(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 916044 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 916044

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F283/01
C08F291/18
C08L 67/06
C08F263/04
C08F265/06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.12.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.12.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.06.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

21.12.1990 US 632302

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Rohm and Haas Company,** Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Bors, Daniel Arthur,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Lavoie, Alvin Charles,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Emmons, William David,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Berggren Oy Ab,** Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
**Ilmassa kovettuva polymeerikompositio**
**Lufthärdande polymerkomposition**

# Ilmassa kovettuva polymeerikoostumus - En i luft härdnande polymerkomposition

Tämä keksintö koskee ilmassa kovettuvaa polymeerikoostumusta. Tämä keksintö koskee erityisesti vinyylipolymeerejä, joilla on parannettuja kalvonmuodostusominaisuuksia.

Kalvoja muodostavia polymeerejä käytetään monissa käyttösovellutuksissa kuten, esimerkiksi, pinnoitteissa, tiivistysaineissa, ja liima- ja kyllästysainesovellutuksissa. Käyttökelpoisimpiin sovelluksiin lukeutuu niiden käyttäminen liuoksina tai dispersioina vedessä tai vesilisäliuotinseoksissa.

Kalvonmuodostuspolymeereistä saatavia kalvoja voidaan tuntuvasti parantaa, jos niitä voidaan ristisilloittaa kalvonmuodostuksen jälkeen. Tyypillisiä ominaisuuksia, joita voidaan yleensä tehostaa ristisilloituksen avulla, ovat kestävyys liuottimia vastaan, lian tartuntasiirto-, adheesio-, paino- ja takertumisominaisuudet, hankauksen kestävyys- ja veto-ominaisuudet.

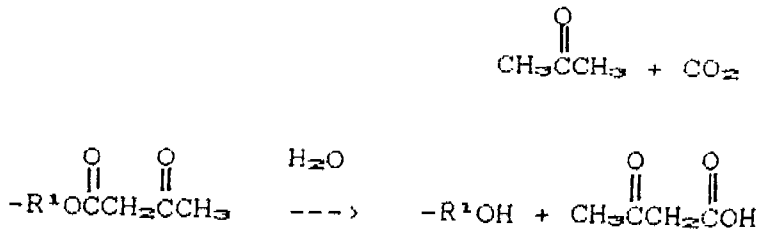
Ristisilloitusta ei kuitenkaan ole helppo saada aikaan kalvonmuodostuksen jälkeen. Spoor, esimerkiksi, [Die Angewandte Makromolekulare Chemie 38, 160 (1968)] kuvailee vinyylipolymeereistä saatujen kalvojen mahdollista käyttökelpoisuutta, jotka sisältävät ketjuun liittyneitä asetoasetaattiryhmiä, kalvojen ollessa ristisilloitettuja ilmalle altistuksen avulla edullisesti kobolttisuolojen läsnä ollessa. Tämä erityistekniikka on kuitenkin riittämätön, koska metallisuolan aikaansaama vapaa radikaalivuo ei riitä kovettamaan polymeerikalvoja riittävän nopeasti, jotta se olisi käytännöllistä huoneen lämpötilassa.

Sitäpaitsi, jos ristisilloitusmekanismi ei ole toimiva sen jälkeen, kun kalvonmuodostus on valmis, kalvonmuodostusprosessi vesidispersiosta tai jopa liuottimesta häiriintyy. Kalvosta tulee silloin heikko ja huokoinen. Myös polymeeri-

kalvon suojaavat ja kiinni pitävät toiminnat huononevat jyrkästi.

Lämpöä voidaan useiń käyttää silloittamisen apuna, kun kalvonmuodostus on päättynyt. Tällä on kuitenkin haittapuolensa, koska, kuten on odotettavissa, useissa tapauksissa lämpöä ei ole saatavissa, joten silloitusmekanismi käynnistetään vallitsevissa olosuhteissa, kun kalvonmuodostus on päättynyt. Joskus tämä käynnistäminen voidaan toteuttaa sekoittamalla kaksi reaktiivista komponenttia keskenään ennen kalvonmuodostusta. Tähän lähestymistapaan liittyy kuitenkin ongelmia, koska näillä kahden komponentin systeemeillä ei ole ainoastaan yleensä lyhyt käyttöaika, vaan ne ovat myös vaikeasti ja epäkäytännöllisesti käytettävissä monissa sovellutuksissa.

Ketjuun liittyneitä asetoasetaattiryhmiä sisältävien vinyylipolymeerien käyttöön liittyy toinen haittatekijä, erityisesti silloin, kun polymeerit ovat dispergoituina tai liuotettuina vesipitoisiin liuottimiin. Tässä suhteessa ketjuun liittyneitä asetoasetaattiryhmiä sisältävät vinyylipolymeerit ovat taipuvaisia hydrolyysiin vedessä, erityisesti termisen vanhenemisen yhteydessä. Jäljempänä esitettävä hydrolyysireaktio tapahtuu lähes kaikissa pH-arvoissa ja tuottaa asetetikkahappoa,



joka vuorostaan hajoaa asetoniksi ja hiilidioksidiksi.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti yritetään voittaa tunnettuihin kalvonmuodostuspolymeereihin liittyviä ongelmia.

Tämä keksintö koskee ensimmäisessä näkökohdassaan itsesilloittuvaa kalvonmuodostuskoostumusta, joka käsittää vinyyli-

polymeerin, joka sisältää ketjuun liittyneenä asetoasetaattiryhmän ja komponentin, joka aiheuttaa vapaaradikaalivuon altistettaessa hapelle kuten ilman sisältämälle hapelle.

Tämä keksintö koskee toisessa näkökohdassaan yksiosaista pakkausta, joka sisältää tämän keksinnön ensimmäisen näkökohdan mukaisen koostumuksen, varastoituna tiiviisti suljetussa astiassa olennaisilta osin hapettomassa tilassa.

Tämä keksintö koskee kolmannessa näkökohdassaan menetelmää asetoasetaatti-funktionaalisen polymeerin, kuten tämän keksinnön ensimmäisen näkökohdan mukaisen koostumuksen sisältämän polymeerin, stabiloimiseksi vedessä, asetoasetaatti-funktionaalisuuden hydrolysoitumisen estämiseksi ennen käyttöä, joka menetelmä käsittää ammoniakin tai primaarisen amiinin lisäämisen määränä, joka riittää muodostamaan asetoasetaatti-funktionaalisuuden enamiinin, ja sen jälkeen tuloksena olevan koostumuksen varastoinnin olosuhteissa, jotka estävät enamiinin muodostumisen käänteisen reaktion varastoinnin aikana.

Tämän keksinnön mukaisessa koostumuksessa käytettäväksi tarkoitetut vinyylipolymeerit ovat vinyylipolymeejä, joiden ketjussa on liittyneenä asetoasetaattiryhmiä. Ilmaisua "ketjuun liittynyt" käytetään selityksessä tarkoittamaan "kiinnittynyt polymeerirunkoon ja käytettävissä jatkoreaktioon", eikä sitä tulisi tulkita ahtaammassa merkityksessä, mikä pois sulkisi sellaisten ryhmien kiinnittymisen polymeeriketjun päihin. Polymeeri, jonka ketjun päähän on liitetty asetoasetaattiryhmä asetoasetaatti-funktionaalisen merkaptaanin välityksellä, kuten US-A-4 960 924:ssä esitetään, olisi siten tässä keksinnössä käyttökelpoinen.

Tämä keksintö koskee kalvonmuodostuspolymeeriä, jolla on silloitusmekanismi, joka on toiminnallinen kalvonmuodostuksen päättymisen jälkeen, millä tavalla voitetaan ongelmat, jotka liittyvät tunnettuihin kalvonmuodostuspolymeereihin.

Vuon aikaansaava komponentti on edullisesti itsehapettuva

komponentti ja/tai peroksidi tai peroksidiseos, joka saa aikaan vapaita radikaaleja.

Kalvon muodostava koostumus käsittää edullisesti metallikuivaajan.

Metallikuivaajaa lisätään edullisesti määrällisesti 0,01 - 1 %:n metallispitoisuuteen painon mukaan. Metallikuivaaja on edullisesti kobolttisuola.

Metallikuivaaja kompleksoidaan edullisesti kompleksoivaan aineeseen, joka estää olennaisen reaktion suljetuissa astioissa hapen olennaisesti puuttuessa, mutta joka ei estä reaktiota kalvoissa. Kompleksoiva aine voi tyypillisesti olla oksiimi.

Vinyylipolymeeri, joka sisältää ketjuun liittyvän asetoasetaatti-funktionaalisuuden, on liukoinen veteen ja vesilisäliuotinseoksiin. Ketjuun liittyvän asetoasetaatti-funktionaalisuuden sisältävä vinyylipolymeeri on edullisesti emulsio- tai dispersiopolymeeri.

Kaikki ketjuun liittyvä asetoasetaatti-funktionaalisuus on edullisesti muunnettu ketjuun liittyväksi enamiini-funktionaalisuudeksi, edullisemmin reaktiossa ammoniakin tai primaarisen amiinin molaarisen ylimäärän kanssa, jotka kykenevät enamiinin muodostamiseen. Primaarinen amiini on edullisesti etanoliamiini, metyyliamiini tai isopropyyliamiini tai niiden seos.

Ketjuun liittyvä asetoasetaatti liitetään vinyylipolymeeriin edullisesti monomeerien polymeroinnin avulla, joita monomeerejä ovat allyyliasetoasetaatti, asetoasetoksietyylimetakrylaatti, asetoasetoksipropyylimetakrylaatti ja asetoasetoksibutyylimetakrylaatti.

Vinyylipolymeeri sisältää edullisesti noin 0,5 - 100 prosenttia, edullisemmin 1 - 40 prosenttia asetoasetaattimonomeeriä

painon mukaan.

Vinyylipolymeeri on edullisesti liuospolymeeri orgaanisissa ei-vesiliuottimissa.

Vinyyliasetoasetaattipolymeeri on edullisesti sekoitus, joka sisältää vesiliukoisen asetoasetaattipolymeerin ja emulsio- tai dispersioasetoasetaattipolymeerin.

Vinyylipolymeeri on edullisesti asetoasetoksietyylimetakrylaatin tai -akrylaatin homopolymeeri tai kopolymeeri.

Itsehapettuva komponentti sisältää edullisesti yhden tai useamman tyydyttymättömyyskohdan.

Itsehapettuva komponentti käsittää edullisesti kuivuvat öljyt, tyydyttymättömät rasvahapot, isopreenit, kuivuvia öljyjä sisältävät alkydit, tyydyttymättömien rasvahappojen esterit, allyylieetteri-funktionaaliset aineet, allyyli-funktionaaliset aineet, polyallyylieetterit ja alkydi-funktionaaliset saippuat, mukaan lukien niiden seokset.

Jos itsehapettuva komponentti on tyydyttymätön rasvahappo, sitä on edullisesti läsnä määrällisesti noin 0,5 - noin 6 paino-% koostumuksesta.

Jos itsehapettuva komponentti on kuivuva öljy, sitä on edullisesti läsnä määrällisesti noin 0,5 - noin 15 prosenttia koostumuksesta.

Itsehapettuva lisäaine on edullisesti polyallyylieetteri, isopreenibutadieeni, krotyylimetakrylaatti, allyylimetakrylaatti, metakroleiini ja akroleiini.

Itsehapettuva komponentti liitetään edullisesti vinyylipolymeeriin.

Jos itsehapettuva komponentti on isopreeni, sitä sisällyte-

tään vinyylipolymeeriin edullisesti määrällisesti noin 1 - noin 25 %.

Tämä keksintö koskee siis vallitsevassa lämpötilassa kovettuvaa, itsesilloittuvaa kalvonmuodostuspolymeeriä, jota voidaan käyttää monissa käyttösovellutuksissa. Tämän keksinnön mukainen itsesilloittuva kalvonmuodostuspolymeeri ei ainoastaan ratkaise ongelmia, jotka liittyvät tunnettuihin polymeereihin, vaan vastaa myös teollisuuden vaatimuksia. Sen lisäksi, tämän keksinnön mukainen polymeeri ei huononna kalvonmuodostuksen laatua.

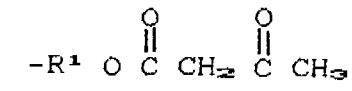
Yhteenvetona, tämä keksintö koskee kalvonmuodostuskoostumusta, joka käsittää vinyylipolymeerin, jonka ketjussa on liittyneenä asetoasetaatti-funktionaalisuus, joka polymeeri kovettuu vapaaradikaalivuon vaikutuksesta, joka saadaan aikaan sen jälkeen kun kalvonmuodostus on suureksi osaksi päättynyt. Edullisessa tapauksessa tämä perustuu itsehapettuvaan komponenttiin, joka toimii vapaaradikaalilähteenä asetoasetaatti-funktionaalisuuden kovettamiseksi ja silloittamiseksi ilman hapelle altistuksen yhteydessä. Itsehapettuva komponentti voidaan konstruoida vinyylipolymeeriin, tai se voidaan lisätä erillisenä lisäaineena.

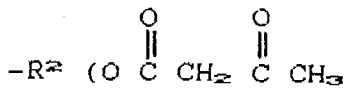
Vapaaradikaalilähde voidaan vaihtoehtoisesti muodostaa kaksi komponenttia käsittävän redoksisysteemin avulla, joka käsittää hapettavan aineen kuten peroksidin tai hydroperoksidin, ja metallikoreaktantin. Tämä jälkimmäinen systeemi ei ole riippuvainen itsehapetusprosessista sen tehokkuuden osalta.

Yhdessä näkökohdassaan tämä keksintö koskee yhden pakkauksen käsittävää, vallitsevassa lämpötilassa kovettuvaa kalvonmuodostuspolymeeriä. Kalvonmuodostusprosessi tunnetaan hyvin päällystysteollisuudessa, ja sitä kuvailee yksityiskohtaisesti J. Bentley ("Organic Film Formers" : Paint and Surface Coatings, R. Lambourne (edit.), John Wiley and Sons, New York, N.Y., 1987). Joissakin tapauksissa tämä teknologia voi kuitenkin olla käyttökelpoinen kaksipakkaussysteeminä, jonka

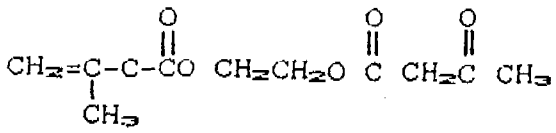
käyttöaika on edullisesti pitkä vallitsevissa lämpötiloissa. Haluttaessa voidaan käyttää lämpöä kovetuksen jouduttamiseen.

Ketjuun liittyneet asetoasetaattiryhmät kiinnittyvät polymeerirunkoon yleensä orgaanisen kaksiarvoisen $R^1$-ryhmän välityksellä, joka vuorostaan kiinnittyy asetoasetaattiosaan, tai kolmiarvoisen orgaanisen $R^2$-ryhmän avulla, joka sitoo kaksi asetoasetaattiryhmää.





Asetoasetaatti-funktionaalisia polymeerejä voidaan valmistaa alalla tunnetuilla menetelmillä. Edullinen menetelmä on polymerointi yhdistämisen kautta, joka käsittää asetoasetaatti-funktionaalisen monomeerin. Edullinen monomeeri on asetoasetoksietyylimetakrylaatti, jota nimitetään tarkoituksenmukaisesti tämän selityksen puitteissa tunnuksella AAEM, jonka rakenne esitetään jäljempänä.



AAEM

Esimerkkejä muista monomeereistä, jotka ovat käyttökelpoisia asetoasetaatti-funktionaalisuuden liittämiseksi, ovat asetoasetoksietyyliakrylaatti, asetoasetoksipropyylimetakrylaatti, allyyliasetoasetaatti, asetoasetoksibutyylimetakrylaatti, 2,3-di(asetoasetoksi)propyylimetakrylaatti ja vastaavat monomeerit.

Mikä tahansa polymeroituva hydroksi-funktionaalinen monomeeri voidaan yleensä muuntaa vastaavaksi asetoasetaatiksi reaktiossa diketeenin tai muun sopivan asetoasetyloivan aineen kanssa (katso esim., Comparison of Methods for the Preaparation of Acetoacetylated Coating Resins, Witzeman, J.S.; Dell

Nottingham, W.; Del Rector, F.J. Coatings Technology; Vol. 62, 1990, 101 (ja sen sisältämät viitejulkaisut)).

Tämän keksinnön mukaiset vinyylipolymeerit ovat useimmiten asetoasetaatti-funktionaalisen monomeerin ja muiden monomeerien kopolymeerejä. Esimerkkejä käyttökelpoisista komonomeereistä ovat yksinkertaiset olefiinit kuten etyleeni, alkyyliakrylaatit ja -metakrylaatit, joissa alkyyliryhmä sisältää 1-20 hiiliatomia (edullisemmin 1-8 hiiliatomia), vinyyliasetaatti, akryylihappo, metakryylihappo, akryylinitriili, styreeni, isobornyylimetakrylaatti, akryyliamidi, hydroksietyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, hydroksipropyylimetakrylaatti ja -akrylaatti, N-vinyylipyrrolidinoni, butadieeni, isopreeni, vinyylihalogenidit kuten vinyylikloridi ja vinylidiinikloridi, alkyylimaleaatit, alkyylifumaraatit, fumaarihappo, maleiinihappo, itakonihappo, jne.

On myös mahdollista ja joskus edullista sisällyttää pieniä määriä divinyyli- tai polyvinyylimonomeerejä kuten glykolipolyakrylaatteja, allyylimetakrylaattia, divinyylibentseeniä, jne. hallitun geelimäärän liittämiseksi lateksipartikkeliin. On kuitenkin tärkeätä varmistua siitä, että näin meneteltäessä kalvon muodostumisen laatu ei huonone merkittävästi.

Asetoasetaatti-funktionaalinen polymeeri voi sisältää noin 0,5 % - 100 % asetoasetaatti-funktionaalista monomeeriä painon mukaan. Kaikissa käyttösovellutuksissa, tarvittavan asetoasetaatti-funktionaalisen monomeerin määrä vaihtelee tapauksesta toiseen, riippuen tavoiteltavasta kovettumisasteesta, joka on tarpeen kyseisessä loppukäyttösovellutuksessa. Asetoasetaattimonomeerin pitoisuus on kuitenkin yleensä välillä 1 - 40 %. Tavanomaiset pinnoitteet sisältävät tavallisesti noin 2,5 - 20 % asetoasetaattimonomeeriä painon mukaan.

Polymeerejä, joiden molekyylipaino on 1000:sta yli yhden miljoonan, voidaan käyttää. Molekyylipainoltaan pienempien polymeerien tulisi sisältää riittävän suuri asetoasetaattitaso kovettumisen maksimoimiseksi. AAEM:n kopolymeerin esimer-

kiksi, jonka molekyylipaino on alle 10000, tulisi tyypillisesti sisältää 30 % tai enemmän AAEM:ää.

Vinyylipolymeeri valmistetaan yleensä dispersio- tai emulsiopolymeerinä vedessä sopivan vapaaradikaaliherätteisen polymerointitekniikan avulla, käyttämällä vapaaradikaali-initiaattoria ja sopivaa kuumennusta. Koska tarvitaan kalvon muodostava polymeeri, käyttökelpoisten emulsiopolymeerien lasisiirtymälämpötilat ovat yleensä alle 60°C, koska nämä yhteen liittyväiset polymeerit muodostavat hyvälaatuisia kalvoja vallitsevissa lämpötiloissa. Jos kalvonmuodostusprosessissa käytetään liukoisia polymeerejä, polymeerejä, joiden lasisiirtymälämpötila on korkeampi, käytetään vaivatta, koska ne ovat kalvoja muodostavia.

Tietyissä keksinnön mukaisissa näkökohdissa, polymerointia vesipitoisessa alustassa, ja erityisesti vesiemulsiopolymerointia, käytetään polymeerin valmistukseen.

Tavanomaisia dispergoivia aineita voidaan käyttää (esim. anionisia ja/tai ei-ionisia emulgoimisaineita kuten alkali- tai ammoniumalkyylisulfaatteja, alkyylisulfonihappoja, ja rasvahappoja, oksietyloituja alkyylifenoleja, jne.). Käytettävän dispergoivan aineen määrä on tavallisesti 0,1 - 6 paino-% perustuen kokonaismonomeerin painoon. Joko termisiä prosesseja tai hapetuspelkistysprosesseja voidaan käyttää. Tavanomaisia vapaaradikaali-initiaattoreita voidaan käyttää (vetyperoksidia, t-butyylihydroperoksidia, ammonium- ja/tai alkalipersulfaatteja, jne.); tyypillisesti 0,05 - 3,0 paino-% perustuen kokonaismonomeerin painoon.

Hapetuspelkistyssysteemejä, joissa käytetään samoja initiaattoreita yhdistettynä sopivan pelkistäjän kanssa (esimerkiksi: isoaskorbiinihapon, natriumbisulfiitin) voidaan käyttää samoilla tasoilla. Usein käytetään pientä määrää ketjunsiirtoainetta kuten merkaptaania (esimerkiksi: n-oktyylimerkaptaania, n-dodekyylimerkaptaania, butyyli- tai metyylimerkaptopropionaattia, merkaptopropionihappoa tasolla 0,05 - 6 paino-

% perustuen monomeerin kokonaispainoon) merkittävän geelifraktion muodostumisen rajoittamiseksi tai molekyylipainon kontrolloimiseksi.

Keksintöä voidaan myös soveltaa käytäntöön käyttäen liuottimeen liukenevaa tai veteen liukenevaa polymeeriä. Kun tämä on edullista, polymeeri voidaan valmistaa suoraan vedessä, jos monomeeriseos on vesiliukoinen tai, kuten useimmiten on asian laita, polymerointiliuotin on veteen sekoittuva liuotin kuten isopropanoli, butyylisellosolvi, propyleeniglykoli jne. Tässä tapauksessa vesi voidaan sisällyttää polymerointiseokseen tai lisätä jälkeenpäin, kun polymerointi on valmis.

Joissakin tapauksissa polymeeri valmistetaan tavanomaisessa orgaanisessa liuottimessa kuten ksyleenissä tai tolueenissa. Kun orgaanista liuotinta käytetään veden kanssa tai ilman, on tarkoituksenmukaista käyttää liukoista orgaanista vapaaradikaali-initiaattoria kuten atso-bis-isobutyronitriiliä, t-butyyliperoktoaattia tai bentsoyyliperoksidia, ja mikä tahansa lämpö on sopiva tasaisen kopolymerisaation varmistamiseksi.

Toinen tapa tämän keksinnön mukaisen vesiliukoisen polymeerin valmistamiseksi on valmistaa vinyylidispersiopolymeeri, joka sisältää riittävästi akryyli- tai metakryylihappoa tai muuta polymeroitavaa happomonomeeriä (yleensä enemmän kuin 10 %) niin, että emulsiopolymeeri voidaan liuottaa lisäämällä ammoniakkia tai muuta emästä. Tämän tyyppisiä vesiliukoisia polymeerejä käytetään edullisesti sekoitteina tavanomaisten dispersiopolymeerien kanssa, edullisesti sellaisten kanssa, joilla myös on ketjuun liittynyt asetoasetaatti-funktionaalisuus. Tämän tyyppiset systeemit muodostavat täysin kovettuneen matriisin altistettaessa vapaaradikaalivuolle. Alkaliin liukoisen hartsin ja lateksipolymeerin sekoitteella on erityisen edullinen ominaisuus, jossa yhdistyvät kiilto ja reologia, ja sekoite on käyttökelpoinen pinnoitteissa ja painovärisovellutuksissa.

Toisessa tämän keksinnön mukaisessa suoritusmuodossa vesidispersio sisältää kopolymeeripartikkeleja, jotka muodostuvat vähintään kahdesta keskenään yhteen sopimattomasta kopolymeeristä.

Nämä keskinäisesti yhteen sopimattomat kopolymeerit voivat olla läsnä seuraavissa morfologisissa konfiguraatioissa, esimerkiksi, ydin/kuori, ydin/kuoripartikkelit, joiden kuorifaasit ympäröivät epätäydellisesti ydintä, ydin/kuori-partikkelit, joissa on moninaisia ytimiä, toisiinsa tunkeutuvat verkostopartikkelit, ja vastaavat konfiguraatiot. Kaikissa näissä tapauksissa suurin osa partikkelin pinta-alasta on vähintään yhden ulkofaasin täyttämä, ja partikkelin sisäosa on vähintään yhden sisäosan täyttämä.

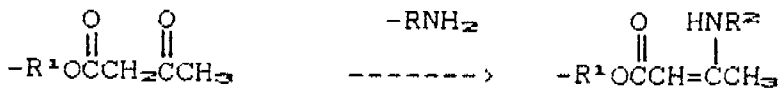
Kahden polymeerikoostumuksen keskinäinen yhteen sopimattomuus voidaan määrittää alalla tunnetuilla eri tavoilla. Sellainen menetelmä on esimerkiksi on pyyhkäisyelektronimikroskoopin käyttö, jossa käytetään värjäystekniikkaa faasien ulkomuotojen välisen eron painottamiseksi.

Sellaisten dispersioiden valmistukseen käytetyt emulsiopolymerointitekniikat ovat alalla hyvin tunnettuja. Joskus on edullista lisätä jonkin verran silloitus- tai geelirakennetta perättäisen polymerointiprosessin avulla ytimessä, silloitusmonomeerin kuten allyylimetakrylaatin kautta. Kevyesti silloittunut ydin ei vaikuta haitallisesti kalvon muodostumiseen, ja johtaa joissakin tapauksissa parempiin pinnoitteisiin, erityisesti silloin, kun ketjuun liittynyt asetoasetaatti on keskittyneenä kuoreen.

Kuten edellä on osoitettu, tätä teknologiaa käytetään pääasiallisesti vinyylipolymeerien kovettamiseen, jotka ovat dispergoituina tai liuotettuina vesipitoisiin liuottimiin mutta, valitettavasti, asetoasetaattia ketjussaan kantavat vinyylipolymeerit ovat alttiita hydrolyysille vedessä, erityisesti lämpövanhenemisen yhteydessä.

Tämän keksinnön avulla ratkaistaan kuitenkin tämä ongelma käsittelemällä vesipitoista asetoasetaattipolymeeriä, valmistamisen ja neutraloinnin jälkeen, yhdellä mooliekvivalentilla ammoniakkia tai primaarista amiinia kuten etanoliamiinia, metyyliamiinia tai isopropyyliamiinia. Polymeeri neutraloidaan ensin tyypillisesti emäksiseen pH-arvoon, edullisesti pH-arvoon yli 9, ennen yhden mooliekvivalentin lisäämistä enamiinin muodostusta varten. Näissä olosuhteissa muodostuu enamiinia. Enamiinin muodostusreaktio on yleensä nopea, muodostumisnopeuden kasvaessa lämpötilan mukana. Enamiinin muodostuminen on yleensä valmis 24 tunnin sisällä.

Vaihtoehtoisena lähestymistapana on nostaa pH noin 9:ään, antaa systeemin tasapainottua, ja säätää pH uudelleen noin 9:ään amiinin korvaamiseksi, jonka enamiinin muodostuminen kuluttaa. Enamiini on kestävä hydrolyysiä vastaan.



Käytettävän ammoniakin tai amiinin määrän tulisi olla vähintään ekvivalenttinen polymeerissä olevan asetoasetaatin määrään nähden. Steerisesti estyneet primaariset amiinit kuten t-butyyliamiini ja aromaattiset amiinit kuten aniliini eivät ole sopivia johtuen epätäydellisestä enamiinin muodostumisesta. Enamiinin muodostuminen on käänteinen reaktio niin, että kun ammoniakki tai amiini haihtuvat kalvonmuodostuksen jälkeen, ketjuun liittynyt asetoasetaatti regeneroituu kalvossa.

Märkä koostumus on varsin varastoinnin kestävä niin kauan kuin sitä säilytetään olosuhteissa (kuten suljetussa astiassa), joissa amiini/ammoniakki ei voi haihtua. Näiden kalvojen kovettuminen ei esty ammoniakin tai amiinin läsnäolosta johtuen, jotka normaalisti haihtuvat.

Toinen lähestymistapa vinyylipolymeerien valmistamiseksi, jotka sisältävät ketjuun liittyneen enamiini-funktionaalisuu-

den, on käyttää ennalta muodostettuja enamiinimonomeerejä, jotka on saatu sopivasta amiinista ja asetoasetaattimonomeeristä. Tässä tapauksessa pH on pidettävä alkalisella puolella polymeroinnin aikana enamiinin hydrolysoitumisen estämiseksi takaisin asetoasetaatiksi.

Yksi tämän keksinnön mukaisen teknologian ratkaiseva tekijä on aerobinen radikaalilähde.

Edullisessa tapauksessa radikaalivuo synnytetään itsehapettuvan aineen avulla altistettaessa polymeerikalvo ilman hapelle. Itsehapettuvat aineet sisältävät helposti erottuvia vetyatomeja, jotka mahdollistavat sen nopeat vapaaradikaaliketjureaktiot molekulaarisen hapen kanssa.

Itsehapettuvasta aineesta voidaan tehdä koostumuksen komponentti usealla eri tavalla. Itsehapettuva aine voidaan esimerkiksi liittää suoraan vinyylipolymeeriin käyttämällä sopivia monomeerejä, tai mukavammin, lisäainepakkaus, joka sisältää itsehapettuvan komponentin, voidaan lisätä polymeeriin sen jälkeen, kun polymerointi on valmis. Monomeereillä kuten butadieenillä, isopreenillä tai disyklopentenyylioksietyylimetakrylaatilla (katso esim., US-A-4 145 503) on jäännöstyydyttymättömyyttä ja allyylisiä vetyatomeja, joiden tiedetään olevan taipuvaisia itsehapettumiselle. Metakroleiini, ketjuun liittyneine aldehydiryhmineen, on toinen esimerkki monomeeristä, joka liittää itsehapettuvan kohdan polymeeriketjuun.

Itsehapettuva monomeeri sisällytetään polymeeriseen sidosaineeseen tasolla 1-25 paino-%.

Toinen tapa on ottaa käyttöön itsehapettuva lisäainepakkaus, joka lisätään tyypillisesti dispersioon polymeroinnin jälkeen. Tämä koostuu helposti hapettuvista substraateista, joiden tiedetään tuottavan peroksideja tai hydroperoksideja altistettaessa hapelle.

Itsehapettuvan komponentin hapetettavuudet ovat edullisesti

suurempia kuin 1 x $10^{-3}$(litraa/mooli-sekunti)$^{0,5}$, kuten W.C. Lloyd on määritellyt ("Autoxidations", Methods in Free-Radical Chemistry, E.S. Huyser (editori), Vol. 4, Marcel Dekkor, New York, 1973).

Näihin komponentteihin lukeutuvat kuivuvat öljyt kuten pellavaöljy, tung-öljy (kiinalainen puuöljy), vedetön risiiniöljy; kuivuvan öljyn rasvahapot kuten pellavaöljyn rasvahappo; alkydit, jotka sisältävät kuivuvia öljyjä; kuivuvan öljyn rasvahappojen yksinkertaiset esterit kuten pellavaöljyn rasvahapon etyyliesteri; sorbiinihappo ja sorbiinihapon esterit; allyylieetterit ja polyallyylieetterit kuten trimetylolipropaanitriallyylieetteri, polyallyyliglysidyylieetteri (Santolink XI-100, Monsanto Chemical Co.); ja steerisesti estyneet aldehydit tai polyaldehydit, jotka hapettuvat itsestään mutta eivät reagoi polymeerissä läsnä olevien ketjuun liittyneiden asetoasetaattiryhmien kanssa. Aldehydihapenpoistajat, joita Novak et al. kuvailevat US-A-4 886 618:ssa, ovat erityisen käyttökelpoisia tässä suhteessa. Yleensä kuitenkin mitä tahansa monityydyttymätöntä ainetta, joka hapettuu itsestään vallitsevassa lämpötilassa, voidaan käyttää radikaalivuona tätä keksintöä varten. Polymeerin ohella formuloidun itsehapettuvan aineen määrä on tyypillisesti alueella noin 0,5 - 15 paino-%, suurempien tasojen saadessa yleensä aikaan nopeamman kovettumisen.

Joittenkin loppukäyttötarkoitusten kohdalla, itsehapettuvan aineen määrää rajoittaa yhteensopivaisuus polymeerin kanssa, koska kalvon laatuun voi kohdistua epäsuotuisa vaikutus, vaikka kovettumista silti yleensä havaitaan näissä tapauksissa.

Itsestään tapahtuvan hapettumisprosessin helpottamiseksi kalvonmuodostuskoostumukseen sisällytetään tyypillisesti kuivaaja tai kuivaajaseos. Tämä komponentti voi olla mikä tahansa moniarvoisen metallin sisältävä kompleksi tai suola, joka katalysoi kuivuvien öljyjen tai modifioitujen kuivuva öljyalkydihartsien oksidatiivista kovettumista. Esimerkkejä

ovat moniarvoisen metallin suolat, jotka sisältävät kobolttia, kalsiumia, mangaania, kuparia, sinkkiä, rautaa ja sirkoniumia kationina. Yksinkertaisia suoloja kuten halogenideja, nitraatteja ja sulfaatteja voidaan käyttää, mutta monissa tapauksissa käytetään orgaanista anionia kuten asetaattia, naftenaattia tai asetoasetonaattia liukoisuus- tai yhteensopivuussyistä.

Tarvittava kuivainmäärä on alhainen ja yleensä alueella 0,01 - 1 % metallipitoisuutta kalvonmuodostuskoostumuksen painosta. Itsehapettumisprosessi tapahtuu ilman kuivainta, mutta se on epäkäytännöllisen hidas erityisesti huoneen lämpötilassa.

Jos käytetään kobolttikuivainta ja todellinen yhden pakkauksen pysyvyys on tavoitteena, voi olla hyödyllistä sisällyttää haihtuvaa stabiloivaa ainetta kuten ketonioksiimia tai estynyttä aldehydioksiimia. Erityisesimerkkejä ovat metyylietyyliketonioksiimi, metyylibutyyliketonioksiimi, 5-metyyli-3-heptanonioksiimi ja sykloheksanonioksiimi. Metyylietyyliketonioksiimi on erityisen käyttökelpoinen.

Oksiimin täsmällinen tehtävä tässä systeemissä on epäselvä, mutta sen otaksutaan stabiloivan kobolttia kompleksinmuodostuksen avulla. Veden tai liuottimen haihduttamisen jälkeen, haihtuva oksiimi poistetaan ja koboltin kuivainaktiviteetti palautetaan. Oksiimistabilaattoria käytetään tavallisesti tasolla 0,05 - 1 paino-% kalvonmuodostuskoostumuksesta.

Kuten aikaisemmin mainittiin, on mahdollista saada aikaan radikaalivuo metallin katalysoiman peroksidien tai hydroperoksidien hajoamisen kautta vallitsevassa lämpötilassa. Kobolttinaftenaatin katalysoima kumeenihydroperoksidin hajoaminen saa siten aikaan asetoasetaattipolymeerin tehokkaan kovettumisen kalvonmuodostuksen jälkeen. Sellaiset systeemit voivat olla käyttökelpoisia, mutta ne ovat tavallisesti kaksipakkaussysteemejä, joiden käyttöaika on rajoitettu. Ne toimivat myös tehokkaammin, jos sekä peroksidi että hydroper-

oksidi ovat öljyliukoisia.

Tyypilliset peroksidi- tai hydroperoksidimäärät ovat noin 0,5 - noin 10 painoprosenttia koostumuksesta.

Tämän keksinnön mukaiset polymeerit ja lisäaineet voidaan formuloida valittua lopullista käyttöä varten. Lisäaineita kuten sakeuttimia, dispergoivia aineita, pigmenttejä, jatkoaineita, täyteaineita, jäätymistä estäviä aineita, pehmittimiä, adheesion edistäjiä, yhdistäviä aineita, kostuttimia, vaahdonestoaineita, väriaineita, ei-aldehydipohjaisia biosidejä, saippuoita ja liukuaineita voidaan liittää mukaan sopivien käyttö- ja varastointiominaisuuksien aikaansaamiseksi.

Pinnoitteet tai liima-aineet voidaan helposti levittää usealle eri substraatille sopivien alalla tunnettujen levitysmenetelmien avulla.

Tätä keksintöä kuvaillaan tämän jälkeen vain esimerkin avulla.

Seuraavissa esimerkeissä käytetään ilmaisemisen helpottamiseksi seuraavia lyhenteitä:

AAEM - asetoasetoksietyylimetakrylaatti; BA - butyyliakrylaatti; Co - koboltti; Komp. - vertailu; MAA - metakryylihappo; MEK -metyylietyyliketoni; MMA - metyylimetakrylaatti; nDDM - n-dodekyylimerkaptaani; PAGE - polyallyyliglysidyylieetteri (Santolink XI-100, Monsanto); SF - liukoinen fraktio; SR - paisumasuhde; THF - tetrahydrofuraani; ml - millilitraa; g - grammaa; nm - nanometriä; UV - ultravioletti; ja ekv. - ekvivalentti.

Kaikki prosenttipitoisuudet näissä esimerkeissä ovat painoprosentteja, ellei toisin ole määritelty. Ellei toisin ole esitetty, kaikki polymeerit valmistettiin typen alla ilmakehän paineessa.

Lisähelpotuksen vuoksi, seuraavia koemenetelmiä käytettiin jäljempänä esimerkeissä raportoitujen tulosten aikaansaamiseksi:

MEK-hankauksen kestävyys

Kalvoja liotettiin tasaisesti MEK:n kanssa (metyylietyyliketoni). Tulokset saatiin käyttämällä kestohankausmittalaitetta, jossa oli 2 kg:n paino asetettuna varren päälle, kokonaispainon ollessa suunnilleeen 3000 g. Koe päättyy, kun murtuma paneeliin havaitaan ensimmäisen kerran. Tulokset raportoidaan kaksoishankauksina (yksi edestakainen sarja).

Kalvon liukoinen fraktio ja paisumasuhde (painon mukaan)

Ohuita kalvoja valettiin objektilaseille, osa kalvosta leikattiin ja poistettiin objektilasista. Näytteet punnittiin ja niitä liotettiin sen jälkeen yli yön metyylietyyliketonia sisältävässä astiassa. MEK (metyylietyyliketoni) -seos suodatettiin absorboitumattoman MEK-liuoksen poistamiseksi. Liuotinseosta haihdutettiin uunissa 150°C:ssa 30 minuutin ajan ja jäännös punnittiin. Liukoinen fraktio määritettiin jakamalla.

Kalvon paisumasuhde tilavuuden mukaan

Ohuita kalvoja valettiin objektilaseille ja osa kalvosta leikattiin ja poistettiin objektilasista (objektilasin liottaminen lämpimässä vedessä muutaman minuutin ajan auttaa kalvon poistamista). Kalvonäytteet mitattiin kahdessa suunnassa (pituus ja leveys). Näytteitä liotettiin sen jälkeen 15 minuutin ajan metyylietyyliketonissa ja mitattiin uudelleen. Lisääntymä kummassakin ulottuvuudessa laskettiin keskimäärin, jolloin saatiin keskimääräinen numeerinen arvo lineaariselle paisumalle, ja tulos kuutioitiin sen jälkeen, jolloin saatiin volumetrinen paisumasuhde.

Painojälki

Ohuita kalvoja valettiin mustille vinyylilevyille ja kovetettiin vallitsevissa lämpötiloissa. Juustoliinapäällys asetettiin sen jälkeen kalvon päälle ja peitettiin kumitulpalla, jonka pinta-ala oli suunnilleen yksi neliötuuma (6,4 $cm^2$). Yhden kilogramman paino asetettiin tulpan päälle. Tuloksena oleva koenäyte sijoitettiin sen jälkeen uuniin ilmoitetuksi ajaksi ilmoitetussa lämpötilassa (tyypillisesti kahdeksi tunniksi 60°C:seen) ja jäähdytettiin sen jälkeen. Painojälki arvosteltiin sen jälkeen asteikolla 1 - 10 (paras) juustoliinan poistamisen havaitun helppouden mukaan ja kalvoon painetun jäljen syvyyden mukaan.

Takertuminen

Ohuita kalvoja valettiin mustille vinyylilevyille ja kovetettiin vallitsevissa lämpötiloissa. Kaksi kalvoa asetettiin vastakkain ja yhden kilogramman paino laitettiin päälle. Tuloksena saatu koenäyte sijoitettiin sen jälkeen uuniin tyypillisesti kahden tunnin ajaksi 60°C:seen ja jäähdytettiin sen jälkeen. Takertuminen arvosteltiin sen jälkeen asteikolla 1 - 10 (paras) kalvojen erottamisen havaitun helppouden perusteella ja kalvon vahingoittumisen perusteella erottamisen yhteydessä.

Lateksin liukoinen fraktio ja paisumasuhde lämpövanhenemiskokeen osalta

Formuloidut emulsiot asetettiin alttiiksi jouduttavaan lämpövanhenemiseen sijoittamalla ne suljettuun astiaan 60°C:seen 10 päivän ajaksi. Lateksinäyte-erä poistettiin sen jälkeen, ja lateksin 1 paino-%:ista liuosta tetrahydrofuraanissa tasapainotettiin 24 tuntia. Lateksi ultrasentrifugoitiin sen jälkeen nopeudessa 50000 rpm 160 minuutin ajan. Liukoinen fraktio saatiin määrittämällä polymeerin paino liuotinfaasissa, jaettuna polymeerin kokonaispainolla.

Paisumasuhde saatiin määrittämällä liukenemattoman geelin paino sen jälkeen kun liuotinfaasi oli poistettu ja jakamalla tulos kyseisen geelin sisältämän polymeerin painolla.

Esimerkki 1

Polymeeri 1:tä valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 501,7 grammaa vettä, 18,13 grammaa Alipal CO-436:tta (sulfatoidun nonyylifenoksipoly(etyleenioksi)etanolin ammoniumsuola; GAF Corp.), 672,3 grammaa butyyliakrylaattia, 652,9 grammaa metyylimetakrylaattia, 19,4 grammaa metakryylihappoa, 149,4 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia ja 3,0 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 47,2 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seosta, joka sisälsi 1317,9 grammaa vettä ja 8,74 grammaa Alipal CO-436:tta kuumennettuna 85°C:seen.

Sen jälkeen lisättiin initiaattoripanos 2,26 grammaa natriumpersulfaattia liuotettuna 50,0 grammaan vettä.

Kymmenen minuuttia myöhemmin lisättiin asteittain loput monomeeriemulsiosta kahden ja puolen tunnin jakson kuluessa yhdessä 1,13 gramman kanssa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, erillisessä syötössä.

Kahden tunnin kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen ja sitä jäljitettiin (chase) lisäämällä 0,75 grammaa t-butyylihydroperoksidia liuotettuna 12,5 grammaan vettä ja sen jälkeen 0,45 grammaa isoaskorbiinihappoa liuotettuna 12,5 grammaan vettä. Seurantamenettely toistettiin 25 minuuttia myöhemmin. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Lateksi neutraloitiin ensin ammoniakilla pH = 9,5:een. Sen jälkeen lisättiin vielä yksi ekvivalentti ammoniakkia (1,18 grammaa 28-%:ista ammoniumhydroksidiliuosta) 100 grammaan lateksia kaiken asetoasetoksietyylimetakrylaatin muuntamisek-

si vastaavaksi enamiiniksi.

Tähän lateksiin lisättiin 0,45 grammaa Triton X-405:ttä (polyetoksiloidun nonyylifenolin 70-%:inen vesiliuos, Union Carbide Corp.), ja 0,2 grammaa Foamaster VL:ää (vaahdonestoaine; Diamond Shamrock Chemical Co.). Lateksiseosta tasapainotettiin yli yön.

Lisäainepakkaus, joka sisälsi 4,5 grammaa propyleeniglykolia, 4,5 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 0,48 grammaa Triton X-405:ttä, 5,62 grammaa Natrosol 250 MHR:n (hydroksietyyliselluloosa; Hercules Inc.) 2-%:ista vesiliuosta, 0,75 grammaa kobolttia mainittaessa (Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva liuos; Akzo), 0,21 grammaa metyylietyyliketonioksiimia ja 1,25 grammaa (ellei toisin ole mainittu) itsehapettuvaa komponenttia, joita on lueteltu jäljempänä taulukossa, sekoitettiin, ja lateksiseos lisättiin siihen. Tätä formuloitua seosta tasapainotettiin kolmen päivän ajan ennen kalvon muodostamista.

Ohuita kalvoja venytettiin B-1000 -teräslevyille ja objektilaseille ja mustalle vinyylilevylle, käyttäen 0,381 mm:n (15 tuhannesosa tuumaa) porttia, jolloin saatiin kuivattuja kalvoja paksuusalueella 0,0508 mm - 0,0762 mm (2-3 tuuman tuhannesosaa). Kalvot kovetettiin vallitsevissa olosuhteissa laboratoriopenkin pinnalla testien keston aikana. Pitkäaikaisen pysyvyyden testaamiseksi, osa lateksiformulaatiosta kuumennettiin 60°C:ssa 10 päivän ajan ennen kuin kalvot muodostettiin ja testattiin sen jälkeen 28 päivän kuluttua vallitsevissa olosuhteissa.

Kalvon paisumasuhteet

| Kalvo | | Vallitseva kovetusaika: | 7 päivää | 28 päivää | 28 päivää (termisesti vanhentunut lateksi) |
|---|---|---|---|---|---|
| Vert. | A | Ei kobolttia[1] | liukenee | liukenee | 16,9 |
| Vert. | B | Kobolttia[2] | 18,4 | 12,8 | 10,7 |
| | | Itsehapettuva lisäaine | | | |
| | C | Öljyhappo | 13,8 | 5,7 | 4,2 |
| | D | Linolihappo | 4,4 | 3,0 | 3,5 |
| | E | Linoleenihappo | 3,7 | 2,2 | 3,0 |
| | F | Linolihappo (Tekn.) | 3,4 | 2,7 | 2,9 |
| | G | Pellavaöljyrasvahappo | 4,6 | 4,4 | 3,0 |
| | H | Etyylilinoleaatti | 5,6 | 3,2 | 2,9 |
| | I | Sorbiinihappo | -- | 7,4 | 5,8 |
| | J | PAGE | 6,9 | 3,9 | 3,7 |
| | K | PAGE (15 paino-%)[3] | 4,0 | 1,9 | 2,1 |

[1] formulaatiossa ei yhtään kobolttia eikä itsehapettuvaa komponenttia

[2] formulaatiossa ei yhtään itsehapettuvaa komponenttia

[3] Lisämäärä 6,25 grammaa PAGE:a (polyallyyliglysidyylieetteri, Santolink XI-100; Monsanto) lisättiin itsehapettuvaksi komponentiksi

Keksinnön mukaisten näytteiden (C - K) kovettumisaste oli parantunut, minkä osoittivat kalvon paisumasuhdetulokset, verrattuna vertailu A:han, pelkkään lateksiin, ja vertailu B:hen, lateksiin koboltin kanssa.

Kalvon ominaisuuksia 28 päivän kovettamisen jälkeen vallitsevissa olosuhteissa

| Kalvo | MEK-hankaukset: Tuore lateksi | Lämpövanh. lateksi | Painoluokitus[4] (paras = 10) | Takertumisluokitus[5] (paras = 10) |
|---|---|---|---|---|
| Vert. A | 10 | 13 | 1 | 2 |
| Vert. B | 28 | 45 | 3 | 5 |
| C | 87 | 69 | 5 | 3 |
| D | 178 | 81 | 7 | 7 |
| E | 148 | 125 | 7 | 7 |
| F | 145 | 65 | 8 | 7 |
| G | 170 | 106 | 7 | 7 |
| H | 197 | 113 | 7 | 7 |
| I | 100 | 100 | 6 | 5 |
| J | 243 | 266 | 5 | 2 |
| K | 500 | 350 | 6 | 8 |

[4] Koeolosuhteet: 2 h 60°C:ssa

[5] Koeolosuhteet: 2 h 100°C:ssa

Vertailuesimerkeissä (A ja B) esiintyy hyvin vähän kovettumista 7 päivässä (määritettynä paisumasuhteen, liuotinresistenssin ja painojäljen ja takertumisen avulla). Päinvastaisesti, kun pieni määrä itsehapettuvaa lisäainetta kuten linolihappoa (kalvo F) lisätään, 7 päivän kovetus on paljon parempi, ja siihen liittyvät ominaisuudet ovat järkevällä alueella.

Esimerkki 2

Polymeeri 1 -lateksia formuloitiin samaan tapaan kuin esimerkissä 1, paitsi että itsehapettuva komponentti oli linolihappo ja sitä lisättiin erilaisina tasoina jäljempänä esitettävän taulukon mukaisesti. Kalvot muodostettiin ja kovetettiin kuten esimerkissä 1 on esitetty.

Kalvon paisumasuhteet

| Kalvo | Vallitseva kovetusaika: | 7 päivää | 28 päivää | 28 päivää (Lämpövanh. lateksi) |
|---|---|---|---|---|
| | Linolihappotaso | | | |
| L | 0,42 g | 9,1 | 5,1 | 4,8 |
| M | 0,84 g | 4,0 | 3,2 | 4,1 |
| N | 1,25 g | 3,8 | 3,1 | 3,1 |
| O | 1,67 g | 4,0 | 2,7 | 3,2 |
| P | 2,09 g | 5,2 | 1,9 | 2,5 |
| Q | 2,50 g | 3,5 | 1,6 | 2,5 |

Kalvon ominaisuudet 28 päivän kovetuksen jälkeen vallitsevissa olosuhteissa

| Kalvo | MEK-hankaukset | | Paino- | Takertumis- |
|---|---|---|---|---|
| | Tuore lateksi | Lämpövanh. lateksi | luokitus (paras = 10) | luokitus (paras = 10) |
| L | 187 | 157 | 6 | 7 |
| M | 187 | 182 | 7 | 7 |
| N | 160 | 147 | 8 | 7 |
| O | 120 | 79 | 8 | 7 |
| P | 130 | 45 | 8 | 7 |
| Q | 88 | 53 | 9 | 7 |

Tulokset osoittavat, että tämän keksinnön mukaisesti suuremmat linolihappomäärät parantavat painoluokitusta mutta alentavat liuotinresistenssiä kuten MEK-hankaukset osoittavat.

Esimerkki 3

Viisi polymeeriä, merkittynä 2, 3, 4, 5 ja 6, jotka sisälsivät vaihtelevia AAEM-monomeerimääriä, valmistettiin (0 %, 1 %, 5 %, 10 %, 20 %). Polymeeri 5:n valmistaminen esitetään esimerkin vuoksi täydellisesti jäljempänä.

Polymeeri 5:ttä valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 525 grammaa vettä, 7,28 grammaa natriumdodekyylibentsee-

nisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 642,6 grammaa butyyliakrylaattia, 747,6 grammaa metyylimetakrylaattia, 20,4 grammaa metakryylihappoa, 156,7 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,13 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 49,1 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka sisälsi 1268,8 grammaa vettä ja 9,84 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta kuumennettuna 85°C:seen.

Initiaattoripanos 2,36 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 78,8 grammaan vettä, lisättiin sen jälkeen. Kymmenen minuuttia myöhemmin lisättiin jäljellä oleva monomeeriemulsio vähitellen kahden tunnin kuluessa yhdessä 1,4 gramman kanssa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, erillisenä syöttönä.

Kahden tunnin jakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen, jossa kohdassa lisättiin 1 gramma t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 13,2 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,5 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 13,1 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Muut neljä polymeeriä, jotka sisälsivät vaihtelevia AAEM-määriä, valmistettiin samalla tavalla käyttäen seuraavia monomeerikoostumuksia:

Polymeeri 2: 721,0 grammaa butyyliakrylaattia, 826,0 grammaa metyylimetakrylaattia, 20,4 grammaa metakryylihappoa, 0 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,13 grammaa n-dodekyylimerkaptaania;

Polymeeri 3: 713,2 grammaa butyyliakrylaattia, 818,2 grammaa metyylimetakrylaattia, 20,4 grammaa metakryylihappoa, 15,9 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,13 grammaa n-dodekyylimerkaptaania;

Polymeeri 4: 681,8 grammaa butyyliakrylaattia, 786,8 grammaa

metyylimetakrylaattia, 20,4 grammaa metakryylihappoa, 78,4 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,13 grammaa n-dodekyylimerkaptaania;

Polymeeri 6: 564, 3 grammaa butyyliakrylaattia, 669,3 grammaa metyylimetakrylaattia, 20,4 grammaa metakryylihappoa, 313,5 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,13 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Polymeerit 2, 3, 4, 5 ja 6 formuloitiin ja kalvoja (vertailu R ja keksinnön mukaiset esimerkit S, T, U ja V) valmistettiin esimerkissä 1 selitetyllä tavalla, itsehapettuvan komponentin sisältäessä 1,25 grammaa linolihappoa.

| Kalvo | Kalvon paisuma-suhteet | | MEK-hankaukset | | Paino[6] | Takertuminen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kovetus-aika: | 7 päivää(d) | 28 d | 7 d | 28 d | 28 d | 28 d |
| Vert. R (0 % AAEM) | liukenee | liukenee | 12 | 10 | 1 | 1 |
| S (1 % AAEM) | 13,8 | 11,6 | 58 | 75 | 2 | 1 |
| T (5 % AAEM) | 6,9 | 4,6 | 130 | 240 | 7 | 3 |
| U (10 % AAEM) | 5,0 | 3,3 | 194 | >300 | 8 | 9 |
| V (20 % AAEM) | 2,8 | 2,6 | 214 | >300 | 9 | 9 |

[6] koeolosuhteet painon ja takertumisen osalta: 2 tuntia 60°C:ssa, luokitus: 10 = paras

Tämän keksinnön mukaisesti, AAEM-lisäys polymeeriin, joka sekoitetaan linolihappolisäaineen kanssa, tuottaa parannetun tuloksen, verrattuna vertailuesimerkkiin, jossa ei ole yhtään AAEM:ää polymeerissä, joka on sekoitettu linolihapon kanssa. Korkeammat AAEM-tasot tuottavat paremman tuloksen.

Esimerkki 4

Polymeeri 7:ää valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 505,6 grammaa vettä, 18,1 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 1062,9 grammaa butyyliakrylaattia, 540,0 grammaa metyylimetakrylaattia, 25,7 grammaa metakryylihappoa, 85,71 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,42 grammaa n-dodekyylimerkaptaania. 40 grammaa tätä monomeeriemulsioseosta poistettiin sen jälkeen ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka sisälsi 1432,7 grammaa vettä ja 11,0 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 2,3-%:ista liuosta kuumennettuna 85°C:seen.

Initiaattoripanos 2,52 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 84,0 grammaan vettä, lisättiin. Kymmenen minuuttia myöhemmin aloitettiin jäljellä olevan monomeeriemulsion lisääminen, jota jatkettiin vähitellen kahden tunnin kuluessa. Kahden tunnin ajanjakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen ja sitä jäljitettiin lisäämällä 0,8 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 16 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,5 grammaa natriumformaldehydibisulfiittia, liuotettuna 16 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sitten ympäröivään lämpötilaan.

100 gramman lateksinäyte poistettiin ja tähän lisättiin 2,0 grammaa ammoniumhydroksidia (28-%:inen liuos), 1,0 grammaa Triton X-405:ttä (70-%:inen vesiliuos, Union Carbide Corp.), 4,5 grammaa di-isopropyyliadipaattia ja 4,5 grammaa propyleeniglykolia. 10 gramman näytteitä tästä lateksista poistettiin ja kuhunkin lisättiin jäljempänä taulukossa lueteltuja aineita. Lateksia tasapainotettiin yli yön ennenkuin kalvot muodostettiin objektilaseille käyttäen 0,2 mm:n porttia (8 tuhannesosa tuumaa). Liukoiset fraktiot määritettiin ohutkalvoista.

| Kalvo | Lisälisäaineet | Kalvon liukoiset fraktiot THF:ssä | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 1 päivä | 7 päivää | 14 päivää |
| Vert. W | Ei yhtään | 0,89 | 0,81 | 0,58 |
| Vert. X | kobolttia[7], 0,09 g | 0,83 | 0,54 | 0,34 |
| Y | Co + 0,14 g tung- | | | |
| | öljyä | 0,57 | 0,14 | 0,13 |
| Z | Co + 0,14 g oticia- | | | |
| | öljyä | 0,59 | 0,14 | 0,13 |

[7] Hydrocure II, 5-%:inen veteen dispergoituva formulaatio; Mooney Chemicals

Kalvoja Y ja Z koskevat tulokset osoittavat, että kuivuvia öljyjä voidaan käyttää keksinnön mukaisena itsehapettuvana komponenttina.

Esimerkki 5

Polymeeri 8:aa valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 1479,6 grammaa vettä, 5,1 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 1089,4 grammaa etyyliakrylaattia, 667,5 grammaa metyylimetakrylaattia, 25,8 grammaa metakryylihappoa ja 198,1 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia.

Astiaan, joka sisälsi vesiseoksen kuumennettuna 85°C:seen, lisättiin 21,5 grammaa kuiva-aineeltaan 45-%:ista liuosta, joka sisälsi 100 nm partikkeleja BA/MMA/MAA-lateksipolymeeripuristeesta.

Initiaattoripanos 7,6 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 25 grammaan vettä, lisättiin sen jälkeen. Loput monomeeriemulsiosta lisättiin vähitellen kolmen ja puolen tunnin ajanjakson kuluessa yhdessä 2,0 gramman kanssa natriumpersulfaattia, liuotetuna 100 grammaan vettä, erillisenä syöttönä.

Syöttöjen jatkuttua yhden tunnin ajan, lisäsaippuaseos lisättiin, joka sisälsi 5,1 grammaa natriumdodekyylibentseenisul-

fonaatin 23-%:ista liuosta, 9 grammaan vettä liuotettuna. Kun syötöt olivat päättyneet, lämpötilaa pidettiin 85°C:ssa 15 minuutin ajan. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen ympäröivään lämpötilaan.

100 gramman lateksinäyte neutraloitiin pH-arvoon = 9,5 ammoniumhydroksidin avulla, sen annettiin reagoida enamiinin muodostamiseksi, ja säädettiin sen jälkeen uudelleen pH-arvoon 9,5 ammoniumhydroksidin avulla. Tähän lisättiin 0,3 grammaa Foamaster VL:ää (vaahdonestoaine; Diamond Shamrock Chemical Company), 10,8 grammaa propyleeniglykolia, 4,5 grammaa Texanol'ia (yhteenliittävä aine; Texaco), 0,22 grammaa metyylietyyliketonioksiimia (Exkin #2; Nuodex Inc.), 1,4 grammaa taulukossa lueteltua itsehapettuvaa ainetta ja 0,75 grammaa kobolttia (Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva formulaatio; Akzo). Ohutkalvoja venytettiin objektilaseille käyttäen 0,2032 mm:n (8 tuuman tuhannesosaa) porttia, jolloin saatiin kuivattuja kalvoja paksuusalueella 0,0254 mm - 0,0381 mm (1-1,5 tuuman tuhannesosaa). Kalvot kovetettiin vallitsevissa olosuhteissa 70°C:ssa ja 50-%:n suhteellisessa kosteudessa kokeiden keston ajan.

| | Lisäaine | Ohutkalvojen paisumasuhteet | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kalvo | Kovetusaika: | 1 päivä | 7 päivää | 14 päivää | 28 päivää |
| AA | Ei mitään | 16 | 16 | 16 | 16 |
| AB | Pellavaöljy | 19 | 14 | 12 | 8,2 |
| AC | Aroplaz 1271[a] | 14 | 11 | 8,2 | 7,9 |
| AD | Aroplaz 1271[b] | 19 | 9,4 | 9,2 | 7,0 |

[a] 100-%inen pellavapohjainen vahvasti polymeroitu öljyalkydi; Spencer-Kellog

[b] 100-%:inen soijapohjainen vahvasti polymeroitu öljyalkydi; Spencer-Kellog

Esimerkkejä AB, AC ja AD koskevat tulokset osoittavat, että pellavaöljyä ja alkydejä voidaan käyttää keksinnön mukaisena itsehapettuvana komponenttina, ja että ne kovettuvat paremmin

kuin vertailu AA ajan kuluessa.

Esimerkki 6

Polymeeri 9:ää valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 524,9 grammaa vettä, 18,98 grammaa natriumlauryylisulfaattia (28-%:inen vesipitoinen liuos vedessä), 658,32 grammaa butyyliakrylaattia, 728,86 grammaa metyylimetakrylaattia, 23,51 grammaa metakryylihappoa, 156,74 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,13 grammaa butyylimerkaptopropenaattia.

49,4 gramman näyte poistettiin tästä monomeeriemulsioseoksesta ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka sisälsi 1268,8 grammaa vettä ja 9,15 grammaa natriumlauryylisulfaattia (28-%:inen vesiliuos), kuumennettuna 85°C:seen.

Initiaattoripanos 2,36 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 78,75 grammaan vettä, lisättiin sen jälkeen. Kymmenen minuuttia myöhemmin, loppuosa monomeeriemulsiosta lisättiin vähitellen kahden tunnin kuluessa. Kahden tunnin jakson jälkeen emulsio jäähdytettiin 60°C:seen ja sitä jäljitettiin lisäämällä 0,79 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 13,13 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,47 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 13,13 grammaan vettä. Seurantamenettely toistettiin 20 minuuttia myöhemmin. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen ympäröivään lämpötilaan.

Lateksi neutraloitiin sen jälkeen ammoniakilla pH-arvoon = 9,5. 20 gramman lateksinäytteitä poistettiin ja yksi lisäekvivalentti ammoniakkia (0,24 grammaa 28-%:ista ammoniumhydroksidiliuosta) lisättiin kaiken asetoasetoksietyylimetakrylaatin muuntamiseksi vastaavaksi enamiiniksi. Tähän lateksiin lisättiin 0,27 grammaa itsehapettuvaa ainetta. Lisäainepakkaus, joka sisälsi 0,9 grammaa propyleeniglykolia, 0,9 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 1,13 grammaa Natrosol 250 MHR:n (hydroksietyyliselluloosasakeutin; Hercules Inc.) 2-%:ista vesiliuosta, ja 0,15 grammaa kobolttia (Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva formulaatio; Akzo), sekoitettiin, ja lateksiseos lisättiin siihen.

Tätä formuloitua seosta tasapainotettiin yli yön ennen kalvon muodostamista kuten esimerkissä 1 on selitetty.

Jäljempänä olevat tulokset osoittavat, että tyydyttymättömiä ei-ionisia saippuoita voidaan käyttää itsehapettuvana komponenttina keksinnössä.

| Kalvo | Itsehapettuva aine | MEK-hankaukset 1 päivä/28 päivää | Ohutkalvon paisumasuhde 28 päivää |
|---|---|---|---|
| AE | Hypermer A-109[10] | 30/62 | 8 |
| AF | Hypermer A-394 | 22/119 | 5,8 |
| AG | Hypermer A-409 | 23/110 | 8 |
| Vert.AH | Triton X-405[11]-kontrolli | 21/54 | hyvin paisunut geeli |

[10] Hypermer-sarja käsittää vaihtelevasti hydrofobisia, ei-ionisia, modifioituja tyydyttymättömiä polyesteridispergoimisaineita; ICI America, Inc.
[11] Polyetoksiloidun nonyylifenolin 70-%:inen vesiliuos; Union Carbide Corporation.

Esimerkki 7

Polymeeri 10:tä valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 507,6 grammaa vettä, 19,0 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 771,4 grammaa butyyliakrylaattia, 831,4 grammaa metyylimetakrylaattia, 25,71 grammaa metakryylihappoa, 85,71 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,42 grammaa n-dodekyylimerkaptaania. 40 grammaa tätä monomeeriemulsioseosta poistettiin ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 1406,7 grammaa vettä ja 9,0 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta kuumennettuna 85°C:seen. Initiaattoripanoksena lisättiin sen jälkeen 2,52 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 84 grammaan vettä. Kymmenen minuuttia myöhemmin lisättiin loput monomeeriemulsiosta vähitellen kahden tunnin ku-

luessa. Kahden tunnin jakson jälkeen emulsio jäähdytettiin 60°C:seen, ja sitä jäljitettiin lisäämällä ensin 10,0 grammaa rauta(II)sulfaatin 0,15-%:ista liuosta vedessä, ja sen jälkeen 0,8 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 16 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,4 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 16 grammaan vettä. Seurantamenettely toistettiin 20 minuuttia myöhemmin. Lateksi jäähdytettiin sitten vallitsevaan lämpötilaan.

Polymeeriä ilman AAEM:ää, vertailupolymeeri 11:ta, valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 525 grammaa vettä, 17,1 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 705,3 grammaa butyyliakrylaattia, 838,5 grammaa metyylimetakrylaattia, 23,5 grammaa metakryylihappoa, 3,13 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 49,3 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 1268,8 grammaa vettä ja 9,0 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta kuumennettuna 85°C:seen.

Sen jälkeen lisättiin initiaattoripanoksena 2,36 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 78,8 grammaan vettä. Kymmenen minuuttia myöhemmin, loput monomeeriemulsiosta lisättiin asteittain kahden tunnin jakson kuluessa.

Kahden tunnin jakson jälkeen, emulsio jäähdytettiin 60°C:seen ja sitä jäljitettiin lisäämällä ensin 0,79 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuottettuna 13,13 grammaan vettä, sen jälkeen 0,47 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 13,13 grammaan vettä. Seurantamenettely toistettiin 20 minuuttia myöhemmin. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

100 grammaan kutakin lateksia lisättiin 0,7 grammaa Emulphor EL-620:tä (polyetoksiloitu risiinihappo; GAF Corp.), 0,02 grammaa t-butyylihydroperoksidia, ja lateksin pH nostettiin 9,5:een kaliumhydroksidin 5 paino-%:isella vesiliuoksella,

sen jälkeen lisättiin 0,7 grammaa ammoniumhydroksidin 28-%:ista vesiliuosta enamiinin muodostamiseksi.

Lisäainepakkaus, joka sisälsi 2,1 grammaa propyleeniglykolia, 2,1 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 0,2 grammaa Emulphor EL-620:tä, 2,1 grammaa Natrosol 250 MHR:n (hydroksietyylisel-luloosasakeutin; Hercules Inc.) 2-%:ista vesiliuosta, 0,21 grammaa kobolttia (Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva formulaatio; Akzo), ja mainittaessa alle 0,8 grammaa Kelsol 3905:ttä (veteen dispergoituva alkydi; NL Chemicals) itsehapettuvaksi komponentiksi, valmistettiin.

Lateksiseos lisättiin lisäainepakkaukseen, ja tuloksena olevaa formuloitua seosta tasapainotettiin yli yön ennen kalvon muodostamista, joka suoritettiin esimerkin 1 mukaisesti.

| Kalvo | Polymeeri | Itsehapettuva aine | MEK-hankaukset 1 päivä/28 päivää |
|---|---|---|---|
| Vert. AI | Polymeeri 10 | Ei yhtään | 20/28 |
| AJ | Polymeeri 10 | Kelsol 3905 | 26/›300 |
| Vert. AK | Vert. 11 | Ei yhtään | 22/19 |
| Vert. AL | Vert. 11 | Kelsol 3905 | 19/16 |

Kalvo AJ kovettuu hyvin lisättäessä veteen dispergoituvaa alkydiä kosketuksissa AAEM-polymeerin kanssa.

Vertailu AI osoittaa pelkän AAEM-polymeerin.

Vertailut AK ja AL osoittavat, että veteen dispergoituva alkydi ei paranna polymeerin kovettumista ilman asetoasetaatti-funktionaalisuutta.

Esimerkki 8

Vertailupolymeeri 12:ta valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 501,7 grammaa vettä, 18,13 grammaa Alipal CO-436:tta (sulfatoidun nonyylifenoksipoly(etyleenioksi)etanolin ammoniumsuola; GAF Corp.), 149,4 grammaa asetoasetoksietyyli-

metakrylaattia, 672,3 grammaa butyyliakrylaattia, 652, 9grammaa metyylimetakrylaattia, 19,42 grammaa metakryylihappoa ja 2,99 grammaa n-dodekyylimerkaptaania. Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 47,2 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 1317,9 grammaa vettä ja 8,74 grammaa Alipal CO-436:tta ja kuumennettiin 85°C:seen.

Sen jälkeen lisättiin initiaattoripanoksena 2,26 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä. Kymmenen minuuttia myöhemmin loput monomeeriemulsiosta lisättiin vähitellen kolmen tunnin kuluessa yhdessä 1,13 gramman kanssa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, erillisenä syöttönä kolmen tunnin kuluessa. Syöttöjen päätyttyä reaktiota pidettiin 85°C:ssa 20 minuutin ajan, sen jälkeen emulsio jäähdytettiin 60°C:seen, ja sitä jäljitettiin lisäämällä 0,75 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 12,5 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,45 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 12,54 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Samaa menettelyä noudattamalla valmistettiin polymeeri 13:ta käyttäen monomeeriemulsiota, joka sisälsi 501,7 grammaa vettä, 18,13 grammaa Alipal CO-436:tta, 149,4 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 672,3 grammaa butyyliakrylaattia, 623,0 grammaa metyylimetakrylaattia, 29,9 grammaa metakroleiinia, 19,42 grammaa metakryylihappoa ja 2,99 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Lateksi neutraloitiin pH-arvoon = 9,5 ammoniumhydroksidin avulla, ja 100 gramman näyte poistettiin ja 0,45 grammaa Triton X-405:ttä (70-%:inen vesiliuos, Union Carbide Corp.) lisättiin. Lisäaineseos, joka sisälsi 4,3 grammaa propyleeniglykolia, 4,3 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 5,3 grammaa hydroksietyyliselluloosan 2-%:ista liuosta, 0,7 grammaakoboltin 6-%:ista liuosta (Intercar), 0,13 grammaa metyylietyyliketonioksiimia ja 0,2 grammaa Foamaster AP:tä (vaahdonestoaine; Diamond Shamrock), valmistettiin.

Emulsion pH säädettiin uudelleen arvvon 9,5 ammoniumhydroksidin avulla, ja emulsio lisättiin lisäainepakettiin sekoittaen ja tasapainottaen yli yön. Kalvoja muodostettiin noudattaen esimerkin 1 mukaista menettelyä.

| Kalvo | | Kalvon paisumasuhde 1 päivä | 28 päivää |
|---|---|---|---|
| Vert. AM | Vertailu 12 - ei metakroleiinia | 18 | 11 |
| Vert. AN | Polymeeri 13 - metakroleiinilla | 16 | 3,8 |

Polymeeri 13 sisälsi itsehapettuvat komponentit (metakroleiinin) kopolymerisoituina polymeeriin.

Vertailupolymeeri 12 ei sisältänyt itsehapettuvaa komponenttia polymeerissä tai formulaatiossa.

Tulokset osoittavat, että asetoasetaatti ja itsehapettuva komponentti voivat olla läsnä samassa polymeerissä.

Esimerkki 9

Polymeeri 14:ta valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 501,7 grammaa vettä, 18,13 grammaa Alipal CO-436:tta (sulfatoidun nonyylifenoksipoly(etyleenioksi)etanolin ammoniumsuola; GAF Corp.), 149,4 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 672,3 grammaa butyyliakrylaattia, 652,9 grammaa metyylimetakrylaattia, 19,42 grammaa metakryylihappoa ja 2,99 grammaa n-dodekyylimerkaptaania. 47,2 grammaa poistettiin tästä emulsioseoksesta ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 1317,9 grammaa vettä ja 8,74 grammaa Alipal CO-436:tta kuumennettuna 85°C:seen.

Sen jälkeen lisättiin initiaattoripanoksena 2,26 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä. Kymmenen minuuttia myöhemmin, loput monomeeriemulsiosta lisättiin vähitellen kolmen tunnin kuluessa yhdessä 1,13 gramman kanssa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, erillisenä syöttönä kolmen tunnin kuluessa.

Syöttöjen päätyttyä reaktiota pidettiin 85°C:ssa 20 minuutin ajan, sen jälkeen emulsio jäähdytettiin 60°C:seen ja sitä seurattiin lisäämällä 0,75 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 12, 5 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,45 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 12,54 grammaan vettä.

Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Lateksi neutraloitiin sen jälkeen pH-arvoon = 9,5 ammoniumhydroksidin avulla, 100 gramman näytteitä poistettiin ja 0,45 grammaa Triton X-405:ttä (70-%:inen vesiliuos, Union Carbide Corp.) lisättiin näytteeseen.

Lisäaineseos valmistettiin, joka sisälsi 4,3 grammaa propyleeniglykolia, 4,3 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 5,3 grammaa Natrosol 250 MHR:n (hydroksietyyliselluloosasakeutin; Hercules Inc.) 2-%:ista vesiliuosta, 0.7 grammaa kobolttia (Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva formulaatio; Akzo), 0,13 grammaa metyylietyyliketonioksiimia ja 0,2 grammaa Foamaster AP:tä (vaahdonestoaine; Diamond Shamrock Chemical Company), yhdessä jäljempänä taulukossa esitettävien itsehapettuvien lisäaineiden kanssa. 24 tunnin kuluttua, polymeeri 13 -emulsion pH säädettiin uudestaan 9,5:ksi. Emulsio lisättiin lisäainepakettiin sekoittaen ja tasapainottaen yli yön. Kalvoja muodostettiin esimerkin 1 mukaista menetettelyä noudattaen.

| Kalvo | | Kalvojen paisumasuhde 1 päivä | 28 päivää |
|---|---|---|---|
| Vert. AO | Ei yhtään - Kontrolli (sisältää kobolttia) | 18 | 11 |
| AP | Dialdehydi[1z] | 13 | 4,2 |
| AQ | Keitetty pellavaöljy | 11 | 4,5 |
| AR | Tetra-allyylipenta-erytritoli | 11 | 4,0 |
| AS | Tetra-allyylioksietaani | 8,7 | 7,2 |
| AT | 2,4,6-triallyylioksi-1,3,5-triatsiini | 14 | 9,4 |
| AU | Triallyyli-1,3,5-triatsiini-2,4,6-trioni | 16 | 5,1 |

[1z] Dialdehydi on 70:30-seos, joka käsittää 2-oksoimidatsoliini-1,3-bis(dimetyylipropanaalin) ja 2-oksoimidatsoliini-1,3-bis(etyylibutyylipropanaalin) kuten Novak et al. kuvailee US-4 886 618:ssa.

Kalvoja AP-AU koskevat tulokset osoittavat, että aldehydejä ja allyyli-funktionaalisia aineita voidaan käyttää vapaiden radikaalien toimittamiseksi asetoasetaattikovetukseen, mikä saa aikaan parantuneen kovettumisen verrattuna vertailukalvo AO:hon.

Esimerkki 10

Esimerkissä 3 luetellut polymeeriemulsiot (jotka sisälsivät 0, 1, 5, 10 ja 20 % AAEM:ää) formuloitiin kuten esimerkissä 1 on kuvailtu, paitsi että itsehapettuva komponentti oli polyallyyliglysidyylieetteri (Santolink XI-100, Monsanto), jäljempänä taulukossa lueteltuina määrinä.

| Polymeeri | PAGE (grammaa) | Kalvon paisumasuhteet tuore | lämpövanhentunut | MEK-hankaukset tuore | lämpövanh. | Paino luokitus | Takertuminen luokitus |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 0 | liukenee | liukenee | 12 | 6 | 1 | 1 |
| 3 | 0 | 13 | liukenee | 66* | 10 | 2 | 1 |
| 4 | 0 | 11 | 12 | 101* | 40* | 2 | 3 |
| 5 | 0 | 9,8 | 12 | 122* | 56* | 3 | 5 |
| 6 | 0 | 9,3 | 7,3 | 189* | 100* | 4 | 8 |
| 2 | 1,25 | 11 | 10 | 15 | 10 | 1 | 1 |
| 3 | 1,25 | 9,1 | 8,3 | >200 | 201 | 3 | 3 |
| 4 | 1,25 | 3,1 | 4,3 | 214 | 217 | 6 | 6 |
| 5 | 1,25 | 2,7 | 2,9 | 250 | 270 | 8 | 8 |
| 6 | 1,25 | 1,6 | 2,0 | >300 | >300 | 8 | 8 |
| 2 | 3,75 | 6,2 | 8,3 | 72 | 60 | 1 | 1 |
| 3 | 3,75 | 4,7 | 5,7 | 250 | 270 | 4 | 5 |
| 4 | 3,75 | 2,9 | 3,2 | >300 | >300 | 8 | 7 |
| 5 | 3,75 | 2,6 | 2,8 | >300 | >300 | 9 | 8 |
| 6 | 3,75 | 1,6 | 1,9 | >300 | >300 | 9 | 9 |
| 2 | 6,25 | 4,9 | 5,2 | 84 | 60 | 3 | 1 |
| 3 | 6,25 | 3,6 | 4,3 | >300 | 195 | 4 | 6 |
| 4 | 6,25 | 2,8 | 3,6 | >300 | >300 | 7 | 7 |
| 5 | 6,25 | 2,4 | 3,0 | >300 | >300 | 9 | 9 |
| 6 | 6,25 | 1,6 | 1,6 | >300 | >300 | 9 | 9 |

Selitys: * pohjakovettumista vain, pinta hankautuu 10-20 hankauksella

Tulokset osoittavat, että keksinnön mukaisilla koostumuksilla on parantunut suorituskyky verrattuna vertailuesimerkkeihin, joista puuttuu keksinnön mukainen aineosa (ne, jotka sisältävät 0 grammaa PAGE:a ja kaikki ne, joissa käytetään polymeeri 2:ta, joka sisältää 0 % AAEM:ää).

Esimerkki 11

Polymeeri 15:ta valmistettiin lisäämällä 362 grammaa vettä astiaan ja kuumentamalla 85°C:seen. Kuumennettuun astiaan lisättiin 1,4 grammaa natriumpersulfaattia yhdessä 43 gramman kanssa kuiva-aineeltaan 45-%:ista 100 nm BA/MMA/MAA-lateksipolymeeripuristetta. Reaktion annettiin tasapainottua 85°C:seen. Monomeeriemulsio valmistettiin, joka sisälsi 179 grammaa vettä, 5 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 369 grammaa butyyliakrylaattia, 94 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia ja 7,1 grammaa metakryylihappoa. Tämä monomeeriemulsio syötettiin edellä mainittuun astiaan nopeudella 1,5 ml minuutissa 15 minuutin kuluessa kunnes lisäys oli suoritettu. Saman ajanjakson kuluessa astiaan lisättiin liuosta, joka sisälsi 0,7 grammaa natriumpersulfaattia 25 ml:ssa vettä, nopeudella 7,4 ml tunnissa.

Syöttöjen päätyttyä, reaktiota pidettiin 85°C:ssa 30 minuutin ajan ja jäähdytettiin sen jälkeen 65°C:seen, ja sitä jäljitettiin lisäämällä 1 gramma 0,48-%:ista rautasulfaattiliuosta ja sen jälkeen 0,15 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 5 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,07 grammaa natriumformaldehydibisulfiittia, liuotettuna 5 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen huoneen lämpötilaan.

Lateksinäyte-eriä neutraloitiin kuten taulukossa jäljempänä on esitetty (ekvivalentit perustuivat kokonaishappomooleihin sekä AAEM-mooleihin).

Lateksia lämpövanhetettiin kymmenen päivän ajan 60°C:ssa. Asetoasetaatin hydrolysoituminen määritettiin $^{13}C$ NMR:n avulla lateksista.

| Emäs | Alku-pH | Loppu-pH | Hydrolyysi-% |
|---|---|---|---|
| Ei mitään | 2,0 | 2,0 | 60 |
| $Na_2HPO_4$ | 6,6 | 6,6 | 67 |
| Natriumhydroksidi | 9,7 | 7,4 | 75 |
| Ammoniumhydroksidi (ei enamiinia) | 9,5 | 7,7 | 79 |
| Ammoniumhydroksidi (1,5 ekv.) | 9,5 | 9,5 | 0 |
| Isopropyyliamiini (1 ekv.) | 9,5 | - | 0 |
| Bentsyyliamiini (1 ekv.) | 9,5 | - | 0 |

Tulokset osoittavat, että ammoniumhydroksidi ja amiini stabiloivat asetoasetaatti-funktionaalisuutta hydrolyysiä vastaan.

Esimerkki 12

Polymeeri 16:ta valmistettiin lisäämällä 1592,9 grammaa vettä ja 8,22 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta astiaan ja kuumentamalla 85°C:seen. Tähän kuumennettuun astiaan lisättiin 3,02 grammaa natriumpersulfaattia yhdessä 58,7 gramman kanssa monomeeriseosta. Reaktion annettiin tasapainottua 85°C:seen. Monomeeriemulsio valmistettiin, joka sisälsi 630 grammaa vettä, 9,87 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 940,5 grammaa butyyliakrylaattia, 818,2 grammaa metyylimetakrylaattia, 94 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, ja 28,22 grammaa metakryylihappoa. Tämä monomeeriemulsio syötettiin edellä mainittuun astiaan nopeudella 4,2 ml minuutissa 15 minuutin kuluessa, sen jälkeen nopeudella 14,9 ml minuutissa kunnes lisäys oli suoritettu. Saman ajanjakson kuluessa astiaan lisättiin liuosta, joka sisälsi 0,85 grammaa natriumpersulfaattia 50 ml:ssa vettä nopeudella 0,28 ml minuutissa.

Syöttöjen päätyttyä reaktiota pidettiin 85°C:ssa 30 minuutin ajan, jäähdytettiin sen jälkeen 65°C:seen, ja sitä jäljitettiin lisäämällä 1 gramma 0,48-%:ista rautasulfaatin vesili-

uosta, sen jälkeen 0,54 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 18,1 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,38 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 19,0 grammaan vettä.

Lateksi jäähdytettiin sitten huoneen lämpötilaan. Lateksi neutraloitiin 1,2 ekvivalentilla ammoniumhydroksidia, perustuen polymeeriseen asetoasetaattiin.

Hyvin ohuita kalvoja (1,95 mikronia) valmistettiin venytysvalun avulla kvartsilevyillä. Koska enamiinin UV-absorptiomaksimi on aallonpituudessa 360 nanometriä, kalvoa seurattiin enamiini-funktionaalisuuden muuntumisen määrittämiseksi asetoasetaatti-funktionaalisuudeksi ammoniakin poistumisen kautta kalvosta, mikä vähentäisi signaalia aallonpituudessa 360 nm. Havaittu alenema signaalissa 8 tunnin kuluttua vallitsevassa lämpötilassa vastaa 40-%:n enamiinipoistumaa.

Esimerkki 13

Polymeeri 17:ta valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 158,12 grammaa vettä, 5,82 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 240,3 grammaa butyyliakrylaattia, 258,9 grammaa metyylimetakrylaattia, 8,01 grammaa metakryylihappoa, 26,7 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 1,06 grammaa n-dodekyylimerkaptaania. Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 40 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 428,2 grammaa vettä ja 3,42 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 2,3-%:ista liuosta kuumennettuna 85°C:seen. Initiaattoripanoksena lisättiin 0,78 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 26,2 grammaan vettä. Kymmenen minuuttia myöhemmin lisättiin 0,25 grammaa natriumkarbonaattia, liuotettuna kymmeneen grammaan vettä. Sen jälkeen lisättiin loput monomeeriemulsiosta vähitellen kahden tunnin kuluessa. Kahden tunnin ajanjakson kuluttua, emulsio jäähdytettiin 60°C:seen ja reaktiota jäljitettiin lisäämällä 0,25 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 5 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,16 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 5 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Lateksi neutraloitiin ensin pH-arvoon = 9,5 ammoniakin avulla. 100 grammaan lateksia lisättiin sen jälkeen vielä yksi ekvivalentti ammoniakkia (0,59 grammaa 28-%:ista ammoniumhydroksidia) kaiken asetoasetoksietyylimetakrylaatti-funktionaalisuuden muuntamiseksi vastaavaksi enamiiniksi. Tähän lateksiin lisättiin 0,45 grammaa Triton X-405:ttä (70-%:inen vesiliuos, Union Carbide Corp.). Lateksiseosta tasapainotettiin yli yön.

Lisäainepaketti, joka sisälsi 4,5 grammaa propyleeniglykolia, 4,5 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 0,48 grammaa Triton X-405:ttä ja 5,62 grammaa Natrosol 250 MHR:n (hydroksietyyliselluloosasakeutin; Hercules Inc.) 2-%:ista vesiliuosta, sekoitettiin taulukossa jäljempänä esittettävien aineiden kanssa, ja lateksiseos lisättiin siihen. Formuloidut seokset vanhetettiin sen jälkeen käyttäen jouduttavia lämpövanhenemisolosuhteita (kymmenen päivää 60°C:ssa). Formuloidun lateksin liukoinen fraktio määritettiin sen jälkeen.

| Kalvo | Lisälisäaineet | Liukoinen fraktio THF:ssä |
|---|---|---|
| Vert. AV | Ei yhtään | 0,96 |
| AW | Kobolttti[13](0,7 grammaa) | 0,30 |
| AX | Co metyylietyyliketonin ja oksiimin kanssa (0,21 grammaa) | 0,89 |
| AY | Co linolihapon kanssa (1,3 grammaa) | 0,27 |
| AZ | Co sorbiinihapon kanssa (1,3 g) | 0,35 |
| BA | Co linolihapon ja oksiimin kanssa | 1,00 |
| BB | Co sorbiinihapon ja oksiimin kanssa | 0,94 |

[13] Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva kobolttiformulaatio; Akzo.

Nämä tulokset osoittavat yksipakkaussysteemien stabiilisuuden, jotka sisältävät oksiimin (AX, BA ja BB). Pienempi liu-

koinen fraktio AW:ssä, AY:ssä ja AZ:ssa osoittaa, että reaktio tapahtui nestemäisessä koostumuksessa.

Esimerkki 14

Polymeeri 18:ta valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 507,6 grammaa vettä, 19,0 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 771,4 grammaa butyyliakrylaattia, 831,4 grammaa metyylimetakrylaattia, 25,7 grammaa metakryylihappoa, 85,7 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,42 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 40 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 1406,7 grammaa vettä ja 9,0 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 2,3-%:ista liuosta, kuumennettuna 85°C:seen. Initiaattoripanoksena lisättiin 2,52 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 84 grammaan vettä. Aloittaen kymmenen minuuttia myöhemmin, loput monomeeriemulsiosta lisättiin vähitellen kahden tunnin kuluessa.

Kahden tunnin ajanjakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen, jossa kohdassa lisättiin 10 grammaa rauta(II)sulfaatin 0,15-%:ista vesiliuosta, 0,8 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuottetuna 16 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,4 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 16 grammaan vettä.

Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Kaksivaihepolymeeri 19:ta valmistettiin monomeeriseoksista: ensimmäinen vaihe, joka käsitti 70 % kaikista monomeereistä, sisälsi 318 grammaa vettä, 39,8 grammaa Sipon L22:ta (pinta-aktiivinen aine, Alcolac Inc.), 509,6 grammaa butyyliakrylaattia, 318,4 grammaa metyylimetakrylaattia, 4,9 grammaa metakryylihappoa, 49,0 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia ja 98 grammaa styreeniä; toinen vaiheen käsittäessä 30 % kaikista monomeereistä ja sisältäessä 254 grammaa vettä, 9,8 grammaa Sipon L22:ta, 210 grammaa butyyliakrylaattia, 42 grammaa metyylimetakrylaattia, 84 grammaa metakryylihappoa,

84 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia ja 14,1 grammaa metyylimerkaptopropionihappoa. 35 gramman näyte ensimmäisestä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 1158 grammaa vettä, 6,7 grammaa Sipon L22:ta ja 2,1 grammaa natriumasetaattia kuumennettuna 85°C:seen. Initiaattoripanoksena lisättiin 1,1 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä. Aloittaen 10 minuuttia myöhemmin, katalysaattorisyöte, joka sisälsi 3,2 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 100 grammaan vettä, lisättiin vähitellen neljän tunnin syöttöajan kuluessa. Loput ensimmäisestä monomeeriemulsiosta lisättiin vähitellen kahden tunnin kuluessa. Lateksin lämpötilaa ylläpidettiin kolmenkymmenen minuutin ajan, ja sen jälkeen toinen monomeeriemulsio lisättiin vähitellen yhden tunnin kuluessa.

Kaikkien syöttöjen päätyttyä reaktio jäähdytettiin 60°C:seen, jossa kohdassa lisättiin 0,8 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 50 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,5 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 50 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Sataan grammaan kutakin lateksia lisättiin 0,5 grammaa Triton X-405:ttä (70-%:inen vesiliuos, Union Carbide Corp.), 0,02 grammaa t-butyylihydroperoksidia, ja lateksi neutraloitiin pH = 9,5:een ammoniumhydroksidilla (28-%:inen vesiliuos). Lisäaineseos valmistettiin, joka sisälsi 1,5 grammaa Triton X-405:ttä, 12 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 30 grammaa Natrosol 250 MHR:n (sakeutin; Hercules Inc.) 2-%:ista vesiliuosta. Jäljempänä taulukossa lueteltuja aineita lisättiin 2,5 grammaan lisäaineseosta. 15 gramman lateksiliuosnäytteen pH säädettiin uudelleen 9,5:een ja lisättiin sen jälkeen lisäaineisiin. Tätä formuloitua seosta tasapainotettiin yli yön ennen kalvon muodostamista. Ohutkalvoja venytetiin B-1000 -teräslevyille käyttäen 0,381 mm:n (15 tuuman tuhannesosaa) porttia, jolloin saatiin kuivattuja kalvoja paksuusalueella 0,0508 mm - 0,0762 mm (2-3 tuuman tuhannesosaa). Kalvot kovetettiin ympäröivissä olosuhteissa laboratoriopenkissä kokeiden keston aikana.

| Kalvo | Polymeeri | Lisäaineet | MEK-hankaukset 1 päivä | 28 päivää |
|---|---|---|---|---|
| BC | 18 | Ei yhtään | 8 | 7 |
| BD | 18 | Koboltti[14] | 20 | 48 |
| BE | 18 | Koboltti/linoli-happo | 28 | 67 |
| BF | 19 | Ei yhtään | 9 | 7 |
| BG | 19 | Koboltti | 15 | 9 |
| BH | 19 | Koboltti/linoli-happo | 16 | 270 |

[14] Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva kobolttiformulaatio; Akzo

Tämän keksinnön mukaisten kalvojen, BE:n ja BH:n, MEK-hankaukset olivat parempia kuin vertailujen (BC, BD, BF ja BG).

Esimerkki 15

Polymeeri 20:tä valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 1100 grammaa vettä, 51,4 grammaa natriumlauryylisulfaattia (28-%:inen vesiliuos), 810 grammaa butyyliakrylaattia, 360 grammaa metakryylihappoa, 630 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 36 grammaa butyylimerkaptopropionaattia. Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 100 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 780,6 grammaa vettä, 9,0 grammaa natriumasetaattia ja 45 grammaa natriumlauryylisulfaattia (28-%:inen vesiliuos), kuumennettuna 81°C:seen.

Initiaattoripanoksena lisättiin 3,60 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50,0 grammaan vettä.

Kymmenen minuuttia myöhemmin lisättiin loput monomeeriemulsiosta vähitellen kolmen tunnin kuluessa yhdessä 2,70 gramman

kanssa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, erillisessä syötössä. Kolmen tunnin jakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 55°C:seen ja reaktiota jäljitettiin lisäämällä 5,0 grammaa rauta(II)sulfaatin 0,15-%:ista vesiliuosta ja 1,0 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 10,0 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,5 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 20 grammaan vettä. 20 minuutin kuluttua, 15 grammaa 10-%:ista vetyperoksidia 10,0 grammassa vettä lisättiin. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Dispersio neutraloitiin pH = 9,5:een ammoniumhydroksidin avulla ja laimennettiin suunnilleen 30-%:n kuiva-ainepitoisuuteen. 50 gramman näyte-eriin lisättiin 0,15 grammaa kobolttia (Nuocure, 10-%:inen veteen dispergoituva formulaatio; Nuodex, Inc.) ja 0,45 grammaa sopivaa tyydyttymätöntä rasvahappoamiinia, joita on lueteltu jäljempänä taulukossa.

Ohutkalvoja venytettiin B-1000 -teräslevyille, käyttäen 0,381 mm:n (15 tuhannesosa tuumaa) porttia, jolloin saatiin kuivattuja kalvoja paksuusalueella 0,0508 mm - 0,0762 mm (2-3 tuuman tuhannesosaa). Kalvot kovetettiin vallitsevissa olosuhteissa laboratoriopenkin pinnalla kokeiden keston aikana.

Jäljempänä esitettävät tulokset osoittavat vesiliukoisen AAEM-sisältöisen polymeerin kovettumisen tyydyttymättömien rasvahappoamiinien kanssa, esimerkit BJ ja BK. Vertailuesimerkki, kalvo BI, liukenee.

| Kalvo | Itsehapettuva lisäaine | Kalvon paisumasuhde |
|---|---|---|
| BI | Ei yhtään | liukenee |
| BJ | Soijaöljyn rasvahappoamiini[15] | 10 |
| BK | Mäntyöljyn rasvahappoamiini[16] | 6,6 |

[15] Adogen 115D; Sherex Chemical Co.

[16] Adogen 151; Sherex Chemical Co.

Esimerkki 16

Polymeeri 21:tä valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 525 grammaa vettä, 7,28 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 642,6 grammaa butyyliakrylaattia, 747,6 grammaa metyylimetakrylaattia, 20,4 grammaa metakryylihappoa, 156,7 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,1 grammaa n-dodekyylimerkaptaania. Tästä emulsiomonomeeriseoksesta poistettiin 49,1 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 1268,8 grammaa vettä ja 9,84 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, kuumennettuna 85°C:seen.

Initiaattoripanoksena lisättiin sen jälkeen 2,36 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 78,8 grammaan vettä.

Kymmenen minuuttia myöhemmin lisättiin loput monomeeriemulsiosta vähitellen kahden tunnin kuluessa yhdessä 1,4 gramman kanssa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, erillisenä syöttönä. Kahden tunnin jakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen, ja reaktio jäljitettiin lisäämällä 1,0 gramma t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 13,1 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,5 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 13,1 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Lateksi (41,7 % kuiva-ainetta) neutraloitiin ensin pH = 9,5:een. Sen jälkeen 100 grammaan lateksia lisättiin vielä yksi ekvivalentti ammoniakkia (1,18 grammaa ammoniumhydroksidin 28-%:ista liuosta), kaiken asetoasetoksietyylimetakrylaatin muuntamiseksi vastaavaksi enamiiniksi.

Tähän lateksiin lisättiin 0,45 grammaa Triton X-405:ttä (70-%:inen vesiliuos, Union Carbide Corp.), ja lateksiseosta tasapainotettiin yli yön. Lisäainepaketti valmistettiin, joka sisälsi 4,5 grammaa propyleeniglykolia, 4,5 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 0,48 grammaa Triton X-405:ttä, 5,62 grammaa Natrosol 250 MHR:n (hydroksietyyliselluloosasakeutin; Hercules Inc.) 2-%:ista vesiliuosta, 0,22 grammaa Foamaster

AP:tä (vaahdonestoaine; Diamond Shamrock Chemical Co.), ja tämä seos lisättiin lateksiin ja tasapainotettiin yli yön.

Juuri ennen kalvojen vetämistä lisättiin peroksidi ja kobolti (jos käytettiin), ja formulaatiota sekoitettiin perusteellisesti.

Kalvot venytettiin B-1000 -teräslevyille ja objektilaseille käyttäen 0,381 mm:n (15 tuuman tuhannesosaa) porttia, jolloin saatiin kuivattuja kalvoja paksuusalueen ollessa 0,0508 mm - 0,0762 mm (2-3 tuuman tuhannesosaa). Kalvot kovetettiin vallitsevissa olosuhteissa laboratoriopenkin pinnalla kokeiden keston aikana.

| Kalvot | Peroksidi (5 %) | Kobolttti (0,1 %) | MEK-hankaukset 1/7 päivää | Ohutkalvon paisumasuhteet 1/7 päivää |
|---|---|---|---|---|
| BL | ei yhtään | Intercar[22] | 9/8 | 6,9/10 |
| BM | t-butyyli-hydroperoksidi | Intercar | 63/58 | 25/7,7 |
| BN | kumeeni-hydroperoksidi | Intercar | 59/94 | 4,6/4,9 |
| BO | t-butyyli-hydroperoksidi | naftenaatti | 47/36 | 10,4/9,6 |
| BP | kumeeni-hydroperoksidi | naftenaatti | 101/125 | 5,8/3,4 |

[22] 6-%:inen veteen dispergoituva kobolttiformulaatio; Akzo.

Edellä olevat tulokset osoittavat, että kovetus käyttäen peroksidia koboltin kanssa, on selvästi parempi verrattuna vertailu BL:ään.

Esimerkki 17

Polymeeri 22:ta valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 333 grammaa vettä, 1,2 grammaa Alipal CO-436:tta (sulfatoidun nonyylifenoksipoly(etyleeni'oksi)etanolin ammoniumsuola; GAF Corp.), 1,0 grammaa etikkahappoa, 1,1 grammaa natriumasetaattia, 1429 grammaa vinyyliasetaattia, 48,1 grammaa allyyliasetoasetaattia ja 14,3 grammaa natriumvinyylisulfonaattia.

Astiaan, joka sisälsi 700 grammaa vettä kuumennettuna 75°C:seen, lisättiin 2 grammaa etikkahappoa ja sen jälkeen 40 grammaa kuiva-aineeltaan 45-%:ista 100 nm BA/MMA/MAA-lateksipolymeeripuristetta, 0,2 grammaa natriumbisulfiittia, liuotettuna 10 grammaan vettä, ja 0,44 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna kymmeneen grammaan vettä ja 11,5 grammaa rauta(II)sulfaatin 0,2-%:ista vesiliuosta. Kaksi erillistä katalysaattorisyöttöä valmistettiin, käsittäen 1,6 grammaa t-butyylihydroperoksidia, 1,2 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuina 80 grammaan vettä, ja toinen 1,8 grammaa natriumbisulfiittia, liuotettuna 82 grammaan vettä.

Monomeeriemulsio ja katalysaattorit lisättiin sen jälkeen erikseen kahden ja puolen tunnin ajanjakson kuluessa. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan. Lateksi neutraloitiin pH = 9:ään ammoniumhydroksidilla (28-%:inen liuos).

Lisäaineseos, joka sisälsi 1,5 grammaa Triton X-405:ttä (70-%:inen vesiliuos, Union Carbide Corp.), 6,75 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 6,75 grammaa propyleeniglykolia, 8,0 grammaa Natrosol 250 MHR:n (hydroksietyyliselluloosasakeutin; Hercules Inc.) 2-%:ista vesiliuosta ja 7,5 grammaa vettä, lisättiin 150 grammaan lateksia. 24 tunnin kuluttua seoksen pH säädettiin uudelleen 9,5:een.

Tämän formuloidun aineen 20 gramman näyte-eriin lisättiin jäljempänä taulukossa lueteltuja aineita, ja lopullisia formulaatioita tasapainotettiin yli yön ennen kalvon muodosta-

mista kuten esimerkissä 1 kuvailtiin.

| Kalvo | Lisälisäaineet | MEK-hankaukset 1 päivä | 7 päivää | 14 päivää | 28 päivää |
|---|---|---|---|---|---|
| BQ | Ei yhtään | 10 | 20 | 36 | 46 |
| BR | kobolttti[19], 0,13 g Co + 0,24 g. linolihappoa | 23 | 33 | 30 | 46 |
| BS | | 17 | 43 | 70 | 85 |
| BT | Co + 0,24 g. sorbiinihappoa | 18 | 35 | >100 | >100 |

[19] 6-%:inen veteen dispergoituva kobolttiformulaatio; Akzo.

Nämä koesarjat osoittavat, että vinyyliasetaatti/allyyliasetoasetaattikopolymeeriä voidaan käyttää keksinnössä (BS ja BT), ja että se saa aikaan parantuneen kovetuksen verrattuna vertailukalvoihin BQ ja BR.

Esimerkki 18

Lateksipolymeeri 12 on identtinen esimerkissä 8 käytetyn polymeerin kanssa.

Lateksipolymeeri 23:a valmistettiin samanlaisella menetelmällä kuin polymeeri 12, paitsi että käytetyt monomeerit olivat 99,3 grammaa allyyliasetooooasetaattia, 722,47 grammaa butyyliakrylaattia, 652,9 grammaa metyylimetakrylaattia, 19,42 grammaa metakryylihappoa ja 2,99 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Lateksipolymeeri 24 valmistettiin samanlaisella menetelmällä kuin polymeeri 12, paitsi että käytetyt monomeerit olivat 159,2 grammaa asetoasetoksipropyylimetakrylaattia, 662,54 grammaa butyyliakrylaattia, 652,9 grammaa metyylimetakrylaattia, 19,42 grammaa metakryylihappoa ja 2,99 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Formulaatioita valmistettiin samanlaisella tavalla kuin esimerkissä 16 itsehapettuvan komponentin käsittäessä 1,3 gram-

maa linolihappoa.

| Kalvo | Polymeeri | Ohutkalvon paisumasuhde | |
|---|---|---|---|
| | | 1 päivä | 28 päivää |
| BU | 12 | 13 | 3,4 |
| BV | 23 | 14 | 6,8 |
| BW | 24 | 12 | 3,6 |

Nämä tulokset osoittavat allyyliasetoasetaatin ja asetoasetoksipropyylimetakrylaatin käytön keksinnössä.

Esimerkki 19

Polymeeri valmistettiin esimerkin 5 mukaisen menetelmän mukaisesti, joka jäljempänä tunnistetaan polymeeri 8:na.

Toinen polymeeri 25 valmistettiin saman menetelmän mukaisesti monomeeriseoksesta, joka sisälsi 1479,6 grammaa vettä, 5,1 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta,, 1148,9 grammaa etyyliakrylaattia, 707,2 grammaa metyylimetakrylaattia, 25,8 grammaa metakryylihappoa ja 99,0 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia.

Kolmas polymeeri 26 valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 1479,6 grammaa vettä, 5,1 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 1228 grammaa etyyliakrylaattia, 727 grammaa metyylimetakrylaattia ja 25,8 grammaa metakryylihappoa.

315,8 grammaan lateksia, joka oli neutraloitu ammoniumhydroksidilla pH 9,5:een, lisättiin: 45,6 grammaa butyylisellosolvia, 4,8 grammaa Texanol'ia (yhteen liittävä aine; Texaco), 0,5 grammaa Deefo 806-102:ta (vaahdonestoaine; Ultra Adhesives), 0,6 grammaa BYK 301:tä (hankauksenkestoaine; BYK-Mallinckrodt), 0,6 grammaa Dow Corning Additive #14:ta (virtaus ja tasoitusaine; Dow Corning Corp.), 28,5 grammaa vettä, 0,6 grammaa metyylietyyliketonioksiimia (Exkin #2; Nuodex, Inc.) ja, mainittaessa, itsehapettuvaa ainetta (3,6 grammaa linoli-

happoa).

pH säädettiin uudelleen 8,1:een ammoniumhydroksidilla (28 %). Tätä rumpukäsiteltiin yli yön ennen kuin 2,0 grammaa kobolttia (Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva liuos; Akzo) lisättiin.

Erillisessä jauhatuksessa, 5,4 grammaa Tamol 165:ttä (dispergoiva aine; Rohm and Haas), 16,4 grammaa vettä, 0,7 grammaa Triton CF-10:tä (pinta-aktiivinen aine; Union Carbide Corp.), 1,0 grammaa Deefo 806-102:ta ja 80,0 grammaa titaanidioksidia (Zopaque RCL-9; SCM Corporation) sijoitettiin Cowles'in liotussäiliöön suuressa nopeudessa 20 minuutin ajaksi, ja laskettiin sen jälkeen lateksiseoksen joukkoon.

Ohutkalvoja venytettiin B-1000 -teräslevyille ja objektilaseille ja mustille vinyylilevyille, käyttäen 0,2032 mm:n (8 tuuman tuhannesosaa) porttia, jolloin saatiin kuivattuja kalvoja paksuusalueeltaan 0,0254 mm - 0,0381 mm (1-1,5 tuuman tuhannesosaa). Kalvot kovetettiin vallitsevissa olosuhteissa 70°C:ssa 50-%:n suhteellisessa kosteudessa kokeiden keston ajan.

| Kalvo | Polymeeri | Lisäaine | 7 päivää | | | 28 päivää | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Pais. suhde | Paino | Takert. | Pais. suhde | Paino | Takert. |
| BW | 26 | Ei | liukenee | 2 | 0 | liuk. | 4 | 0 |
| BX | 25 | Ei | 9,5 | 3 | 1 | 8,1 | 4 | 3 |
| BY | 8 | Ei | 5,5 | 4 | 1 | 6,1 | 5 | 3 |
| BZ | 26 | Linolih. | geeli | 1 | 0 | geeli | 4 | 2 |
| CA | 25 | Linolih. | 4,1 | 4 | 1 | 3,6 | 6 | 3 |
| CB | 8 | Linolih. | 2,9 | 5 | 1 | 2,5 | 6 | 3 |

Vertailuesimerkeillä BW, BX, BY ja BZ oli huonot ominaisuudet.

Keksinnön mukaiset kalvot CA ja CB kovettuvat täysin formuloiduissa, pigmentoiduissa pinnoitteissa.

Esimerkki 20

Polymeerit 26 ja 8 esimerkkiin 20 formuloitiin kuten esimerkissä 19, paitsi milloin jäljempänä mainitaan erikseen. Kalvot kovetettiin vallitsevissa olosuhteissa 70°C:ssa 50-%:n suhteellisessa kosteudessa yhden kuukauden aikana.

| Kalvo | Polymeeri | Lisäaine MEK | Pais. suhde | Paino | Takert. | Hiova hankaus mg/100 | MEK-hank. jaksoa |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CC | 26 | Linolih. | liukenee | 1 | 0 | 22 | 12 |
| CD | 8 | Ei | 4,6 | 7 | 1 | 5,3 | 25 |
| CE | 8 | Linolih. | 2,9 | 9 | 5 | 6,6 | 90 |

Lämpövanhentuneet maalit (60°C:ssa 10 päivää), sitten 1 kuukauden ilmakovetus

| Kalvo | Polymeeri | Lisäaine MEK | Pais. suhde | Paino | Takert. | Hiova hankaus mg/100 | MEK-hank. jaksoa |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CF | 26 | Linolih. | liukenee | 1 | 0 | 16,4 | 10 |
| CG | 8 | Ei | 5,4 | 7 | 2 | 5,7 | 25 |
| CH | 8 | Linolih. | 3,2 | 8 | 4 | 6,7 | 70 |

Kalvoilla CE ja CH on keksinnön mukaiset parannetut kovetusominaisuudet verrattuna esimerkkeihin, joista puuttuu keksinnön mukainen tekijä (CC, CD, CF ja CG). Kalvossa CH esiintyy yksipakkauksinen lämpövanhenemiskestävyys.

Esimerkki 21

Kaksivaihepolymeeri 27:ää valmistettiin ensimmäisen vaiheen monomeeriseoksen kanssa, joka sisälsi 121,5 grammaa vettä, 9,78 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 243,5 grammaa butyyliakrylaattia, 289,6 grammaa

metyylimetakrylaattia, 2,7 grammaa metakryylihappoa ja 5,4 grammaa allyylimetakrylaattia. Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 100 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 1465 grammaa vettä ja 46,9 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, kuumennettuna 85°C:seen.

Initiaattoripanoksena lisättiin 1,35 grammaa ammoniumpersulfaattia, liuotettuna 20 grammaan vettä. Aloittaen 10 minuuttia myöhemmin, kaksi liuosta syötettiin asteittain astiaan 90 minuutin kuluessa; jäljelle jäänyt monomeeriemulsio yhdessä syötössä ja 2,0 grammaa ammoniumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, erillisessä syötössä. Kymmenen minuutin seisotuksen jälkeen, toisen vaiheen monomeeriseos, joka sisälsi 260 grammaa vettä, 22,82 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 422,0 grammaa butyyliakrylaattia, 557,8 grammaa metyylimetakrylaattia, 189,4 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 31,6 grammaa metakryylihappoa, 5,0 grammaa metyylimerkaptopropionaattia ja 42,1 grammaa ureido-funktionaalista metakrylaattia, lisättiin 90 minuutin kuluessa yhdessä 0,9 gramman kanssa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, erillisessä syötössä. Syöttöjen päätyttyä reaktiota pidettiin 85°C:ssa 20 minuutin ajan ennen kuin emulsio jäähdytettiin 60°C:seen, ja reaktio jäljitettiin lisäämällä 0,2 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 10 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,5 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 16 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Samaa menettelyä noudattaen, toinen polymeeri 28 valmistettiin, joka sisälsi toisen vaiheen monomeeriseoksen, joka sisälsi 260 grammaa vettä, 22,82 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 536,7 grammaa butyyliakrylaattia, 652,4 grammaa metyylimetakrylaattia, 31,6 grammaa metakryylihappoa, 5,0 grammaa metyylimerkaptopropionaattia ja 42,1 grammaa ureido-funktionaalista metakrylaattia.

Vakiomaaliformulaatio on seuraavanlainen, 72 grammaa propyleeniglykolia, 13,92 grammaa Tamol 731:tä (25-%:inen dispersanttivesiliuos; Rohm and Haas), 1 gramma Foamaster VL:ää (vaahdonestoaine; Diamond Shamrock Chemical Co.), 267,64 grammaa titaanidioksidia (Ti-Pure R-900; Dupont) ja 5 grammaa vettä. Nämä sekoitetaan, jauhetaan sen jälkeen Cowles'in liotussäiliössä suuressa nopeudessa 20 minuutin aikana ja lisätään seuraavassa järjestyksessä: 10 grammaa vettä, 543 grammaa lateksia (neutraloitu pH 9,5:een ammoniumhydroksidilla), 7,3 grammaa linolihappoa, 25,0 grammaa Texanol'ia (yhteen liittävä aine; Texaco), 10 grammaa vettä, 1,8 grammaa Kathon LX:ää (biosidi; Rohm and Haas), 1 gramma Foamaster VL:ää, 4,9 grammaa Aquacat:ia (5-%:inen veteen dispergoituva kobolttiformulaatio; Ultra Adhesives, Inc.), 4,9 grammaa Magnacat:ia (5-%:inen veteen dispergoituva mangaaniliuos; Ultra Adhesives, Inc.), 71 grammaa vettä, 1,6 grammaa Acrysol RM-5:ttä (sakeutin; Rohm and Haas) ja 30 grammaa RM-1020:tä (sakeutin; Rohm and Haas). Näitä seoksia tasapainotettiin yli yön ennen kuin kalvot muodostettiin ja kovetettiin 70°C:ssa 50-%:n suhteellisessa kosteudessa.

| Kalvo | Polymeeri | Takertuvuus 28 päivää | Paino 28 päivää |
|---|---|---|---|
| CI | 27 - AAEM:n kanssa | 7 | 8 |
| CJ | Vertailu 28 - ei AAEM:ää | 2 | 4 |

Asetoasetaatti-funktionaalisella polymeerillä (CI) ilmeni parempi takertuvuus- ja painotoiminta.

Esimerkki 22

Polymeeri 29:ää valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 192 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaatti ja 288 grammaa butyylimetakrylaattia. Tämä lisättiin astiaan, joka sisälsi 320 grammaa ksyleeniä kuumennettuna 105°C:seen kahden tunnin kuluessa, yhdessä erillisen syötön kanssa, joka sisälsi 21,6 grammaa t-butyyliperoktoaatin 70-%:ista liuosta. Syöttöjen päätyttyä reaktiota pidettiin 105°C:ssa kolmenkym-

menen minuutin ajan, sitä jäljitettiin 2 g:n kanssa t-butyyliperoktoaattiliuosta ja seisotettiin vielä 30 minuuttia ennen jäähdytystä.

Toista polymeeri 30:tä valmistettiin noudattaen samaa menetelmää, paitsi että monomeeriliuos sisälsi vain 480 g butyylimetakrylaattia.

Polymmeereihin lisättiin 0,1 paino-% kobolttia (Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva formulaatio; Akzo), ja jäljempänä taulukossa lueteltuja itsehapettuvia komponentteja. Kalvoja valmistettiin näistä seoksista objektilaseille ja kovetettiin vallitsevissa olosuhteissa seitsemän päivän ajan. Paisumasuhteet metyylietyyliketonissa määritettiin.

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset ovat suorituskyvyltään parempia kuin vertailuesimerkit, jotka liukenivat.

| | Kalvon paisumasuhteet (7 päivää) | |
|---|---|---|
| Polymeeri: | 30 | 29 |
| Lisäaine (paino-%) | Vertailut | |
| Ei - Vertailu | liukenee | liukenee |
| Etyylilinoleaatti 10 % | liukenee | 2,5 |
| PAGE 3 % | liukenee | 5,0 |
| PAGE 15 % | liukenee | 5,2 |
| Raaka pellavaöljy 10 % | liukenee | 3,7 |

[20] polyallyyliglysidyylieetteri, Santolink XI-100: Monsanto.

Esimerkki 23

Polymeeri 31:tä valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 253,8 grammaa vettä, 9,0 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 531,3 grammaa butyyliakrylaattia, 270,0 grammaa metyylimetakrylaattia, 12,9 grammaa metakryylihappoa, 42,9 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 1,71 grammaa n-dodekyylimerkaptaania. Tästä monomeeriemulsiosta poistettiin 20 grammaa ja lisättiin astiaan,

joka sisälsi seoksen, joka käsitti 703,4 grammaa vettä ja 5,5 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, kuumennettuna 85°C:seen. Initiaattoripanoksena lisättiin 2,52 grammaa natriumpersulfaattia liuotettuna 42,0 grammaan vettä.

Kymmenen minuuttia myöhemmin, jäljellä oleva monomeeriemulsio lisättiin asteittain kahden tunnin jakson kuluessa. Kahden tunnin jakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen, jossa kohdassa lisättiin 0,4 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 8,0 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,5 grammaa natriumformaldehydisulfoksylaattia, liuotettuna 8,0 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Polymeeri 32:ta valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 106,8 grammaa vettä, 3,8 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, 198,5 grammaa butyyliakrylaattia, 84,8 grammaa metyylimetakrylaattia, 5,4 grammaa metakryylihappoa, 72,2 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 0,72 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 20 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 296,2 grammaa vettä ja 2,3 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23-%:ista liuosta, kuumennettuna 85°C:seen.

Initiaattoripanoksena lisättiin 1,06 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 17,7 grammaan vettä. Kymmenen minuuttia myöhemmin lisättiin loput monomeeriemulsiosta vähitellen kahden tunnin kuluessa. Kahden tunnin jakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen, jossa kohdassa lisättiin 0,17 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 3,37 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,21 grammaa natriumformaldehydibisulfiittia, liuotettuna 3,37 grammaan vettä.

Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

50 grammaan lateksia (neitralisoitu pH 9,5:een ammoniumhydroksidilla) lisättiin 0,5 grammaa Triton X-405:ttä (70-%:inen vesiliuos, Union Carbide Corp.), 2,2 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 2,2 grammaa propyleeniglykolia, 1,25 grammaa Natrosol 250 MHR:n (hydroksietyyliselluloosasakeutin; Hercules Inc.) 2-%:ista vesiliuosta, ja ammoniumhydroksidia pH:n nostamiseksi 9,0:aan. Taulukossa lueteltuja aineita lisättiin myös: 0,2 grammaa kobolttia (Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva formulaatio; Akzo) ja 0,68 grammaa linolihappoa, ja formuloituja seoksia tasapainotettiin yli yön. Kalvoja muodostettiin lasilevyille käyttäen 0,381 mm:n (15 tuuman tuhannesosaa) porttia, ilmakuivattiin vallitsevissa olosuhteissa yhden tunnin ajan, sen jälkeen paistettiin uunissa 150°C:ssa jäljempänä taulukossa lueteltuja eri aikoja.

Tuloksista voidaan havaita, että kalvo CN näyttää saavan aikaan nopean kovettumisen lämpöjoudutetussa kokeessa, kun taas vertailukalvot CK, CL ja CM kehittyivät koviksi hitaammin.

| Kalvo | Polymeeri | Lisäaineet | MEK-hankaukset | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0 min.[21] | 5 min. | 10 min. | 20 min. |
| CK | 31 | Ei yhtään | 3 | 3 | 5 | 5 |
| CL | 31 | Koboltti | 3 | 7 | 32 | 19 |
| CM | 32 | Koboltti | 5 | -- | 85 | >100 |
| CN | 32 | Koboltti/ Linolihappo | 5 | >100 | >100 | >100 |

[21] kalvoja kuumennettu 150°C:ssa esitettyjä ajanjaksoja.

Esimerkki 24

Polymeeri 33:a valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 346,6 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia ja 187,9 grammaa 2-hydroksietyyliakrylaattia. Tämä lisättiin kahden tunnin jakson kuluessa astiaan, joka sisälsi 232,1 grammaa butyylisellosolvia kuumennettuna 105°C:seen, yhdessä 7,2 gramman kanssa t-butyyliperoktoaattia, liuotettuna 7,0 gram-

maan butyylisellosolvia. Kahden tunnin kuluttua lisättiin 0,72 grammaa t-butyyliperoktoaattia ja kuumennusta jatkettiin kolmenkymmenen minuutin ajan. t-butyyliperoktoaattia lisättiin vielä 0,72 grammaa ja kuumennusta jatkettiin kolmenkymmenen minuutin ajan ennen kuin polymeeriliuos jäähdytettiin.

10,7 grammaan polymeriä lisättiin 1,15 grammaa 28-%:ista ammoniumhydroksidiliuosta ja taulukossa lueteltua tyydyttymätöntä rasvahappoamiinia. Tämä seos laimennettiin vedellä, jolloin saatiin kuiva-aineeltaan 32-%:inen liuos. Tämä kaadettiin petrimaljaan ja kovetettiin vallitsevissa olosuhteissa.

| Kalvo | Lisälisäaineet | Paisumasuhde 14 päivää |
|---|---|---|
| CO | Ei yhtään | liukenee |
| CP | Soijaöljyn prim. amiini[23] (0,57 grammaa) | 2,8 |
| CQ | Mäntyöljyn prim. amiini[24] (0,60 grammaa) | 2,4 |

[23] Adogen 115D; Sherex Chemical Co.

[24] Adogen 151; Sherex Chemical Co.

Kalvot CP ja CQ näyttävät kovettuvan keksinnön mukaisesta veteen dispergoituvasta polymeeriliuoksesta.

Esimerkki 25

Emäsliukoista polymeeriä valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 726,9 grammaa vettä, 32,1 grammaa natriumlauryylisulfaattia (28-%:inen vesiliuos), 810 grammaa butyyliakrylaattia, 360 grammaa metakryylihappoa, 630 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 54 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 80 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 1153,7 grammaa vettä, 9,0 grammaa natriumasetaattia ja 64,3 grammaa

natriumlauryylisulfaattia (28-%:inen vesiliuos) kuumennettuna 82°C:seen. Initiaattoripanoksena lisättiin 3,60 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50,0 grammaan vettä. Aloittaen kymmenen minuuttia myöhemmin, loput monomeeriemulsiosta lisättiin vähitellen kolmen tunnin jakson kuluessa, yhdessä 2,70 gramman kanssa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä erillisessä syötössä.

Kolmen tunnin jakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 55°C:seen ja sitä jäljitettiin lisäämällä 5,0 grammaa rauta(II)sulfaatin 0,15-%:ista vesiliuosta ja 1,0 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 10,0 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,5 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 20 grammaan vettä. 20 minuutin kuluttua lisättiin 15,0 grammaa 10-%:ista vetyperoksidia 10,0 grammassa vettä. Tämä toistettiin 20 minuuttia myöhemmin.

Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Lateksi (Polymeeri 1) neutraloitiin ensin ammoniakilla pH = 9,5:een (kaikki asetoasetaatti muunnettiin vastaavaksi enamiiniksi). Sen jälkeen 100 grammaan lateksia lisättiin emäsliukoista hartsia taulukossa lueteltuina määrinä, ja pH säädettiin uudelleen 24 tunnin kuluttua ammoniakilla pH = 9,5:een. Tämä polymeeriseos lisättiin sitten seokseen, joka sisälsi 4,1 grammaa propyleeniglykolia, 4,1 grammaa di-isopropyyliadipaattia, 0,29 grammaa Triton X-405:ttä (70-%:inen polyetoksyloidun nonyylifenolin vesiliuos, Union Carbide Corp.), 5,11 grammaa Natrosol 250 MHR:n (hydroksietyyliselluloosa; Hercules Inc.) 2-%:ista vesiliuosta, 0,68 grammaa kobolttia (Intercar, 6-%:inen veteen dispergoituva liuos; Akzo), 0,12 grammaa metyylietyyliketonioksiimia, 1,23 grammaa linolihappoa ja 0,02 grammaa Foamaster AP:tä (vaahdonestoaine; Diamond Shamrock Chemical Co.).

Formuloitua seosta tasapainotettiin yli yön ennen kalvon muodostamista kuten esimerkissä 1 on kuvailtu.

| Kalvo | Emäsliukoinen hartsi, paino-% | Paisumasuhde | MEK-hankaukset |
|---|---|---|---|
| CR | 0 | 3,4 | 55 |
| CS | 3 | 3,3 | 115 |
| CT | 6 | 3,5 | 150 |
| CU | 10 | 3,8 | 215 |

Tulokset osoittavat, että sekoite, joka sisältää lateksipolymeerin ja emäsliukoisen polymeeriseoksen, voidaan kovettaa keksinnön mukaisesti.

Esimerkki 26

Polymeeri valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 509,2 grammaa vettä, 23,1 grammaa Alipal CO-436:tta (sulfatoidun nonyylifenoksipoly(etyleenioksi)etanolin ammoniumsuola; GAF Corp.), 23,5 grammaa metakryylihappoa, 1544.0 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,1 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 49,1 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka käsitti 1274,7 grammaa vettä ja 3,89 grammaa Alipal CO-436:tta kuumennettuna 85°C:seen. Initiaattoripanoksena lisättiin 2,36 grammaa natriumpersulfaattia, liuotettuna 78,8 grammaan vettä. Aloittaen kymmenen minuuttia myöhemmin, loput monomeeriemulsiosta lisättiin asteittain kahden tunnin kuluessa yhdessä 1,4 gramman kanssa natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, erillisessä syötössä.

Kahden tunnin jakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen ja sitä jäljitettiin lisäämällä 1,0 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 13,1 grammaan vettä, ja sen jälkeen 0,5 grammaa isoaskorbiinihappoa, liuotettuna 13,1 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sen jälkeen vallitsevaan lämpötilaan.

Polymeeri neutraloitiin ja tasapainotettiin pH = 9,5:een

ammoniakin avulla, ja liuoksen kuiva-ainepitoisuus alennettiin 25 paino-%:ksi.

Taulukossa luetellut lisäaineet lisättiin sen jälkeen 16 gramman näyte-eriin, sekoitettiin ja kaadettiin petrimaljoihin ja kovetettiin ympäröivissä lämpötiloissa.

| | Lisäaine | Määrä | Paisumasuhde 7 päivää |
|---|---|---|---|
| CV | Ei yhtään | - | 11,4 |
| CW | Koboltti (Intercar) | 0,07 grammaa | 11,3 |
| CX | Koboltti (Intercar)+ linolihappo | 0,07 grammaa<br>0,24 grammaa | 7,6 |

Kalvo CX osoittaa keksinnön mukaisen käytön hyvin runsaasti AAEM:ää sisältävässä polymeerissä (98,5 %).

Patenttivaatimukset

1. Itsesilloittuva kalvon muodostava koostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää vinyylipolymeerin, joka sisältää ketjuun liittyneen asetoasetaatti-funktionaalisuuden ja komponentin, joka saa aikaan vapaaradikaalivuon altistettaessa hapelle kuten ilman hapelle.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vinyylipolymeeri, joka sisältää ketjuun liittyneen asetoasetaatti-funktionaalisuuden, on veteen tai vesi-lisäliuotinseoksiin liukeneva.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vinyylipolymeeri, joka sisältää ketjuun liittyneen asetoasetaatti-funktionaalisuuden, on liuospolymeeri vedettömässä orgaanisessa liuottimessa.

4. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vinyylipolymeeri, joka sisältää ketjuun liittyneen asetoasetaatti-funktionaalisuuden, on emulsio- tai dispersiopolymeeri.

5. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että ketjuun liittynyt asetoasetaatti liitetään vinyylipolymeeriin monomeerin polymeroinnin avulla, joka monomeeri valitaan ryhmästä allyyliasetaatti, asetoasetoksietyylimetakrylaatti, asetoasetoksipropyylimetakrylaatti, ja asetoasetoksibutyylimetakrylaatti.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vinyylipolymeeri sisältää noin 0,5 - 100 prosenttia aetoasetaattimonomeeriä painon mukaan.

7. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vinyylipolymeeri on asetoasetoksietyylimetakrylaatin tai -akrylaatin homopolymeeri tai kopolymeeri.

8. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vinyyliasetoasetaattipolymeeri on sekoite, joka sisältää vesiliukoisen asetoasetaattipolymeerin ja emulsio- tai dispersioasetoasetaattipolymeerin.

9. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että koostumus sisältää lisäksi metallikuivaimen.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että metallikuivainta sisällytetään 0,01 - 1 painoprosentin pitoisuus.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen koostumus **tunnettu** siitä, että metallikuivain on kobolttisuola.

12. Jonkin patenttivaatimuksista 9-11 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että metallikuivain sidotaan kompleksisesti kompleksoivaan aineeseen, joka estää olennaisesti reaktion hapen olennaisesti puuttuessa, mutta joka ei estä reaktiota kalvoissa.

13. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että olennaisesti kaikki ketjuun liittyneestä asetoasetaatti-funktionaalisuudesta on muunnettu tai on läsnä ketjuun liittyneenä enamiini-funktionaalisuutena.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että yhteen liittynyt asetoasetaatti-funktionaalisuus on muunnettu yhteen liittyneeksi enamiin-funktionaalisuudeksi reaktiossa ammoniakin tai primaarisen amiini molaarisen ylimäärän kanssa, joka kykenee enamiinin muodostamiseen.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että primaarinen amiini valtaan ryhmästä etanoliamiini, metyyliamiini, ja isopropyyliamiini, mukaan lukien niiden seokset.

16. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vapaaradikaalivuon muodostava komponentti on itsehapettuva komponentti.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että itsehapettuva komponentti sisältää yhden tai useamman tyydyttymättömän kohdan.

18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että itsehapettuva komponentti valitaan ryhmästä tyydyttymättömät rasvahapot, kuivuvat öljyt, kuivuvia öljyjä sisältävät alkydit, tyydyttymättömien rasvahappojen esterit, allyylieetteri-funktionaaliset aineet, allyyli-funktionaaliset aineet, alkydi-funktionaaliset saippuat, isopreenit, butadieeni, krotyylimetakrylaatti, allyylimetakrylaatti, metakroleiini, akroleiini ja polyallyylieetterit, mukaan lukien niiden seokset.

19. Jonkin patenttivaatimuksista 16-18 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että itsehapettuva komponentti sisällytetään vinyylipolymeeriin.

20. Jonki patenttivaatimuksista 1-15 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vapaaradikaalivuon aikaansaava komponentti on peroksidi tai peroksidiseos, joka tuottaa vapaita radikaaleja.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että vapaaradikaalivuon aikaansaava komponentti on peroksidi tai peroksidiseos, joka tuottaa vapaita radikaaleja noin 0,5 - noin 10 prosentin pitoisuuteen.

22. Yksiosainen paketti, **tunnettu** siitä, että se sisältää jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukaisen koostumuksen varastoituna tiiviisti suljetussa astiassa hapen olennaisesti puuttuessa.

23. Menetelmä asetoasetaatti-funktionaalisen polymeerin kuten

jonkin patenttivaatimuksista 1-21 mukaisen polymeerin stabiloimiseksi vedessä, asetoasetaatti-funktionaalisuuden hydrolyysin estämiseksi ennen käyttöä, **tunnettu** siitä, että lisätään ammoniakkia tai primaarista amiinia määrä, joka riittää asetoasetaatti-funktionaalisuuden enamiinin muodostamiseksi, ja sen jälkeen varastoidaan tuloksena oleva koostumus olosuhteissa, jotka estävät enamiinin muodostumisen käänteisreaktion varastoinnin aikana.