

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 935147 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **935147**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09D123/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.11.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.11.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **21.05.1994**

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

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

20.11.1992 US 979118

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Emmons, William David, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Bors, Daniel Arthur, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Kielbania, Jr., Andrew John, 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

Pinnoitekoostumus

En beläggningskomposition

Pinnoitekoostumus - En belägningskomposition

Tämä keksintö koskee pinnoite- ja/tai kyllästyskoostumusta,
5 joka käsittää vinyyliadditiopolymeerin ja reaktiivisen yhteensulauttavan aineen sisältävän vesipitoisen dispersion, ja siitä saatuja kovetettuja polymeerikoostumuksia.

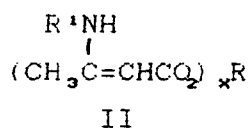
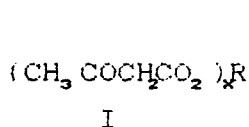
Kalvoja muodostavilla vinyylipolymeereillä on monia käyttöjä
10 erityisesti pinnoite- ja/tai kyllästyssovellutuksissa ja ne ovat eniten käyttökelpoisia vesidispersioina. Vesipohjaisten pinnoitteiden tai kyllästeiden valmistaminen polymeerien avulla, joiden Tg-arvot ovat alhaiset, mahdollistaa vesipohjaisen maalin levittämisen tavallisissa huoneenlämpötiloissa
15 käyttämättä pehmitintä, mutta se johtaa kalvoihin, jotka monissa tapauksissa eivät ole riittävän kovia ja ovat sitkeitä kuivauksen jälkeen, ainakin joissakin käyttösovellutuksissa. Monissa tapauksissa on kuitenkin edullista saada aikaan kovalle kalvolle ominainen kovuus, lohkopainonkestävyys, liuotinkestävyys ja painamiskestävyys. Tämän toteuttamiseksi tarvitaan polymeeri, jonka lasittumislämpötila (Tg) on enemmän kuin noin 30° C, ja sellaiset polymeerit tarvitsevat yhteensulauttavan aineen tai haihtuvan pehmittimen koherenttien kalvojen muodostamiseksi ympäristön lämpötilassa
20 tai sen alapuolella.

Tavanomaiset yhteensulauttavat aineet, kuten butyyli-Cellosolve[®], butyyli-Carbitol[®] ja Texanol[®], ovat käyttökelpoisia ja tekevät helpoksi kalvonmuodostuksen kovista polymeereistä
30 (Tg olennaisesti huoneenlämpötilan yläpuolella) ja jopa pehmeistä polymeereistä (Tg alempi kuin huoneenlämpötila), kun kalvonmuodostusta edellytetään alemmissa lämpötiloissa kuin tavallinen huoneen lämpötila. Kalvonmuodostuksen päätyttyä yhteensulauttava aine kuitenkin haihtuu nopeudella, joka
35 riippuu sen kiehumispisteestä, ja voi muodostaa hajua ja saastumisongelmia.

US-A-4 141 868:ssa tuodaan esille reaktiivinen yhteensulauttava aine, disyklopentenyylioksietyylimetakrylaatti, joka on hyvä yhteensulauttava aine ja kovettuu myöhemmin kalvossa ilman hapettavasta vaikutuksesta. Tämä aine voi kuitenkin aiheuttaa hajuongelmia ja kalvon haurastumista vanhetessa.

Tämä keksintö tähtää koostumuksen tuottamiseen, joka sisältää parannetun reaktiivisen yhteensulauttavan aineen, jossa voivat ilmentyä alhainen toksisuus, hajuttomuus ja/tai haihtumattomuus, ja jotka voivat toimia myös emulsiopolymeerin silloittajana. Tämä keksintö koskee myös reaktiivisen yhteensulauttavan aineen tuottamista, joka johtaa pinnoitekalvoihin, jotka ovat peräisin vinyylipolymeerin vesidispersioista, joiden painamiskestävyys, lohkopainokestävyys, liuotikestävyys ja/tai kalvon sitkeys ovat parantuneet.

Tämän keksinnön mukaisesti tuotetaan koostumus pinnoitukseen ja/tai kyllästämiseen, joka käsittää vesipitoisen dispersi-
on, joka sisältää vinyyliadditiopolymeerin ja 1 % - 100 %, edullisesti 5 % - 50 % painon mukaan, perustuen mainitun polymeerin painoon, reaktiivista yhteensulauttavaa ainetta, joka on kaavan I mukainen asetoasetatti, kaavan II mukainen enamiini tai niiden seos,



joissa kaavoissa R on yhdenarvoinen tai moniarvoinen orgaaninen ryhmä, X on kokonaisluku 1-6, jonka arvo on yhtä suuri kuin orgaanisen ryhmän R valenssi, ja R¹ on vety tai C₁-C₂₂ alkyyli.

Keksinnön mukainen koostumus sisältää "reaktiivisen yhteen-
sulauttavan aineen", joka helpotettuaan kalvonmuodostusta ei
olennaisesti haihdu vaan reagoi tullen osaksi kalvoa.

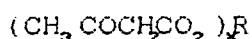
5 Vinyyliadditiopolymeerin sisältävän vesipitoisen dispersion
kyky muodostaa kalvo riippuu dispergoidun polymeerin lasit-
tumislämpötilasta ja lämpötilasta, jossa pinnoitteen anne-
taan kuivua, kuten US-A-2 795 564:ssä esitetään. Dispergoi-
tunut polymeeri saadaan edullisesti aikaan emulsiopolymeeroi-
10 malla yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä
monomeeriä, ja sillä on lasittumislämpötila, joka riippuu
muun muassa komponenttien identtisuudesta ja monomeerien
suhteellisista osuuksista polymeerissä. Tietyt etyleenisesti
tyydyttymättömät monomeerit, kuten esimerkiksi metyyli-
15 krylaatti, styreeni, vinyyliasettaatti, vinyylidikloridi, ak-
ryylinitriili, vinyylitolueeni, metakryylinitriili ja viny-
lideenidikloridi tuottavat homopolymeerejä, joiden lasittumis-
lämpötila-arvot ovat suhteellisen korkeat, se on, polymeere-
jä, joiden lasittumislämpötila on yli noin 20°C. Toisaalta,
20 lukuisat etyleenisesti tyydyttymättömät monomeerit, kuten
esimerkiksi akryyliesterimonomeerit, mukaan lukien metyy-
liakrylaatti, etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, 2-etyyli-
heksyyliakrylaatti, dekyyliakrylaatti, butyyli-
metakrylaatti, isodekyylimetakrylaatti ja hydroksietyyliakrylaatti;
25 eeni ja kloropreeni tuottavat verrattain pehmeitä homopoly-
meerejä, se on, polymeerejä, joiden lasittumislämpötilat
ovat noin 20°C tai vähemmän.

Kopolymeroimalla erilaisia kovia ja/tai pehmeitä monomeerejä
30 voidaan saada aikaan polymeeri, joka on sopiva pinnoite-
ja/tai kyllästyskäyttöön, ja jonka lasittumislämpötila (T_g)
on alle noin -40°C - noin 150°C tai enemmän. Polymeeri voi
sisältää myös muita monomeerejä, jotka kykenevät additiopo-
lymeraatioon, kuten esimerkiksi funktionaaliset monomeerit
35 kuten metakryylihappo, hydroksietyyliakrylaatti, dimetyy-
liaminoetyylimetakrylaatti, dimetyyliaminopropyylimetakryy-
liamidi, sulfoetyylimetakrylaatti; monietyleenisesti tyydyt-

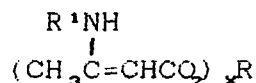
tymättömät monomeerit kuten 1,4-butyleeniglykolidimetakrylaatti, diallyyliftalaatti, divinyylibentseeni ja allyylime-
takrylaatti, siinä määrin, että kalvonmuodostus ei kohtuut-
tomasti vaarannu. Pinnoite- ja/tai kyllästyskoostumuksia,
5 jotka sisältävät sellaisia polymeerejä, voidaan valmistaa
niin, että kalvonmuodostusominaisuudet ovat hyvät, jos poly-
meerin Tg-arvo ei ylitä sitä lämpötilaa, jossa pinnoite tai
kyllästysaine kuivataan. Esimerkiksi, vesipohjaisia maaleja,
10 jotka sisältävät polymeerin, jonka Tg-arvo on noin 15°C,
voidaan tavallisesti levittää huoneenlämpötilassa ja niiden
avulla saadaan aikaan hyvä kalvonmuodostus yksinkertaisesti
kuivaamalla pinnoitettu kalvo ympäröivässä atmosfäärissä.
Toisaalta, jos pinnoitekoostumus sisältää kalvon muodostava-
na primäärikomponenttinaan emulsiopolymeerin, jonka Tg on
15 huoneenlämpötilan yläpuolella, kuten noin 35°C ja siitä ylös-
päin, pinnoitettu kalvo saattaa edellyttää kohotettua lämpö-
tilaa, kuten noin 35°C ja siitä ylöspäin, kuivauksen aikana
sen varmistamiseksi, että polymeeripartikkelit ovat riittä-
västi yhteensulautuneet tai sulautuneet yhtenäiseksi kohe-
20 rentiksi kalvoksi. Joillekin polymeereille voi olla tunnus-
omaista Tg, joka on olennaisesti yli huoneenlämpötilan, ku-
ten jopa 30-35°C, mutta jonka avulla silti voitaisiin muo-
dostaa yhtenäinen kalvo tavallisissa huoneenlämpötiloissa,
joktuen kopolymeroidun monomeerin kuten vinyyliasetaatin
25 affiniteetista veteen (hydrofiilisyydestä) dispergoituissa
polymeeripartikkeleissa. Polymeerin hydrofiilisyyden, joka on
seurausta vinyyliasetaatin (tai vastaavan monomeerin) hu-
omattavasta määrästä, voi olla avuksi sulautettaessa yhteen
polymeeripartikkeleita yhtenäiseksi kalvoksi lämpötiloissa.
30 jotka ovat alempia kuin sellaisen polymeerin nimellinen Tg.

Kopolymerien lasittumislämpötilat voidaan laskea käyttäen
Foxin yhtälöä (T.G. Fox, Bulletin American Physical Society,
volyymi 1, numero 3, sivu 123(1956)). Polymeerin Tg on
35 yleensä hyvin lähellä kalvonmuodostuksen minimilämpötilaa
(MFFT). MFFT voidaan mitata suoraan käyttäen lämpötila-
erosauvaa.

Tämän keksinnön mukainen koostumus sisältää reaktiivisen yhteensulauttavan aineen, joka valitaan olennaisesti haihtumattomista monofunktionaalisista tai polyfunktionaalisista asetoasetattiestereistä ja vastaavista enamiineista (jotka voidaan valmistaa asetoasetaatista reaktiossa ammoniakin tai primäärisen amiinin kanssa). Asetoasetattiestereitä voidaan esittää yleisellä kaavalla I ja vastaavia enamiineja yleisellä kaavalla II:



I



II

joissa kaavoissa R on yhdenarvoinen tai moniarvoinen orgaaninen ryhmä, X on kokonaisluku 1-6, jonka arvo on yhtä suuri kuin orgaanisen ryhmän R valenssi, ja R¹ on vety tai C₁-C₂₂ alkyyli. Nämä asetoasetaatit ja niiden enamiinit voivat olla öljy- tai vesiliukoisia.

Reaktiivisia yhteensulauttavia asetoasetattiyhdisteitä voidaan sopivimmin valmistaa vastaavan alkoholin tai polyolin reaktiossa diketeenin kanssa, termisessä reaktiossa 2,2,6-trimetyyli-4H-1,3-dioksin-4-onin kanssa tai toisen asetoasetaatin vaihtoesterifikaation avulla (Journal of Coatings Technology 62, 101, lokakuu 1990).

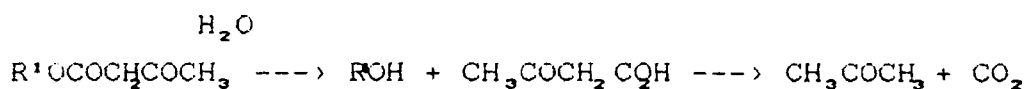
Tyypillisiä reaktiivisia yhteensulauttavia aineita ovat 1,4-butaanidiolidiasetoasetatti; neopentyyliglykolidiasetoasetatti; 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidiolidiasetoasetatti; 2-butaani-1,4-diolidiasetoasetatti; 5-norborneeni-2-metanoliasetoasetatti; 1,3-butaanidiolidiasetoasetatti; 2,3-butaanidiolidiasetoasetatti; dipropyleeniglykolidiasetoasetatti; 2-metyyli-2,4-pentaanidiolidiasetoasetatti; borneoliasetoasetatti; trimetylolipropaanitriaseto-

asetaatit; sorbitoliasetoasetaatit (useita substituutioas-
 teita); oksietyloitu glyserolitriasetoaatti; 2,5-hek-
 saanidiolidiasetoasetaatit; 1,6-heksaanidiolidiasetoasetaat-
 ti; asetoksiasetoetyylimetakrylaatti ja vastaavat enamiinit
 5 ammoniakista tai etanoliamiinista. Asetoksiasetoetyylimeta-
 krylaatti (oma monomeerinsä) on olennaisesti haihtumaton
 reaktiivinen yhteensulauttava aine ja sitä voidaan käyttää
 hyvin samanlaiseen tapaan kuin muita edellä kuvailtuja ase-
 toasetaatteja.

10

Enamiineja muodostuu itsestään lisättäessä ammoniakkia tai
 primääristä amiinia asetoasetaattiin vedessä. Tämä voidaan
 tehdä erillisenä vaiheena tai lisäämällä amiinia tai am-
 moniakkia oikeana määränä vesipitoiseen pinnoitekoostumuk-
 seen. Sopivien amiinimäärien lisääminen asettaa pH:n yleensä
 15 noin 9:ään ja näissä olosuhteissa enamiinin muodostuminen
 (osoittetuna ultraviolettispektrometrian avulla) on olennai-
 sesti täydellistä. Jos primäärisistä alkoholeista saatavia
 asetoasetaatteja käytetään, ja emulsiolta edellytetään läm-
 pövanhenemistä, asetoasetaatin muuntuminen enamiiniksi voi
 20 olla tärkeää asetoasetaatin hydrolysoitumisen estämiseksi
 vedessä. Tästä hydrolyysistä muodostuu viime kädessä hiili-
 dioksidia ja asetonia kuten esitetään.

25



30

Enamiinit eivät tavallisesti ole yhtä tehokkaita lateksin
 yhteensulauttavina aineina kuin vähemmän polaariset aseto-
 asetaatit. Ne ovat silti kuitenkin käyttökelpoisia. Jos
 amiinin tai ammoniakin läsnäolo lateksin muodostamisessa on
 ei toivottua, hydrolyysiongelma voidaan eliminoida myös
 käyttämällä sekundäärisistä tai tertiäärisistä alkoholeista
 35 saatavia asetoasetaatteja. Sellaiset asetoasetaatit ovat
 paljon vähemmän alttiita hydrolyysille, oletettavasti stee-
 risten tekijöiden vuoksi.

Pinnoite- tai kyllästekoostumukseen sisällytettävän reaktiivisen yhteensulauttavan aineen määrä voi olla noin 1 % - noin 200 % painon mukaan, perustuen vinyyliadditiopolymeerin painoon. Koostumus sisältää edullisesti noin 5 paino-% -
 5 noin 50 paino-% perustuen vinyyliadditiopolymeerin painoon.

Kun kalvonmuodostus on päättynyt, nämä reaktiiviset yhteensulauttavat aineet eivät olennaisesti haihdu. Ilmalle altistettaessa ne voivat autoksidoitua ja kovettua dispergoidusta
 10 polymeeristä saadussa kalvomatriisissa. Nopean kovettumisen helpottamiseksi on usein edullista lisätä sikkatiivia tai kuivausainetta ja autoksidoituvaa lisäainetta kuten kuivausöljyä tai polyalkyylietteriä. Autoksidoituva lisäaine voi olla läsnä tasolla 1-15 paino-%, perustuen vinyyliadditiopolymeerin painoon.
 15

Kuivausaine voi olla mikä tahansa moniarvoinen metallia sisältävä kompleksi tai suola, joka katalysoi kuivausöljyjen tai kuivaavien öljymodifioitujen alkydihartsien oksidatiivista kovetusta. Esimerkkejä kuivausaineista ovat erilaiset moniarvoiset metallisuolat, mukaan lukien kalsium, kupari, sinkki, mangaani, lyijy, koboltti, rauta ja sirkonium kationina. Käyttökelpoisia ovat yksinkertaiset epäorgaaniset suolat kuten halogenidi, kloridi, nitraatti, sulfaatti. Orgaanisten happojen suolat kuten asetyyliasetonaatti, ase-
 20 taatti, propionaatti, butyraatti ovat myös käyttökelpoisia. Kuivausaineet voivat olla myös metallioksidien, -asetaatien tai -boraattien ja kasviöljyjen monimutkaisia reaktiotuotteita. Käyttökelpoisia kuivausaineita ovat myös nafteenihappojen tai alifaattisten C_8-C_{30} happojen suolat. Esimerkit kuivaussuolan alifaattisen hapon tai rasvahapon komponentista tai anionista koskevat nafteenihappoja, hartsihappoja (se on kolofonihappoja), mäntyöljyn rasvahappoja, pellavaöljyn rasvahappoja, 2-etyyliheksoneihappoja, lauriinihappoa, palmi-
 30 tiinihappoa, myristiinihappoa, steariinihappoa, öljyhappoa, linolihappoa, linoleenihihappoa, beheniinihappoa, kero-
 35 tiinihappoa, montanihappoa ja abiетиinihappoa. Edullisia

kuivaussuoloja ovat koboltin ja mangaanin suolat, kuten kobolttioktoaatti, kobolttinaftenaatti ja mangaanioktoaatti ja -naftenaatti. Erilaisten kuivausaineiden seoksia voidaan käyttää. Julkaisussa Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, vol. 5, ss. 195-205, julkaisijana Interscience Encyclopedia, Inc., NY (1950) mainittuja kuivausaineita voidaan käyttää. Kuivausaineen määränä voi olla 0,0005 - 2 % metallisisältöä reaktiivisen yhteensulauttavan aineen painosta.

10

Kuivausaine voidaan lisätä koostumukseen ennen varastointia edellyttäen, että lisäys suoritetaan hapen poissaollessa, tai vaihtoehtoisesti, jos koostumukseen sisällytetään haihtuva stabilointiaine kuivausaineen hapettavan vaikutuksen hillitsemiseksi tai estämiseksi ja koostumus sijoitetaan sen jälkeen suljettuihin varastoastioihin inhibiittorin haihtumisen estämiseksi.

15

Haihtuvaa stabilisaattoria voidaan siten käyttää pinnoitekoostumuksissa, jotka sisältävät reaktiivisen yhteensulauttavan aineen sen satunnaisen hapettumisen ja silloittumisen estämiseksi formuloidussa koostumuksessa jonakin ajanhetkenä ennen kalvonmuodostusta. Haihtuvan stabilisaattorin täytyy ilmentää riittävä haihtuvuus käyttöolosuhteissa, kuten esimerkiksi ohutkalvoissa niin, että kalvo-ominaisuuksien kehittyminen ei hidastu olennaisesti. Haihtuva stabilisaattori voi olla haihtuva ketoni-oksiimi, joka on saatu 3-10 hiiliatomia sisältävistä ketoneista, tai aldehydi-oksiimi, joka on saatu 1-10 hiiliatomia sisältävistä aldehydeistä. Edullisia ovat metyylietyyliketoni-oksiimi, metyylibutyliketoni-oksiimi, 5-metyyli-3-heptanoni-oksiimi, sykloheksanoni-oksiimi ja butyylialdehydi-oksiimi. Haihtuvan stabilisaattorin määrä voi olla noin 0,1 paino-% - noin 2 paino-%, perustuen reaktiivisen yhteensulauttavan aineen painoon.

25

30

35

Autoksidoituva lisäaine, joka voi toimia aerobisena radikaalilähteenä, voi olla kuivausöljy, polyallyylieetteri (kuten

Santolink XI 100), Monsanto Chemical Co.) tai jokin EP-A-0492847:ssä kuvailluista autoksidoituvista komponenteista. Autoksidoituvaa lisäainetta voidaan käyttää määrällisesti 1 paino-% - noin 15 paino-%, perustuen reaktiivisen yhteensulauttavan aineen painoon. Tyydyttymättömien rasvahappojen yksinkertaiset esterit ovat edullisia autoksidoituvina lisäaineina.

Reaktiiviset yhteensulauttavat asetoasetaatit tai enamiinit voidaan kovettaa myös auringonvalolla tai ultraviolettisäteilyllä. Ultraviolettisäteily aallonpituuksissa 200 nm - 400 nm on erityisen tehokas. Joko oksidatiivinen kovetus tai valon avulla tapahtuvat kovetukset ovat tehokkaita, koska nämä laukaisimet ovat sopivia pysyvien yksipakkauspinnoitteiden formulointiin. Muita kovetusaineita voidaan myös käyttää, kuten esimerkiksi formaldehydiä ja polyfunktionaalisia primäärisiä amiineja; nämä kovetusaineet eivät kuitenkaan sovelle pysyviin yksipakkauspinnoitteisiin.

Toisessa suoritusmuodossa on mahdollista käyttää asetoasetaatia (I) tai enamiinia (II) reaktiivisena yhteensulauttavana silloittajana kovettamiseen yhdessä additiopolymeerin vesidispersioon kanssa. Tämä on erityisen totta silloin, kun lateksipolymeeri sisältää asetoasetatisivuryhmiä. Sellaisia lateksipolymeerejä kuvaillaan EP-A-0492847:ssä. Jos sivuryhmät siirretään vinyylidispersioon kopolymeerisaation avulla asetoasetoksietyylimetakrylaatin kanssa, sellaiset polymeerit voivat sisältää 1-40 paino-% tätä monomeeriä. Näitä vinyyliadditiopolymeeridispersioita käsitellään tavallisesti vastaavilla määrillä ammoniakkia tai primääristä amiinia enamiinin muodostamiseksi, jotta estetään asetoasetatifunktion hydrolyysi emulsion vanhentumisen aikana. Kun monifunktionaalisia asetoasetaatteja tai enamiineja käytetään, yhteensulauttava aktiivisuus voi olla pienempi mutta kovetuskyky ilman tai valon vaikutuksesta lisääntyy ja sellaiset systeemit sekakovettuvat ja saavat aikaan painamiskestävyden, lohkopainokestävyden ja liuotin

kestävyyden käsittäviä edullisia yhdistelmiä sen jälkeen kun kovettuminen on saavutettu. Analyyttinen työ näillä kalvoilla osoittaa selvästi reaktiivisen yhteensulauttavan silloittajan häviämisen samoin kuin parantuneiden kalvo-ominaisuuksien kehittymisen.

Pinnoite- ja/tai kyllästekoozumukset voivat lisäksi sisältää tavanomaisia aineita, kuten esimerkiksi pigmenttejä, jatkoaineita, dispergoivia aineita, pinta-aktiivisia aineita, sekvestrausaineita, vaahdonpoistoaineita, kostuttavia aineita, sakeuttamisaineita, vaahdonestoaineita, väriaineita, vahoja, bakterisidejä, fungisidejä, hajua mofioivia aineita ja muita hartsimaisia aineita.

Tämän keksinnön mukainen pinnoite- ja/tai kyllästekoozumus voidaan valmistaa sekoittamalla additiopolymeerin vesipitoinen dispersio reaktiivisen yhteensulauttavan aineen kanssa käyttäen tavanomaista laitteistoa, kuten esimerkiksi Coiwersin liuotussäiliötä. Tämän keksinnön mukainen pinnoite- ja/tai kyllästekoozumus voidaan levittää monenlaiseen aineeseen, kuten esimerkiksi puuhun sementtiin tai betoniin, kuitukankaaseen tai kudottuun kankaaseen, alumiiniin tai muihin metalleihin, lasiin, keramiikkaan, kaakelitiiliin tai lasittamattomiin tiileihin, polyvinyylidikloridiin ja muihin muoveihin, kipsirappaukseen, kipsilaastiin ja katealusrakenteisiin kuten asfalttipinnoitteisiin, kattohuopiin, synteettisiin polymeerikalvoihin ja polyuretaanivahtoeristeisiin; tai aikaisemmin maalattuihin, pohjustettuihin, maalipohjustettuihin, kuluneisiin tai rapautuneisiin alustoihin.

Tämän keksinnön mukainen pinnoite- ja/tai kyllästekoozumus voidaan levittää alalla hyvin tunnetuilla menetelmillä kuten maalipensselillä, telalla, ruiskulevittämällä paineilman avulla ja ilmattomilla suihkelevittimillä.

Seuraavat esimerkit on tarkoitettu valaisemaan tämän keksinnön mukaista pinnoite- ja/tai kyllästekoozumusta.

Seuraavia lyhenteitä käytetään näissä esimerkeissä ja niillä tulee käsittää olevan se merkitys, joka tässä sanastossa esitetään. Kaikki prosenttiosuudet näissä esimerkeissä ovat painoprosentteina ellei toisin ole määritelty.

5

MEK - metyylietyyliketoni

PAGE - polyallyylyglysydyllieetteri (Santolink XI-100, Monsanto)

AAEM - asetoasetoksietyylimetakrylaatti

10 SR - turpoamissuhde

g - gramma

Hg - elohopea

mm - millimetri

wt - paino

15 MFFT - kalvonmuodostuksen minimilämpötila

cm - senttimetri

h - tunti

20 Seuraavia koemenetelmiä käytettiin esimerkeissä jäljempänä selostettujen tulosten aikaansaamiseksi:

MEK-hankauskestävyys

25 Kalvoja huljuteltiin tasaisesti metyylietyyliketoniin kanssa. Tulokset saatiin käyttäen hankausmittaria, jossa 2 kg:n paino oli asetettu varteen suunnilleen 3000 g:n kokonaispainon saamiseksi. Testi päättyi, kun puhkaisu paneeliin ensiksi havaittiin. Tulokset raportoitiin kaksoishankauksina (yksi edestakainen suoritus).

30 Kalvon turpoamissuhde

Ohutkalvoja valettiin lasilevyille ja osa kalvosta leikat-
tiin ja poistettiin lasilevyltä (lasilevyn huljuttelu lämpimässä vedessä muutaman minuutin ajan auttaa kalvon poistamisessa). Kalvonäytteet mitattiin kahdessa suunnassa (pituus
35 ja leveys). Näytteet kastettiin sen jälkeen 15 minuutin ajaksi metyylietyyliketoniin ja mitattiin uudestaan. Lisäyksen keskiarvo kussakin dimensiossa laskettiin, jolloin saa-

tiin keksimääräinen numeerinen arvo kullekin turpoamalle, ja tulos korotettiin sen jälkeen kolmanteen potenssiin volymetrisen turpoamissuhteen saamiseksi.

5 Painamiskestävyys

Ohutkalvoja valettiin mustalle vinyylilevylle ja kovetettiin ympäristön lämpötilassa. Juustoliinakerros asetettiin sen jälkeen kalvon päälle ja peitettiin kumitulpalla, jonka pinta-ala oli suunnilleen yksi neliötuuma (6,5 cm²). Yhden kilogramman paino asetettiin tulpan päälle. Tuloksena saatu testinäyte sijoitettiin sen jälkeen uuniin ilmoitetuksi ajaksi ilmoitetussa lämpötilassa (tyypillisesti kahdeksi tunniksi 60°C:seen) ja jäädytettiin sen jälkeen. Painanne arvosteltiin sen jälkeen 1-10 (paras) perustuen havaittuun juustoliinan poistamisen helppouteen ja painojäljen syvyyteen kalvolla.

Lohkopainokestävyys

Ohutkalvoja valettiin mustalle vinyylilevylle ja kovetettiin ympäristön lämpötilassa. Kaksi kalvoa asetettiin vastakkain ja yhden kilogramman paino asetettiin päälle. Tuloksena oleva testinäyte asetettiin sen jälkeen uuniin tyypillisesti kahdeksi tunniksi 60°C:seen ja jäädytettiin sen jälkeen. Lohko arvosteltiin sen jälkeen asteikolla 1-10 (paras) havaitun kalvojen erottamisen helppouden ja erotettaessa tulleen kalvovaurion perusteella.

Esimerkki 1. Useiden reaktiivisten yhteensulauttavien asetaattivhdisteiden yhteensulautustehokkuus

30 10 gramman eriin akryylilateksia (45 %:n kuiva-ainepitoisuus, T_g=44°C, MFFT=35°C) lisättiin taulukossa jäljempänä esitetty yhteensulautusaine seuraavissa tasoissa: 0,23 grammaa (5 paino-%); 0,45 grammaa (10 paino-%); 0,67 grammaa (15 paino-%). Näytteitä tasapainotettiin 24 tunnin ajan ennen
35 visuaalisen kalvonmuodostuksen minimilämpötilan määrittämistä käyttäen Sheenin lämpötilaeromittasauvaa.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine A valmistettiin seoksesta, joka sisälsi 90 g 1,4-butaanidiolia, 500 g metyyliasetoasettaattia, 200 g ksyleeniä ja 0,7 g dibutyylitinaoksidia. Tämä seos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan typpi-

5 piatmosfäärissä 8 tunnin ajan poistaen tislettä ja se tuotti 19 % monosubstituoitua ainetta.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine B valmistettiin seoksesta, joka sisälsi 400 g neopentyyli glykolia, 1298 g metyyliasetoasettaattia, 400 g ksyleeniä ja 1,0 g dibutyylitinaoksidia. Tämä seos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan typpi-

10 piatmosfäärissä 8 tunnin ajan poistaen tislettä. Seos jäähdytettiin 95° C:seen ja pidettiin 0,5 mm Hg -alipaineessa kahden tunnin ajan kaiken haihtuvan aineen poistamiseksi.

15 Analyysi tuoteseoksesta osoitti, että läsnä oli 81 % disubstituoitua ja 19 % monosubstituoitua ainetta.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine C valmistettiin seoksesta, joka sisälsi 140 g 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidiolia ja 300 grammaa 2,2,6-trimetyyli-4H-1,3-dioksin-4-onia. Tämä seos kuumennettiin 120° C:seen typpi-

20 piatmosfäärissä 3 tunnin ajan poistaen tislettä. Seos jäähdytettiin 60° C:seen ja pidettiin 0,4 mm Hg -alipaineessa kahden tunnin ajan kaiken haihtuvan aineen poistamiseksi. Analyysi tuoteseoksesta

25 osoitti, että läsnä oli 44 % monosubstituoitua ja 56 % disubstituoitua ainetta.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine D valmistettiin seoksesta, joka sisälsi 500 g 2-buteeni-1,4-diolia, 1350 g metyyliasetoasettaattia ja 0,1 g fenotiatsiinia. Tämä seos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan typpi-

30 piatmosfäärissä 8 tunnin ajan poistaen tislettä. Seos jäähdytettiin 97° C:seen ja pidettiin 0,5 mm Hg -alipaineessa kahden tunnin ajan kaiken haihtuvan aineen poistamiseksi. Analyysi tuoteseoksesta

35 osoitti, että läsnä oli 85 % disubstituoitua ja 15 % monosubstituoitua ainetta.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine E valmistettiin seokses-
ta, joka sisälsi 90 g 5-norborneeni-2-metanolia, 250 g me-
tyyliasetoasettaattia ja 0,3 g dibutyylitinaoksidia. Tämä
seos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan typpi-atmos-
fäärissä 6 tunnin ajan poistaen tisetettä. Seos jäähdytettiin
5 96°C:seen ja pidettiin 0,5 mm Hg -alipaineessa kahden tunnin
ajan kaiken haihtuvan aineen poistamiseksi. Analyysi tuo-
toseksestä osoitti >84 %:n konversion.

10 Reaktiivinen yhteensulauttava aine F valmistettiin seokses-
ta, joka sisälsi 99,6 g 1,3-butaanidiolia ja 345 g 2,2,6-tri-
metyyli-4H-1,3-dioksin-4-onia, joka kuumennettiin 120°C:seen
3 tunnin ajan typen alla tisetettä poistaen. Seos jäähdytet-
tiin 60°C:seen ja pidettiin 0,4 mm Hg -alipaineessa kahden
15 tunnin ajan kaiken haihtuvan aineen poistamiseksi. Analyysi
tuoteseoksesta osoitti, että läsnä oli 31 % monosubstituoi-
tua ja 69 % disubstituoitua ainetta.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine G valmistettiin seokses-
20 ta, joka sisälsi 98,0 g 2,3-butaanidiolia ja 340 g 2,2,6-
trimetyyli-4H-1,3-dioksin-4-onia. Tämä seos kuumennettiin
120°C:seen typpi-atmosfäärissä 3 tunnin ajan poistaen tiset-
tettä. Seos jäähdytettiin 60°C:seen ja pidettiin 0,4 mm Hg -
alipaineessa kahden tunnin ajan kaiken haihtuvan aineen
25 poistamiseksi. Analyysi tuoteseoksesta osoitti, että läsnä
oli 38 % monosubstituoitua ja 62 % disubstituoitua ainetta.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine H valmistettiin seokses-
ta, joka sisälsi 240 g 2-metyyli-2,4-pentaanidiolia, 600 g
30 metyyliasetoasettaattia ja 1,2 g dibutyylitinaoksidia. Tämä
seos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan typpi-atmos-
fäärissä 6 tunnin ajan poistaen tisetettä. Seos jäähdytettiin
96°C:seen ja pidettiin 0,5 mm Hg -alipaineessa kahden tunnin
ajan kaiken haihtuvan aineen poistamiseksi. Analyysi tuo-
35 teseoksesta osoitti, että läsnä oli 78 % monosubstituoitua
ja 22 % disubstituoitua ainetta.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine I valmistettiin seoksesta, joka sisälsi 97,0 g borneolia ja 93,8 g 2,2,6-trimetyyli-4H-1,3-dioksin-4-onia. Tämä seos kuumennettiin 120°C:seen typpi-atmosfäärissä 2 tunnin ajan poistaen tisleettä. Seos
 5 jäädytettiin 80°C:seen ja pidettiin 0,4 mm Hg -alipaineessa kahden tunnin ajan kaiken haihtuvan aineen poistamiseksi. Analyysi tuoteseoksesta osoitti >95 %:n konversion.

Taulukko 1.1 MFFT erilaisissa reaktiivisen yhteensulauttavan
 10 aineen tasoissa

	<u>Koostumus</u>	<u>Yhteensul. aine</u>	<u>5 p-%</u>	<u>10 p-%</u>	<u>15 p-%</u>
	1	Texanol	19	9	3
	2	A	19	11	5
	3	B	18	10	3
15	4	C	19	12	6,5
	5	D	17	9	4
	6	E	18	11	4
	7	F	18,5	11	4
	8	G	21	12,5	6
20	9	H	19	12	4
	10	I	16	10	3

Tämän keksinnön mukaisten koostumuksien 2-10, jotka sisältävät reaktiiviset yhteensulauttavat aineet A-I, yhteensulautustehokkuudet vastaavat vertailukoostumus 1:n tehokkuutta, joka sisältää ei-reaktiivisen yhteensulauttavan aineen, Texanol:in (Eastman Kodak).
 25

Esimerkki 2 Yhteensulautustehokkuus käytettäessä vinyyliasetaattilateksia ja erilaisia reaktiivisia yhteensulauttavia asetoasetatyyhdisteitä
 30

10 g:n eriin vinyyliasetaattilateksia (45 % kuiva-ainetta, Tg=32°C, MFFT=18°C) lisättiin taulukossa jäljempänä osoitettu yhteensulautusaine seuraavissa tasoissa: 0,23 grammaa (5 paino-%); 0,45 grammaa (10 paino-%). Näytteitä tasapainotettiin 24 tunnin ajan ennen kalvonmuodostuksen minimilämpötilan määrittämistä.
 35

Taulukko 2.1 MFFT reaktiivisen yhteensulauttavan ainetason funktiona

	<u>Koostumus</u>	<u>Yhteensul. aine</u>	<u>5 p-%</u>	<u>10 p-%</u>
5				
	11	Texanol	7	2
	12	D	8	3
	13	E	8,5	4,5

10 Tämän keksinnön mukaisten koostumuksien 12 ja 13, jotka sisältävät reaktiiviset yhteensulauttavat aineet D ja E, yhteensulautustehokkuus vastaa vertailukoostumuksen 11 tehokkuutta, joka sisältää ei-reaktiivisen yhteensulautusyhdisteen (Texanol).

15

Esimerkki 13 Reaktiivisen yhteensulauttavan enamiiniyhdisteen yhteensulautustehokkuus

Polymeeri (I) valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 501,7 grammaa vettä, 45,74 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfaattia (23-%:inen liuos), 470,6 grammaa butyyliakrylaattia, 1001 grammaa metyylietakrylaattia ja 22,4 grammaa metakryylihappoa. Tästä monomeeriemulsioksesta poistettiin 47,2 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka sisälsi 1317,9 grammaa vettä ja 22,0 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfaattia kuumennettuna 85°C:seen tyypen alla. 2,26 gramman initiaattoripanos natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, lisättiin. Kymmenen minuuttia myöhemmin loput monomeeriemulsiosta lisättiin asteittain kolmen tunnin kuluessa yhdessä 1,13 gramman kanssa natriumpersulfaattia liuotettuna 50 grammaan. Kolmen tunnin ajanjakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen ja 0,7 grammaa t-butyylhydroperoksidia, liuotettuna 12,5 grammaan vettä, lisättiin, minkä jälkeen lisättiin 1,03 grammaa isoaskorbiinihappoa liuotettuna 12,5 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin ympäristön lämpötilaan.

20

25

30

35

Reaktiivinen yhteensulauttava aine J valmistettiin seoksesta, joka sisälsi 293,9 grammaa trimetylolipropaania ja 1143,3 grammaa tert-butyyliaasetoasetaattia. Tämä seos kuumennettiin 115°C:seen 8 tunnin ajan ja tert-butyylialkoholi kerättiin talteen tisleenä. Reaktioseos jäähdytettiin 60°C:seen ja 1 mm Hg alipainetta pidettiin kahden tunnin ajan kaiken haihtuvan aineen poistamiseksi. Tuloksena saatu tuote oli trimetylolipropaanitrisasetoasetaatti.

10 Lateksieriä neutraloitiin pH=9,5:een jäljempänä taulukossa osoitetun emäksen kanssa. 100 gramman erään neutraloitua lateksiemulsiota lisättiin trimetylolipropaanitrisasetoasetaattia osoitettuna määrinä. Vertailusarja formuloitiin myös käyttäen Texanolia yhteensulautusaineena. Amiinilla
15 neutraloitujen aineiden osalta, yksi lisäekvivalentti amiinia, joka pohjautui asetoasetaattiin, lisättiin sen jälkeen täydellisen enamiinimuodostuksen varmistamiseksi trimetylolipropaanitrisasetoasetaatista. Näissä tapauksissa lisätyn yhteensulautusaineen nimellinen painoprosentti perustui trimetylolipropaanitrisasetoasetaatin enamiinimuodon painoon.
20 Formuloituja emulsioita tasapainotettiin kolmen päivän ajan ennen kalvonmuodostuksen minimilämpötilan määrittämistä.

25

30

35

Taulukko 3.1 Reaktiivisen yhteensulauttavan enamiiniyhdisteen sisältävien koostumusten MFFT

	<u>Koostumus</u>	<u>Emäs</u>	<u>Yhteensul. aine</u>	<u>MFFT</u>
5	14	ammoniakki	0 %	48
	15	ammoniakki	5 % Texanol	30
	16	ammoniakki	10 % Texanol	19
	17	ammoniakki	15 % Texanol	9
10	18	KOH	5 % J	38
	19	KOH	10 % J	25
	20	KOH	15 % J	18
15	21	ammoniakki	5 % J	38
	22	ammoniakki	10 % J	27
	23	ammoniakki	15 % J	23
	24	etanoliamiini	5 % J	39
20	25	etanoliamiini	10 % J	34
	26	etanoliamiini	15 % J	25

Tämän keksinnön mukaisten koostumusten 18-26, jotka sisältävät reaktiivisia yhteensulauttavia enamiiniyhdisteitä (muodostettu reaktiivisesta yhteensulauttavasta aineesta J ja ammoniakista tai primäärisestä amiinista), MFFT:t ovat alempia kuin vertailukoostumuksen 14 MFFT, joka ei sisällä yhteensulautusainetta. Reaktiivisen yhteensulauttavien enamiiniyhdisteiden yhteensulauttava voima, jotka on muodostettu reaktiivisesta yhteensulautusaineesta J, riippuu enamiinin muodostukseen käytetystä amiinista.

Esimerkki 4 Kovettuvia reaktiivisia yhteensulautusaineita

Reaktiivinen yhteensulauttava aine K valmistettiin seoksesta, joka sisälsi 182,0 grammaa sorbitolia, 900 grammaa metyyliasetoasetaattia ja 1,0 grammaa dibutyylitinaoksidia. Tämä seos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan typ-

piatmosfäärissä 8 tunnin ajan poistaen tissettä. Seos jäähdytettiin 94°C:seen ja kaikki haihtuva aines poistettiin alipaineessa (1 mm Hg) kahden tunnin kuluessa. Tuoteseos sisälsi 36 % tetra-asetoasettaattia, 42 % triasetoasettaattia ja 22 % diasetoasettaattia.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine L valmistettiin seoksesta, joka sisälsi 61,2 grammaa kuivaa glyserolia ja 0,75 grammaa natriumhydroksidia. Tämä seos kuumennettiin 160°C:seen ja 438,8 grammaa etyleenioksidia lisättiin hitaasti neljän tunnin kuluessa. Seos jäähdytettiin 100°C:seen ja 1,2 grammaa fosforihappoa lisättiin ja reaktio jäähdytettiin. 300 grammaa metyyliasetoasettaattia, 1,4 grammaa etikahappoa ja 2,0 grammaa dibutyylitinaoksidia lisättiin erillisessä reaktiossa etoksyloituun glyseroliin ja seosta keitettiin palautusjäähdytyksessä 138°C:ssa 6 tunnin ajan poistaen tissettä. Seos jäähdytettiin 95°C:seen ja pidettiin 0,5 mm Hg -alipaineessa kahden tunnin ajan kaiken haihtuvan aineen poistamiseksi, jolloin saatiin triasetoasettaattia.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine M valmistettiin seoksesta, joka sisälsi 57,2 grammaa trimetylolipropaania ja 200 grammaa 2,2,6-trimetyyli-4H-1,3-dioksin-4-onia. Tämä seos kuumennettiin 125°C:seen 2,5 tunnin ajan typen alla poistaen tissettä. Tuoteanalyysi osoitti vain triasetoasettaatin läsnäolon.

Polymeeri II valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 505,6 grammaa vettä, 18,1 grammaa 23-%:ista liuosta natriumdodekyylibentseenisulfonaattia, 1062,9 grammaa butyyliakrylaattia, 454,3 grammaa metyylimetakrylaattia, 25,7 grammaa metakryylihappoa, 171,4 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 3,42 grammaa n-dodekyylimerkaptaania. Sen jälkeen 40,0 grammaa tätä monomeeriemulsioseosta poistettiin ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seosta, joka sisälsi 1432,7 grammaa vettä ja 11,0 grammaa 2,3-%:ista liuosta natriumdodekyylibentseenisulfonaattia kuumennettuna 85°C:seen. 2.52

gramman initiaattoripanos natriumpersulfaattia liuotettuna 84,0 grammaan vettä lisättiin. Kymmenen minuutin kuluttua aloitettiin lisätä loput monomeeriemulsiosta ja tätä jatkettiin asteittain kahden tunnin kuluessa. Kahden tunnin jakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen ja 0,8 grammaa t-butyylihydroperoksidia, liuotettuna 16 grammaan vettä, lisättiin ja sen jälkeen lisättiin 0,5 grammaa natriumformaldehydibisulfiittia liuotettuna 16 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin sitten ympäröivään lämpötilaan.

10

200 grammaan polymeeri II:ta lisättiin 0,5 grammaa Triton X-405:a (Union Carbide) ja emulsio neutraloitiin pH=7:ään ammoniakilla. Esisekoite valmistettiin myös, joka sisälsi 9 grammaa di-isopropyliadipaattia, 9 grammaa propyleeniglykolia, 0,5 grammaa Triton X-405:a ja 22,5 grammaa 2-%:ista Natrosol 250 MHR -seosta (Hercules). Sen jälkeen lisättiin jäljempänä esitetty määrä yhteensulauttavaa ainetta 3 grammaan esisekoitetta ja sen jälkeen 15 grammaan lateksia. Formuloituja emulsioita tasapainotettiin yli yön ja sen jälkeen valmistettiin kalvoja Bonderite B-1000 -teräspaneeliin. Kalvoja kuumennettiin 60°C:ssa kolmen päivän ajan kalvon yhteensulautumisen mahdollistamiseksi ja ne asetettiin sitten tiiviisti suljettuun astiaan, joka sisälsi suuren mooliylimäärän 37-%:ista formaldehydin vesiliuosta, kolmen päivän ajaksi. Kalvot poistettiin sitten, ilmakeivattiin ja liuotinhankauskestävyys saatiin kovetustason mittana.

15

20

25

30

35

Taulukko 4.1 Kovettuvia reaktiivisia yhteensulauttavia aineita sisältävien koostumusten arvostelu

5	Koostumus	Yhteensulauttavan aineen tyyppi		MEK-liuotin hankaukset
		Öljyliuk. (määrä)	Vesiliuk. (määrä)	
	28	ei yhtään	ei yhtään	50
	29	M 0,47 g	"	300
	30	C 0,5 g	"	180
10				
	31	ei yhtään	K 0,46 g	380
	32	M 0,47 g	K 0,46 g	720
	33	C 0,5 g	K 0,46 g	315
15				
	34	ei yhtään	L 1,03 g	190
	35	M 0,47 g	L 1,03 g	360
	36	C 0,5 g	L 1,03 g	290

20 Tämän keksinnön mukaiset koostumukset 29-36, jotka sisältävät reaktiivisia yhteensulauttavia aineita, kovettuvat paremmin kuin vertailuesimerkki 28, joka on ilman reaktiivisia lisäaineita.

25 Esimerkki 5 Reaktiivisen yhteensulauttavan asetoasetatiyhdisteen sisältävän koostumuksen autoksidatiivinen kovettuminen

30 Tämä esimerkki osoittaa, että reaktiivisen yhteensulauttavan asetoasetatiyhdisteen ja funktionaalisen asetoasetatipolymeerin sisältävä koostumus kovettuu autoksidatiivisten prosessien avulla.

35 Reaktiivinen yhteensulauttava aine N valmistettiin seoksesta, joka sisälsi 500 grammaa d-sorbitolia ja 1300 grammaa tert-butyyliasetoasetattia. Tämä seos kuumentettiin 105°C:seen 8 tunnin ajan ja tert-butyylialkoholi kerättiin talteen tisleena alipaineessa. Reaktioseos jäähdytettiin 60°C:seen ja

alipainetta 1 mm Hg pidettiin 2 tunnin ajan kaiken haihtuvan aineen poistamiseksi. Analyysi tuloksen asaadusta tuotteesta osoitti keskimääräiseksi substituutioksi 3,2 funktionaalista asetoasetattiryhmää molekyyliä kohti.

5

Polymeeri (III) valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 501,7 grammaa vettä, 18,13 grammaa Alipal CO-436:a, 149,4 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 672,3 grammaa butyyliakrylaattia, 652,9 grammaa metyyylimetakrylaattia ja 19,4 grammaa metakryylihappoa. Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 47,2 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka sisälsi 1317,9 grammaa vettä ja 8,74 grammaa Alipal CO-436:a kuumennettuna 85°C:seen typen alla. 2,26 gramman initiaattoripanos natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, lisättiin. Kymmenen minuuttia myöhemmin loput monomeeriemulsiosta lisättiin asteittain kolmen tunnin kuluessa yhdessä 1,13 gramman kanssa natriumpersulfaattia liuotettuna 50 grammaan. Kolmen tunnin ajanjakson kuluttua emulsio jäähdytettiin 60°C:seen ja 0,7 grammaa t-butyylhydroperoksidia, liuotettuna 12,5 grammaan vettä, lisättiin, minkä jälkeen lisättiin 0,5 grammaa isoaskorbiinihappoa liuotettuna 12,5 grammaan vettä. Lateksi jäähdytettiin ympäristön lämpötilaan.

Lisäaineliuos sekoitettiin, joka sisälsi 0,3 grammaa Triton X-405:a (Union Carbide), 4,1 grammaa propyleeniglykolia, 4,1 grammaa di-isopropyliadipaattia, 5,11 grammaa Natrosol 250 MHR:n (Hercules) 2-%:ista vesiliuosta, 0,68 grammaa koboltin (Intercar) 6-%:ista liuosta, 0,12 grammaa metyylietyyliketonioksiimia ja 1,23 grammaa linoleenihappoa. Tähän liuokseen sekoitettiin lisäaineet, jotka on lueteltu taulukossa jäljempänä (etyylilinoaattia 7 paino-% ja santolink XI-100:aa 10 paino-%). Esisekoite lisättiin sitten 100 grammaan lateksia, joka oli neutraloitu tasapainotettuun pH=9,5:een ammoniakkin avulla. Formulaatioita sekoitettiin ja tasapainotettiin 24 tuntia. Kalvot levitettiin ja ilmakeivattiin.

jolloin saatiin noin 0,025-0,5 mm paksuja kalvoja. Nämä kovetettiin vallitsevissa olosuhteissa ja testattiin.

5 Taulukko 5.1 Reaktiivisen yhteensulauttavan asetoasetat-
tiyhdisteen sisältävien koostumusten kovettumisen arvostelu

Koos- tumus	Reaktiiv. yht.s.yhd.	Lisä- linkkeri	Kalvon turp. suhteet		Paino 28 d	Lohkop. 28 d	
			7 d	28 d			
10	37	ei yhtään	ei yhtään	4,8	3,4	8	9
	38	J	ei yhtään	8,7	5,3	4	7
	39	J	etyylili- noleaatti	4,0	2,8	6	5
15	40	J	Santolink XI-100	3,9	3,4	8	9
	41	N	ei yhtään	5,6	5,8	3	1
	42	N	etyylili- noleaatti	3,9	8,4	6	1
20	43	N	Santolink XI-100	5,3	3,3	6	6

25 Selitys: d=päivää; Santolink XI-100 (Monsanto) on 10 ekviva-
lenttinen polyallyyliglysidyylietteri, MP=1200

30 Tämän keksinnön mukaiset koostumukset 38-43, jotka sisältä-
vät reaktiivisia yhteensulauttavia asetoasetat-
tiyhdisteitä ja funktionaalisen asetoasetat-
tilateksin, osoittavat mer-
kejä autoksidatiivisesta kovettumisesta korkeammilla sil-
loittajatasoilla (koostumukset 39, 40, 42 ja 43), osoittaen
kovettumista, joka on verrattavissa kontrollikalvoon, joka
ei sisällä reaktiivista yhteensulauttavaa ainetta.

35 Esimerkki 6 Reaktiivisen yhteensulauttavan asetoasetat-
tiyhdisteen ja asetoasetatipolymeerin sisältävän koostu-
muksen autoksidatiivisen kovettumisen nopeus

Monifunktionaalisen yhteensulauttavan asetoasetattiyhdisteen J, formuloituna funktionaalisen asetoasetattipolymeeri (III):n kanssa kalvoissa esimerkistä 5, reaktionopeus määritettiin liuottamalla kovettunut kalvo tunnettuun määrään dimetyylisulfoksidia ja analysoimalla reaktiivinen lisäaine J korkeapainenestekromatografian avulla kalibrointinäytteitä vastaan.

Taulukko 6.1 Autoksidatiivisen kovetuksen nopeus

Kovetus aika	1	7	14	28
Koostumus	<u>Paino-% jäljellä kalvossa</u>			
38	9,6	5,2	2,5	0
39	8,0	0	0	0
40	8,3	0,5	0,8	0

15

Tämän keksinnön mukaisten koostumusten 38-40 osoitetaan säilyttäneen reaktiivisen yhteensulauttavan aineen kalvoon.

20 Esimerkki 7. Reaktiivisen asetoasetattiyhdisteen ja ei-funktionaalisen polymeerin sisältävän koostumuksen autoksidatiivisen kovetuksen nopeus

Polymeeri (IV) valmistettiin vastaavalla menetelmällä kuin polymeeri I monomeeriseoksesta, joka sisälsi 501,7 grammaa vettä, 45,74 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaattia (23-%:inen liuos), 747 grammaa butyyliakrylaattia, 727,6 grammaa metyylietakrylaattia ja 19,4 grammaa metakryylihap-poa ja 3,0 grammaa n-dodekyylimerkaptaania.

30 Koostumukset formuloitiin ja kalvot valmistettiin samanlaisella menetelmällä kuin koostumukset 38-40 esimerkistä 5 ei-funktionaalisen polymeeri IV:n kanssa korvaamalla funktionaalinen asetoasetattipolymeeri III. Reaktiivisten yhteensulauttavien aineiden reaktionopeus, sekoitettaessa ei-funktionaalisen polymeerin kanssa, määritettiin liuottamalla kovettunut kalvo tunnettuun määrään dimetyylisulfoksidia ja analysoimalla reaktiivinen lisäaine korkeapainenestekroma-

35

tografian avulla kalibrointinäytteitä vastaan. Kaikki kolme kalvoa näyttivät menettäneen kokonaan reaktiiviset lisäaineet seitsemän päivän kuluessa.

5 Esimerkki 8 Reaktiivisen yhteensulauttavan enamiiniyhdisteen sisältävien koostumusten kovetustehokkuus

Polymeeri (V) valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi 501,7 grammaa vettä, 45,74 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaattia (23-%:inen liuos), 74,7 grammaa asetoasetoksietyylimetakrylaattia, 709,7 grammaa butyyliakrylaattia, 690,2 grammaa metyyylimetakrylaattia, 19,4 grammaa meta-

10 kroyliihappoa ja 2,99 grammaa n-dodekyylimerkaptaania. Tästä monomeeriemulsioseoksesta poistettiin 47,2 grammaa ja lisättiin astiaan, joka sisälsi seoksen, joka sisälsi 1317,9

15 grammaa vettä ja 22,0 grammaa natriumdodekyylibentseenisulfonaattia kuumennettuna 85°C:seen typen alla. 2,26 gramman initiaattoripanos natriumpersulfaattia, liuotettuna 50 grammaan vettä, lisättiin. Kymmenen minuuttia myöhemmin loput monomeeriemulsiosta lisättiin asteittain kolmen tunnin kuluessa yhdessä 1,13 gramman kanssa natriumpersulfaattia liuotettuna 50 grammaan. Kolmen tunnin ajanjakson kuluttua emulsio jäädytettiin 60°C:seen ja 0,7 grammaa t-butyylidihydroperoksidia, liuotettuna 12,5 grammaan vettä, lisättiin, minkä jälkeen lisättiin 1,03 grammaa isoaskorbiinihappoa

25 liuotettuna 12,5 grammaan vettä. Lateksi jäädytettiin ympäristön lämpötilaan.

Sadan gramman erät polymeeri IV:ää ja polymeeri V:ttä neutraloitiin pH=9,5:een etanoliamiinin kanssa. Polymeeri V -

30 eriin lisättiin vielä 0,57 grammaa etanoliamiinia enamiinin muodostamiseksi täydellisesti. Yhteen erään kutakin polymeeriä lisättiin 4,0 grammaa reaktiivista yhteensulauttavaa ainetta J ja 1,9 grammaa etanoliamiinia enamiinin (reaktiivinen yhteensulauttava aine JE) muodostamiseksi täydellisesti.

35 Esisekoitus lisättiin sen jälkeen, joka sisälsi 4 grammaa propyleeniglykolia ja 1 gramman QR-708:n (Rohm & Haas) 10-%:ista vesiliuosta. 24 tunnin tasapainotusjakson jälkeen

kalvot levitettiin lasilevyille ja vinyylilevyille, ilma-
 kuivattiin sen jälkeen, jolloin saatiin 0,025-0,05 mm paksu-
 ja pinnoitteita. Kalvot altistettiin eripituisiksi ajanjak-
 soiksi ultraviolettisäteilylle, joka saatiin aikaan 8 UVA-
 5 340 -lampuilla (Q-Panel Co), sijoitettuna 40,6 cm kalvojen
 yläpuolelle valolaatikossa. Säteilyn kokonaistaso kalvojen
 yläpuolella on 4,7 joulea/cm²/tunti. Kalvojen turpoamissuh-
 teet metyylietyyliketonissa ja painamisarvot altistamatto-
 milla kalvoilla ja altistetuilla kalvoilla määritettiin.

10

Taulukko 8.1 Reaktiivisen yhteensulauttavan enamiinin sisäl-
 tävien koostumusten kovettaminen

15	Koost.	Polym.	Reakt.		Kalvon turp.suht.		Painamisarv.	
			yht.	sul. aine	24 h	72 h	0 h	72 h
	44	IV	ei yhtään		liukenee	liukenee	2	2
	45	IV	JE		"	"	2	6
20	46	V	ei yhtään		4,8	6,4	3	7
	47	V	je		liukenee	5,7	1	6

Koostumuksella 45, joka sisälsi reaktiivisen yhteensulautta-
 van enamiinin JE ja polymeeri IV:n ilman AAEM:ää, kovettu-
 25 neen kalvon painamispisteet olivat paremmat kuin vertai-
 luesimerkissä 44. Koostumuksella 47 on kalvon turpoamissuhde
 parempi kuin koostumuksella 46 ilman reaktiivista ena-
 miinilaimenninta.

30 Esimerkki 9. Reaktiivisten yhteensulauttavien aineiden hyd- rolyysinkestävyys

Reaktiivinen yhteensulauttava aine O valmistettiin seokses-
 ta, joka sisälsi 118.8 grammaa 1,6-heksaanidiolia ja 323.0
 grammaa tert-butyyliaasetoasetaattia. Tämä seos kuumennettiin
 35 100°C:seen typen alla seitsemän tunnin ajan samalla kun kaik-
 ki tisle kerättiin talteen, jolloin saatiin identifioitu
 neste 1,6-heksaanidiasetoasetaatti.

Reaktiivinen yhteensulauttava aine P valmistettiin seokses-
 ta, joka sisälsi 115,0 grammaa 2,5 heksaanidiolia ja 320,0
 grammaa tert-butyyliasetoasettaattia. Tämä seos kuumennettiin
 100°C:seen typhen alla kuuden tunnin ajan keräten samalla
 5 tislettä, jolloin saatiin alhaalla sulava kiinteä aine 2,5-
 heksaanidiasetoasettaatti.

Polymeeri VI valmistettiin monomeeriseoksesta, joka sisälsi
 butyyliakrylaattia, metyyylimetakrylaattia ja metakryylihap-
 10 poa, ja formuloitiin 20 paino-%:n kanssa asetoasettaattia pe-
 rustuen polymeerrin painoon, mikä on osoitettu taulukossa
 9.1. Näytteiden pH säädettiin dimetyylietanoliamiinilla tai
 ammoniakilla osoitettuun tasoon. Näytteet tasapainotettiin
 yli yön ja ammoniakkia sisältävien näytteiden pH säädettiin
 15 uudelleen edietettyyn arvoon täydellisen enamiinimuodostuksen
 varmistamiseksi. Näytteet suljettiin sen jälkeen ja kuumen-
 nettiin 60°C:seen kymmeneksi päiväksi ja pH saavutettiin
 käsittelyn jälkeen. Asetoasettaatti/enamiini-funktionaalisuu-
 den hydrolyysi määritettiin kvantitatiivisella ^{13}C NMR:llä ja
 20 esitetään häviöprosenttina verrattuna alkuperäiseen ainee-
 seen.

Taulukko 9.1 Hydrolyysinkesto

25	Koostumus	Yhteensul.aine	Emäs	pH		% hydrol.	
				ennen	jälkeen	^{13}C	NMR
	48	O	ei	2,9	2,6	33	%
	49	O	DMAE		6,9	4,8	12 %
	50	O	DMAE		9,0	6,5	37 %
30	51	O	NH ₃	9,5	9,3	<3	%
	52	P	ei	2,9	2,9	5	%
	53	P	DMAE		6,9	6,0	4 %
	54	P	DMAE		9,0	7,8	7 %
35	55	P	NH ₃	9,5	9,4	<3	%

Tulokset osoittavat, että asetoasetatiffunktionaalinen aine, joka on valmistettu sekundäärisestä alkoholista (koostumukset 52-55) on hydrolyysiä kestävämpää kuin aine, joka on tehty primäärisestä alkoholista (48-51). Enamiinin muodostaminen käyttäen ammoniakkia (51 ja 55) tuottaa myös hydrolyysiresistenttejä aineita.

Esimerkki 10. Asetoasetoksietyylimetakrylaatti reaktiivisena yhteensulauttavana aineena

Asetoasetoksietyylimetakrylaattia lisättiin akryylilateksi-polymeeriin, joka koostui metyylimetakrylaatista, butyyliakrylaatista ja metakryylihaposta (45 % kuiva-ainetta; MFFT=33°C) pitoisuuksissa 3 paino-%, 6 paino-% ja 10 paino-% perustuen polymeerin painoon. Seokset jaettiin sen jälkeen osiin ja yksi osa neutraloitiin ammoniakilla pH=9,5:een, muodostaen siten AAEM:n enamiini, ja toinen osa neutraloitiin pH=7:ään kaliumhydroksidilla. Tasapainottamisen jälkeen MFFT:t mitattiin; tulokset esitetään taulukossa 10.1.

Taulukko 10.1 AAEM-monomeeri reaktiivisena yhteensulauttavana aineena

	MFFT	
	<u>% AAEM-monomeeriä</u>	<u>AAEM:nä</u>
0	33	33
3	23	25
6	14	17
10	6	8

AAEM-monomeeri toimii yhteensulauttavana aineena monomeerin enamiinimuodon ollessa hieman tehottomampi kuin itse monomeeri.

Esimerkki 11. AAEM-monomeerin haihtuvuus ilmakeivatuissa kalvoissa

Asetasetoksietyylimetakrylaattia lisättiin akryylilateksipolymeeriin, joka koostui metyylimetakrylaatista, butyyliakrylaatista ja metakryylihaposta (45 % kuiva-ainetta; $T_g=0^\circ\text{C}$) pitoisuudessa 10 paino-% perustuen polymeerin painoon. Latteksiseos neutraloitiin sen jälkeen pH=9,5:een ammoniakilla. Kalvo levitettiin lasipaneeleille ja kuivattiin ympäröivissä olosuhteissa. Kalvo punnittiin määräajoin AAEM-häviön määrittämiseksi ajan funktiona; painohäviötulokset esitetään taulukossa 11.1

10

Taulukko 11.1 AAEM-monomeerin haihtuvuus ilmakuivatussa kalvossa

<u>Aika(päivää)</u>	<u>% AAEM:ää jäljellä</u>
0	100
3	95
4	91
7	77
10	70

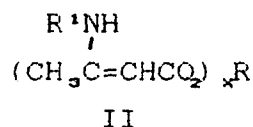
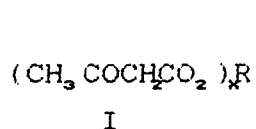
20

Kalvoon jää jäljelle huomattavia osuuksia AAEM:ää pidennetyllä jaksolla, mikä mahdollistaa AAEM:n toiminnan reaktiivisena yhteensulauttavana aineena.

25

Patenttivaatimukset

1. Koostumus pinnoitukseen ja/tai kyllästämiseen, **tunnettu** siitä, että se käsittää vesipitoisen dispersion, joka sisältää vinyyliadditiopolymeerin ja 1 % - 200 %, edullisesti 5 % - 50 % painon mukaan, perustuen mainitun polymeerin painoon, reaktiivista yhteensulauttavaa ainetta, joka on kaavan I mukainen asetoasetaatti, kaavan II mukainen enamiini tai niiden seos,



joissa kaavoissa R on yhdenarvoinen tai moniarvoinen orgaaninen ryhmä, X on kokonaisluku 1-6, jonka arvo on yhtä suuri kuin orgaanisen ryhmän R valenssi, ja R¹ on vety tai C₁-C₂₂ alkyyli.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää edelleen 0,0005 paino-% - 2 paino-% kuivausainetta, perustuen mainitun reaktiivisen yhteensulauttavan aineen painoon; kuivaajan ollessa edullisesti koboltin tai mangaanin suola, kuten kobolttioktoaatti, kobolttinaftenaatti, mangaanioktoaatti tai mangaaninaftenaatti.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se käsittää edelleen 1 paino-% - 15 paino-% autoksidoituvaa lisäainetta, perustuen mainitun reaktiivisen yhteensulauttavan aineen painoon; autoksidatiivisen lisäaineen ollessa edullisesti tyydyttymättömän rasvahapon yksinkertainen esteri.

4. Patenttivaatimusten 1, 2 tai 3 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se sisältää edelleen 0,1 paino-% - 2 paino-% haihtuvaa stabilisaattoria, perustuen mainitun reaktiiv-

visen yhteensulauttavan aineen painoon; haihtuvan stabilisaattorin ollessa edullisesti metyylietyyliketoni-oksiimi, metyylibutytyyliketoni-oksiimi, 5-metyyli-3-heptanoni-oksiimi, sykloheksanoni-oksiimi tai butyyli-aldehydi-oksiimi.

5

5. Patenttivaatimuksien 1, 2, 3 tai 4 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että mainitun polymeerin lasittumislämpötila on $-40^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$.

10

6. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että mainittu polymeeri sisältää asetoasetatisivuryhmiä.

15

7. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että mainittu polymeeri sisältää 1-40 paino-%, perustuen mainitun polymeerin painoon, kopolymeroitunutta asetoasetoksietyylimetakrylaattia.

20

8. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että se on kovetettu altistamalla joko ilmalle vähintään 28 päivän ajaksi tai altistamalla valolle, jonka aallonpituus on 200 nanometriä - 400 nanometriä.

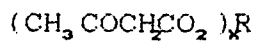
25

9. Menetelmä kovetetun koostumuksen muodostamiseksi, **tunnettu** siitä, että se käsittää (a) jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisesti määritellyn koostumuksen muodostamisen; ja (b) mainitun koostumuksen altistamisen valolle, jonka aallonpituus on 200 nanometriä - 400 nanometriä.

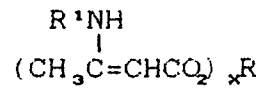
30

10. Menetelmä vinyyliadditiopolymeerin vesidisersion yhteensulautumisen parantamiseksi, **tunnettu** siitä, että se käsittää reaktiivisen yhteensulauttavan aineen sekoittamisen määränä 1-200 paino-%, edullisesti 5-50 paino-%, perustuen mainitun polymeerin painoon, joka on kaavan I mukainen asetoasetatti, kaavan II mukainen enamiini tai niiden seos.

35



I



II

5

joissa kaavoissa R on yhdenarvoinen tai moniarvoinen orgaaninen ryhmä, X on kokonaisluku 1-6, jonka arvo on yhtä suuri kuin orgaanisen ryhmän R valenssi, ja R' on vety tai C₁-C₂₂ alkyyli.

10

11. Patenttivaatimuksen 1 mukaisesti määritellyn enamiinin tai asetoasetaatin käyttö reaktiivisena yhteensulauttavana aineena.

15

Missing
part