitten 7°C:seen ja levitettiin kolmas kalvo, annettiin kui-
vaa ja tutkittiin säröilyn suhteen.

Kumpikin lakka suoriutui tyydyttävästi lämpölujuus-
20 testissä ja uudelleenpäälystys-säröilytestissä, kun sen-
sijaan keksinnön mukaisesti valmistetulla lakalla ei esiin-
tynyt lähes ollenkaan adheesio-häviötä adheesiotestissä
ja kaupallisella lakalla oli hyvin huono adheesio.

Esimerkki 2

25 Lukuisten eri akryylipolymeerien käyttö.

Esimerkin 1 mukaisesti valmistettiin lukuisia pääl-
lystysyhdistelmiä, mutta jokaisessa tapauksessa esimerkin 1
kopolymeeri korvattiin jollakin seuraavista kopolymeereistä,

(a) metyylietakrylaatti (87 %), n-butyylimetakrylaatti
30 (10 %), dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti (DMAEMA)
(3 %),

(d) metyyylimetakrylaatti (90 %), etyyliakrylaatti (8 %), DMAEMA (2 %),

(e) metyyylimetakrylaatti (95 %), n-butyylimetakrylaatti (3 %), DMAEMA (2 %),

5 joista (a) on keksinnön mukainen, (b) sisältää monomeerin, joka ei ole keksinnön mukainen ja (c):ssa komonomerisuhteet ovat sallittujen rajojen ulkopuolelta.

Tällä tavalla valmistetut päällystysyhdistelmät saatettiin esimerkin 1 testimenetelmiin. Yhdistelmä (a) antoi hyviä tuloksia kaikissa testeissä, kun taas yhdistelmä (b) suoriutui huonosti adheesiotestistä ja lämpölujuustestistä ja yhdistelmä (c) adheesio- ja uudelleenpäällystys-säröilytestissä.

Esimerkki 3

15 Päällystysyhdistelmän komponenttien suhteiden vaihtelun vaikutus.

Esimerkki 1 toistettiin, mutta komponenttien suhteita muutettiin niin, että kopolymeeri/selluloosa-asetaatibutyraatti/pehmitin-suhde oli 69/6/25 esimerkin suhteen 53/22/25 asemesta. Esimerkin 1 testeihin saatettuna syntyneellä päällystysyhdistelmällä oli hyväksyttäväksi kelpaamaton uudelleenpäällystyssäröily.

Esimerkki 4

25 Selluloosa-asetaatibutyraatin (CAB) eri tyyppien käyttö.

Esimerkki 1 toistettiin kahdesti korvaamalla kummasakin tapauksessa esimerkin 1 CAB samoilla määrillä

(a) CAB:tä, jonka hydroksyylliluku oli 3, ja

(b) CAB:tä, jonka viskositeetti oli 0,2 s.

30 Testattaessa esimerkissä 1 esitetyin menetelmin, yhdistelmällä, joka sisälsi (a), oli huono tartuntakyky ja (b) sisältävällä huono uudelleenpäällystys-säröilylujuus. Ennen testausta oli myös huomionarvoista, että kummallakin yhdistelmällä oli huono kiilto verrattuna esimerkin 1 yhdistelmään.

Patenttivaatimukset:

1. Nestemäinen päällystysyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seoksen, jossa on

- 5 (a) kopolymeerin, jossa on 75-90 % metyyylimetakrylaattia, 1,5 - 4,0 % dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia ja 8 - 23,5 % monomeeriä, joka on valittu butyyylimetakrylaattista, butyyliakrylaattista ja lauryylimetakrylaattista, liuos haihtuvassa orgaanisessa nesteessä, jolloin kopolymeerin lasiintumislämpötilan tulee olla 80° - 95°C,
- 10 (b) selluloosa-asetaattributyraatin liuos haihtuvassa orgaanisessa nesteessä, jonka butyraatin viskositeetti on 0,5 - 5,0 s mitattuna menetelmän "Test Method D1343 of the American Society for Testing and Materials" mukaisesti ja hydroksyylliluku korkeintaan kaksi, ja
- 15 (c) monomeeri-esteri-pehmitin, joka on yhteensopiva komponenttien (a) + (b) valitun seoksen kanssa, niin että (a):n, (b):n ja (c):n haihtumattomien aineosien osuudet ovat vastaavasti 43,5 - 64,0 %, 15,0 - 25,5 % ja 21,0 - 31,5 % (a) + (b) + (c):n haihtumattoman aineksen kokonaispainosta.
- 20

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen nestemäinen päällystysyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että (a) kopolymeeri sisältää 75 - 80 % metyyylimetakrylaattia, 2,5 - 3,5 % dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia ja 1,5 - 2,5 % butyyli-
metakrylaattia, ja (b) monomeeri-esteri-pehmitin valitaan butyylibentsyyliiftalaatista tai dipropyleeniglykolidibentsoaatista.

25

30

3. Menetelmä nestemäisen päällystysyhdistelmän valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan

- (d) kopolymeerin, jossa on 75 - 90 % metyyylimetakrylaattia 1,5 - 4,0 % dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia ja
- 35 8 - 23,5 % monomeeriä, joka on valittu butyylimetakry-

laatista, butyyliakrylaatista tai lauryylimetakrylaatista, liuos haihtumattomassa nestemäisessä liuottimessa, jolloin kopolymeerin lasiintumislämpötilan tulee olla $80^{\circ} - 95^{\circ}\text{C}$,

- 5 (e) selluloosa-asetaatibutyraatin liuos haihtuvassa nestemäisessä liuottimessa, jonka butyraatin viskositeetti on 0,5 - 5,0 s mitattuna menetelmän "Test Method D1343 of the American Society for Testing and Materials" mukaisesti ja hydroksyylliluku on korkeintaan kaksi, ja
- 10 (f) monomeeri-esteri-pehmitin, joka on yhteensopiva komponenttien (d) + (e) valitun seoksen kanssa, niin että (d):n, (e):n ja (f):n haihtumattomien aineosien osuudet ovat vastaavasti 43,5 - 64,0%, 15,0 - 25,5 % ja
- 15 21,0 - 31,5 % (d) + (e) + (f):n haihtumattoman aineksen kokonaispainosta.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että

- 20 (d) kopolymeeri sisältää 75 - 80 % metyyylimetakrylaattia, 2,5 - 3,5 % dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia ja 15 - 20 % butyylimetakrylaattia, ja
- (e) monomeeri-esteri-pehmitin valitaan butyylibentsyyli-ftalaatista tai dipropyleeniglykolidibentsoaatista.

Patentkrav:

1. Flytande beläggningsskomposition, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den består av en blandning av

- 5 (a) en lösning i flyktig organisk vätska av en kopoly-
mer av 75 - 90 % metylmetakrylat, 1,5 - 4,0 % di-
metylaminoetylmakrylat och 8 - 23,5 % av monomer
som valts bland butylmetakrylat, butylakrylat och
laurylmerakrylat, varvid kopolymeren bör ha en glas-
10 omvandlingstemperatur av 80° - 95°C ,
(b) en lösning i fluktig organisk vätska av cellulosa-
acetatbutyrat, som har en viskositet av 0,5 - 5,0 s
mätt enligt metoden "Test Method D1343 of the Ame-
rican Society for Testing and Materials", och ett
15 hydroxyltal av högst 2, och
(c) en monomer-ester-mjukgörare som är förenlig med den
valda blandningen av komponenterna (a) + (b),
så att de icke-flyktiga beståndsdelarna av (a), (b) och
(c) utgör respektive 43,5 - 64,0 %, 15,0 - 25,5 % och
20 21,0 - 31,5 % av totalvikten av icke-flyktigt material
av (a) + (b) + (c).

2. Flytande beläggningsskomposition enligt patent-
kravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att (a) kopoly-
meren består av 75 - 80 % metylmetakrylat, 2,5 - 3,5 %
25 dimetylaminoetylmakrylat och 1,5 - 2,5 % butylmetakrylat,
och (b) monomer-ester-mjukgöraren väljs bland butylbensyl-
ftalat och dipropylenglykoldibensoat.

3. Förfarande för framställning av en flytande be-
läggningsskomposition, k ä n n e t e c k n a t därav, att
30 det blandas

- (d) en lösning i flyktig flytande solvens av en kopoly-
mer av 75 - 90 % metylmetakrylat, 1,5 - 4,0 % dimetylamino-
etylmakrylat och 8 - 23,5 % av monomer som valts bland
butylmetakrylat, butylakrylat och laurylmetakrylat, varvid
35 kopolymeren bör ha en glasomvandlingstemperatur av
 80° - 95°C ,

- (e) en lösning i flyktigt flytande lösningsmedel av celluloosaacetatbutyrat som har en viskositet av 0,5 - 5,0 s mätt enligt metoden "Test Method D1343 of the American Society for Testing and Materials", och ett hydroxyltal av
5 högst 2, och
- (f) en monomer-ester-mjukgörare som är förenlig med den valda blandningen av komponenterna (d) + (e), så att de icke-flyktiga beståndsdelarna av (d), (e) och (f) utgör respektive 43,5 - 64,0 %, 15,0 - 25,5 % och
10 21,0 - 31,5 % av totalvikten av icke-flyktigt material av (d) + (e) + (f).

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e - t e c k n a t därav, att

- (d) kopolymeren består av 75 - 80 % metylmetakrylat,
15 2,5 - 3,5 % dimetylaminoethylmetakrylat och 15 - 20 % butylmetakrylat, och
- (e) monomer-ester-mjukgöraren väljs bland butylbensyl-ftalat och dipropylenglykoldibensoat.

Missing
part

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE K-391 132 (C09D 3/81)

US P-4168 249 (C08L 1/14), P-3637 546 (C03C 7/02)
P-2849 409 (260-17), P-3862 062 (C08B 21/08)
P-3862 063 (C08B 21/08), P-3429 840 (C08B 21/06)

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

25.9.86 Kaari Valman

Allekirjoitus