



F1000991398

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT 99139C (45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 10 10 1997

(51) Kv.lk.6 - Int.cl.6

C 09D 143/04

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	890502
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	02.02.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	02.02.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	06.08.89
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.97
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
	05.02.88 DE 3803450 P

(71) Hakija - Sökande

1. **Hoechst Aktiengesellschaft**, 6230 Frankfurt am Main 80, Germany, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Nölken, Ernst**, Dachbergstrasse 16a, 6232 Bad Soden am Taunus, Germany, (DE)  
 2. **Braun, Helmut**, Königsberger Strasse 74, 6239 Kriftel, Germany, (DE)  
 3. **Lonitz, Michael**, Weinstrasse 23, 6531 Trechtshausen, Germany, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: **Kolster Oy Ab**, Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Dispersiovärejä, maaleja ja muovidispersiöpäällysteitä, joilla on vähäinen emissio, sekä menetelmä niiden valmistamiseksi**  
**Dispersionsfärger, målarfärger och plastdispersionsbeläggningar med låg emission samt förfarande för framställning därav**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

-----

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee dispersiovärien, maalien ja muovidispersiöpäällysteiden, (joilla on vähäinen emissio) valmistusta vesipitoisten valmistusten muodossa perustuen olefiinisesti tyydyttymättömien monomeerien vesipitoisiin muovidispersiokopolymeereihin. Keksinnön mukaisissa valmisteissa pigmentin tilavuuskonsentraatio (PTK) on vähintään 60 %, ja ne sisältävät vettä, täyteaineita, pigmenttejä, muovidispersiokopolymeerejä ja muita apuaineita, jolloin muovidispersiokopolymeeri sisältää 0,05-2 paino-% tiettyjen tyydyttymättömien hydrolysoituvien orgaanisten piiyhdisteiden monomeeriyksiköitä, ja vesipitoisten kopolymeeridispersioiden vähimmäiskalvonmuodostuslämpötila (MFT) on <10°C, edullisesti <5°C, erityisesti <2°C. Keksinnön mukainen vesipitoinen valmiste sisältää haihtuvia, ei-vesi-ainesosia <0,1 paino-%, koko haihtumattomasta osasta valmisteesta, ja valmisteen pH-arvo on välillä 5,5-10. Keksinnön mukaisesti valmistetut, vähäisen emission omaavat vesipitoiset valmisteet eivät sisällä haihtuvia, orgaanisia liuottimia, haihtuvia orgaanisia kalvonmuodostusapuaineita, pienimolekyylisiä pehmentimiä, jäännösmonomeerejä dispersiokopolymeerin valmistuksesta, eikä muita helposti haihtuvia, vedettömiä ainesosia eikä pahanhajuisia sivutuotteita. Keksinnön mukaisesti valmistetut dispersiovärit, maalit ja muovidispersiöpäällysteet soveltuvat erityisesti käytettäväksi riittämättömästi ilmastoiduissa ja asutuissa tiloissa.

Uppfinningen avser framställningen av emissionsfattiga dispersionsfärger, bestrykningsmedel och plastdispersionsputs i form av vattenhaltiga produkter på basis av vattenhaltiga plastdispersionssampolymerisat av olefiniskt omättade monomerer. I produkterna enligt uppfinningen ingår pigment i en volymkoncentration (PTK) av åtminstone 60% och de innehåller vatten, fyllmedel, pigment, plastdispersionssampolymerisat och sedvanliga hjälpmedel, varvid plastdispersionssampolymerisateten innehåller 0,05-2 vikt% monomerenheter av speciella, omättade, hydrolyserbara, organiska kiselföreningar, och de vattenhaltiga sampolymerisatdispersionerna uppvisar en lägsta filmbildningstemperatur (MFT) av  $<10^{\circ}\text{C}$ , företrädesvis  $<5^{\circ}\text{C}$ , speciellt  $<2^{\circ}\text{C}$ . De vattenhaltiga produkterna enligt uppfinningen uppvisar en halt av flyktiga, icke-vattenhaltiga beståndsdelar, vilken uppgår till  $<0,1$  vikt%, beräknat på den totala icke-flyktiga andelen av produkterna och pH-värdet hos de vattenhaltiga produkterna ligger i området 5,5-10. De enligt uppfinningen framställda, emissionsfattiga, vattenhaltiga produkterna saknar speciellt flyktiga, organiska lösningsmedel, flyktiga, organiska filmbildningshjälpmedel, lågmolekylära mjukgörare, restmonomerer ur dispersionssampolymerisatframställningen, andra lättflyktiga, icke-vattenhaltiga beståndsdelar och illaluktande biprodukter. De enligt uppfinningen framställda dispersionsfärger, bestrykningsmedlen och plastdispersionsputsen finner speciellt användning i otillräckligt ventilerade och i bebodda rum.

Dispersiovärejä, maaleja ja muovidispersiopäällysteitä, joilla on vähäinen emissio, sekä menetelmä niiden valmistamiseksi

5           Keksintö koskee dispersiovärejä, maaleja ja muovi-  
dispersiopäällysteitä, joilla on vähäinen emissio, ja jot-  
ka ovat dispersiovärit, maalit ja muovidispersio-päällysteet,  
joilla on vähäinen emissio ja jotka ovat vesipitoisten valmisteiden  
10           muodossa perustuen olefiinisesti tyydyttymättömien monomeerien  
vesipitoisiin muovidispersiopolymeereihin, joissa pigmentin tilavuuskonsentraatio (PTK) on  
vähintään 60 %, jotka sisältävät vettä, täyteaineita, pigmenttejä,  
muovidispersiopolymeerejä ja apuaineita ryhmästä kostutusaineet,  
15           dispergointiaineet, emulgointiaineet, suojakolloidit,  
sakeutusaineet, vaahdonestoaineet, väriaineet ja säilöntäaineet.  
Keksintö koskee lisäksi näiden valmisteiden käyttö rakenteiden  
suoja-aineena kuten rakennusaineena, erityisesti riittämättömästi  
ilmastoiduissa ja asutuissa huoneissa.

20           Jotta vähennettäisiin haitallisten aineiden aiheuttamaa  
ympäristön kuormittumista, on usein toivottua, että vettä sisältävät  
dispersiovärit, maalit ja muovi-dispersiopäällysteet eivät pysty  
käytettäessä niitä vapaissa tai erityisesti suljetuissa huoneissa,  
25           vapauttamaan veden lisäksi mitään vedettäviä, haihtuvia  
orgaanisia tai epäorgaanisia aineosia.

          Tekniikan tason mukaan sisältävät kuitenkin rakennusaineet,  
kuten esim. dispersiovärit, rappaukset, täytömmassat ja juoksevat  
liimat enemmän tai vähemmän suuria määriä liuotinaineita.  
30           Nämä tässä yhteydessä liuotin- tai kalvonlujitus- tai  
kalvonmuodostusapuaineina tai myös pehmentiminä käytetyt,  
helposti haihtuvat tai keskimääräisesti tai vaikeasti haihtuvat  
lisäaineet ovat rakennesuojaineille vaadittujen käyttöteknisten  
ominaisuuksien saavuttamiseksi yleensä välttämättömiä. Jotta  
35           saavutetuille

aineille saatiin korkea märkäkulumiskestävyys, mekaaninen lujuus, pieni likaantumistaipumus, pieni kasaantumistaipumus, ei tähän mennessä ole ollut mahdollista käyttää dispersioplymeerejä, joiden jäätymis- tai lasiutumispiste (Tg) tai vähimmäiskalvonmuodostumislämpötila (MFT) vesidispersioissaan on lähellä 0 °C. Nämä käyttöominaisuudet voitiin sen vuoksi saavuttaa ainoastaan käyttämällä polymeridispersioita, joiden Tg tai MFT on selvästi yli 0 °C sekä käyttämällä samalla kalvonmuodostusapuaineita, jotka laskevat Tg:tä tai MFT:tä, jotta käyttö myös 5 °C:ssa tai mahdollisesti sen alapuolella on mahdollista. Kalvonmuodostusapuaine ja tilapäinen pehmentin joutuvat ympäröivään ilmaan, mikä voi olla erityisesti sisäväreillä esim. häiritsevän hajun vuoksi tai sisäänhengitettäessä herkille ihmisille toksikologisesti arveluttavaa.

Aiemmin on käytetty myös pysyviä pehmentimiä. Näiden yhteydessä voivat haittaa aiheuttaa lisääntynyt tahmeus, pehmentimen liikkuminen ja myös mahdollinen haihtuvuus.

Yritettiin myös lisätä vinyylisetaattidispersiokopolymeerejä, erityisesti vinyylisetaatti/eteeni-kopolymeridispersioita, joiden Tg tai MFT on lähellä 0 °C.

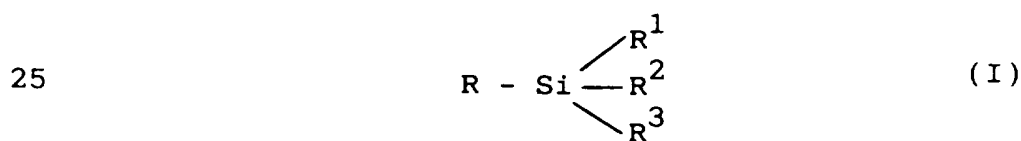
Osoittautui kuitenkin, että sellaisten dispersioiden pigmentinsitomiskyky on alhaisempi verrattuna systeemeihin, joissa sideaineet ovat kovemmissa dispersiokopolymeereistä sekä joihin on lisätty kalvoa lujittavia aineita.

Kyseisen keksinnön perusteena oli siten esittää käyttöön sellaisia vettä sisältäviä dispersiovärejä, malleja ja laasteja, jotka eivät veden lisäksi sisällä mainittavia määriä vedettömiä, haihtuvia yhdisteitä, ja jotka sisältävät sideaineena muovidispersioita, jotka eivät sisällä kalvonmuodostusapuaineita ja joilla sinänsä on korkea pigmentinsitomiskyky, ja joiden kalvolla on lisäksi vähäinen likaantumistaipumus ja vähäinen kasaantumistaipumus, kuten myös alhainen dispersion Tg tai MFT.

Yllättäen kuitenkin havaittiin, että edellä mainitut vaikeudet voidaan voittaa, kun käytetään sellaisten muovidispersiokopolymerien dispersioita, joiden kopolymerien makromolekyylit sisältävät pieniä määriä tyydyttymättömien, hydrolysoituvien orgaanisten piiyhdisteiden monomeeriosuuksia ja joilla on vaaditut Tg- tai MFT-arvot ja jotka dispersiot sen lisäksi eivät sisällä käytännössä lainkaan haihtuvia, vedettäviä, orgaanisia ja/tai epäorgaanisia aineosia.

Keksinnölle on tunnusomaista, että vesipitoisen valmisteen haihtumaton osa sisältää koko haihtumattomasta osasta

35 - 94 paino-% täyteaineita,  
 2 - 30 paino-% pigmenttiä,  
 jolloin täyteaineen ja pigmentin summa muodostaa  
 65 - 95,9 paino-%,  
 0,1 - 10 paino-% apuaineita, ja  
 4 - 35 paino-% muovidispersiokopolymeriä,  
 joiden vesipitoisilla dispersioilla on vähimmäiskalvonmuodostuslämpötila (MFT) < 10 °C, ja muovidispersiokopolymeri sisältää 0,05 - 2 paino-% tyydyttymättömän, hydrolysoituvan, orgaanisen, kaavan I mukaisen piiyhdisteen,



monomeeriosuutta, jossa R tarkoittaa ω-asemassa olefiinisesti tyydyttymätöntä orgaanista tähdettä, ja R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat halogeenia, tai -OZ-ryhmää, jossa Z on primäärinen tai sekundäärinen, mahdollisesti alkoksiryhmillä substituoitu alkyyli- tai asyyli-tähde tai vety, vesipitoinen valmiste sisältää haihtuvia, vedettäviä aineosia < 0,1 paino-%, koko haihtumattomasta osasta laskettuna, ja vesipitoisten valmisteiden pH-arvo on välillä 5,5 - 10.

Keksinnön edullisessa sovellutuksessa käytetty muovidispersiokopolymeeri sisältää kaavan I mukaisten yhdisteiden monomeeriosuuksien välissä monomeeriosuuksia ryhmästä, johon kuuluvat vinyyliesteri, vinyyliesteri/eteeni, vinyyliesteri/vinyylikloridi/eteeni, vinyyliesteri/versa-  
5 tiinihappovinyyliesteri, vinyyliesteri/akryyliesteri, ja akryyliesteri/versatiinihappovinyyliesteri/eteeni.

Edullisia kaavan I mukaisia yhdisteitä ovat esim.  $\gamma$ -akryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani,  $\gamma$ -metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani, vinyyli-trimetoksisilaani, vinyyli-trietoksisilaani, vinyyli-trimetyyliglykolisilaani, vinyyli-triasetoksisilaani, vinyylimetyylidikloorisilaani ja  $\gamma$ -metakryylioksi-propyyli-tris-(2-metoksietoksi)-silaani.  
10

Keksinnön erityinen muuttuja on, että käytetty muovidispersiokopolymeeri koostuu dispersiokopolymeerien seoksista, joista osa ei sisällä lainkaan kaavan I mukaisista monomeeriosuutta ja toinen osa sisältää kaavan I mukaisista monomeeriosuutta sellaisen määrän, että keskimääräinen, kaavan I mukaisen monomeeriosuuden pitoisuus koko dispersiokopolymeriseoksessa on 0,05 - 2 paino-%, edullisesti 0,1 - 0,4 paino-%, erityisesti 0,05 - 0,2 paino-%, koko muovidispersiokopolymeriseoksesta.  
15  
20

Erityinen keksinnön mukainen ominaisuus on vielä siinä, että keksinnön mukaiset vesipitoiset valmisteet eivät sisällä helposti haihtuvia jäännösmonomeerejä, kevyempiä alkoholeja eikä ammoniakkia ja/tai haihtuvia amiineja tai mahdollisesti H<sub>2</sub>S tai merkaptania muodostavia komponentteja, ja vedelliset valmisteet sisältävät haihtuvia, vedettömiä aineosia yhteensä < 0,05 paino-% koko haihtumattomasta osasta.  
25  
30

Muovikopolymeridispersioiden valmistus, jossa monomeeri kopolymeroidaan hydrolysoituvan, tyydyttymättömän, orgaanisen piiyhdisteen, jolla on kaava I, kanssa, on tunnettu.  
35

US-patentista 3 729 438 ovat tunnettuja muovidispersiot, joissa on perusvinyyliasettaattia sekä 0,5 - 1 paino-% kokonaismonomeerimäärästä kopolymeroituvaa silaania, kuten esim. vinyylitrimetoksisilaania,  $\gamma$ -metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaania ja vinyyli-tris-(2-metoksi-etoksi)silaania. Kuivuessaan polymeeri verkkoutuu ja saadaan kirkas, kiiltävä kalvo.

US-patentissa 3 814 716 kuvataan muovidispersioita, joissa on perusvinyyliasettaatti, akryyliestereitä, maleiini- ja fumaarihappoestereitä sekä 0,5 - 5 paino-% kopolymeroituvaa silaania. Muovidispersioita kuivuessa saadaan kirkkaita, kiiltäviä ja verkkoutuneita kalvoja, joilla on erinomainen veden ja liuotainaineiden kestävyys.

DE-patentista 21 48 457 tunnetaan polymeeristen sideaineiden käyttö vedellisissä dispersioissa rakennus-suoja-aineiden valmistamisessa, jossa muovidispersiot sisältävät vinyyliesterien, akryyliesterien polymeerejä tai butadieeni/styreeni-kopolymeerejä, joihin silanoliryhmät polymeroidaan.

DE-patentista 21 48 458 on tunnettua vedellisten muovidispersioiden valmistus perustuen karboksyylihapojen vinyyliestereihin, joissa on 2 - 18 hiiliatomia, eteeniin, mahdollisesti noin 25 paino-% muita, olefiinisesti tyydyttymättömiä monomeerejä ja 0,3 - 5 paino-% kokomonomeerimäärästä tyydyttymättömiä, hydrolysoituvia, orgaanisia piiyhdisteitä. Kuvattujen muovidispersioiden kalvoilla, kun kopolymeeri sisältää 1 - 2 paino-% yllä mainittuja Siyhdisteitä, on lasilla ja asbestisementillä korkeat kuiva- ja märkäkuorintalujuudet. Yllämainitun saksalaisen patentin esimerkin 1 mukaan valmistettu muovidispersio sisältää tyydyttymättömiä monomeereistä 0,2 paino-% vinyyliasettaattia, esimerkkinä 6 ja 10 mukaan valmistetut muovidispersiot sisältävät 3,8 tai 4,8 paino-% metanolia, polymeeriosuudesta laskettuna.

Edellä esitetystä menetelmän tilasta ei voida vielä tietää tai päätellä, että silanoliryhmän sisältävät muovidispersiot voivat johtaa dispersiovärien korkean pigmentinsitomiskyvyn lisäksi irtoamattomuuden parantumiseen niistä valmistetuilla maaleilla ja sen lisäksi vielä alem-  
5 paan Tg- tai MFT-arvoon, vähentyneeseen likaantumistaipumukseen ja vähäiseen kasaantumistaipumukseen niistä valmistetuilla kalvoilla tai maaleilla.

Oli sen vuoksi vielä yllättävämpää, että sideaineilla, jotka perustuvat alemman MFT:n omaaviin muovidispersioihin, ilman haihtuvia, orgaanisia kalvonmuodostusapuaineita, saavutetaan erityinen parannus sideaineominaisuuksissa, kun dispersiokopolymeerit sisältävät vain pieniä määriä monomeeriosuuksia kaavan I mukaisten yhdisteiden silanoliryhmien kanssa, jolloin määrät, jotka ovat  
10 0,1 - 0,4 paino-% kokonaismonomeerimäärästä, ovat edullisia.

Kyseisen keksinnön edullinen sovellutusmuoto on vielä, että valmistetaan vesipitoiseen valmisteeseen sisältyvä ja piitähteitä kaavan I mukaisessa monomeeriosuudessa sisältävä muovidispersiokopolymeeri radikaalisesti  
20 initioidulla, hienojakoisten monomeerien kopolymeroinnilla, joissa monomeereissä on 0,05 - 2 paino-%, edullisesti 0,1 - 0,4 paino-%, erityisesti 0,05 - 0,5 paino-% kokonaismonomeerimäärästä ja poistetaan kaavan I monomeeriosuudesta hydrolyysillä vesidispersioon mahdollisesti muodostuneet haihtuvat alkoholikomponentit kuten myös mahdollisesti mukana olevat haihtuvat jäännösmonomerosuudet polymeerireaktion päättymisen jälkeen fysikaalisilla menetelmillä, edullisesti tislaamalla alennetussa paineessa.  
25 30

Valmistettaessa muovidispersiokopolymeerejä esim. emulsiopolymeroinnilla hydrolysoituvat käytettyjen kaavan I mukaisten piiyhdisteiden alkoksi-, asyylioksi- ja halogeenitähteet ainakin osittain hydroksyyliiryhmiä sisältäviksi piiyhdisteiksi (silanoliryhmät), jotka sitten sisäl-  
35



tyvät kopolymeeriin ja voivat johtaa makromolekyylien väliseen verkkoutumiseen.

Hydrolysoituvista, kaavan I tyydyttymättömistä, orgaanisista piiyhdisteistä tulevat kysymykseen ne, joissa ryhmä R kaavassa I on  $\omega$ -tyydyttymätön alkenyyli, jossa on 2 - 10 C-atomia, erityisesti 2 - 4 hiiliatomia, R on  $\omega$ -tyydyttymätön, tyydyttymättömän karboksyylihapon karboksyylihappoesteri, jossa on 4 C-atomia ja Si-ryhmän sisältävä alkoholi, jossa on enintään 6 C-atomia. Ryhminä  $R^1$ ,  $R^2$  ja  $R^3$  on edullisesti halogeeni, erityisesti kloori, ja -OZ-ryhmä, jossa Z on primäärinen ja/tai sekundäärinen alkyyli- tai -OH-ryhmä, jossa on enintään 10 C-atomia, edullisesti enintään 4 C-atomia, tai jossa on alkoksiryhmiä, jossa on edullisesti 3 C-atomia, substituoituja alkyyli- tai -OH-ryhmiä, jossa on 6 C-atomia, edullisesti enintään 3 C-atomia, tai vety.

Esimerkkejä sellaisista kaavan I yhdisteistä ovat vinyylitrikloorisilaani, vinyylimetyylidikloorisilaani,  $\gamma$ -metakryylioksi-*isopropyyli*-tris-(2-metoksetoksi)-silaani, vinyylimetoksisilaani, vinyylitrietoksisilaani, vinyylidietoksisilanoli, vinyylitietoksisilaanidioli, allyylitrietoksisilaani, vinyylitripropoksisilaani, vinyylitri-*isopropoksisilaani*, vinyylitributoksisilaani, vinyylitri-*isopropoksisilaani*, trimetyyliglykolivinyylisilaani,  $\gamma$ -metakryylioksi-*isopropyyli*-trimetyyliglykolisilaani,  $\gamma$ -metakryylioksi-*isopropyyli*-trimetyyliglykolisilaani,  $\gamma$ -akryylioksi-*isopropyyli*-trietoksisilaani,  $\gamma$ -metakryylioksi-*isopropyyli*-trimetoksisilaani.

Jäännösmonomeerien poistaminen keksinnön mukaisesti käytetyistä muovikopolymeridispersioista voidaan tehdä käyttämällä tunnettuja, kemiallisia menetelmiä, kuten esim. radikaalisesti initioidulla, edullisesti redox-katalysaattorilla initioidulla jälkipolymeroinnilla. Siinä tapauksessa, että dispersiossa esiintyy vielä tämän jälkeen jälkiä haihtumattomista monomeeriosista, on mahdollista

poistaa ne helposti muilla menetelmillä, edullisesti fysikaalisilla menetelmillä, erityisesti tislaamalla, edullisesti alennetussa paineessa ja mahdollisesti johtamalla läpi tai yli inerttiä huuhtelukaasua, kuten esim. ilmaa, tyypeä, CO<sub>2</sub> tai vesihöyryä.

5 Kyseisen keksinnön erityinen ominaisuus on myös siinä, että keksinnön mukaisesti käytetyt muovikopolymeridispersiot eivät ainoastaan ole ilman haihtuvia jäännösmonomeeriosuuksia, vaan myös siinä, että edellä mainitun, 10 kemiallisilla ja/tai fysikaalisilla menetelmillä tehdyn jälkikäsitteilyn avulla myös käytettyjen, kaavan I komonomeerien hydrolyysistä mahdollisesti muodostuvat tai muodostuneet haihtuvat alkoholit, kuten esim. metnaoli, metoksietanoli tai isopropanoli, poistetaan. Tällä voi olla 15 ratkaiseva merkitys esim. käytettäessä vinyylitrimetoksisilaania komonomeerinä, jolloin hydrolyysissä muodostuva metanolipitoisuus tuloksena saatavassa dispersiossa estää dispersion käytön toksikologisista syistä, jos metanolipitoisuutta ei etukäteen ole poistettu.

20 Keksinnön mukaiset vesipitoiset valmisteet sisältävät lopullisessa koostumuksessaan rakennesuoja-aineen tai rakennusaineen käytössä muovikopolymeridispersio-ainesten lisäksi lisäapuaineina mahdollisesti edullisesti seuraavia komponentteja:

25 0,1 - 0,6 paino-% kostutus- tai dispergointiainetta täyteainetta ja pigmenttiä varten,  
0,1 - 1 paino-% sakeutusainetta,  
0,01 - 2 paino-% säilöntäainetta ja  
0,001 - 0,5 paino-% vaahdonestoainetta,  
30 kukin laskettuna vedellisen valmisteen kokonaispainosta.

Keksinnön mukaisia vedellisiä valmisteita dispersiovärien, maalien ja muovi-dispersio-päällysteiden muodossa käytettäessä keksinnön mukaisia muovi-dispersiokopolymerilatekseja, jotka eivät sisällä jäännösmonomeeriä 35 eikä muita haihtuvia ainesosia, voidaan valmistaa käyttä-

mällä tunnettuja menetelmiä, kuten ne menetelmät, joita käytetään valmistettaessa muita tämän kaltaisia tuotteita käytettäessä muita synteettisiä polymeerilatekseja. Ratkaisevaa on kuitenkin silloin, että valittaessa muita lähtöaineita huomioidaan tietoisesti erityisesti, etteivät ne sisällä ammoniakkia, amiinia, ammoniumia, alkyyliammoniumia, liuotinainetta, H<sub>2</sub>S eikä formaldehydiä eikä myöskään muita haihtuvia, orgaanisia aineita.

Täyteaineina ovat edullisia esim. kalsiumkarbonaatti, magnesiitti, dolomiitti, kaoliini, kiille, talkki, piidioksidi, kalsiumsulfaatti, maasälpä, bariumsulfaatti ja muovihelmet.

Valkopigmentteinä käytetään esim. sinkkioksidia, sinkkisulfidia, emäksistä lyijykarbonaattia, antimonitrioksidia, litoponia (sinkkisulfidi + bariumsulfaatti) ja edullisesti titaanidioksidia.

Epäorgaanisina väripigmentteinä voidaan käyttää edullisesti esim. rautaoksidia, nokea, grafiittia, luminoivia pigmenttejä, sinkkikeltaista, sinkkivihreää, parisisinistä, ultramariinia, mangaanimustaa, antimonimustaa, mangaanivioletta tai keisarinvihreää.

Orgaanisina väripigmentteinä ovat sopivia edullisesti esim. seepia, kumigutta, kasselinruskea, toluidiini-punainen, parapunainen, hansakeltainen, indigo, atsoväriaineet, antrakinoidiset ja indigoidiset väriaineet kuten dioksatsiini, kinakridoni-, ftalosyaniini-, isoindolinoni- ja atsometiinisarjan metallikompleksi-pigmentit.

Täyteaineita voidaan käyttää yksittäiskomponentteina. Käytännössä ovat osoittautuneet hyväksi täyteaineseokset, kuten esim. kalsiumkarbonaatti/kaoliini ja kalsiumkarbonaatti/kaoliini/talkki. Peittokyvyn parantamiseksi ja titaanidioksidin säästämiseksi käytetään usein hienojakoisia täyteaineita, kuten esim. hienojakoista kalsiumkarbonaattia sekä erilaisten kalsiumkarbonaattien, joilla on erilaiset partikkelikokojakaumat, seoksia.

Peittokyvyn, värisävyn ja värinsyvyyyden säätämiseksi sekoitetaan täyteaineita vastaaviin määriin valkopigmenttiä ja epäorgaanisia ja/tai orgaanisia väripigmenttejä.

5 Täyteaineiden ja pigmenttien dispergoimiseksi veteen voidaan lisätä 0,1 - 0,6 paino-% vesipitoisen valmiin kokonaispainosta perusanionisia tai ei-ionisia kostutusaineita apuaineeksi, kuten erityisesti esim. natriumpyrofosfaattia, natriumpolyfosfaattia, naftaliinisulfonaattia, natriumpolyakrylaattia, natriumpolymaleinaattia ja 10 polyfosfonaattia kuten 1-hydroksietaani-1,1-difosfonihapon natriumsuolaa ja nitrilo-tris-(metyleenifosfonihapon)natriumsuolaa.

15 Sakeutusaineita, joita voidaan käyttää, ovat muun muassa erityisesti selluloosajohdannaiset kuten metyyli-selluloosa, hydroksietyyliselluloosa ja karboksimetyyliselluloosa. Lisäksi voidaan käyttää kaseiinia, arabikumia, traganttikumia, tärkkelystä, natriumalginaattia, polyviinylialkoholia, polyvinyylipyrrolidonia, natriumpolyakrylaattia ja vesiliukoisia perus-akryyli- ja -metakryyliha- 20 pon kopolymeerejä, kuten akryylihapo/akryyliamidi- ja metakryylihapo/akryyliesteri-kopolymeerejä.

Myös epäorgaanisia sakeutusaineita, kuten esim. bentsoniittiä tai hektoriittiä, voidaan käyttää.

25 Sellisia sakeutusaineita käytetään yleensä 0,1 - 3 paino-%, edullisesti 0,1 - 1 paino-%, vedellisen valmiin kokonaispainosta.

30 Sakeutusaine voidaan sekoittaa esim. liuottimeen jo silloin, kun dispergoidaan täyteaineita ja pigmenttejä veteen lisättäessä dispergointiainetta ja mahdollisesti vaahdonestoainetta; se voidaan kuitenkin myös lisätä valmiiseen valmistukseen, mikäli valmiin rakennesuoja-aineen vesitase sen sallii.

35 Sideaineena käytettävää keksinnön mukaista muovikopolymeeridispersiota voi olla mukana jo pigmentin tai

täyteaineen dispergoinnin aikana, useimmiten se kuitenkin lisätään edullisesti vielä kuumaan tai myös jäähtyneeseen täyteaine/pigmentti-pastaan suurikierroksisella tai myös hitaammalla sekoituksella. Otettaessa huomioon pigmenin

5 > 60 % tilavuuskonsentraatio käytetään 65 - 95,9 paino-osaa täyteainetta + pigmenttiä 4 - 35 paino-osaa muovidispersiokopolymeeriä.

Kopolymeeridispersioiden valmistus keksinnön mukaisia, haitallisia aineita päästämättömien, vedellisten rakennesuoja-aine-valmisteita varten tapahtuu tunnetulla tavalla ja edullisesti emulsiopolymeroinnilla radikaalisesti initioivien katalyysaattorien läsnäollessa ja vähintään yhden emulgointiaineen, jonka pH-arvo on 2 - 6, läsnäollessa. Katalyysaattoreina voidaan käyttää erilaisia, tunnettuja, vapaita radikaaleja muodostavia katalyysaattoreita tai myös redox-systeemejä. Emulgointiaineiden kokonaismäärän konsentraatioväli on edullisesti 0,5 - 5 paino-% koko monomeerimäärästä, jolla voidaan tarkoittaa anionisia, ei-anionisia tai mahdollisesti kationisia emulgointiaineita.

10 Voidaan käyttää myös lateksin stabilointiaineita, kuten esim. vesiliukoisdiapolymeerejä ryhmästä, johon kuuluvat karboksimeetyyliselluloosa, hydroksietyyliselluloosa, polyvinyylipyrrolidoni, poly-N-vinyyliasetamidi, polyvinyylialkoholi kuten myös emulgointiaineiden ja lateksia stabiloivien aineiden yhdistelmiä, lisäksi tunnettuja stabiloivia, mono- ja dikarboksyylihappopohjen kopolymeerejä ja niiden puoliestereitä ja amideja kuten vinyyli-sulfonihappoja ja niiden suoloja.

15

20

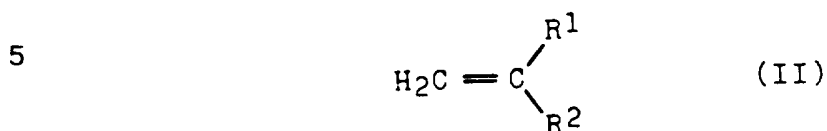
25

Monomeereinä muovidispersioiden valmistuksessa ovat

30 esim. vinyyliesteri, erityisesti alifaattisten monokarboksyylihappojen, joissa on 1 - 12 hiiliatomia, vinyyliesterit ovat sopivia, esim. kevyempien (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-karboksyylihappojen vinyyliesterit kuten vinyyliasetatti, vinyylipropionaatti, vinyylibutyraatti, vinyylikaproaatti, lisäksi

35 vinyyli-lauraatti, vinyyli-dekanaatti ja versatiinihappo-

vinyyliesteri, sen lisäksi esim. olefiinisesti tyydytty-  
mättömät, kaavan II yhdisteet:



missä  $\text{R}^1$  on vety, alkyylitähde, jossa on 1 - 4 C-atomia,  
alkoksijäännös, jossa on 1 - 4 hiiliatomia, nitriiliryhmä,  
10 halogeeniatomi, erityisesti kloori, tai alkoksikarbonyyli-  
tähde, jossa on 2 - 12, erityisesti 2 - 9, C-atomia, ja  $\text{R}^2$   
esittää vetyä, metyyli- tai vinyyliryhmää.

Sopivia kaavan II monomeerejä ovat esimerkiksi eri-  
tyisesti olefiinit, esim. eteeni ja isobuteeni, vinyyli-  
15 eetterit, esim. vinyylimetyylieetteri, vinyylietyylieet-  
teri ja vinyyli-n-butyylieetteri, lisäksi akryylinitriili,  
metakryylinitriili, vinyylikloridi, yhdenarvoisten alkoho-  
lien akryylihapoesterit, esim. metyyliakrylaatti, etyyli-  
akrylaatti, butyyliakrylaatti ja 2-etyyliheksyyliakrylaat-  
20 ti, kuten yhdenarvoisten alkanolien metakryylihapoeste-  
rit, esim. metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, bu-  
tyyliakrylaatti ja 2-etyyliheksyyliakrylaatti. Yhtä  
sopivia ovat maleiinihappodiestereit, erityisesti yhdenar-  
voisten alifaattisten alkoholien, joissa on 2 - 10, eri-  
25 tyisesti 3 - 8, C-atomia, esim. dibutyylimaleinaatti, di-  
heksyylimaleinaatti ja dioktyylimaleinaatti.

Monomeerit tai monomeeriseokset valitaan siten,  
että muovidispersioilla, joilla on homo-, tai terpolymeer-  
riperusta, on MFT < 10 °C, edullisesti < 5 °C, edullises-  
30 ti < 0 °C. Alaan perehtyneelle on polymeerin Tg:stä ja po-  
lymerointiparametreista tunnettua, mitä monomeerejä tai  
monomeeriseoksia on silloin käytettävä. Koska MFT ei ole  
enää mitattavissa alle 0 °C:ssa, voidaan MFT:n alempi raja  
ilmoittaa vain Tg:n avulla. Tg:n ei tulisi silloin alittaa  
35 -20 °C, edullisesti sen ei tulisi alittaa -10 °C. Sopivia

kopolymeerejä ovat esim. vinyylisetaatti/eteeni suhteessa 86/14 - 75/25, ja niitä voidaan valmistaa eteenipaineen ollessa välillä 25 - 60 bar. Lisäksi vinyyliasetatti/vinyylidikloridi/eteeni-terpolymeeri suhteessa 58,8/25,2/16, 5 valmistettuna 40 bar:n eteenipaineessa MFT:n ollessa 10 °C tai 60,8/15,2/24 ja 45,6/30,4/24, kuten ne voidaan saada 50 bar:n eteenipaineessa ja MFT:n ollessa < 10 °C ja Tg -0,5 tai +5,5 °C. Vinyyliasetatti/butyylimakrylaattikopolymeridisersiolla saadaan sopiva MFT-alue käyttämäl- 10 lä monomeerejä suhteessa 80/20 - 50/50.

Päämonomeerit kopolymeroidaan pienien määrien kanssa, erityisen edullisesti 0,05 - 0,3 paino-% kokonaismonomeerimäärästä, olefiinisesti tyydyttymättömiä ja hydrolysoituvia ryhmiä sisältäviä kaavan I piiyhdisteitä kanssa, jolloin kaavassa I tähde R tarkoittaa edullisesti vinyyli-, allyyli-,  $\gamma$ -akryylioksi-propyyli- ja  $\gamma$ -metakryylioksi-propyyli- ja R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> tarkoittavat edullisesti alkoksia, jossa on 1 - 8 C-atomia, tai alkoksialkoksia, jossa on 2 - 10 C-atomia, asetoksia tai halogeenia erityisesti klooria. 15 20

Erityisen edullisia kaavan I yhdisteitä ovat esim. vinyylitrimetoksisilaani, vinyylitrietoksisilaani, vinyylitrimetyylyglykolisilaani, vinyylitriasetoksisilaani,  $\gamma$ -akryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani,  $\gamma$ -metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani,  $\gamma$ -metakryylioksi-propyyli-tris-(2-metoksietoksi)silaani, vinyylitrikloorisilaani, vinyylimetylidikloorisilaani ja allyylitrimetoksisilaani. Kaavan I silaanit voidaan lisätä päämonomeereihin sekoitettuna tai emulsiokopolymeroinnilla erotettuna. Ne voidaan lisätä tasaisesti muiden monomeerien kanssa polymeroinnin kuluessa tai myös monomeerimäärän ensimmäisen tai toisen puolikkaan kanssa yhdessä. Keksinnön mukaisiin parannuksiin muovidispersio- ominaisuuksissa tarvitaan vain pieniä määriä mainittuja silaaneja, edullisesti enintään 2 25 30 35 paino-% kokonaismonomeerimäärästä, edullisesti 0,1 - 0,4 paino-%, erityisesti 0,05 - 0,2 paino-%.

Reagoimattomien monomeerien poistamiseksi muovidispersiosta voidaan nämä poistaa kemiallisesti, eli esim. poispolymeroinnilla. Sitä varten käytetään vapaita radikaaleja muodostavia katalysaattoreita. Näihin katalysaattoreihin kuuluvat esim. peroksidi- ja atsoyhdisteet, kuten esim. atso-bis-(isobutyrylamidiinivetykloridi). Samoin erityisen sopivia ovat katalysaattoreiden yhdistetyt tyypit, joissa käytetään sekä pelkistävää ainetta että myös hapettavaa ainetta. Käytettäessä näiden tyyppisiä yhdistettyjä katalysaattoreita, nimitetään yleensä pelkistysainetta aktivaattoriksi ja hapetusainetta initiaattoriksi. Sopivia aktivaattoreita ovat esim. bisulfiitti, sulfoksy-laatti tai pelkistäviä ominaisuuksia omaavat yhdisteet kuten esim. askorbiinihappo tai Fe(II)-suolat. Initiaattoreita taas ovat muun muassa esim. vetyperoksidi, persulfaattit, kuten natrium- ja kaliumpersulfaatti, perboraatti ja myös muut peryhdisteet. Erityisiä yhdistelmä-katalysaattoreita tai redox-systeemejä, joita voidaan käyttää jäänösmonomeerien poistamiseen polymeroinnilla, ovat muun muassa esim. vetyperoksidi ja sinkkiformaldehydisulfoksy-laatti, vetyperoksidi ja natriummetabisulfiitti, natriumpersulfaatti ja natriummetaanisulfiitti, vetyperoksidi ja natriumsulfiitti, vetyperoksidi ja rongaliitti, natrium- tai kaliumpersulfaatti ja rongaliitti, vetyperoksidi ja askorbiinihappo, tert-butyylivetyperoksidi ja natriumsulfiitti, tert-butyylhydroperoksidi ja rongaliitti, natriumpersulfaatti ja natriumtiosulfaatti. Metallisuolat, käytettäessä pieninä määrinä kuten esim. 1 - 100 miljoonasosaa monomeeriekvivalenttia kohden rauta- tai kuparisuolaa, kuten esim. merkkejä ovat tert-butyylhydroperoksidi/Mohrin suola/rongaliitti tai natriumpersulfaatti/natriumsulfiitti/natriumtiosulfaatti/kuparisulfaatti.

Redox-katalysaattoria käytetään tavallisesti määriä, jotka ovat noin 0,1 - 2 paino-%, edullisesti noin 0,25 - 0,75 paino-% koko monomeerimäärästä. Aktivaattori



lisätään tavallisesti vesiliuokseen ja aktivaattorin määrä on yleensä 0,25 - 1 kertaa initiaattorimäärä.

Jäljelle jäävän monomeerimäärän poistamiseksi voidaan käyttää myös fysikaalisia menetelmiä, kuten esim. 5 tislausta. Lisäksi voidaan käyttää kemiallisia ja fysikaalisia menetelmiä yhdistettynä. Jäännösmonomeerin tislauks voidaan suorittaa kohotetussa, edullisesti kuitenkin alennetussa paineessa. Tislattaessa jäännösmonomeeriä 760 torr:ssa (101,1 kPa) tai alemmassa paineessa voidaan monomeerin poistamisen nopeuttamiseksi johtaa vesihöyryä tai 10 kantajakaasua kuten esim. ilmaa, typpeä tai hiilidioksidia muovidispersio- n pinnan yli. Edullisesti kuitenkin johdetaan kantajakaasu monomeerinpoistolaitteessa pohjasta päin muovidispersio- n läpi. Fysikaalisilla menetelmillä muovi- 15 dispersiosta poistetut jäännösmonomeerit kondensoidaan jäähdyttimessä niiden talteen ottamiseksi. Käytettäessä monomeerin poistossa kantajakaasua käytetään jäähdyttimessä mahdollisesti alemmassa lämpötilassa olevaa jäähdytys- 20 ainetta kuin vettä 0 - 30 °C:ssa, esim. jäähdytyssoolia tai asetoni/kuivajäätä. Edelleen voidaan jäännösmonomeerit poistaa tyhjiössä ja ottaa monomeerit talteen muovidispersiosta käyttämällä kiertosiipipumppua. Jäännösmonomeerien ja muiden mahdollisesti lähtöaineista peräisin olevien haihtuvien, orgaanisten aineiden tai polymeroinnissa muodostuneiden, haihtuvien, orgaanisten aineiden tai alkoholi- 25 lien, jotka muodostuvat kopolymeroituneiden, kaavan I piiryhdisteiden hydrolyysissä, pitoisuus on keksinnön mukaisesti käytetyissä muovikopolymeeridispersioissa vähemmän kuin 0,1 paino-%, edullisesti 0,05 - 0,001 paino-%, dispersiokopolymeeristä laskettuna. 30

Yllättäen saadaan tulokseksi kopolymeroimalla vain pienien määrien kanssa kaavan I kopolymeroituvaa silaania käytettäessä sideaineita, joilla on alempi MFT, dispersiokopolymeerijä, joilla on niin korkea pigmentin sitomisky- 35 ky, kuin tavallisesti on saavutettavissa vain dispersio-

(ko)polymeereillä, joilla on korkeampi MFT, kuten esim. styroli/akrylaatti, lisättäessä suurempia liuotinmääriä muovidispersioon tai siten valmistettuun dispersioväriin.

5 Veden, täyteaineen, pigmentin, dispergointiaineen, sakeutusaineen, vaahdonestoaineen ja säilöntäaineen lisäksi käytetään keksinnön mukaisissa hajuttomissa ja haitallisia aineita päästämättömissä, vedellisissä rakennesuojaine-valmisteissa edullisesti vinyyliasettaatti/eteeni- ja vinyyliasettaatti/eteeni-pohjaisia muovikopolymeeridispersioita. Viimeksi mainitun tapauksessa on valittava eteenin 10 paine siten, että saavutetaan vinyyliasettaatti/eteeniin verrattava, alempi MFT, johtuen polyvinyylidikloridin korkeammasta jäätymislämpötilasta. Siten saatavilla dispersiokopolymeereillä tai niiden vedellisillä dispersioilla on se etu, että kopolymeeridispersioita voidaan ottaa sel- 15 laiseen käyttöön, jossa keksinnön mukaisilla kopolymeeridispersioilla on vaadittu alempi MFT.

Siten valmistetuilla muovidispersioilla on käytettyjen monomeerien alemmien kiehumispisteiden johdosta sen 20 lisäksi suuria etuja verrattuna styreeni/akrylaatti- ja styreeni/butadieeni-kopolymeereihin, joissa on epämiellyttäviä sivuaineita, jotka voivat muodostua esim. Diels-Alder-reaktiossa.

Vinyyliasettaatti/eteeni-dispersiokopolymeeritkuten 25 vastaavat terpolymeerit vinyylidikloridin kanssa voidaan edullisesti valmistaa vedellisinä dispersioina kopolymeeroimalla vedessä anionisten, ei-ionisten tai kationisten emulgointiaineiden avulla. Silloin voidaan lisätä vesiliukoisia, stabiloivia polymeerejä kuten karboksimeetyylisel- 30 luloosaa, hydroksietyyliseluloosaa, polyvinyylipyrrolidonia, poly-N-vinyylimetyyliasetamidia ja polyvinyylialkoholia, lisäksi voidaan lisätä tunnettuja, stabiloivia, mono- ja dikarboksyylihappopohjaisia komonomeerejä kuten niiden puoliestereitä sekä amideja. Lisäksi voidaan lisätä edul- 35 lisesti tunnettuja initiaattorisysteemejä, kuten esim.

persulfaattia, natriumpersulfaatti/sulfiittia kuten tert-butyylihydroperoksidi/ $\text{Fe}^{2+}$ /rongaliittia polymerointia varten.

5 Sopivien autoklaavien puuttuessa, joita autoklaaveja tavallisesti tarvitaan eteenin ja/tai vinyylikloridin kopolymerointiin, voidaan keksinnön mukaisia dispersiokopolymeerejä, joilla on vaadittu MFT, saada aikaan myös kopolymeroimalla tavallisia monomeerejä sellaisten monomeerien kanssa, jotka voivat alentaa MFT:tä voimakkaasti, kuten esim. 2-etyyliheksyyliakrylaatin, dioktyylimaleinaatin, versatiinihappovinyyliesterin tai butadieenin kanssa. Vinyyliasettaatti/eteeni- ja vinyyliasettaatti/vinyylikloridi/eteenipohjaisilla ko- ja terpolymeereillä on kuitenkin se erityinen etu, että ne on helppo erottaa polymeroinnissa reagoimattomasta jäännösmonomeeriosuudesta perustuen 10 niiden lähtömonomeerien alempiin kiehumispisteisiin.

Valittaessa sopiviateknisiä toimenpiteitä voidaan lisäksi käyttää talteen otettuja jäännösmonomeerejä polymeroinneissa edelleen.

20 Mainitut vinyyliaestaatti/eteeni, ja vinyyliasettaatti/vinyylikloridi/eteeni-pohjaiset dispersiokopolymeerit kaavan I komonomeerien kanssa ovat keksinnön mukaisesti erityisen edullisia.

Yhdistetyllä redox- ja strippausprosessilla tai 25 strippausprosessilla yksistään jäännösmonomeerien poistamiseksi esitetään nyt ensimmäisen kerran keksinnön mukaisen emissiottomien rakennesuoja-aineiden valmistukseen ja hydrolysoituvien ja kopolymeroituvien, kaavan I silaanien käyttöön liittyen ehdotus silaanien hydrolyysissä muodostuvien, enimmäkseen helposti haihtuvien alkoholien poistamiseksi. Erityinen ja edullinen keksinnön sovellutusmuoto, jolla on odottamattoman suuri, tekninen edistyneisyys, perustuu seuraaviin työtapoihin. Valmistetaan muovikopolymeridispersioita, jotka sisältävät suojakolloideina 35 esim. hydroksietyyliselluloosaa tai poly-N-vinyylimetyyli-

asetamia ja jotka sisältävät näiden suojakolloidien lisäksi edullisesti ei-ionisia emulgaattoreita tai ei-anionisten emulgaattoreiden lisäksi sisältävät ainoastaan pieniä määriä ionisia kuten anionisia tai kationisia emulgaattoreita. Kopolymeeridispersioita stabiloimiseen on silloin edullista käyttää samalla tyydyttymättömiä, hydrofiilisiä ja kopolymeroituvia komonomeerejä, kuten esim. tyydyttymättömiä mono- ja dikarboksyylihappoja kuten niiden puoliestereitä ja amideja kuten metakryyliamido-2-metyyli-2-propaanisulfonihappo-Na tai Na-vinyylisulfonaattia. Silloin saadaan muovikopolymeeridispersioita, joilla ei ole pieni partikkelikoko, kuten esim.  $\leq 0,1 \mu\text{m}$ , vaan joiden keskimääräinen partikkelikoko on vähintään  $0,1 \mu\text{m}$ , edullisesti  $\geq 0,15 \mu\text{m}$ , erityisesti  $\geq 0,2 \mu\text{m}$ . Ne näyttävät etunsa ansiokkailla käyttöominaisuuksillaan, kuten esim. siinä, että muovidispersiot ovat vaikeuksitta sekoitettavia kuiviin täyteaineisiin ja pigmentteihin ja niistä valmistetut rakennesuoja-aineet ovat tavallisessa pitkäaikaisvarastoinnissa hyvin pysyviä.

Alalla on yritetty jo useita vuosia tuloksitta valmistaa näitä käyttötekniikalta ominaisuuksiltaan niin edullisia dispersioita, jotka ovat vinyyliasetaatti/eteeni- ja vinyyliasetaatti/vinyylidikloridi/eteenipohjaisia ja joilla on myös hyvin suuri pigmentinsitomiskyky. Tämä tehtävä voitiin ratkaista odottamattoman edullisella tavalla ainoastaan kyseisen keksinnön avulla käytettäessä dispersiokopolymeerejä, jotka sisältävät pieniä määriä hydrolysoituvia piipitoisia tähteitä sisältäviä tai  $\text{Si}(\text{OH})_x$ -ryhmiä ( $x = 1-3$ ) muodostavia, kaavan I piiyhdisteiden komonomeeriosuuksia ja joiden vedellisten dispersioiden MFT on  $< 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Käytettäessä näitä dispersiokopolymeerejä sideaineina kyseisissä vedellisissä rakennesuoja-ainevalmisteissa, huolimatta liuotin- tai kalvonlujitusaineiden poisjättämisestä, ei yllättäen tapahdukaan arvioitaessa maalien pesun- ja hankauksen kestävyyttä DIN 53778:n mukaan niin

sanottua kuivuneen maalin tai kuivuneen pinnoitteen murtumista valmisteen lyhyen kuivumisen jälkeen, eli maalilla tai pinnoitteella ei havaita, kuten usein polymeeridispersioväreillä havaitaan, riittämätöntä mekaanista kestävyyttä lyhyen kuivumisajan jälkeen.

Erityisen sopivia ja edullisia ovat ne keksinnön mukaiset vedelliset rakennesuoja-ainevalmisteet, jotka sisältävät sideaineena liuotinaineita sisältämättömiä muvikopolymeeridispersioita, joilla on alempi MFT ja joiden kopolymeerit sisältävät yhteensä vain pieniä määriä kopolymeroituvia ja hydrolysoituvia piipitoisia tähteitä sisältäviä tai  $\text{Si}(\text{OH})_x$ -ryhmiä ( $x = 1 - 3$ ) muodostavia, kaavan I piiyhdisteiden monomeeriosuuksia, ja sisältävät edullisesti 0,05 - 2 paino-%, erityisesti 0,1 - 0,4 paino-%, erityisen edullisesti 0,05 - 0,2 paino-%, kopolymeeristä laskettuna, ja kopolymeeri valmistetaan emulsiokopolymeeroimalla komonomeeriyhdistelmää, jotka antavat tulokseksi vaaditut, alhaiset MFT-arvot, hydroksietyyliselluloosan, ei-ionisen emulgointiaineen, pienen määrän vinyylisulfo-naatti-monomeeriä läsnäollessa, lisättäessä yhteensä vain pieniä määriä kaavan I koko-monomeeriä.

Dispersiovärien ja dispersiopäällysteiden sävyttämiseksi käytetään usein kaupallisesti saatavia väripastoja. Nämä väripastat sisältävät stabiilisuuden tai niiden valmistettavuuden johdosta yleensä liuotinaineita. Tästä aiheutuvien vaikeuksien voittamiseksi kuvataan keksinnön mukaisesti uusi tapa. Keksinnön mukaisesti käytetyn muvikopolymeeridisersion korkeasta stabiilisuudesta ja sen yhteensopivuudesta kuiviin pigmentteihin johtuen on turhaa liuotinainepitoisten väripastojen valmistus ja käyttö, koska väriä antava aine voidaan sitä vastoin sekoittaa kuivassa tilassa muovidispersioon tai valkoiseen dispersioväriin tai dispersiolaastiin.

Dispersiokopolymeerin sisältämien pienien määrien kaavan I piiyhdisteiden monomeeriosuuksia, niiden vedel-

listen dispersioiden MFT-arvon ollessa  $< 10$  °C, avulla saavutettava parannus siitä valmistetun, keksinnön mukaisen vedellisen rakennesuoja-ainevalmisteen ominaisuuksissa oli asiantuntijalle melko yllättävää, koska se mahdollisti useiden muiden etujen hyödyntämisen yhdistetyssä muodossa, nimittäin ongelmattoman dispersion valmistamisen, keksinnön mukaisesti käytettävän muovikopolymeridisersion suuren stabiilisuuden ja niiden odottaman korkean pigmentinsitomiskyvyn. Vasta näiden odottamattomien ominaisuuksien yhdistäminen on tehnyt ylipäättänsä mahdolliseksi näiden keksinnön mukaisten, liuotinaineita, kalvonlujitusaineita ja valkaisuaineita sisältämättömien dispersiovärien, maalien ja muovidispersiolaastien valmistettavuuden. Sen lisäksi valmistettaessa muovikopolymeridisperioita luovutetaan ammonium- ja amiinisuolojen, kuten esim.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , käytöstä ja niiden tilalta käytetään alkalisuoloja, kuten esim. natriumpersulfaattia, jolloin emäksisistä maaleista tai rakennesuoja-aineista ei voi muodostua käyttäjälle epämiellyttävää ammoniakkin ja/tai amiinin hajua. Samoin vältetään amiinit, kuten esim. di- ja trietyyli, kuten myös di- ja trietanoliamiinit vedellisten rakennesuoja-ainevalmisteen aineosina. Samasta syystä käytetään pigmentin dispergointiaineena erityisesti anionisten disperbointiaineiden natriumsuoloja. Sama koskee emulgointiainetta polymeroinnissa. Esim. sulfatoitujen, oksietyloitujen alkoholien ja alkyylifenolien  $\text{NH}_4$ - ja/tai alkyyliammoniumsuolojen sijasta käytetään Na-suoloja.

Muovikopolymeridisersioiden teknisen valmistuksen yhteydessä ja etenkin niiden monomeerinpoistossa kuten maalien ja laastien valmistuksessa voi vaahdon muodostus olla haitallista. Se voidaan estää käyttämällä pieniä määriä, edullisesti 0,001 - 0,05 paino-%, dispersiosta laskettuna, vaahdonestoaineita, jotka perustuvat luonnollisiin rasvoihin tai öljyihin, kuten esim. valaanrasva tai traaniöljy, parafiiniöljy, pitkäketjuiset alkoholit kuten

setyylialkoholi, polymeeriglykolit ja näiden alkoholien seokset rasvojen kanssa kuten myös rasvahappopolyglykolesterit, sorbiittimonolauraatti ja silikonit.

Käytettäessä dispersiovärjä ja laasteja on kuitenkin edullisinta, kun ne käytetään heti valmistuksen jälkeen. Kokemuksen mukaan valmistaja, kauppias ja/tai käyttäjä varastoi kuitenkin valmiita astioita pitempiä tai lyhyempiä aikoja, ennen kuin niitä lopullisesti käytetään. Laadun huonontumisen välttämiseksi valmistaja useimmissa tapauksissa säilöö rakennesuoja-aineen. Säilöittäessä myöhemmin vaivaavia sieniä tai bakteereja vastaan käytetään mahdollisuuksien mukaan ei lainkaan tai vain pieniä määriä biosidisiä lisäaineita. Toisaalta voidaan kuumennettaessa valmiita aineita 15 - 120 minuutin ajan 60 - 120 °C:ssa saavuttaa säilöntä, kluten esim. pastöroimalla tai tyndalisoimalla (kutsutaan myös fraktioivaksi steriloinniksi), lisäksi jäähdytettäessä kuten myös suljettaessa ilmalta varastoitaessa kaasutiiviissä astioissa inertin kaasun alla. Myös ultraääntä, UV-säteilyä ja korkeataajuuskenttiä voidaan käyttää säilönnässä. Lisäksi voidaan lisätä erittäin pieniä määriä antibiootteja, kuten esim. terramysiini, streptomysiini ja subtiliini ovat sopivia, samoin kinosoli (ekvimolaarinen o-oksikinoliinisulfaatin ja kaliumsulfaatin yhdiste).

Vaikuttavina aineina säilönnässä voidaan muun muassa käyttää vielä pieniä määriä: kloorisetamidia, bentsoehapon natriumsuolaa, p-hydroksibentsoehapon metyyli-, etyyli- ja propyyliestereitä ja niiden natriumyhdisteitä, sorbiinihapon natriumsuolaa, muurahaishapon natriumsuolaa, natriumboraattia kuten booraksia, vetyperoksidia, maitohappoa, muurahaishappoa, propionihappoa, nitriittiä ja nitraattia, salisyylihappoa, dehydrasethappoa, tymolia (metyyli-isopropyylifenolia), bariummetaboraattia, ditiokarbaminaattia, kloorimetyyli-isotiatsolinonia ja bentsisotiatsolinonia.

Keksintöä kuvataan lähemmin seuraavissa esimerkeissä.

Vertailuesimerkki 1

5 Ei-keksinnön mukaisesti käytettävän vinyylisetaatti/eteeni-kopolymeeridisersion valmistus ja sitä seuraava jäännösmonomeerin poisto

Painelaitteistossa, jossa on sekoitin, kuumennusvaippa ja annostelupumppu, valmistetaan vesipitoinen liuos, joka koostuu seuraavista ainesosista: 10700 g vettä, 10 142 g natriumasetaatti x H<sub>2</sub>O, 1760 g 20 paino-%:ista vesiliuosta, jossa on 30 moolia etyleenioksidilla oksietyloitua nonyylifenolia, 13700 g 5 paino-%:ista hydroksietyyliselluloosan vesiliuosta (HEC-liuos) (viskositeetti 2 paino-%:isella vesiliuoksella on 300 mPa.s), 572 g 30 paino-%:ista natriumvinyylisulfonaattiliuosta sekä 34 g 15 paino-%:ista Fe(II)SO<sub>4</sub>x7H<sub>2</sub>O-vesiliuosta. Liuoksen pH-arvo on 11,2. Laitteistosta poistetaan ilman happi ja laitteistoon syötetään eteeniä. 20 bar:n eteenipaineessa syötetään 5900 g vinyyliasettaattia ja 10 % pelkistysaineliuoksesta, 20 jossa on 27,1 g rongaliittia 2 litrassa vettä. Kuumennetaan 60 °C:seen ja nostetaan sitten eteenin paine 40 bar:iin. Sitten lisätään 10 % initiaattoriliuoksesta, jossa on 27,1 g tert-butyylihydroperoksidia 2000 grammassa vettä, sisälämpötilan ollessa 60 °C ja jäähdytetään reaktiolämmön 25 poistamiseksi. 24600 g vinyyliasettaattia, ja loput 90 % pelkistysaineliuoksesta ja loput 90 % initiaattoriliuokseseta lisätään lopulta, jolloin eteenin paine pidetään 40 bar:ssa. Sen jälkeen syötetään liuos, jossa on 34,32 g natriumpersulfaattia 800 grammassa vettä ja nostetaan sisälämpötila 80 °C:seen ja pidetään tässä lämpötilassa 1 30 tunti. Sekoitettaessa poistetaan vielä suurin osa reagoimattomasta eteenisäädä ja johdetaan kaasumittariin ja lisätään 2 litraa vettä. Sen jälkeen poistetaan tislamalla tyhjiössä 2 tunnin aikana 2,6 litraa vettä, jonka aikana 35 jäännösvinyylisetaattipitoisuus dispersiossa pienenee 0,05



paino-%:iin, dispersiosta laskettuna. Erotuksen toistamisen jälkeen saadaan vinyylisetaattipitoisuudeksi 0,012 paino-%.

5 Tuloksena saatavan kopolymeeridispersiön ominaisuudet:

	Kiintoainepitoisuus (paino-%)	55
	pH-arvo (elektrodimitaus)	4,8
	Viskositeetti (Pa·s)	0,5
	Vähimmäiskalvonmuodostumis-	< 0
10	lämpötila (MFT), °C	
	Polymerin jäätymislämpötila (T <sub>g</sub> ), °C	2

#### Esimerkit 1 - 4

15 Keksinnön mukaisesti käytettävien vinyylisetaatti/eteeni/vinyylitrimetoksisilaani-kopolymeeridispersioiden valmistus ja sitä seuraava jäännösmonomeerin ja muiden helposti haihtuvien aineosien poisto

20 Polymeroidaan vertailuesimerkin 1 laitteistossa ja senmenetelmien mukaisesti sillä poikkeuksella, että vinyylisetaatin kokonaismäärään 30500 g liuotetaan kasvavia määriä vinyylitrimetoksisilaania ja kutakin tuloksena saatavaa vinyylisetaattiliuosta käytetään esimerkkien 1 - 4 polymeroinneissa. Yksittäisesti lisätään silloin seuraavia määriä vinyylitrimetoksisilaania vinyylitrimetoksisilaania vinyylisetaattiin:

25	Vertailuesimerkki 1	0 g	= 0 paino-%,	kopolymeeristä laskettuna
	Esimerkki 1	34,32 g	= 0,1 paino-%	---
	Esimerkki 2	68,64 g	= 0,2 paino-%	---
	Esimerkki 3	171,6 g	= 0,5 paino-%	---
30	Esimerkki 4	343,2 g	= 1,0 paino-%	---

35 Tuloksena saatavan kopolymeeridispersiön ominaisuudet kuten kiintoainepitoisuus, pH-arvo ja dispersiön viskositeetti esimerkeissä 1 - 4 eivät muuta käytännössä lainkaan verrattuna vertailuesimerkkiin 1. Ainoastaan esimerkissä 4 laskee tuloksena saatavan dispersiön kiintoai-

nepitoisuus 52,7 paino-%:iin ja keskimääräinen partikkelihalkaisija nousee 0,9  $\mu\text{m}$ :iin. Tuloksena saadun dispersiokopolymeerin olennaisia ominaisuuksia lisätyn silaanin määrän kasvaessa ovat laskeva sulamisindeksi, maalin niin sanotun irtoamisen väheneminen tai sen jääminen pois, ja maalin märkäpintalujuuden parantuminen erittäin täytettyihin sisäväreihin perustuen. Taulukossa 1 on esitetty yhteenvetona tiedot karakterististen parametrien vertailun tuloksista.

10 Vertailukokeita varten valmistettujen täysdispersiosisävärien perussekoitusohje:

	Paino-osia
Vesi	3110
Metyylihydroksietyyliselluloosa	60
15 (2 % vesiliuos, viskositeetti 3000 mPa.s)	
Polyakryylihapon Na-suola, moolipaino 2000 (30 paino-% vesiliuos)	35
20 Natriumpolyfosfaatti (10 paino-% vesiliuos)	150
Natriumhydroksidi (10 paino-% liuos)	20
Säilöntäaine	15
Vaahdonestoaine	20
25 Talkki	600
Kaoliini	400
Titaanidioksidi	700
Kalsiumkarbonaatti (partikkeli- koko 90 paino-% < 2 $\mu\text{m}$ )	2300
30 Kalsiumkarbonaatti (partikkeli- koko 50 paino-% < 2 $\mu\text{m}$ )	1500
Muovidispersio (55 paino-%)	1090
Dispersiovärien kokonaismäärä	10 000

35 Dispersiosisävärien valmistus edellä olevan perussekoitusohjeen mukaisesti

Jauhemainen metyylihydroksietyyliselluloosa sirotellaan veteen ja liuotetaan sekoittaen, sen jälkeen lisätään polyakryylihapon ja polyfosforihapon natriumsuolaliuokset ja 10 paino-%:nen natriumhydroksidiliuos sekoittaen. 5 Satuun viskoosiin liuokseen lisätään sitten säilöntäaine ja vaahdonestoaine. Sekoitettaessa saavutetaan liuotuslaitteen avulla sekoitusnopeudeksi 2000 kierrosta/minuutti. Talkki ja kaoliini dispergoidaan joukkoon ja sekoitusnopeus nostetaan 5000 kierrokseen/minuutti. Lisätään 10 titaanidioksidi ja kalsiumkarbonaattilaji. Dispergoidaan vielä 20 minuutin ajan 5000 kierrosta/min., jolloin pigmentti/täyteainepastan lämpötila nousee 60 °C:seen. Annetaan jäähtyä 30 °C:seen. pH-arvo on 9,3.

Kuvatun muovikopolymeridispersiön ominaisuuksien 15 tutkimiseksi sekoitetaan 891 g pigmentti/väriaine-pastaa 109 grammaan kutakin kokeiltavaa 55 painoprosentin muovikopolymeridispersiota (3 min. Lenard-sekoittimessa, 1500 20 kierrosta/min.). Yhden päivän jälkeen siten valmistetut dispersiovärit levitetään 300 µm pyyhkäisyterällä Lenatfoliolle, maalit harjataan Gardner-laitteella sen jälkeen, kun niitä on kuivattu 5 päivää 23 °C:ssa ja 50 % 25 suht. ilman kosteudessa, ja tutkitaan kaksoisharjanvetojen lukumäärä (DBS) gardnerin jälkeen, jotka maali on kestänyt. Tällöin tarkoittaa kasvava DBS-luku maalin laatua. Tulokset voidaan nähdä taulukosta 1.

## Taulukko 1

Kopolymeri- dispersio esimerkistä nro	Kopolymerin vinyylitri- metoksi- pitoisuus, paino-%	Kopolymeri- sulan indeksi i <sub>21,6/120°C</sub>	Maalin kestämien Gardnerien kaksois- harjanve- tojen luku- määrä (DBS)	Maalin repeyty- minen	Mittauksen toisto maalin lämpökäsittelyn jälkeen (4 std. 60°C)	Gardner-DBS Maalin repey- tyminen
1	0,1	11,1	348	keskimää- räinen	275	hieman
2	0,2	4,8	658	ei lainkaan	591	ei lainkaan
3	0,5	4,1	659	ei lainkaan	607	ei lainkaan
4	1	0,3	449	ei lainkaan	296	ei lainkaan
Vertailu- esimerkki 1	0	18,4	217	voimakas	145	voimakas

\*) Esimerkkien 1-4 muovikopolymeridispersioiden kanssa käytetään keksinnön mukaisesti monomeeristä puhdistettuja kopolymeridispersioita, joiden jännösvinyyliasettaattipitoisuus on 0,05 paino-% kopolymeristä laskettuna. Dispersiovärien kiintoainepitoisuus määritetään DIN 53 189:n mukaan ja on silloin 62,75 paino-%. Dispersiovärien haihtuvia ainesosia, melkein kokonaan vedestä koostuvia, on vastaavasti 37,25 paino-%. Keksinnön mukaiset dispersiovärit sisältävät haihtuvia ainesosia kaasukromatografisen määrityksen mukaan siirtymälämpötilassa 250°C, veden lisäksi vain 0,0017 paino-% haihtuvia, vedettämiä aineita.

Kuten taulukon 1 tulokset osoittavat, kasvaa pigmentin sitomiskyky emissiottomilla sisäväreillä, joissa on kasvava määrä vinyylitrimetoksisilaania kopolymerin molekyylipainon kasvaessa (laskeva sulaindeksi  $^{i}21,6$  120 °C:ssa vastaa kopolymerin nousevaa sulaviskositeettia, 21,6 = leimasimen paino kg:na), samalla kun niin sanottu repeytyminen vähenee.

#### Esimerkit 5 - 8

Esimerkki 2 toistetaan esimerkeissä 5 - 8 sillä poikkeuksella, että valmistettaessa kopolymeridispersiota esimerkin 2 mukaisesti muunnellaan vinyyliaetaatin ja eteenin dispersiokopolymerin keskimääräistä partikkelikokoa alan tuntevilla tutulla emulgointiaine/suojakolloidisysteemin modifioinnilla pidettäessä vinyylitrimetoksisilaanipitoisuus 0,2 paino-%:ssa. Silloin osoittautuu, että partikkelikoon kasvaessa dispersion pigmentinsitomiskyky kasvaa. Esimerkeissä 1 - 4 annetun täysdispersiosisävärien perussekoitusohjeen mukaisesti valmistetaan vastaavasti dispersiosisävärejä käyttämällä esimerkkien 5 - 8 dispersioita ja niistä valmistetuille maaleille tehdään Gardnerin kaksoisharjanvetokokeet. Näiden kokeiden tulokset kuten myös yksityiskohdat esimerkkien 5 - 8 kopolymeridispersioiden koostumuksesta ja ominaisuuksista on ilmoitettu taulukossa 2.

#### Vertailuesimerkki 2

Esimerkki 5 - 8 kopolymeridispersioiden vertailuna käytettiin kaupallisesti yleistä vinyyliaetaatti/vinyylidikloridi/eteeniterpolymeridispersiota, jonka MFT on 12 °C. Kuten keksinnön mukaisissa esimerkeissä, luovutaan liuotinaineiden lisäyksestä muovidispersioon tai dispersioväriin. Käyttämällä näitä kaupallisesti yleisiä dispersioita vastaavalla tavalla vastaavissa koesarjoissa kuin esimerkkien 5 - 8 dispersioita saadaan huonompia tuloksia kuin keksinnön mukaisilla kopolymeridispersioilla, joilla on alempi MFT ja joissa on pieni määrä silaanikomonomeri-osuuksia. Tulos on esitetty taulukossa 2.

## Taulukko 2

Esim. nro	Kopolymeerin keskimääräisen partikkelin- $\phi$ :n vaihtelu esi- merkin 2 mukaan /um	Maalaustesti		Mittauksen toisto maalin lämpö- käsitteilyn jälkeen (4 std 60°C)
		Maalin kes- tämien Gard- nerin kaksois- harjanvetojen lukumäärä (DBS)	Maalin repeyty- minen	
5	0,359	570	ei lainkaan	531 ei lainkaan
6	0,264	1373	ei lainkaan	904 ei lainkaan
7	0,218	1266	ei lainkaan	946 ei lainkaan
8	0,176	1034	ei lainkaan	1210 ei lainkaan
Vert. esim. 2	0,161	593	keskimääräinen	573 keskimääräinen

Esimerkki 9

2 litran kolviin, jossa on sekoitin, sisälämpötila-  
mittari ja typen sisäänvienti, syötetään 556,7 g elektro-  
lyyttiä sisältämätöntä vettä (E-vesi), 40 g 20 paino-% ok-  
5 sietyloidun nonyyllifenolin vesiliuosta (oksietyloimisaste  
30), 8 g natriumlauryylisulfaattia, 13,3 g kiteytettyä  
natriumasetaattia ja sekoitetaan. Huoneenlämpötilassa li-  
sätään 10 % monomeeriseoksesta, jossa on 558,9 g vinyyli-  
asettaattia, 239,5 g butyyliakrylaattia ja 1,6 g vinyyli-  
10 trimetoksisilaania ja kuumennetaan seosta. 35 - 45 °C:ssa  
lisätään 1,6 g natriumpersulfaattia liuotettuna 19,2 gram-  
maan vettä, ja seosta kuumennetaan edelleen 70 °C:n sisä-  
lämpötilassa. 2½ tunnin kuluessa syötetään loput 90 % mo-  
nomeeriseoksesta. 10 min. monomeerien syötön jälkeen lisä-  
15 tään 0,8 g natriumpersulfaattia 19,2 grammassa vettä ja  
dispersiota kuumennetaan 85 °C:ssa kahden tunnin ajan. Tä-  
män ajan kuluessa tislataan pois tislaussillan kautta jäl-  
jellä olevat, reagoimattomat monomeerit johdettaessa läpi  
heikko N<sub>2</sub>-virta, jonka jälkeen jäännösmonomeeripitoisuus on  
20 0,05 paino-% dispersiokopolymeeristä laskettuna. Dispersio  
jäähdytetään ja suodatetaan 160 µm:n seulan läpi, jolloin  
jäännöksenä saostuu 0,28 g märkää koagulaattia. Disper-  
siossa on kopolymerin kiintoainepitoisuus 55,1 paino-%,  
keskimääräinen partikkelihalkaisija 137 nm ja kalvonmuo-  
25 dostuslämpötila (valkoisuuspiste/kalvorepeämä) < 0/2 °C.

Täysdispersiosisävärien valmistamiseksi esimerkeis-  
sä 1 - 4 annetun perussekoitusohjeen mukaan valmistettiin  
891 grammasta pigmentti/täyteainepastaa ja 109 grammasta 1  
paino-%:sta, esimerkin 1 muovikopolymeridispersiosta dis-  
30 persioväri. Siitä valmistetulla maalilla oli 23 °C:ssa  
tehdyn 5-päiväisen kuivauksen jälkeen Gardnerin hankauslu-  
juuskokeessa arvo 500 DBS ilman irtoamista.

Vertailuesimerkki 3

Toimitaan kuten esimerkissä 9, kuitenkin sillä muu-  
35 toksella, että monomeeriseoksena käytetään seosta, jossa

on 560 g vinyyliaasettaattia ja 240 g butyyliakrylaattia. Tuloksena saadulla muovikopolymeeridisversiolla on käytännössä sama MFT, kuin esimerkissä 9 valmistetuilla kopolymeeridispersioilla. Tässä saadusta, ei-keksinnön mukaisesta muovikopolymeeridisversiosta esimerkkiä 9 vastaavasti valmistetusta täysdispersiosisäväristä saatiinmaali, jolla on 23 °C:ssa, 5 päivän kuivaamisen jälkeen Gardnerin hankauslujuusksokeessa arvoksi vain 300 DBS keskivahvalla hankauksella. Tämä tulos on selvästi huonompi kuin vastaava, esimerkissä 9, keksinnön mukaisella, silanoliiosuuksia sisältävällä kopolymeeridisversiolla saatu tulos.



## Patenttivaatimukset

1. Dispersiovärit, maalit ja muovidispersio-pääl-  
lysteet, joilla on vähäinen emissio ja jotka ovat vesipi-  
toisten valmisteiden muodossa perustuen olefiinisesti tyy-  
dyttymättömien monomeerien vesipitoisiin muovidispersiopo-  
lymeereihin, joissa pigmentin tilavuuskonsentraatio (PTK)  
on vähintään 60 %, jotka sisältävät vettä, täyteaineita,  
pigmenttejä, muovidispersiopolymeerejä ja apuaineita ryh-  
mästä kostutusaineet, dispergointiaineet, emulgointiaineet,  
suojakolloidit, sakeutusaineet, vaahdonestoaineet, vä-  
riaineet ja säilöntäaineet, t u n n e t u t siitä, että  
vesipitoisen valmisteen haihtumaton osa sisältää koko hai-  
htumattomasta osasta  
35 - 94 paino-% täyteaineita,  
2 - 30 paino-% pigmenttiä,  
                    jolloin täyteaineen ja pigmentin summa muodostaa  
                    65 - 95,9 paino-%,  
0,1 - 10 paino-% apuaineita, ja  
4 - 35 paino-% muovidispersiokopolymeeriä,  
joiden vesipitoisilla dispersioilla on vähimmäiskalvonmuo-  
dostuslämpötila (MFT) < 10 °C, ja muovidispersiokopolymee-  
ri sisältää 0,05 - 2 paino-% tyydyttymättömän, hydrolysoi-  
tuvan, orgaanisen, kaavan I mukaisen piyhdisteen,



monomeeriosuutta, jossa R tarkoittaa  $\omega$ -asemassa olefiini-  
sesti tyydyttymättömää orgaanista tähdettä, ja  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  
jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat ha-  
logeenia, tai -OZ-ryhmää, jossa Z on primäärinen tai se-  
kundäärinen, mahdollisesti alkoksiryhmillä substituoitu  
alkyyli- tai asyyli-tähde tai vety, vesipitoinen valmiste

sisältää haihtuvia, vedettömiä aineosia < 0,1 paino-%, koko haihtumattomasta osasta laskettuna, ja vesipitoisten valmisteiden pH-arvo on välillä 5,5 - 10.

5           2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että muovidispersiokopolymeeri sisältää monomeeriosuuksia ryhmästä vinyyliesterit, vinyyliesteri/eteeni, vinyyliesteri/vinyylidikloridi/eteeni, vinyyliesteri/versatiinihappovinyyliesteri, vinyyliesteri/akryyliesteri ja akryyliesteri/versatiinihappovinyyliesteri/eteeni.

10           3. Patenttivaatimuksen 1 ja/tai 2 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että muovidispersiokopolymeeri sisältää hydrolysoituvina kaavan I mukaisina monomeeriosuuksina yhdisteit<sup>ä</sup> ryhmästä  $\gamma$ -akryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani,  $\gamma$ -metakryylioksi-propyyli-trimetoksisilaani, vinyylitrimetoksisilaani, vinyylitrietoksisilaani, vinyylitrimetyyliglykolisilaani, vinyylitriasetoksisilaani, vinyylitrikloorisilaani, vinyylimetyylidikloorisilaani ja  $\gamma$ -metakryylioksi-propyyli-tris-(2-metoksietoksi)silaani.

15           4. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että muovidispersiokopolymeeri koostuu dispersiokopolymeerien seoksesta, joista osa ei sisällä lainkaan kaavan I mukaisia monomeeriosuuksia ja joista toinen osa sisältää kaavan I mukaisia monomeeriosuuksia sellaisen määrän, että keskimääräinen, kaavan I mukaisen monomeerin pitoisuus koko dispersiokopolymeeriseoksessa on 0,05 - 2 paino-%, koko muovidispersiokopolymeeriseoksesta laskettuna.

20           5. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että muovidispersiokopolymeerin keskimääräinen hiukkashalkaisija on vähintään 0,1  $\mu$ m tai sitä suurempi.

25           6. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen valmiste ei sisällä jäännösmonomeeriä, alhaisempia alkoholeja eikä ammoniakkia ja/tai haihtuvia amiineja tai

30

35

mahdollisesti H<sub>2</sub>S tai merkaptaanina vapauttavia komponentteja ja vesipitoiset valmisteet sisältävät haihtuvia, vedettömiä aineosia yhteensä < 0,5 paino-% koko haihtumattomasta osasta laskettuna.

5           7. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että vesipitoisiin valmisteisiin sisältyvä ja kaavan I mukaisista monomeeriyksiköistä peräisin olevia piitähteitä sisältävä muovidispersiokopolymeeri valmistetaan hienojakoisten monomeerien radikaalisesti initioidulla kopolymeroinnilla kaavan I mukaisten monomeerien kanssa, joiden määrä on 0,05 - 10   2 paino-% kokonaismonomeerimäärästä, vesipitoisessa väliaineessa, käyttämällä samalla hydroksietyyliselluloosaa, ei-ionisia emulgointiaineita ja monomeeristä natriumvinyyli-15   lisulfonaattia emulgointi/suojakolloidisysteeminä, ja kaavan I mukaisista monomeeriosuuksista hydrolyysissä vesipitoiseen dispersioon mahdollisesti muodostuvat haihtuvat alkoholikomponentit, kuten mahdollisesti mukana olevat haihtuvat jäännösmonomeeriosuudet päättyneen polymerointi-20   reaktion jälkeen poistetaan tislaamalla alennetussa paineessa.

          8. Yhden tai useamman patenttivaatimuksen 1 - 7 mukaisen vesipitoisten valmisteiden käyttö, t u n n e t t u siitä, että niitä käytetään rakennesuoja-aineena ja/-25   tai rakennusaineena.

## Patentkrav

1. Dispersionsfärger, målfärger och plastdispersionsfärger med låg emission och som föreligger i form av vattenhaltiga preparat baserade på vattenhaltiga plastdispersionpolymerer bestående av olefiniskt omättade monomerer med en pigmentvolymkoncentration (PVK) på minst 60 %, som innehåller vatten, fyllmedel, pigment, plastdispersionpolymerer och hjälpämnen ur gruppen fuktämnen, dispergeringsämnen, emulgeringsämnen, skyddskolloider, förtjockningsmedel, antiskummedel, färgämnen och konserveringsämnen, k ä n n e t e c k n a d e därav, att den ej flyktiga andelen av de vattenhaltiga preparaten, beräknat på den totala ej flyktiga andelen innehåller

35 - 94 vikt-% fyllmedel,  
 2 - 30 vikt-% pigment,  
 varvid summan av fyllmedel och pigment utgör 65 - 95,9 vikt-%,  
 0,1 - 10 vikt-% hjälpämnen, och  
 4 - 35 vikt-% plastdispersionkopolymer vilkas vattenhaltiga dispersioner har en minimifilmbildningstemperatur (MFT) < 10 °C, och plastdispersionkopolymeren innehåller 0,05 - 2 vikt-% andel omättad, hydrolyserbar, organisk kiselförening med formel I,



vari R betecknar en i  $\omega$ -ställning olefiniskt omättad organisk rest, och  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , vilka kan vara lika eller olika, betecknar halogen, eller en -OZ-grupp, vari Z är en primär eller sekundär, eventuellt med alkoxigrupper substituerad alkyl- eller acylrest eller väte, det vattenhaltiga preparatet innehåller flyktiga, vattenfria komponenter

ter < 0,1 vikt-%, beräknat på hela den ej flyktiga delen, och pH-värdet för de vattenhaltiga preparaten är inom intervallet 5,5 - 10.

5           2. Preparat enligt patentkrav 1, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att plastdispersionkopolymeren innehåller monomerandelar ur gruppen vinylestrar, vinylester/eten, vinylester/vinylklorid/eten, vinylester/versatinsyravinylester, vinylester/akrylester och akrylester/versatinsyravinylester/eten.

10           3. Preparat enligt patentkrav 1 och/eller 2,  
k ä n n e t e c k n a t därav, att plastdispersionkopolymeren som hydrolyserbara monomerandelar med formeln I innehåller föreningar ur gruppen  $\gamma$ -akryloxipropyltrimetoxisilan,  $\gamma$ -metakryloxipropyltrimetoxisilan, vinyltrimetoxisilan, vinyltrietoxisilan, vinyltrimetylglykolsilan, vinyltriacetoxisilan, vinyltriklorsilan, vinylmetyldiklorsilan och  $\gamma$ -metakryloxipropyltris-(2-metoxietoxi)silan.

15           4. Preparat enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att plastdispersionkopolymeren består av en blandning av dispersionskopolymerer, av vilka en del icke överhuvudtaget innehåller monomerandelar med formeln I och av vilka en del innehåller en sådan del monomerandelar med formeln I att medellängden för monomeren med formeln I i hela dispersionskopolymerblandningen är 0,05 - 2 vikt-%, beräknat på hela plastdispersionkopolymerblandningen.

20           5. Preparat enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att medelpartikeldiametern hos plastdispersionkopolymeren är minst 0,1  $\mu$ m eller större.

30           6. Preparat enligt ett eller flera av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det vattenhaltiga preparatet ej innehåller restmonomer, lägre alkoholer eller ammoniak och/eller flyktiga aminer eller eventuellt H<sub>2</sub>S eller merkaptan frigörande komponenter och de vatten-

haltiga preparateten innehåller flyktiga, vattenfria komponenter tillsammans < 0,5 vikt-% beräknat på hela den ej flyktiga delen.

5 7. Preparat enligt ett eller flera av patentkraven  
1 - 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att den i de vattenhaltiga preparaten ingående och kiselrester från monomerandelarna med formeln I innehållande plastdispersionkopolymeren framställs genom radikalinitierad kopolymerisation av monomerer med formeln I, mängden av vilka uppgår till 0,05 - 2 vikt-% av totalmonomerandelen i det vattenhaltiga mediet, under samtidig användning av hydroxietylcellulosa, ej joniska emulgeringsämnen och monomert natriumvinylsulfonat som emulgerings/skyddskolloidsystem, och de vid hydrolys av monomerandelarna med formeln I i  
10 15 den vattenhaltiga dispersionen eventuellt bildade flyktiga alkoholkomponenterna, liksom eventuellt närvarande flyktiga restmonomerandelar avlägsnas genom destillation i undertryck efter avslutad polymerisationsreaktion.

20 8. Användning av ett eller flera av de vattenhaltiga preparaten enligt patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att de användes som byggnadsskyddsmedel och/eller byggnadsmedel.