



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **176246**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ C 08 F 220/10**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	904793	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	05.11.90	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	05.11.90	(30) Prioritet	06.11.89, GB, 8924983
(41) Alm. tilgj.	07.05.91		
(44) Utlegningsdato	21.11.94		

(71) Patentsøker	Shell Internationale Research Maatschappij BV, Carel van Bylandtlaan 30, NL-2596 HR Haag, NL
(72) Oppfinner	Henricus Paulus Hubertus Scholten, Brussel, BE Martine Madeleine Christiane Pierre Slinckx, Brussel, BE Marc Stephen Sonderman, Brussel, BE Uwe Schulz, Brussel, BE Jan Vermeulen, Brussel, BE
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Interpolymerer latekser fra estere av metakrylsyre og vinylestere av forgrenede karboksylsyrer**

(56) **Anførte publikasjoner** EP A1 0071070, EP A1 0315278

(57) **Sammendrag** Interpolymerer av estere av (met)akrylsyre og vinylestere av karboksylsyrer med forgrenet kjede, latekser som inneholder slike interpolymerer, fremstilling av disse, og beleggblandinger som omfatter slike latekser og faste polymere produkter, så som gjendispergerbare latekspulvere, dannet ved fysisk tørking av slike latekser.

Interpolymerer tilveiebringer attraktive kombinasjoner av egenskaper for latekser og belegg.

Denne oppfinnelse angår interpolymerer av estere av (met)akrylsyre og vinylestere av karboksylsyrer med forgrenet kjede, samt latekser som inneholder slike interpolymerer.

BP nr. 967 479 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av en stabil lateks omfattende kopolymerisering av en monomerblanding som inneholder

(1) en vinylester av mettede alifatiske monokarboksylsyrer, hvor karboksylgruppene er forbundet med tertiære og/- eller kvaternære karbonatomer,

(2) en alkylester av en polymeriserbar alfa,beta-etylenisk umettet karboksylsyre, og

(3) fra 0,5 til 5 vekt% av total monomer av en alfa,beta-etylenisk umettet karboksylsyre,

i en vandig emulsjon ved en temperatur mellom 0°C og 90°C under anvendelse av en fri-radikal-initiator.

Mer spesielt i eksemplene I - IX anvendes monomer-forblandinger som startmaterialer, idet disse blandinger som eneste alkylester av alfa,beta-etylenisk umettet karboksylsyrekomponent omfatter etylakrylat eller propylakrylat eller metylmetakrylat, mens det som vinylester av mettet, forgrenet alifatisk monokarboksylsyre-komponent, blant annet anvendes blandinger av forskjellige karboksylsyrer som inneholder fra 7 til 19 karbonatomer.

Videre er det på s. 3 og i krav 8 i denne publikasjon nevnt som foretrukket kombinasjon av utgangsmonomerer, monomer av etylakrylat og vinylpivalat med metakrylsyre i mengder fra hhv. 60 til 82 deler etylakrylat, fra 17 til 39 deler vinylpivalat og fra 1 til 3 deler metakrylsyre.

Denne fremgangsmåte er blitt funnet å tilveiebringe bare utilstrekkelige polymerisasjonsutbytter, slik at lateksene som oppnås fremdeles inneholder en betydelig mengde restmonomerer. Nærværet av frie monomerer i lateksene betraktes som ufordelaktig. Disse frie monomerer bidrar i betydelig grad til lukten av lateksene og latekspulverne, de har ødeleggende virkning på lateksstabiliteten, og når det gjelder belegganvendelser, har de vist seg å ha en negativ virkning med hensyn til hardhet, varighet ved utendørs bruk og klebemotstand for filmer som er dannet ved tørking av lateksene.

Videre er det fra toksisitetssynspunkt ønskelig å minimere frie monomerer.

Det er tidligere gjort mange anstrengelser for å øke disse polymerisasjonsutbytter, samt forbedre egenskapene av de til slutt dannede filmer etter tørking av lateksene, f.eks. omfattende beleggblandinger.

US-patent nr. 4 397 984 beskriver en vandig papirbeleggblanding, som i hovedsak omfatter et fint fordelt pigment og en emulsjons-kopolymer av

- (a) fra 30 til 80 vekt% alkylakrylater eller blandinger av slike forbindelser og di(alkyl)maleater, idet alkylgruppen inneholder fra 4 til 8 karbonatomer;
- (b) fra 8 til 30 vekt% akrylsyre og/eller metakrylsyre;
- (c) fra 0 til 50 vekt% vinylpropionat, vinylacetat, metylakrylat, etylakrylat og/eller vinyl- α -forgrenet monokarboksylat inneholdende 10 karbonatomer i karboksylsyreresten;
- (d) fra 0 til 5 vekt% akrylamid, metakrylamid, vinylsulfonsyre, 2-akrylamid-2-metylpropansulfonsyre og/eller akrylnitril; og
- (e) fra 0 til 30 vekt% av tverrbindende monomerer, i form av en vandig dispersjon, som eneste bindemiddel eller fortykningsmiddel.

Videre kunne det ikke oppnås en akseptabel omvandlingsgrad som lå tett opptil det teoretisk forventede utbytte for polymeriseringen, noe som er årsak til de forannevnte uattraktive egenskaper for beleggfilm, samt toksisitet.

Det er imidlertid fremdeles en generelt forekommende oppfatning blant fagfolk at alkylmetakrylater og/eller alkylakrylater og vinylestere med en stor forgrenet karbonkjede er ekstremt vanskelig å kopolymerisere til en i hovedsak tilfeldig kopolymer, på grunn av store forskjeller i reaktiviteten for de tilhørende monomerer. Kopolymeriseringen av monomerpar til en polymerdispersjon ved lavere temperaturer hvor beleggfilmen har attraktive egenskaper har derfor vært betraktet som heller vanskelig eller til og med umulig, noe som kan utledes fra f.eks. VeoVa Technical Manual VM 2.1, s. 7 og 8, Technical Bulletin, utgitt juni, 1988 (VeoVa er et varemerke).

Denne forestilling kunne også utledes fra forelesninger holdt under ATIPIC-konferansen, Louvain-la-Neuve, Belgia, 11. september, 1989, og under NVVT-konferansen, Rotterdam, Nederland, 23. mai, 1989.

5 I tillegg kan de teoretisk forventede utbytter ikke oppnås fordi noen av monomerene ikke polymeriserer, og er årsak til de forannevnte uattraktive egenskaper.

På grunn av en økende nødvendighet av miljøvennlige vandige belegg som har mer attraktive egenskaper, og/eller
10 som er oppnådd ved hjelp av en mer pålitelig og effektiv kopolymerisering, ble det rettet intensiv ytterligere forskning mot utviklingen av latekser inneholdende en interpolymer av vinylacetat og vinylestere av én eller flere tertiære karboksylsyrer. Slike latekser som inneholder interpolymerer
15 er kjent for å vise akseptable egenskaper for anvendelse i belegg. Kjente utførelser av slike kopolymerblandinger anvendes som basis for matte emulsjonsmalinger og emulsjonsmalinger med silkefinish, enten som sådanne eller etter tørking under dannelsen av latekspulvere, i mørtelblandinger,
20 som kjent fra f.eks. EPA nr. 315 278 og US-patent nr. 3 654 209.

Som en følge av krav fra moderne beleggindustri, var det klart at slike interpolymere blandinger måtte forbedres ytterligere når det gjaldt mekaniske egenskaper, kjemisk
25 motstandsdyktighet og vannmotstandsdyktighet for den endelig oppnådde beleggfilm etter tørking av beleggblandingene som inneholder disse interpolymerer.

Mer spesielt vil det være klart at det er et sterkt ønske å forbedre lateksenes egenskaper videre for å kunne
30 tilfredsstille kravene for glans-emulsjonsmalinger og anti-korrosjonsmalinger. Videre er det behov for en effektiv og pålitelig prosess for fremstilling av slike latekser for å muliggjøre en økonomisk attraktiv fremstillingsmåte.

Som et resultat av omfattende forskning og prøving, ble
35 det overraskende funnet slike tilsiktede interpolymerblandinger som oppviste en svært attraktiv kombinasjon av egenskaper, så som høy monomeromvandling og fryse-/opp-
tinningsstabilitet for lateksen, samt kjemisk stabilitet,

alkalimotstandsdyktighet, og lysmotstandsdyktighet for lateksfilmen.

I henhold til dette, er det tilveiebrakt en gruppe interpolymerer som er kjennetegnet ved at de kan fremstilles fra en utgangs-komonomerblanding, som omfatter

- (a) metylmetakrylat;
- (b) 2-etylheksylakrylat;
- (c) vinylesteren av syren Versatic® 9, som representerer en syntetisk, mettet monokarboksylsyre med sterkt forgrenet struktur, og hvor syreandelen inneholder 9 karbonatomer, eventuelt blandet med en ubetydelig mengde av vinyl-esteren av Versatic-10-syre, som er betegnelsen for en syntetisk, mettet monokarboksylsyre med sterkt forgrenet struktur, og hvor syreandelen inneholder 10 karbonatomer;
- (d) en stabiliserende monomer, valgt fra gruppen som omfatter akrylsyre, metakrylsyre, akrylamid, metakrylamid, diacetonakrylamid og natriumvinylsulfonat og blandinger av disse, idet akrylsyre eller akrylamid er mest foretrukket, i en mengde på fra 0,5 til 5 vekt% i forhold til den totale monomervekt,

hvor vektprosentene av komponentene (a), (b) og (c), som er beregnet i forhold til den totale vekt av summen av mengdene av disse komponenter, samtidig oppfyller følgende ligninger som hver beskriver blandinger som har like ytelseskonturlinjer i et triangeldiagram:

$$(I) \quad T_g = 112X_1 - 64X_2 + 50X_3 - 100X_1 \cdot X_2 - 108X_1 \cdot X_3 - 88X_2 \cdot X_3 + 222X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$(II) \quad WA = a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_1X_2 + a_5X_1X_3 + a_6X_2X_3 + a_7X_1X_2X_3$$

$$(III) \quad WS = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3 + b_7X_1X_2X_3$$

hvor

T_g betegner glasstemperaturen, som har en verdi i området fra -10°C til 50°C ,

WA betegner vannabsorpsjonsverdien som er maksimalt 30% m/m, målt som beskrevet i det følgende,

WS betegner vannfleckverdien, som er minst 7 etter 24 timer som beskrevet i det følgende,

X_1 betegner vektprosenten av komponent (a),
 X_2 betegner vektprosenten av komponent (b), og
 X_3 betegner vektprosenten av komponent (c), idet verdiene av
 X_1 , X_2 og X_3 er i området fra 5 til 95%, beregnet på den
5 totale vekt av komponentene (a), (b) og (c), og hvor de
eksakte verdier for koeffisientene a_1 - a_7 og b_1 - b_7 er avhengig
av de spesifikke typer av den anvendte stabiliserende monomer
og av overflateaktivt middel og av konsentrasjonene av disse.

Ifølge en foretrukket utførelse av foreliggende opp-
10 finnelse tilveiebringes interpolymerer som fremstilles fra
komponentene (a) - (d), hvor komponent (d) består av akryl-
syre i en mengde på 0,5 - 2 vekt% og fortrinnsvis ca.
1 vekt%, hvor vektprosentene av komponentene (a), (b) og (c),
som er beregnet i forhold til den totale vekt av summen av
15 mengdene av disse komponenter, samtidig oppfyller følgende
ligninger, som hver beskriver blandinger med like ytelses-
konturlinjer i et triangeldiagram:

$$(IV) \quad T_g = 112X_1 - 64X_2 + 50X_3 - 100X_1 \cdot X_2 - 108X_1 \cdot X_3 -$$

$$20 \quad \quad \quad 88X_2 \cdot X_3 + 222X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$(V) \quad WA = 2X_1 + 40X_2 + 9X_3 + 29,6X_1 \cdot X_2 + 9,6X_1 \cdot X_3 -$$

$$18X_2 \cdot X_3 + 282X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$(VI) \quad WS = 10X_1 + 4X_2 + 10X_3 + 4X_1 \cdot X_2 - 16X_1 \cdot X_3 -$$

$$8X_2 \cdot X_3 + 87X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

25 hvor T_g , WA, WS har de samme verdier som definert i det fore-
gående, og hvor X_1 , X_2 og X_3 har samme betydning og verdier
som beskrevet i det foregående.

Det vil forstås av en fagmann at utgangskomonomer-blan-
dinger som inneholder monomerer (a), (b) og (c) i mengder som
30 tilfredsstillende de forannevnte ligninger IV - VI, er repre-
sentert ved de skyggelagte områder i fig. 1.

Med betegnelsen "ubetydelig mengde av vinylester av Ver-
satic-10-syre", slik den er anvendt i denne beskrivelse,
menes at maksimalt 30 vekt% av enhver blanding av Versatic-
35 syre-vinylestere vil utgjøres av Versatic-10-syre-vinylester
og fortrinnsvis mindre enn 10 vekt% og mer foretrukket mindre
enn 5 vekt%, beregnet på den totale vekt av en slik vinyl-
esterblanding.

Som vinylestere av Versatic-9-syre, eventuelt blandet med vinylestere av Versatic-10-syre, anvendes fortrinnsvis VeoVa® 9, eventuelt blandet med VeoVa 10®.

En mer foretrukket gruppe interpolymerer kan fremstilles av komonomerblandinger, hvor vektfraksjonen av disse komponenter (a), (b) og (c) samtidig oppfyller ligningene IV - VI:

$$(VII) \quad T_g' = 112X_1' - 64X_2' + 50X_3' - 100X_1' \cdot X_2' - 108X_1' \cdot X_3' - 88X_2' \cdot X_3' + 222X_1' \cdot X_2' \cdot X_3'$$

$$(VIII) \quad WA' = 2X_1' + 40X_2' + 9X_3' + 29,6X_1' \cdot X_2' + 9,6X_1' \cdot X_3' - 18X_2' \cdot X_3' + 282X_1' \cdot X_2' \cdot X_3'$$

$$(IX) \quad WS' = 10X_1' + 4X_2' + 10X_3' + 4X_1' \cdot X_2' - 16X_1' \cdot X_3' - 8X_2' \cdot X_3' + 87X_1' \cdot X_2' \cdot X_3'$$

hvor T_g' har en verdi i området fra 0 til 50°C, WA' har en verdi på maksimalt 25%, og WS' har en verdi på minst 8 etter 24 timer som beskrevet i det følgende ved anvendelse i beleggfiler, og hvor komponent (d) er 1 vekt% akrylsyre.

Det skal forstås at disse foretrukne utgangskomonomerblandinger, som inneholder monomerer (a), (b) og (c) i de egnede mengder, og som tilfredsstiller de forannevnte ligninger VII - IX, representeres ved de skyggelagte områder i fig. 2.

En av de mest foretrukne utførelser av interpolymerene ifølge foreliggende oppfinnelse dannes av de som er karakterisert ved at de fremstilles av en utgangskomonomerblanding som omfatter:

(a'') fra 15 til 32 vekt% metylmetakrylat;

(b'') fra 10 til 25 vekt% etylheksylakrylat;

(c'') fra 50 til 65 vekt% VeoVa 9 (vinylestere av en syntetisk, mettet monokarboksylsyre med sterkt forgrenet struktur og inneholdende 9 karbonatomer);

(d'') fra 0,5 til 2 vekt% akrylsyre eller akrylamid.

Det er videre blitt funnet at ved anvendelse av bare én kopolymeriserbar stabiliserende komponent (d), kunne det oppnås latekser som viste et aksepterbart lavt innhold av fri monomer, dvs. ≤ 2 vekt%, basert på innholdet av faste stoffer, samt god stabilitet.

Det skal forstås at foreliggende oppfinnelse også angår latekser som som polymerbestanddel inneholder 30 - 60 vekt%

av en interpolymer som beskrevet i det foregående, og mer foretrukket slike latekser hvor polymerbestanddelen utgjør 40 - 50 vekt%.

Det ble i tillegg funnet at disse attraktive resultater kunne oppnås ved gjennomføring av termisk initiering, såvel som redoks-initiering av utgangsblandingen for reaksjonen i relativ uavhengighet av de virkelige forhold mellom komponentene (a) - (d) i de indikerte områder. Mer foretrukket anvendes termisk initiering av reaksjonsblandingen.

Lateksene som inneholder interpolymerene ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved betingelser som er kjent i teknikken, og som generelt omfatter en temperatur på 20 - 100°C. Mer spesielt gjennomføres fremstillingsprosessen i et temperaturområde på 60 - 100°C dersom det anvendes termisk initiering, og fortrinnsvis 75 - 85°C.

I reaksjonsblandingen anvendes i tillegg stabilisatorer, som eventuelt kan kopolymeriseres, én eller flere polymeriserings-initiatorer, og etter valg buffersubstanser, men mer foretrukket anvendes ingen buffersubstans.

Egnet mengde stabilisatorer utgjør totalt ca. 1 - 4 vekt% av lateksen. Det er foretrukket at stabilisatorene som anvendes i lateksen omfatter minst ett anionisk overflateaktivt middel, noe som antas å ha en fordelaktig effekt på lateksens stabilitet, og spesielt på reaksjonsblandingen under polymerisasjonsprosessen, noe som underletter dannelsen av miceller hvor interpolymeren dannes, og eventuelt et ikke-ionisk overflateaktivt middel som antas å bidra til lateksens stabilitet; eller minst ett overflateaktivt middel av den blandede anioniske/ikke-ioniske type.

Egnede anioniske overflateaktive midler omfatter alkylarylsulfonater, f.eks. alkylbenzensulfonater; salter av sulforavsyreestere; alkylsulfater, alkylsulfonater, alkylarylfosfater, sulfater av hydroksyetylestere av monokarboksylysyrrer, sulfater av alkylfenoksypropyloksyetytanoler, sulfater og sulfonater av hydroksypropylestere av monokarboksylysyrrer og sulfater av monoglycider av monokarboksylysyrrer, idet slike forbindelser har 12 - 24 karbonatomer; og salter av C₉₋₁₉-monokarboksylysyrrer. Det er passende

at 0,05 - 1 vekt% av lateksen utgjøres av anioniske overflataktive midler, fortrinnsvis 0,1 - 0,5%.

Egnede ikke-ioniske overflataktive midler omfatter reaksjonsprodukter av hydroksyforbindelser med alkyleneoksyder, så som etylenoksyd eller propylenoksyd, f.eks. en forbindelse med den generelle formel $R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, hvor R betyr en C_{6-16} -, spesielt en C_{8-9} -alkylgruppe, og n betyr et tall fra 3 til 40; reaksjonsprodukter av etylenoksyd med propylenglykoletere eller med alkoholer hvor det egnede antall karbonatomer er 6 - 20, f.eks. oktyl-, lauryl- eller cetyl-alkohol. Det er passende at 0,5 - 2 vekt% av lateksen utgjøres av ikke-ioniske overflataktive midler.

Egnede overflataktive midler av den blandede anioniske/ikke-ioniske type omfatter sulfonater basert på alkylarylpolyglykoletere.

Fortrinnsvis anvendes både et anionisk og et ikke-ionisk overflataktivt middel. Spesielt foretrukket er anvendelsen av et alkylarylsulfonat sammen med en forbindelse med formelen $R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, f.eks. nonylfenoletoksydat.

Egnede initiatorer er forbindelser som danner frie radikaler ved reaksjonsbetingelsene for den vandige emulsjonspolymerisering, enten ved termisk nedbryting, redoks-reaksjon eller fotoinitiering. Initiatorer omfatter organiske vannløselige peroksyder, hydroperoksyder og persulfater. Eksempler er hydrogenperoksyd og natrium-, ammonium- eller spesielt kalium-persulfat. Egnert mengde initiator som anvendes er 0,1 - 1%, fortrinnsvis 0,4 - 0,7% initiator, basert på vekten av reaksjonsblandingen.

Buffersubstanser, dersom de trenges, som er egnet for anvendelse i polymerisasjonsprosessen, er vannløselige forbindelser som kan forhindre blandingens pH-verdi fra å falle under ca. 4. Foretrukne buffersubstanser omfatter boraks og en organisk syre, idet en egnet syre kan være eddiksyre, eller alkalimetallkarbonat eller -bikarbonat, eller acetat.

Ifølge en foretrukket utførelse anvendes termisk initiering, og reaksjonen gjennomføres i en inert atmosfære, idet nitrogen er egnet for anvendelse for å skylle ut reaksjonskaret før reaksjonens begynnelse.

Ifølge en ytterligere foretrukket utførelse fremstilles en emulsjons-forblanding i demineralisert vann fra en del av én eller flere overflateaktive midler, og en del eller én av flere redoks-initiatorer og komonomerer (a), (b), (c) og (d).

5 Reaktoren skylles med nitrogen, og fylles med omtrent like store mengder demineralisert vann og de resterende mengder av det overflateaktive materiale eller de overflateaktive materialer, samt initiatoren.

Reaktoren oppvarmes til en temperatur i det angitte område, f.eks. 80°C, nitrogenstrømmen stoppes, og tilsetningen av emulsjons-forblandingen startes. Tilsetningen strekker seg normalt over en periode på fra 2 til 5 timer, idet den opprinnelig innjusterte temperatur opprettholdes. En periode for etterpolymerisering på fra 1 til 3 timer etter at
15 tilsetningen av forblanding er slutt, anvendes normalt ved en temperatur på f.eks. 80°C.

Etter denne etterpolymerisering avkjøles den oppnådde lateks og filtreres om nødvendig.

De generelt oppnådde latekser har et totalt innhold av faste stoffer i området fra 30 til 60 vekt% av lateksen, fortrinnsvis fra 40 til 50 vekt%, og en vektmidlere partikkeldiameter i området fra 90 til 170 nm, avhengig av fordelingen av overflateaktivt middel mellom emulsjons-forblandingen og den opprinnelige reaktorsats.

25 Et ytterligere aspekt ved foreliggende oppfinnelse angår en lateks fremstilt ved hjelp av prosessen beskrevet i det foregående. En interpolymer kan dannes ved fysisk tørking av en slik lateks, f.eks. for å danne et belegg på et substrat, eller et pulver bestemt for rekondisjonering som en lateks
30 eller anvendelse i en sement eller i et annet lateksbasert sluttprodukt.

Latekser i henhold til oppfinnelsen kan finne anvendelse i betong, lakk, maling, trebelegg, antikorrosive malinger og strukturmalinger. De er av spesiell interesse for formulering av lakk og maling på grunn av de gode filmdannende egenskaper, vannmotstandsdyktighet, den høye bindekraft for pigment, fleksibilitet, mangel på klebrighet for filmene, alkalimotstandsdyktighet og motstandsdyktighet mot ultrafiolett lys. Malinger som inneholder lateksen ifølge opp-

finnelsen inneholder pigmenter, og vil vanligvis inneholde ytterligere bestanddeler, f.eks. fyllstoffer, koløsemidler, fortykningsmidler, dispergeringsmiddel, preservativer, korrosjonsinhibitorer og skumdempende midler.

- 5 Oppfinnelsen skal nå ytterligere beskrives under henvisning til de følgende eksempler.

Eksempel 1

- 10 En 3-liters reaksjonskolbe, utstyrt med en sentral og fire perifere åpninger, ble utstyrt med en tilbakeløpskjøler, rører, termometer, nitrogentilførselsrør og tilførselsrør for emulsjons-forblandingen.

En emulsjons-forblanding fremstilles ved blanding av følgende bestanddeler i de angitte mengder.

15	Demineralisert vann	575,0 g
	Humifen SF 90 (10% i vann)*	95,0
	Arkopal N230 (25% i vann)**	120,0
	Kaliumpersulfat	4,0
	Kaliumkarbonat	3,4
20	Metylmetakrylat	660,0
	2-etylheksylakrylat	165,0
	Veova 9***	165,0
	Akrylsyre	10,0

- 25 Reaksjonskolben gjennomstrømmes av nitrogen, og følgende bestanddeler tilsettes:

	Demineralisert vann	480,2 g
	Humifen SF 90 (10% i vann)	5,0
	Kaliumpersulfat	1,0

- 30 *
- "Humifen SF 90" er et registrert varemerke for et anionisk overflateaktivt middel i form av et alkylaryl-sulfonat.
- **
- "Arkopal N230" er et registrert varemerke for et ikke-ionisk overflateaktivt middel.
- 35 ***
- "Veova 9" er et registrert varemerke for vinylestere av tertiær karboksylsyre (syntetisk, mettet monokarboksylsyre med sterkt forgrenet struktur) med 9 karbonatomer.

- 40 Bestanddelene i reaksjonskolben oppvarmes til 80°C. Når temperaturen når 80°C, stoppes nitrogenstrømmen, og tilsetning av emulsjons-forblandingen startes. Den monomere

foremulsjon tilsettes kontinuerlig i løpet av en periode på 3 timer, og det opprettholdes en temperatur på 80°C. Det anvendes en etter-reaksjonstid (ved samme temperatur) på 2 timer. Etter etterkokingen kjøles lateksen og filtreres om
5 nødvendig. Generelt har disse latekser et totalt innhold av faste stoffer på 45%, og den vektmidlere partikkeldiameter er ca. 150 nm.

De oppnådde latekser ble utprøvd med henblikk på vannabsorpsjon, vannflekkmotstand for latekspolymerfilm, idet det
10 også ble målt monomeromvandling, partikkelstørrelse, viskositet, minimum filmdannelse, temperatur, glasstemperatur, strekkfasthet og flyteverdi, samt overflatehardhet.

Eksempler II - VI

15 På samme måte som beskrevet i eksempel I, ble det fremstilt polymere latekser fra forskjellige sett komonomerer.

De forholdsmessige mengder av de anvendte monomerbestanddeler i vektprosent i forhold til den totale utgangsblanding og de relevante egenskaper for de oppnådde latekser
20 er angitt i den følgende tabell.

Tabell

Forsøk/lateksnr. I II III IV V VI Sammenligning Forsøk A* Forsøk B**

Monomersammensetn. i vektprosent

Metylmetakrylat	66,0	16,5	33,0	33,0	19,6	30,7	
2-etylheksylakrylat	16,5	16,5	33,0	33,0	19,7	16,8	
Veova 9	16,5	66,0	33,0	33,0	56,7	51,5	37,5
Etylakrylat							61,2
Akrylsyre	1,0	1,0			1,0	1,0	1,3
Akrylamid			1,0				
Diacetonakrylamid			1,0				
<u>Lateksegenskaper</u>							
Omvandling i prosent ms/ms basert på monomeropptak	99,7	98,6	98,0	98,6	98,9	99,2	93,4
Faststoffinnhold i prosent	45,3	45,2	45,5	45,5	46,3	45,5	46,0
Minimum filmdannelse	43,0	23,0	8,0	8,0	19,0	36,0	<0
Temperatur i °C							49,1
Partikkelstørrelse i nm	146,0	135,6	142,5	140,6	133,2	136,1	127,4
Viskositet, mPa	30,0	40,0	50,0	30,0	50,0	40,0	4500,0

forts.

Tabell (forts.)

Forsøk/lateksnr.	Sammenligning					
	I	II	III	IV	V	VI Forsøk A* Forsøk B**
<u>Polymeregenskaper</u>						
Vannflekkmotstand						
etter 1 time	10	10	10	10	10	8 9
etter 24 timer	9	7	7	7	9	2 6
T _g	50,0	21,0	10,0	8,0	24,0	2,0 21,0
Vannabsorpsjon i prosent	6,5	18,1	20,2	20,0	11,7	35,0 24,0
(Tykk film) - (etter 14 dager)						

* Sammenligningstestprøve A ble tatt fra en blanding fremstilt ifølge BP nr. 967 479.
 ** Sammenligningstestprøve B var Acronal® 290 D; en kommersielt tilgjengelig, vanlig anvendt beleggblending.

Vannabsorpsjonen

for latekspolymer og emulsjons-malingsfilmer (testmetode for tykk film) ble målt som beskrevet i det følgende.

En våt film med en tykkelse på 2 mm påføres en poly-
5 etylenfolie (lateksen holdes på folien ved anvendelse av et
tettingsmiddel for biler på foliens kanter). For å unngå for
hurtig fordamping av vann og som et resultat av dette alvor-
lig sprekkdannelse i massen, tildekkes teststykkene med
materiale som tillater gjennomgang av vanndamp og oppbevares
10 ved 20°C over T_g i en uke. Tildekningen fjernes etter at det
er dannet klare filmer. Tre stykker på 2 x 2 cm skjæres ut av
filmen etter at den er fjernet fra glassunderlaget, og
stykkene veies med en nøyaktighet på 0,1 mg. Disse test-
stykker oppbevares i demineralisert vann ved 23°C, og veies
15 igjen etter 1, 2, 4, 7 og eventuelt etter 14 dager (etter
fjerning av vannoverskudd ved hjelp av filterpapir). Vann-
absorpsjonen beregnes ut fra den iaktttatte vektøkning. Det
tas et gjennomsnitt av tre målinger og vanligvis tegnes
relasjon mellom neddykkingstid og vannabsorpsjon opp grafisk.

20

Vannflekkmotstanden

for lateks-polymerfilmer ble målt som beskrevet i det følgende.

En våt lateksfilm med en tykkelse på 200 μ m påføres et
25 teststykke av glass, og tillates å tørke i 1 uke ved 20°C
over T_g . Etter avkjøling til 23°C, bringes en dråpe vann på
filmen, og teststykket plasseres på en mørk bakgrunn. Etter
5, 10, 15 og 60 minutter og etter 24 timer bedømmes hvit-
ningseffekten visuelt. En gradering mellom 10 (ingen inn-
30 flytelse på filmen) og 0 (filmen er fullstendig hvit) angis i
hvert tilfelle. Etter 1 time adderes de fire tallverdier og
divideres med 4 (maks. tallverdi 40). Dersom tallverdiene for
filmen er svært høye, er det verdt å fortsette testen i
ytterligere 23 timer og å gi en 24-timers bedømmelse mellom 0
35 og 10. For å unngå fordamping av vanndråpen, kan den til-
dekkes over natten av et urglass.

Måling av strekkfasthet

En våt film med en tykkelse på 2 mm påføres en polyetylenfolie. For å unngå for hurtig fordamping av vann dekkes filmen med materiale som slipper gjennom vanndamp, og oppbevarer for tørking ved en temperatur på 40°C i 1 uke. Etter at klare filmer er dannet, fremstilles teststykker ved hjelp av en form. Teststykkene har en lengde på 25,0 mm og en tykkelse på ± 1 mm.

Prøvene trekkes så ut, slik at de brister, i et strekktestapparat med en forkraft på 0,5 N og en trekkhastighet på 500 mm/ μ m. Sammenhengen mellom den påførte kraft og forlengelsen er ført opp i fig. 3.

Punkter som må tas i betraktning er flyteverdien og forlengelsen i forbindelse med denne, samt ødeleggelse ved brudd og denne verdis tilhørende forlengelse. Det første punkt sier noe om fleksibiliteten og det andre sier noe om filmens styrke.

Belastnings-forlengelsesdiagram

	V	C ₁ *	C ₂ **	C ₃ ***	C ₄ ****
Flyt (mPa)	8,9	8,7	6,7	3,4	2,7
Forlengelse ved flytegrense (%)	9,8	9,1	17,4	49,4	35,7
Brudd (mPa)	8,3	5,6	10,6	11,3	10,8
Maks. forlengelse (%)	238	286	406	349	359

* Sammenligningstestprøve C₁ var en blanding fremstilt av vinylacetat (49%), VeoVa® 10 (32,5%), VeoVa® 9 (17,5%) og akrylsyre (1%).

** Sammenligningstestprøve C₂ var Acronal® 290D, en kommersielt tilgjengelig beleggblanding på grunnlag av styren og akrylat.

*** Sammenligningstestprøve C₃ var Primal® 388, en kommersielt tilgjengelig beleggblanding, på grunnlag av bare akrylater.

**** Sammenligningstestprøve C₄ var en blanding fremstilt av metylmetakrylat (49,5%), butylakrylat (49,5%) og akrylsyre (1%).

Fryse-tine-stabilitetstest

Lateksen anbringes i en 100 ml polyetylenflaske. Etter justering av pH-verdien til 8, oppbevares flasken ved en temperatur på -18°C i 24 timer og undersøkes så med henblikk på stabilitetstap. Forsøket gjentas fem ganger dersom ikke stabilitetstap opptrer tidligere.

P a t e n t k r a v :

1. Interpolymerer oppnådd ved emulsjonspolymerisering av en komonomerblanding som blant annet omfatter vinylesteren(e) av én eller flere tertiære alifatiske karboksylsyrer og én eller flere estere av akrylsyre og/eller alkylakrylsyre hvor estergruppen(e) er umettet,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det er anvendt en monomerblanding som omfatter

(a) metylmetakrylat;

(b) 2-etylheksylakrylat;

(c) vinylesteren av en syntetisk, mettet monokarboksylsyre med sterkt forgrenet struktur og inneholdende 9 karbonatomer, eventuelt blandet med en liten mengde av vinylesteren av en syntetisk, mettet monokarboksylsyre med sterkt forgrenet struktur og inneholdende 10 karbonatomer; og

(d) en stabiliserende monomer, valgt fra akrylsyre, metakrylsyre, akrylamid, metakrylamid, diacetoneakrylamid og natriumvinylsulfonat og blandinger av disse, idet akrylsyre eller akrylamid er mest foretrukket, i en mengde på fra 0,5 til 5 vekt% i forhold til den totale monomervekt,

idet vektprosentene av komponentene (a), (b) og (c), som er beregnet i forhold til den totale vekt av summen av mengdene av disse komponenter, samtidig oppfyller følgende ligninger som hver beskriver blandinger som har like ytelseskonturlinjer i et triangeldiagram:

$$(I) \quad T_g = 112X_1 - 64X_2 + 50X_3 - 100X_1 \cdot X_2 - 108X_1 \cdot X_3 - 88X_2 \cdot X_3 + 222X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$(II) \quad WA = a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_1X_2 + a_5X_1X_3 + a_6X_2X_3 + a_7X_1X_2X_3$$

$$(III) \quad WS = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_1X_2 + b_5X_1X_3 + b_6X_2X_3 + b_7X_1X_2X_3$$

hvor

T_g betegner glasstemperaturen, som har en verdi i området fra -10°C til 50°C , WA betegner vannabsorpsjonsverdien som er maksimalt 30% m/m, WS betegner vannfleckverdien, som er minst 7 etter 24 timer, X_1 betegner vektprosenten av komponent (a), X_2 betegner vektprosenten av komponent (b), og X_3 betegner vektprosenten av komponent (c), idet verdiene av X_1 , X_2 og X_3

er i området fra 5 til 95, beregnet på den totale vekt av komponentene (a), (b) og (c), og hvor de eksakte verdier for koeffisientene a_1 - a_7 og b_1 - b_7 er avhengig av de spesifikke typer av den anvendte stabiliserende monomer og av overflate-aktivt middel og av konsentrasjonene av disse.

2. Interpolymerer ifølge krav 1, karakterisert ved at det som stabiliserende monomer (d) er anvendt akrylsyre eller akrylamid.

3. Interpolymerer ifølge krav 1 - 2, karakterisert ved at det som komponent (c) er anvendt vinylesteren av en syntetisk, mettet monokarboksylnyre med sterkt forgrenet struktur og inneholdende 9 karbonatomer, eventuelt blandet med mindre enn 5 vekt%, beregnet på den totale vekt av en slik vinylesterblanding, av vinylesteren av en syntetisk, mettet monokarboksylnyre med sterkt forgrenet struktur og inneholdende 10 karbonatomer.

4. Interpolymerer ifølge krav 1 - 3, karakterisert ved at komponent (d) består av akrylsyre i en mengde på 0,5 - 2 vekt% og fortrinnsvis ca. 1 vekt%, og hvor de respektive vektprosentene av komponentene (a), (b) og (c), beregnet i forhold til den totale vekt av summen av mengdene av disse komponenter, samtidig oppfyller følgende ligninger, som hver beskriver blandinger med like ytelseskonturlinjer i et triangeldiagram:

$$(I) \quad T_g = 112X_1 - 64X_2 + 50X_3 - 100X_1 \cdot X_2 - 108X_1 \cdot X_3 - 88X_2 \cdot X_3 + 222X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$(II) \quad WA = 2X_1 + 40X_2 + 9X_3 + 29,6X_1 \cdot X_2 + 9,6X_1 \cdot X_3 - 18X_2 \cdot X_3 + 282X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$(III) \quad WS = 10X_1 + 4X_2 + 10X_3 + 4X_1 \cdot X_2 - 16X_1 \cdot X_3 - 8X_2 \cdot X_3 + 87X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

hvor

T_g , WA, WS, X , X_1 , X_2 , X_3 er som angitt i krav 1.

5. Interpolymerer ifølge hvilket som helst av kravene 1-4, karakterisert ved at de er fremstilt av komonomerblandinger som omfatter metylmetakrylat (a), etylheksylakrylat (b), vinylesteren av en syntetisk, mettet monokarboksylnyre med sterkt forgrenet struktur og inneholdende 9

karbonatomer og (c) akrylsyre i en mengde i området fra 0,5 til 2,0 vekt%.

6. Interpolymerer ifølge krav 5,

- 5 k a r a k t e r i s e r t v e d at vektfraksjonene av komponentene (a), (b) og (c) samtidig oppfyller ligningene IV - VI, som hver beskriver blandinger som har like ytelseskonturlinjer i et triangeldiagram:

$$(IV) \quad T_g' = 112X_1' - 64X_2' + 50X_3' - 100X_1' \cdot X_2' - 108X_1' \cdot X_3' - 88X_2' \cdot X_3' + 222X_1' \cdot X_2' \cdot X_3'$$

$$(V) \quad WA' = 2X_1' + 40X_2' + 9X_3' + 29,6X_1' \cdot X_2' + 9,6X_1' \cdot X_3' - 18X_2' \cdot X_3' + 282X_1' \cdot X_2' \cdot X_3'$$

$$(VI) \quad WS' = 10X_1' + 4X_2' + 10X_3' + 4X_1' \cdot X_2' - 16X_1' \cdot X_3' - 8X_2' \cdot X_3' + 87X_1' \cdot X_2' \cdot X_3'$$

- 15 hvor T_g' har en verdi i området fra 0 til 50°C, WA' har en verdi på maksimalt 25%, og WS' har en verdi på minst 8 etter 24 timer, ved anvendelse i beleggfilmer, og hvor komponent (d) er 1 vekt% akrylsyre.

20 7. Interpolymerer ifølge krav 5 og 6,

k a r a k t e r i s e r t v e d at de er fremstilt av et utgangsmateriale som omfatter

(a'') fra 15 til 32 vekt% metylmetakrylat;

(b'') fra 10 til 25 vekt% etylheksylakrylat;

- 25 (c'') fra 50 til 65 vekt% av vinylesteren av en syntetisk, mettet monokarboksylsyre med sterkt forgrenet struktur og inneholdende 9 karbonatomer;

(d'') fra 0,5 til 2 vekt% akrylsyre eller akrylamid.

30 8. Lateks,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den som polymer bestanddel inneholder 30 - 60 vekt% av en interpolymer ifølge krav 1 - 7.

35 9. Lateks ifølge krav 8,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den polymere bestanddel er til stede i en mengde fra 40 til 50 vekt%.

FIG. 1

DE SKYGGELAGTE OMRÅDER ANGIR UTGANGS-
KOMONOMERBLANDINGENE INNEHOLDENDE:

MMA - 2 - EHA - VEOVA 9

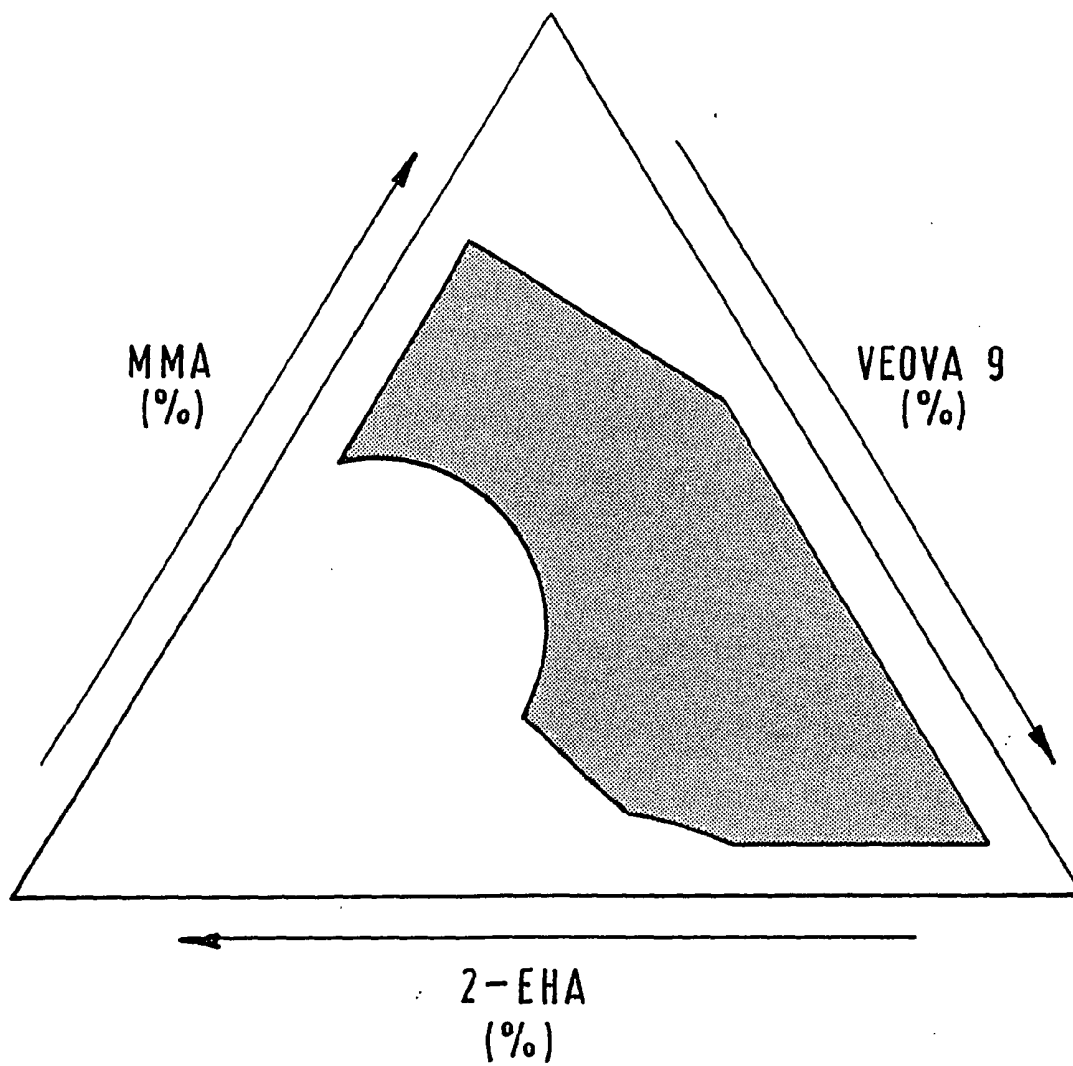
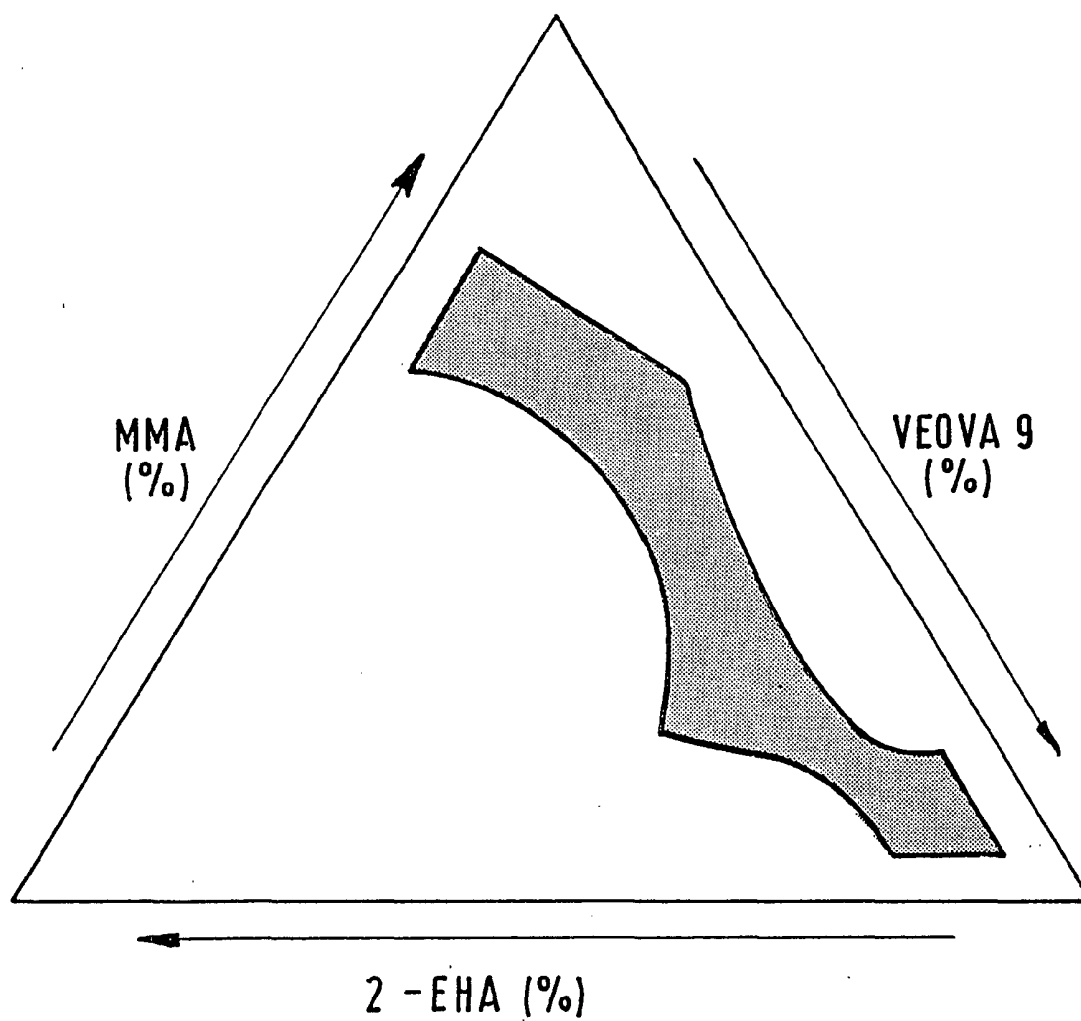


FIG. 2

DE SKYGGELAGTE OMRÅDER ANGIR FORETRUKNE
UTGANGSKOMONOMERBLANDINGER INNEHOLDENDE:

MMA - 2 - EHA - VEOVA 9



176246

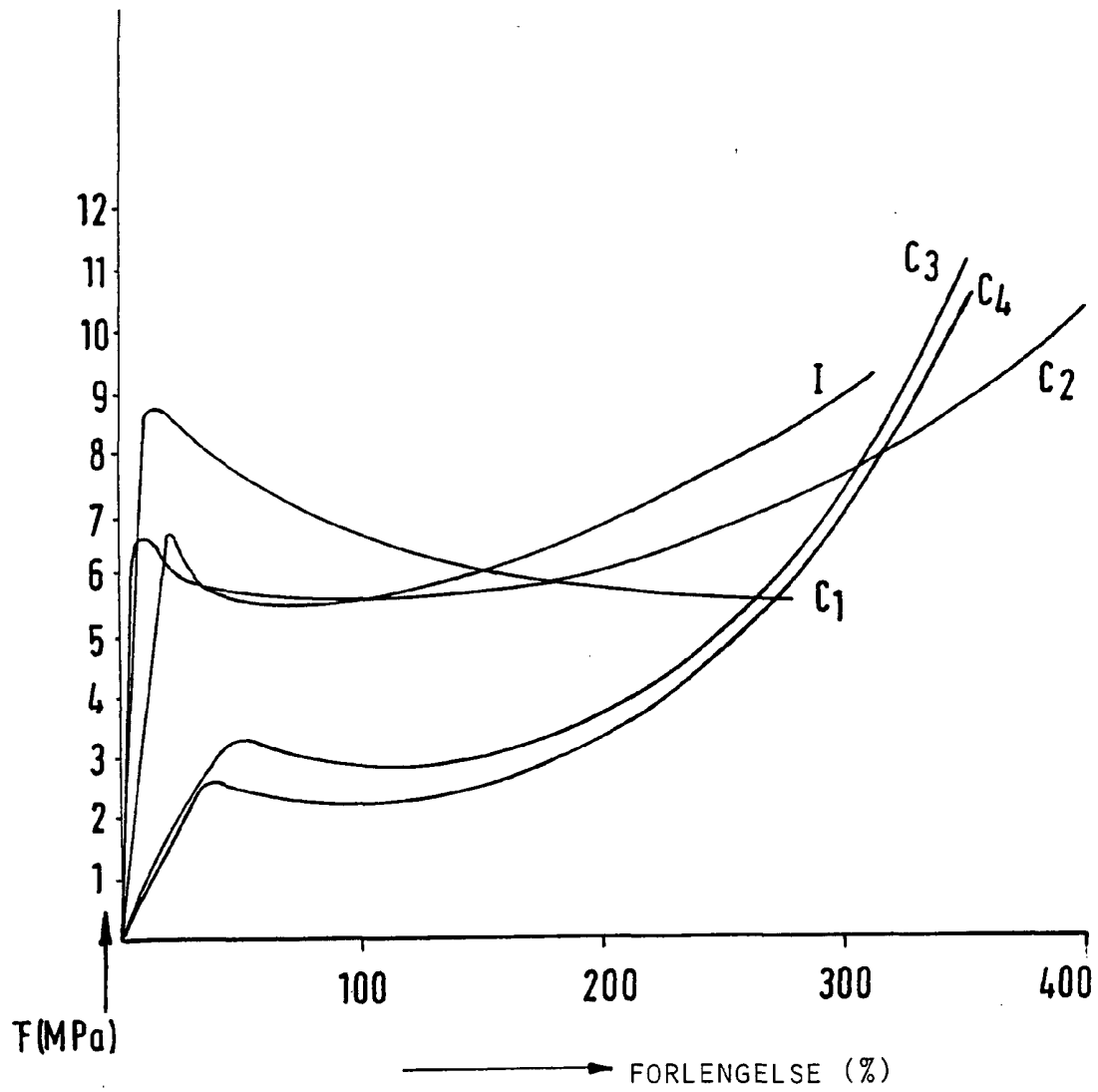


FIG.3