(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 84055

(51) Kv.lk.5 - Int.cl.5

C 07C 219/08, 215/08, 215/12, 217/28, 233/38,
C 07D 303/36, C 08F 20/10, 20/52, 16/12, 12/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 822743

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 06.08.82

(24) Alkupäivä - Löpdag 06.08.82

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 08.02.83

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 28.06.91

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

07.08.81 US 291010 P

(71) Hakija - Sökande

1. **Rohm and Haas Company**, Independence Mall West, Philadelphia, Pa., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Hutton, Thomas Watkins**, 153 Woodview Drive, Doylestown, Pa., USA, (US)
2. **Merritt, Richard Foster**, 18 Shelly Lane, Fort Washington, Pa., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

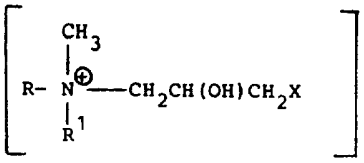
Pinta-aktiivisia anioneja sisältäviä kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä, näiden polymeerejä ja niiden käyttö sekä näitä sisältäviä polymeroitavia seoksia
Kvaternära ammoniumföreningar innehållande ytaktiva anjoner, polymerer av dessa föreningar och deras användning samt polymerisationsblandningar innehållande dessa

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2430286 (C 08F 20/36), US A 3678098 (C 08f 3/64), US A 3694393 (C 08f 3/64),
US A 3702799 (D 21h 3/44)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämän keksinnön kvaternäärisillä ammoniummonomeereilla on kaava I, jossa
R on etyleenisesti tyydyttämätön orgaaninen ryhmä,
R^1 on lineaarinen C_1-C_4-alkyyliryhmä, valinnaisesti hydroksisubstituoitu
X on kloori-, bromi- tai jodiatomi ja
$Y^{\ominus}$ on pinta-aktiivinen anioni.



I

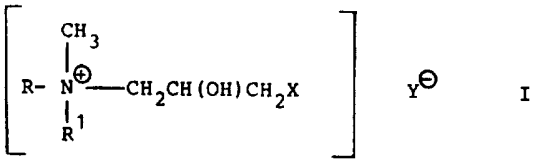
Kaavan (I) halohydriinistä johdettavissa olevat epoksidit ovat muita tämän keksinnön monomeereja.

Monomeerit ovat liukoisia yleisiin orgaanisiin liuottimiin ja komonomeereihin. Keksintö kohdistuu myös näiden monomeerien additiopolymeereihin ja menetelmiin sekä monomeerien että polymeerien valmistamiseksi. Halohydriinimonomeerit ja -polymeerit ovat stabiileja happamilla pH-arvoilla, vaikka ne kykenevät reagoimaan materiaalien kanssa, jotka ovat reaktiokykyisiä hydroksyyli- ja/tai halidiryhmien kanssa. Lämmitettäessä ne reagoivat itsestään ja voivat silloittua. Alkalisilla pH-arvoilla ne tulevat itsestään reagoiviksi; polymeerit silloittuvat hitaasti jopa huoneenlämpötilassa silloittumisnopeuden kasvaessa nopeasti lämpötilan mukaan. Monomeerit liittyvät erityisen tehokkaasti kopolymeereihin. Näitä uusia monomeereja sisältävät polymeerit ovat hyödyllisiä päällyste-, sidos- tai kyllästysaineseoksina.

Kvaternära ammoniummonomerer enligt föreliggande uppfinning har formeln I, vari
R är en etyleniskt omättad organisk grupp,
R^1 är en linjär C_1-C_4-alkylgrupp, som eventuellt är substituerad med hydroxylgrupp,
X är en klor-, brom- eller jodatom och
$Y^{\ominus}$ är en ytaktiv anjon.

Från halohydrinerna med formeln (I) härledbara epoxider utgör ytterligare monomerer enligt föreliggande uppfinning.

Monomererna är lösliga i vanliga organiska lösningsmedel och komonomerer. Uppfinningen hänför sig även till additionspolymerer av dessa monomerer och förfaranden för framställning av såväl monomererna som polymererna. Halohydrinmonomererna och -polymererna är stabila vid sura pH-värden, även om de förmår reagera med material, som är reaktiva med hydroxyl- och/eller halogenidgrupperna. Vid uppvärmning är de självreagerande och kan bli kryssbundna. Vid alkaliska pH-värden blir de självreagerande; polymererna kryssbindes långsamt redan vid rumstemperatur, och kryssbindningshastigheten ökar hastigt med temperaturen. Monomererna inkorporeras särskilt effektivt i kopolymerer. Polymerer innehållande de nya monomererna är användbara som beläggnings-, bindemedels- eller impregneringskompositioner.



I

Pinta-aktiivisia anioneja sisältäviä kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä, näiden polymeerejä ja niiden käyttö sekä näitä sisältäviä polymeroitavia seoksia

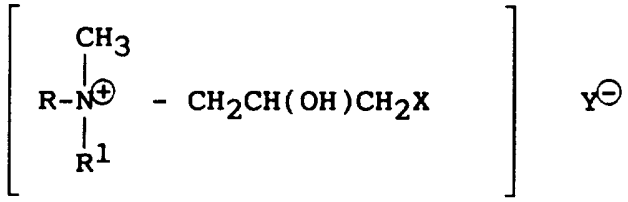
Tämä keksintö koskee pinta-aktiivisia anioneja sisältäviä kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä, näiden polymeerejä ja niiden käyttöä sekä näitä sisältäviä polymeroitavia seoksia. Keksinnön mukaiset polymeerit ovat hyödyllisiä mm. päällystys-, sidos- ja kyllästysseoksissa.

US-patenteissa 3 678 098 ja 3 702 799 selostetaan alan nykytilaa, joka koskee epihalohydriinien reaktioita lukuisten eri orgaanisten yhdisteiden kanssa suuren tuotevalikoiman aikaansaamiseksi. Nämä patentit koskevat tarkemmin sanoen tyydyttämättömien happoesterimonomeerien valmistusta mukaanluettuna akryyli- ja metakryylihappoesterit hyödyllisten kvaternääristen ammoniumsuolamonomeerien valmistamiseksi, jotka kykenevät reagoimaan vinyylityydyttämättömyyttä sisältävien monomeerien kanssa additiopolymeroimalla.

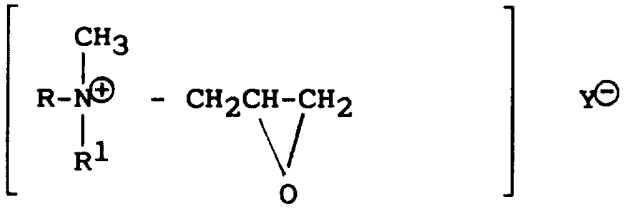
Edellä yksilöidyt patentit koskevat monomeerejä, jotka sisältävät halohydroksipropyylin kvaternäärisen ammoniumryhmän samoin kuin tämä patenttihakemus. Vaikka edellä yksilöidyt patentit kohdistuvat hyödyllisiin yhdisteisiin, monomeerit ovat yleensä vesiliukoisia suoloja, jotka ovat liukenemattomia moniin orgaanisiin liuottimiin ja mahdollisiin komonomeereihin. Näissä monomeereissä voi olla vahvoja emäskationeja ja niiden polymeereissa ja komonomeereissa tämä vahvasti kationinen käyttäytyminen saattaa säilyä. Sitä vastoin tämän keksinnön mukaiset monomeerit ovat yleensä liukoisia epäorgaanisia liuottimia, niillä voi olla vähemmän läpitunkeva ioninen luonne ja tämä vähäisempi ionisen luonteen aste voi säilyä näiden monomeerien polymeereissä. Näin ollen kyseessä olevien monomeerien polymeerejä voidaan seostaa anionisten materiaalien, kuten pigmenttien

ja paksuntimien kanssa kohtaamatta pahoja koaguloitumis- tai stabiilisuussongelmia. Nämä tarkoitukset voidaan saavuttaa samalla, kun ylläpidetään polymeerissa haluttuja vähäenergisiä kovettumisominaisuuksia, ts. kovettumiskykyä edullisesti ympäristön tai hieman korkeammissa lämpötiloissa, kuten 20-100°C:ssa.

Tämän keksinnön erään kohdan mukaisesti aikaansaadaan kvaternäärisiä ammoniummonomeereja, joilla on kaava



tai kaava



joissa R on CH_2 = $C(R^4)$-C(O)Z-A-

jossa

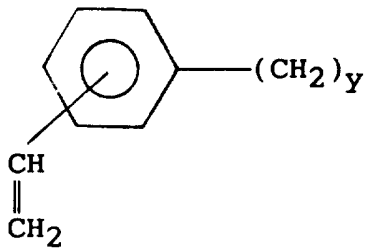
R^4 on vetyatomi tai metyyliryhmä
Z on happiatomi tai $-NR^5-$,

jossa
R^5 on vetyatomi tai korkeintaan n. 10 hiiltä sisältävä alkyyliryhmä, edullisesti vetyatomi tai metyyliryhmä, ja
A on (C_2-C_4)-alkyleeniryhmä, jossa on vähintään kaksi hiiliatomia ketjussa toisiinsa liittyneiden Z- ja $N^{\oplus}$-ryhmien välillä tai

R:llä on rakenne

$R^3-CH_2-(CHR^2)_n-CH_2-$ (II)

jossa
n on 0 tai 1
R^2 on H tai OH ja
R^3 on alkeenioksiryhmä, joka sisältää allyyliryhmän, tai
R:llä on rakenne



(III)

jossa
y on kokonaisluku 1-4;
R^1 on lineaarinen C_1-C_4-alkyyliryhmä, valinnaisesti hydroksisubstituoitu,
X on halogeeni, ja
$Y^{\ominus}$ on pinta-aktiivinen anioni, kuten sulfaatti- tai sulfonaatti- tai fosfaatti- tai sulfosukkinaattianioni.

Yksityiskohtainen kuvaus ensimmäisen toteutusmuodon (a) niiden monomeerien kationiosasta, joissa Z on happiatomi, esitetään US-patentissa 3 678 098 ja 3 702 799. Tässä keksinnössä Y^- on pinta-aktiivinen anioni. Saadussa monomeerissa etyleenisesti tyydyttämätön ryhmä on sitoutunut molekyylin loppuosaan esterisidoksen avulla ja A on edullisesti etylenyyliryhmä. Kun Z on $-NR^5-$, sidos rakentuu amidiryhmän avulla ja A on edullisesti etylenyyli- tai propylenyyliryhmä. Tässä ensimmäisessä toteutusmuodossa (a) edulliset ryhmät R ovat α,β-etyleenisesti tyydyttämättömiä yksiarvoisia ryhmiä, kuten substituoituja C_1-C_4-alkyyliakrylaatteja tai -metakrylaatteja ja vastaavia substituoituja N-alkyyliakryyliamideja ja -metakryyliamideja. Edullisen toteutusmuodon (a) monomeerit voidaan homopolymeroida ja kopolymeroida toistensa kanssa ja kopolymeroida muiden etyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien kanssa, kuten on neuvottu US-patentin 3 678 098 sarakkeen 2 riviltä 75 sarakkeen 3 riville 66.

Toinen edullinen toteutusmuoto (b) sisältää monomeereja, joita on kuvattu EP-patenttihakemuksessa, joka vastaa US-patenttihakemusta, sarja n:o 291143. Edullinen toteutusmuoto (c) sisältää kvaternääriset ammoniummonomeerit, joissa on pinta-aktiivinen anioni ja kvaternäärinen ammoniumkationi, ja joita on kuvattu EP-patenttihakemuksessa, joka vastaa US-patenttihakemusta sarja n:o 291142. Jokaiselle monomeerille (I) on edullista kopolymeroida ne monomeereilla, joilla on samantapaiset suhteelliset reaktiivisuussuhteet, kuten ovat neuvoneet C. Walling teoksessa Free Radicals in Solution, John Wiley, 1957 luku 4 ja Bandrup ja Immergut et al., Polymer Handbook, John Wiley 1975, osa II, erityisesti sivut 249-257.

Hyödyllisiä komonomeereja ovat: akrylaattiesterit, edullisesti C_1-C_4-alkoholien esterit,metakrylaattiesterit, edullisesti C_1-C_8-alkoholien esterit, akryylihappo, metakryylihappo, itakonihappo, styreeni, alkyylistyreenit, vinyyli-

esterit, edullisesti C_1-C_{12}-hapot, erityisesti vinyyliasetaatti, akryyliamidi, metakryyliamidi, akryylinitriili, maleiinihappoanhydridi, vinyylideenikloridi, N-vinyylipyrrolidoni, maleaattiesterit, erityisesti C_1-C_8-alkoholien, fumaraattiesterit, edullisesti C_1-C_8-alkoholien, propeeni, eteeni ja muut olefiinit, vinyylikloridi ja vinyylitolueeni.

Tämän keksinnön edullisessa menetelmässä tertiäärisen amiinin $RN(R^1)CH_3$ vetyhapposuolan annetaan reagoida sopivissa olosuhteissa epihalohydriinin, ts. $X-CH_2-\underline{CH-CH_2}-O$ kanssa, jossa X on kloori-, bromi- tai jodiatomi tai funktionaalisesti halidia vastaava ryhmä, halohydroksipropyylidialkyylikvaternäärisen ammoniumyhdisteen muodostamiseksi. Pinta-aktiivisen anionin vaihtaminen happosuola-anioniin tuottaa sitten kaavan (I) yhdistettä. Edullisesti vetyhappo, jota käytetään tertiäärisen amiinin suolan muodostamisessa, on yksinkertainen epäorgaaninen happo, kuten halogeenihappo, fosforihappo, rikkihappo, mukaanluettuna molekyylipainoltaan pienten orgaanisten sulfaattien, kuten metyylisulfaatin hapot, karboksyylihapot yms., joiden happojen ionisoitumisvakio pKa on 5,0 tai alle sen; edullisimpia ovat kloorivetyhappo ja aivan erityisesti typpihappo. Vaihtoehtoisessa menetelmässä käytetään pinta-aktiivisen anionin vetyhappoa tertiäärisen amiinin suolan muodostamiseen. Tertiäärisen amiinin pinta-aktiivisen suolan annetaan sitten reagoida sopivissa olosuhteissa epihalohydriinin kanssa kaavan (I) yhdisteen muodostamiseksi. Jälkimmäinen vaihtoehto voidaan suorittaa orgaanisessa liuottimessa tai vesi-liuotinsekasysteemissä käyttäen liuottimena erityisesti monomeeria, jonka on määrä olla komonomeeri myöhemmässä kopolymeroinnissa kaavan (I) yhdisteen kanssa.

Lyhyenä yhteenvetona yllä kuvattua menetelmää monomeerin valmistamiseksi voidaan pitää tertiäärisen amiinin konversiona vetyhapposuolaksi, mitä seuraa vetyhapposuolan reaktio pH-välillä n. 6-8 epihalohydriinin kanssa, mitä seuraa jäljempänä kuvattu anioninvaihto ja edelleen hapotus ja lai-

mennus väkevyystasolle, jota toivotaan monomeeriliuoksen lopullisessa käytössä. On huomattava, että kun tertiäärisen amiinin vetyhapposuola kerran on muodostettu, reaktio epihalohydriinin kanssa voidaan suorittaa millä tahansa menetelmistä, jotka on kuvattu edellä mainitussa US-patentissa 3 678 098, erityisesti esimerkeissä ja osassa, joka alkaa sarakkeen 1 riviltä 68 ja päättyy sarakkeen 2 riville 17.

Lisätoteutusmuodossa kaavan (I) halohydroksipropyylidialkyylikvaternäärinen ammoniumyhdiste konvertoidaan vastaavaksi kaavan (IV) epoksidiksi kohottamalla pH-arvoa lisäämällä alkalista materiaalia. Lisäämällä yksi ekvivalentti tai enemmän alkalista materiaalia kaavan (I) monomeeri voidaan konvertoida täydellisesti kaavan (IV) monomeeriksi, vaikka toisinaan voi olla toivottavaa päätyä monomeerien seokseen, joka saadaan epätäydellisellä konversiolla. Alkaliset materiaalit ovat epäorgaanisia alkaleita, kuten alkali- ja maa-alkaliemäksiä, natriumhydroksidia, kaliumhydroksidia, kalsiumhydroksidia, vastaavia karbonaatteja ja muita maa-alkalimetallien alkalisia suoloja. On edullista, että kaikki reaktiovaiheet aina pinta-aktiivisen anionin vaihtoon pienellä ionilla suoritetaan vesipitoisessa väliaineessa, joka tavallisesti sisältää veteen sekoittuvaa orgaanista liuotinta, koska reaktionopeudet voivat olla mitä edullisimmat tällaisessa väliaineessa. Kaavan (IV) monomeerit ovat erityisen hyödyllisiä sekä emulsio- että liuospolymerointiprosesseissa, sekä kopolymeerien että homopolymeerien valmistamiseksi. Käytetyt komonomeerit ovat niitä, jotka eivät reagoi epoksidiryhmän kanssa, joten tuotteet ovat vinyyliadditiokopolymeereja. Liuospolymeroinneissa valitaan liuottimia, jotka eivät reagoi epoksidiryhmän kanssa; aromaattiset hiilivedyt ja näiden seokset muiden reagoimattomien liuottimien kanssa ovat edullisia.

Kaavan (IV) monomeerien polymeereja käytetään normaalisti ilman lisäaktivointivaiheita. Silloittumisreaktion nopeuden

lisäämiseksi kaavan (I) monomeerien kopolymeereja aktivoidaan nostamalla pH neutraaleihin tai alkalisiin olosuhteisiin happamista olosuhteista, joissa niitä normaalisti pidetään johtuen niiden suuremmasta stabiilisuudesta geelittymisen suhteen. Yleensä vesipitoisia systeemejä, jotka sisältävät kaavan (I) monomeerien polymeereja, pidetään pH-arvoissa alle 6 ja aktivoidaan nostamalla pH-arvo yli 6:n lisäämällä alkalia; mitä enemmän alkalia ja mitä korkeampi on saatu pH, sitä nopeampi on polymeerin kovettuminen. Arvellaan, että kaavan (I) monomeereista johdettavissa olevat meeriyksiköt konvertoituvat kaavan (IV) yksiköiksi alkalisissa olosuhteissa ja että glysidyyliryhmien alkalikatalysoidut muuntumiset voivat aiheuttaa polymeerin kovettumista ja liukenemattomuutta.

Tämän keksinnön polymeerit, jotka sisältävät kaavaa (I) vastaavia meeriyksikköjä, voidaan nostaa pH-arvoon yli 7, kuten välille 9-12 tarvitsematta pelätä nopeaa geelittymistä. Näin saatu polymeeri on stabiili rajoitetun aikamäärän, vaikkakaan tällaista polymeeria ei voida säilyttää rajattomasti ilman funktionaalisuuden häviämistä. Kun kaavan (I) monomeerien polymeereja aktivoidaan emäskäsittelyllä n. 1-5 tunnin ajan, ne voivat olla reaktiivisia ja helposti silloittuvia erityisesti, kun niitä käytetään päällysteinä, sidosaineina tai liimoina; korkeilla pH-arvoilla voidaan käyttää lyhyempiä aikoja, kuten muutamia minuutteja. Näin ollen käyttämällä polymeereja, jotka edustavat sellaisten meeriyksikköjen seoksia, jotka on johdettu kaavan (I) ja kaavan (IV) monomeereista, ja säätämällä pH-arvoa, valmistaja voi saavuttaa stabiilisuuden, aktivoinnin helppouden ja reaktiivisuuden tai kovettumistason, jotka eivät olleet alalla aikaisemmin toteutettavissa.

Kaavan (IV) glysidyylikvaternääriset ammoniumliposuolamonomeerit voidaan valmistaa kaavan (I) monomeereista kummalla tahansa kahdesta menetelmästä. Toisessa menetelmässä kvaternäärisen halohydriinin nitraattisuolaa tai muuta pienen

anionin suolaa käsitellään heikolla emäksellä, kuten kaliumkarbonaatilla veden ja orgaanisen liuottimen seoksessa ja konvertoidaan epoksidiksi. Epoksidi konvertoidaan sitten liposuolaksi. Toisessa menettelyssä pienen anionin halohydriinikvartenäärinen suola konvertoidaan ensin liposuolaksi orgaanisen liuottimen liuoksessa ja senjälkeen liposuolaliuoksen ja veden seosta käsitellään emäksellä, kuten natriumhydroksidilla tai kaliumkarbonaatilla halohydriinin konvertoimiseksi epoksidiksi. Epoksidi liuotetaan orgaaniseen liuottimeen ja tämä liuos voidaan sitten pestä vedellä muodostuneen pienen anionin suolan jälkeen poistamiseksi. Kaavan (IV) glysidyyliliposuolamonomeerit on helppo polymeroida massa-, liuos-, emulsio-tai suspensiopolymerointiprosesseissa, liuos- ja emulsiopolymerointien ollessa edullista. On varottava, ettei komonomeereihin sisälly materiaaleja, joiden tiedetään alalla hyvin reagoivan epoksidiryhmän kanssa polymerointiin valituissa olosuhteissa.

Sekä polymeereissa että monomeereissa glysidyyliryhmä ja halohydriiniryhmä voidaan konvertoida toisikseen käsittelemällä sopivilla happamilla ja alkaalisilla materiaaleilla. Kun happoja kuten kloorivetyhappoa lisätään systeemiin, joka sisältää glysidyyliryhmän, ne konvertoituvat sen halohydriiniksi. Kun alkalisia materiaaleja lisätään systeemiin, joka sisältää halohydriiniryhmän, ne konvertoivat sen glysidyyliryhmäksi.

Tämän keksinnön tarkoituksiin käytetty epihalohydriini voi olla epijodihydriini tai epibromihydriini. On kuitenkin edullista käyttää epikloorihydriiniä. On havaittu, että reaktionopeuden (epihalohydriinin reaktio amiinivetyhapposuolan kanssa) ja aminotypessä olevien R^1-substituenttien luonteen välillä saattaa olla riippuvuussuhde. Tästä syystä on yleensä edullista, että R^1 on metyyliryhmä. Siitä huolimatta pitämällä tiukasti kiinni ryhmän R^1 valinnasta yllä kuvatulla ta-

valla voidaan aikaansaada hyväksyttävät aminosuolojen rektionopeudet minkä tahansa epihalohydriinin kanssa.

Kuten esimerkeistä nähdään, tämän keksinnön monomeerit on sopivaa valmistaa ja säilyttää liuoksina. Tämä ei ole kriittinen rajoitus ja haluttaessa ne voidaan väkevöidä ja/tai eristää reaktioväliaineesta, johon ne on liuotettu, poistamalla liuotin tyypillisesti haihduttamalla tyhjössä tai kiteyttämällä.

Tämän keksinnön edullisessa toteutusmuodossa (B) esitetään ryhmä kvaternääristä ammoniumtyyppiä olevia etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeereja, jotka ovat erityisen hyödyllisiä kopolymeroinnissa vinyyliasetaattityyppisten monomeerien kanssa kopolymeerien aikaansaamiseksi, joita kyetään kovettamaan pienellä energialla. Näin ollen tämä toteutusmuoto saattaa tehdä mahdolliseksi kehittää monomeereja ja polymeereja, jotka ovat samantapaisia kuin edellä mainituissa US-patenteissa selostetut, mutta joiden ominaisuudet täyttävät erikoissovellutusten vaatimukset erityisesti, kun halutaan kopolymerointia vinyyliesterin kanssa.

Edullisessa toteutusmuodossa (B) X on sama kuin edellä määriteltiin, n on 0 tai 1, Y^- on pinta-aktiivinen anioni, R^1 on suoraketjuinen (C_1-C_4)-alkyyliryhmä, joka on valinnaisesti hydroksisubstituoitu, R^2 on H tai OH ja R^3 on alkeenioksiryhmä, joka sisältää alkyyliryhmän tai karbalkeenioksiryhmän, joka sisältää kaksoissidoksen, joka on funktionaalisesti eristettyä vinyyliryhmää vastaava. Sanontaa eristetty käytetään tässä erottamaan kaksoissidos konjugoidusta tai kumuloidusta kaksoissidoksesta. Niinpä esimerkiksi akrylaatit ja metakrylaatit sisältävät vinyyliryhmiä, jotka ovat konjugoituja karbonyyliryhmien kanssa, kun taas 3-butenoaatit sisältävät eristettyjä vinyyliryhmiä. On kuitenkin myös todettu, ettei ole välttämättä oltava eristettyjä päätekaksoissidoksia; näin ollen sanonnan "funktionaalisesti vastaava" tarkoituksena on kattaa 2-substituoidut 5-norborneeniyhdis-

teet. Samoin on todettu, että kaksinkertaisesti konjugoidut kaksoissidokset toimivat myös funktionaalisesti vastaavalla tavalla kuin eristetyt vinyyliryhmät; tyypillinen tämän tyyppinen rakenne koostuisi vinyleeniryhmästä suljettuna kahden karbonyyliryhmän väliin. Lopullinen vaatimus on, etteivät tällaiset ryhmät häiritse kvaternääristen yhdisteiden yleisiä ominaispiirteitä, erityisesti niiden kykyä muodostaa additiokopolymeereja ja tällaisten kopolymeerien kykyä silloittua jäljempänä tässä kuvattuihin tarkoituksiin. Keksinnön muu edullinen toteutusmuoto on se, jossa n yllä olevassa kaavassa on 1, R^1 on metyyliryhmä, R^2 on -OH, R^3 on allyylioksiryhmä, X on klooriatomi ja Y^- on pinta-aktiivinen anioni.

Tämän keksinnön edullisessa toteutusmuodossa (C) esitetään ryhmä kvaternääristä ammoniumtyyppiä olevia, fenyleeniä sisältäviä monomeereja, joita voidaan edullisesti käyttää polymeerien valmistukseen, joilla on halutut fenyleeniryhmiin liittyvät ominaispiirteet heikentämättä ominaispiirteitä, jotka liittyvät pienienergiseen kovettumiseen ja kvaternääriseen ammoniumfunktionaalisuuteen. Tällä tavoin US-patenteissa n:ot 3 678 098 ja 3 702 799 esitettyjen monomeerien ja polymeerien hyödyllisyyttä voidaan laajentaa täyttämään erikoissovellutusten vaatimukset ja/tai parantaa haluttuja ominaisuuksia.

Edullisessa toteutusmuodossa (C) X ja R^1 ovat samoja kuin edellä määriteltiin, y on kokonaisluku 1-4 ja Y^- on pinta-aktiivinen anioni. Edellä olevien yhdisteiden kuvaamistarkoituksiin koko tässä selostuksessa ja patenttivaatimuksissa termin "ar-vinyylifenylenyylialkylenyyli" on tarkoitettu käsittävän kaikki vinyylifenylenyyliyhdisteet riippumatta vinyyliryhmän asemasta rengasrakenteessa samoin kuin ne yhdisteet, joissa yksi tai kaksi neljästä fenyleenirenkaan hiiliin kiinnittyneestä vetyatomista on korvattu jäsenillä ryhmästä, johon kuuluvat alemmat alkyyli-, jodi-, bromi-,

kloori-, alemmat alkoksi-, dihydrokarbyyliamino-, karbohydrokarbyyliamino-, hydrokarbyylioksi-, ja karbonyylioksiryhmät siinä määrin, että nämä ryhmät eivät häiritse yhdisteiden yleisiä ominaispiirteitä, erityisesti kykyä muodostaa additiokopolymeereja ja näiden kopolymeerien kykyä silloittua jäljempänä tässä kuvattuihin tarkoituksiin.

Keksinnön edullinen lisätoteutusmuoto on se, jossa vinyylifenylenyylialkenyyliryhmä on vinyylibentsyyliryhmä, ts. jossa y yllä olevassa kaavassa on 1, R on metyyliryhmä, X on klooriatomi ja Y^- on pinta-aktiivinen anioni.

Tässä keksinnössä käytetty pinta-aktiivinen anioni on anioni, joka on pinta-aktiivinen vedessä, ts. se on anioni, joka väkevöityy ilman ja veden jakopinnalle ja alentaa täten veden pintajännitystä. Monet tällaiset anionit, ts. "anionisen pinta-aktiivisen aineen" anioninen osa, ovat tähän alaan perehtyneille tuttuja. Pinta-aktiivisten anionien luokkia, jotka ovat hyödyllisiä tässä keksinnössä, ovat ne, jotka Schwartz ja Perry ovat antaneet luokittelukaaviossa, julkaisussa Surface Active Agents Interscience Publishers 1949, sivut 15 ja 16.

Tässä käytettynä termi "pinta-aktiivinen anioni" käsittää pinta-aktiivisten anionien seokset, joihin kuuluvat kaupalliset materiaalit, jotka usein ovat hiilivetyketjun pituudelta vaihtelevien lajien seoksia. Hyödyllisiä pinta-aktiivisia anioneja ovat ne, jotka ovat suhteellisen hydrofiilisiä pinta-aktiivisten aineiden hydrofiili-lipofiilitasapainoluokituksessa.

Tunnetaan monia anionisten pinta-aktiivisten aineiden tyyppejä ja ne luokitellaan yleensä anionin kemiallisen luonteen mukaan; erityisen hyödyllisiä esimerkkejä ovat rikkihappoesterit tai sulfaatit, jotka ovat liittyneet suoraan

tai välisidoksen kautta hydrofobiseen ryhmään, alkaanisulfonihapot, joissa sulfoni- tai sulfonaattiosa on liittynyt suoraan hydrofobiosaan tai liittynyt välisidoksen, kuten esteri- tai amidi- tai eetterisidoksen kautta, alkyyliaromaattiset sulfonihapot, jotka ovat jälleen joko suoraan tai epäsuorasti sitoutuneet, fosfaatit tai fosfonihapot, tiosulfaatit, sulfonamidit, sulfamiinihapot jne. Edullisia anioneja ovat alkyylisulfaatit, joiden alkyyliryhmässä on 6-20 hiiliatomia, kuten lauryyli- ja myristyylisulfaatit; 8-24 hiiliatomia sisältävät aromaattiset sulfonaatit, kuten dodekyylibentseenisulfonaatti; alkyyli- ja alkaryylioksietyleenisulfaatit, joissa on jopa 10 oksietyleeniyksikköä ja joiden alkyyliryhmässä on vähintään 8 hiiltä, ja joiden anionissa voi olla lukumäärä, joka vastaa 20:ta ynnä oksietyleeniyksikköjen lukumäärää; ja dialkyylisulfosukkinaatit, joiden kahdessa alkyyliryhmässä on yhteensä 6-30 hiiliatomia. Edullisimpia anioneja ovat dodekyylibentseenisulfonaatit, lauryylisulfaatti, myristyylisulfaatti, tridekyylisulfaatti, dioktyylisulfosukkinaatti, di-isobutyylisulfosukkinaatti ja dioktyylifosfaatti. Eri anionisia pinta-aktiivisia aineita on tavallisesti kaupallisesti saatavana alkalimetallisuoloina, ammoniumsuoloina tai molekyylipainoltaan pienten amiinien suoloina.

Lipofiiliset suolat (I) ja (IV) valmistetaan sekoittamalla keskenään veteen sekoittumatonta orgaanista liuotinta, vettä, kvaternääristä ammoniummonomeerisuolaa ja anionista pinta-aktiivista suolaa. Veteen sekoittumaton liuotin voi olla ketoni, alkoholi, esteri, aromaattinen hiilivety, mutta edullisesti se on vinyylimonomeeri, kuten akrylaatti- tai metakrylaattiesteri tai styreeni. Liposuolan parhaan saannon saamiseksi kvaternääristä ammoniumsuolaa ja anionista pinta-aktiivista suolaa tulee sekoittaa yhtä monta ekvivalenttia tai suunnilleen niin. Aineosien sekoittamisen jälkeen saadaan kaksi nestefaasia. Orgaaninen faasi

sisältää liposuolaa (I) tai (IV) yleensä yli 80 %:n, edullisesti 90 %:n tai jopa 95 %:n saannolla ja puhtautena. Vesifaasi sisältää pääkomponenttina (tavallisesti epäorgaanisen) vesiliuokoisen kationin anionisesta pinta-aktiivisesta aineesta ja (tavallisesti epäorgaanisen) vesiliukoisen anionin kvaternäärisestä ammoniumkomponentista. Nämä vesiliukoiset ionit eivät ole misellejä muodostavia ioneja eikä niillä ole merkittävää taipumusta väkevöityä veden pinnalle, kuten on luonteenomaista pinta-aktiivisille anioneille. Kun liposuolaa on määrä käyttää komonomeerina emulsiopolymeroinnissa, edullinen liuotin olisi jokin muista komonomeereista. Vaikkei ole välttämätöntä erottaa ja poistaa epäorgaanisia suoloja sisältävää vesikerrosta, sen erottaminen saattaa olla edullista emulsiokopolymeerin valmistamiseksi, joka on vapaa vieraista suoloista. Tällaiset suolat ovat usein haitallisia lopullisen polymeerikalvon ominaisuuksille johtuen kasvaneesta herkkyydestä vedelle. Tässä käytettynä "lipofiilinen suola (I) tai (IV)" ja "kvaternäärinen liposuola" ovat synonyymejä. Termi "lipofiilinen" on se, jota käytetään kolloiditieteessä määrittelemään "öljyä rakastavia" tai öljyliukoisia materiaaleja.

Seuraavat lausunnot ovat pelkästään teoreettisia ja ne voivat olla hyödyllisiä tämän keksinnön monomeerien käyttökelpoisuuden ymmärtämisessä, erityisesti mitä tulee niiden liittämiseen polymeereihin emulsiokopolymeroinnissa. Ne eivät kuitenkaan rajoita tämän keksinnön suojapiiriä millään tavoin. Monomeerit ovat öljyliukoisia ja verrattain liukenemattomia veteen, joten huolimatta näiden monomeerien anionisen pinta-aktiivisen osan pitoisuudesta ne eivät käyttäydy pinta-aktiivisten aineiden tapaan. Tämän arvellaan johtuvan siitä, että ympäröivät orgaaniset ryhmät, ts. typpiatomia ympäröivät neljä orgaanista ryhmää ja anionin varautuneeseen osaan kiinnittynyt suuri hiilivety suojaavat suolan varautuneita alueita. Näin ollen monomeerit pyrkivät jakautumaan emulsiopolymeroinnissa oleviin orgaa-

nisiin faaseihin, ts. monomeeriemulsiossa oleviin monomeerihiukkasiin ja polymeeriemulsiossa oleviin polymeerilateksihiukkasiin ja molempiin näihin polymeroinnin aikana. Verrattuna mihin tahansa pinta-aktiivisiin aineisiin, joita normaalisti käytetään emulsiopolymeroinnissa, nämä monomeerit eivät väkevöidy tehokkaasti vesifaasin ja kasvavan polymeerihiukkasen jakopinnalle. Näiden monomeerien läsnäolo kasvavassa lateksipolymeerihiukkasessa arvellaan olevan se hyvin tärkeä tulos, että silloittuva kvaternäärinen monomeeri tulee liitetyksi tasaisesti polymeeriin; sensijaan että se olisi oleellisesti polymeerihiukkasen pinnalla. Tämän kvaternäärisen monomeerin tehokkaampi käyttö, joka on suhteellisen kallis monomeeri, johtaa sekä parempaan silloittumiseen että pienempiin kustannuksiin johtuen tasaisesta liittymisestä erityisesti, koska sitä ei olennaisesti menetetä veteen liukenevana polymeerina.

Tämän keksinnön liposuolamonomeerit ovat yleensä liuokoisia orgaanisiin liuottimiin ja liukenemattomia veteen. Näin ollen kvaternäärisiä ammoniumliposuolamonomeereja on helppo käyttää orgaanisissa liuospolymeroinneissa ja ne soveltuvat erityisen hyvin polymerointiprosesseihin, joissa on toivottavaa muodostaa joidenkin tai kaikkien monomeerien keskinäinen liuos ennen polymerointia. Tämä liukoisuusominaisuus on erityisen edullinen massapolymeroinneissa, joissa on toivottavaa muodostaa monomeerien liuos, samoin kuin suspensiopolymeroinnissa. Kun kyse on emulsiopolymeroinneista, alan aikaisemmat kvaternääriset ammoniummonomeerit pyrkivät erottumaan polymeroinnin aikana tuottaen runsaasti kvaternääristä ammoniumia sisältäviä polymeerijakeita, joilla on suurempi vesiliukoisuus kuin polymeerin loppuosalla. Nämä runsaasti vettä sisältävät jakeet myötävaikuttavat lopullisten tuotteiden, kuten päällysteiden, sideaineiden tai liimojen vesiherkkyyteen, jotka on tehty polymeeriemulsiosta. On erityisen huomionarvoista, että

tämän keksinnön monomeereista tehdyn polymeerin funktionaalisten kvaternääristen ammoniummeeriyksikköjen pieni-energiset kovettumisominaisuudet säilyvät.

Tämän keksinnön kvaternääriset ammoniummonomeerit ovat polymeroituvia ja tähän tarkoitukseen voidaan käyttää niiden liuoksia suoraan. Mitä tahansa tunnettua vapaaradikaalityyppistä polymerointi-initiaattoria voidaan käyttää. Esimerkkejä ovat t-butyylihydroperoksidi, ammoniumpersulfaatti ja alkalimetallipersulfaatit kuten natrium- tai kaliumpersulfaatit. Niitä käytetään tavallisina annoksina, kuten 0,1-2 paino-% monomeerin painosta. Niitä voidaan käyttää natriumhydrosulfiitin tai muiden redoksisysteemeissä olevien pelkistyaineiden kanssa. Vaihtoehtoisesti polymerointi voidaan suorittaa valokemiallisella säteilyllä.

Emulsiopolymerointimenettelyt ovat erityisen tehokkaita tämän keksinnön pienellä energialla kovettuvien kvaternääristen ammoniummonomeerien polymerointiin. Emulgaattoreina emulsiopolymeroinnissa voidaan käyttää mitä tahansa yleisesti käytettyjä ionittomia pinta-aktiivisia aineita, kuten alkyylifenyylipolyetoksietanolit, joissa on n. 10-50 tai useampia oksietyleeniyksikköjä ja mitä tahansa anionisia pinta-aktiivisia aineita, edullisesti edellä lueteltuja lajeja. Verrattain halpojen anionisten pinta-aktiivisten aineiden käyttö emulgaattoreina tämän keksinnön kvaternääristen ammoniumliposuolamonomeerien kanssa erottaa nämä monomeerit edelleen alan aikaisemmasta kvaternäärisestä monomeerista. Alan aikaisempia monomeereja, jotka eivät olleet liposuoloja, käytettiin yleensä ionittomien tai kationisten pinta-aktiivisten aineiden kanssa. Tämän keksinnön anionisella pinta-aktiivisella aineella stabiloituja emulsiopolymeereja voidaan luonnollisesti sekoittaa tunnettuihin kaupallisiin anionisesti stabiloituihin emulsiopolymeereihin erikoisominaisuuksien ja erilaisten synergisten vaikutusten saavuttamiseksi.

Yhtä tai useampia tyydyttämättömiä monomeereja, joissa on ryhmä

$$H_2C = C<$$

voidaan polymeroida tämän keksinnön kvaternääristen monomeerien kanssa sellaisissa olosuhteissa, että polymerointiväliaine pidetään kohtuullisen happamana edullisesti pH-välillä 4-7. Niinpä on mahdollista valmistaa tällä menetelmällä kyseessä olevien kvaternääristen monomeerien homopolymeereja ja/tai kopolymeereja kvaternääristen monomeerien kanssa, joita on esitetty edellä mainitussa US-patentissa 3 702 799 alkaen sarakkeen 4 riviltä 51 ja jatkuen sarakkeen 5 rivil-le 22.

Identifioitaessa sopivia vinyylisysteemejä reaktioon kvaternääristen ammoniumliposuolamonomeerien kanssa on noudatettava varovaisuutta monomeerien reaktiivisuussuhteiden ja/tai Q ja e-arvojen suhteen määritettynä Alfrey-Pricen Qe-kaavion mukaisesti, jota on selostettu yllä mainituissa teoksissa Free Radicals in Solution ja Polymer Handbook. Käyttäen hyväksi tämän tyyppistä tietoa tämän keksinnön toteutusmuodon sopiva valinta voidaan tehdä sen oletetuista suhteellisista reaktiivisuussuhteista r^1 ja r^2 ja vinyylimonomeerien vastaavasta arvosta. On edullista, että liposuolamonomeerin ja komonomeerien suhteelliset reaktiivisuussuhteet eroaisivat korkeintaan kertaluvulla 10 eikä kumpikaan saisi olla 0. On selvää, että kvaternäärisen ammoniumliposuolamonomeerin Q- ja e-arvojen pitäisi olla samanlaiset kuin kopolymeerin muodostukseen käytetyillä vinyylimonomeereilla.

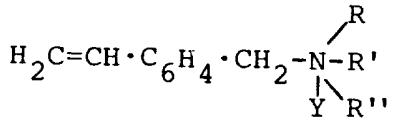
Tämän keksinnön kvaternäärisiä ammoniumliposuolamonomeereja voidaan homopolymeroida mutta edut niiden käytössä saadaan kopolymeroinnissa, jossa käytetään hyväksi näiden monomeerien erinomaisia liukoisuusominaisuuksia orgaaniseen faasiin.

Kvaternääristen ammoniumliposuolamonomeerien kanssa käytettyjä edullisia monomeereja ovat happo- ja happoanhydridimonomeerit. Tavallisesti happomonomeerien (anionisia) käyttöä kopolymeroinnissa kvaternääristen ammoniummonomeerien (kationisia) kanssa vältetään mutta tässä keksinnössä nämä ovat eräitä edullisimmista polymeeriseoksista. Edullisesti käytetty happokomonomeerin määrä on pienempi tai noin yhtä suuri kuin kvaternäärisen ammoniummonomeerin määrä mooleina laskettuna, mutta joissakin tapauksissa molaarinen ylimäärä happoa on toivottavaa. Hapot voivat olla mitä tahansa α,β-tyydyttämättömistä hapoista, kuten monokarboksyylihappoja, edullisesti akryyli-, metakryyli- ja krotonihappoja ja maleiini- ja fumaarihappojen puoliestereitä; akryyli- ja metakryylihapon ollessa edullisempia; samoin kuin polykarboksyylihappoja, kuten maleiini-, fumaari- ja edullisesti itakonihappoja. Kvaternäärisen ammoniumliposuolamonomeerin pitoisuus on painosta laskettuna hyödyllisesti jopa 100 %, alueiden 90-100 % ja 0,2-50 % ollessa edullisia alueen 0,5-10 % edullisempi ja alueen 1-5 % edullisin. Karboksyylihappomonomeerin pitoisuus on painosta laskettuna edullisesti korkeintaan 5 % ja edullisemmin 0,1-1 %.

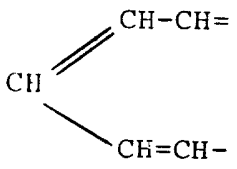
Tämän keksinnön monomeereista valmistettujen kopolymeerien yllättävä piirre on, että monilla voi olla vain vähäistä, jos lainkaan kationista luonnetta. Tämän vuoksi riippumatta siitä, että polymeerissa on kationisia meeriyksikköjä, ne voidaan seostaa yleisesti käytettyjen anionisten materiaalien (kuten pigmenttien,paksuntimien, väriaineiden, täyteaineiden jne.) kanssa ilman koaguloitumista, liiallista paksunemista, öljyn muodostusta tai muita merkkejä epätyydyttävästä stabiilisuudesta varastoitaessa. Tietyissä sovellutuksissa saattaa kuitenkin olla toivottavaa, että polymeereilla on kationinen luonne. Tämä voidaan saavuttaa käyttämällä kvaternäärisiä ammoniummonomeereja, jot-

ka eivät ole liposuolamonomeereja, kaavan I liposuolamonomeerien lisäksi polymeerin valmistuksessa. Yleensä on täysin mahdollista käyttää kaavan I monomeereja muiden kvaternääristen ammoniummonomeerien kanssa, joita ovat: ne, joissa on sama kationi kuin tämän keksinnön monomeereissa, mutta joissa ei ole pinta-aktiivista anionia; ne, joissa on pinta-aktiivinen anioni ja kvaternäärinen ammoniumkationi, jollaista ei käytetä tässä keksinnössä; ja ne kvaternääriset ammoniummonomeerit, jotka eroavat sekä anionin että kationin suhteen tässä keksinnössä käytetyistä. Nämä erilaiset muut kvaternääriset ammoniumsuolat eivät myötävaikuta kyseessä olevien liposuolamonomeerien etuihin, varsinkaan pienienergisiin kovettumisominaisuuksiin ja liukoisuuteen orgaanisiin liuottimiin ja monomeereihin.

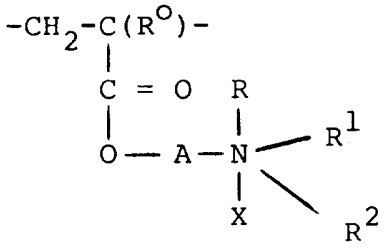
Esimerkkejä kvaternäärisistä ammoniummonomeereista, joita voidaan käyttää komonomeereina tämän keksinnön polymeerien valmistuksessa, ovat ne, joita Silvernail et al. ovat kuvanneet US-patentissa 3 011 918 sarake 2, rivit 17-37 vinyylibentsyylikvaternäärisiksi ammoniumyhdisteiksi, joilla on yleinen kaava



jossa R, R' ja R'' esittävät kukin riippumattomasti yksiarvoista radikaalia, joka on jokin seuraavista: CH_2OHCH_2- $CH_3CHOHCH_2$, $CH_2OHCHOHCH_2$- ja alkyyli-, aryyli-, sykloalkyyli- ja aralkyylihiilivetyradikaalit ja R, R' ja R'' yhdessä esittävät kolmiarvoista radikaalia, jolla on kaava



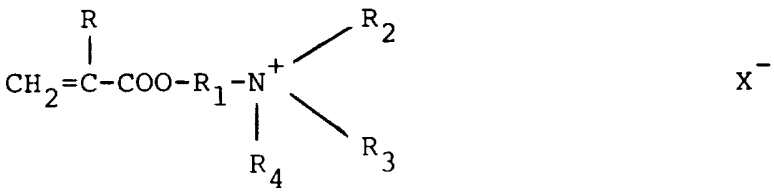
jossa kolme valenssia ovat kiinnittyneet typpiatomiin ja sanottu ryhmä R sisältää kaikkiaan korkeintaan 12 hiiliatomia aineosaradikaalien summana ..."; ne,joita Fordyce et al. ovat kuvanneet US-patentissa 3 023 162 polymeerissa läsnä olevana meeriyksikkönä sarakkeen 2 riveillä 10-31"... kvaternäärisenä yksikkönä, jolla on rakennekaava:



(II)

jossa R^O on H tai edullisesti CH_3
A on jokin seuraavista: $-(CH_2)_2-$
$-(CH_2)_3-$ ja $-CH_2CH(CH_3)-$
R^1 on metyyli- tai etyyliryhmä
R^2 on metyyli- tai etyyliryhmä
R on jokin seuraavista: β-hydroksietyyli-, β-hydroksipropyyli- ja α-hydroksipropyyliryhmä ja
X on hydroksyyliryhmä tai negatiivinen suolan muodostava radikaali tai atomi.

Esimerkkejä näistä negatiivisista radikaaleista ovat halidit, kuten kloridi, bromidi ja jodidi, sulfaatti, esim. metyylisulfaattianioni, asetaatti, tartraatti, propionaatti, sitraatti, fosfaatti jne."; ja ne, joilla Samour et al ovat esittäneet US-patentissa 3 861 948, sarake 1, rivi 65 - sarake 2, rivi 23, oleva kaava



jossa R esittää vetyatomia tai metyyliryhmää; R_1 esittää 2-12 hiiliatomia sisältävää alkyleeniryhmää, mukaanluettuna etyleeni-, propyleeni-, butyleeni-, heksyleeni- ja dekyleeniryhmät tai R_1 esittää 2-hydroksipropyleeniryhmää; R_2 ja R_3 esittävät molemmat riippumattomasti alkyyliryhmää, jossa on 1-4 hiiliatomia; R_4 esittää (a) 1-6 hiiliatomia sisältää alkyyliryhmää tai (b) ryhmää, jolla on kaava:



jossa R_5 esittää vetyatomia tai alkyyliryhmää, jossa on 1-6 hiiliatomia tai (c) ryhmää, jolla on kaava $-CH_2-Y$, jossa Y esittää ryhmää $-CONH_2$, -COOH tai $-COOR_6$, jossa R_6 esittää alkyyliryhmää, jossa on 1-6 hiiliatomia; ja jossa X esittää Cl-, Br- tai $-SO_4R_7$-ryhmää, jossa R_7 esittää metyyli-, etyyli- tai tolyyliryhmää. Alaan perehtynyt toteaa monien muidenkin kvaternääristen yhdisteiden olevan hyödyllisiä.

Tämän keksinnön mukaisten yhdisteiden polymeerit tarjoavat laajan käyttöalueen johtuen niiden kyvystä polymeroitua ja silloittua edelleen itse reaktion kautta, ja myös johtuen niiden kyvystä reagoida suuren joukon kanssa muita materiaaleja. Aktivoidut epoksidiryhmät ovat alaan perehtyneille tunnettuja reaktiokyvystään monien kerareagenssien kanssa, erityisesti niiden, joissa on korvattava vetyatomi, kuten alkoholien, happojen, primääristen ja sekundääristen amiinien, fenolien jne. kanssa. Polymeerit ovat erityisen sopivia, kun niitä käytetään yksin tai seostettuna teollisissa sovellutuksissa, kuten sideaineissa, päällysteissä ja liimoissa.

Polymeerit ovat erityisen hyödyllisiä kirkkaissa tai pigmentoiduissa päällysteissä, jotka on tarkoitettu käytettä-

väksi pehmeillä alustoilla, kuten vinyyleillä, nahalla ja paperilla samoin kuin kovilla alustoilla, puu-, metalli-, mineraali- ja tiepinnoilla. Päällyste palvelee näissä käytöissä erilaisia hyvin tunnettuja koriste- ja suojaustarkoituksia, kuten kulutuskestoisuutta, liuotinkestoisuutta, pesuainekestoisuutta, hankauskestoisuutta, ulkonäön parannusta jen. Pigmenttipainovärien sideaineina polymeerit ovat hyödyllisiä painomusteissa, jotka muodostavat pitkäaikaisen kuosin tai koristeen kudotuille tai ei-kudotuille kankaille, kalvoille, jäykille levyille jne. Joko synteettisten tai luonnonmateriaalien, kuten polyolefiinien, polyestereiden, raionin, nylonin, lasikuidun, puun, villan jne. kuidut voidaan sitoa näiden polymeerien avulla ei-kudottujen kankaiden muodostamiseksi,erityisesti erittäin pitkäikäisten kankaiden, jotka on tarkoitettu sellaisiin käyttöihin kuten vaatteiden sisävuorauksiin, kuitutäyte-eristyksiin, suodatinmateriaaliksi, kilpikankaan komponentteihin ja erilaisiin vaatetus- ja koristekankaiden muotoihin. Käytettäessä näitä polymeereja yksin tai seostettuna, ne tarjoavat vahvoja ja pitkäikäisiä liimoja, jotka ovat erityisen hyödyllisiä kudottujen tai ei-kudottujen kankaiden, kalvojen, kovien levyjen, vaahdotettujen materiaalien jne. laminointiin missä tahansa yhdistelmässä kaksi- tai monikerroslaminaattien muodostamiseksi. Nukkaliimana tai sen komponenttina käytettäessä polymeeri toimii liimaten sellaisten materiaalien, kuten nylonin, polyesterin tai raionin kuituhöytyvät alustaan, kuten kankaisiin,joko kudottuihin tai ei-kudottuihin, jäykkiin levyihin ja vaahtoihin. Pyyhkeitä, liinoja ja muita paperituotteita, joilla on hyvä mekaaninen lujuus ja vedenkestoisuus, valmistetaan sitomalla puukuituja tai näiden seoksia muiden kuitujen kanssa käyttäen kyseessä olevia polymeereja sideaineina. Toinen näiden polymeerien käyttö on nahan parkituksessa. Polymeerilateksit ovat erityisen hyödyllisiä kaikissa näissä sovellutuksissa, vaikka muilla tavoin valmistetut polymeerit voivat olla sopivia vaihtoehtoja, ku-

ten liuospolymeerit käytettäväksi pintapäällysteinä tai liimoina.

Keksinnön esimerkkejä esitetään nyt, jotta olisi mahdollista ymmärtää keksintöä täydellisemmin, osien ja prosenttien ollessa lasketut painon mukaan ja lämpötilan ollessa Celsius-asteina, ellei toisin mainita. Käytetään seuraavia lyhenteitä:

CH-DMA	- N,N-dimetyyli-N-(metakryylioksietyyli)-N-(3-kloori-2-hydroksipropyyli)-ammoniumsuola
DDBS	- Dodekyylibentseenisulfonaatti
DiB	- Di-isobutyylisulfosukkinaatti
AA	- Akryylihappo
EA	- Etyyliakrylaatti
IA	- Itakonihappo
AN	- Akryylinitriili
BA	- Butyyliakrylaatti
MMA	- Metyylimetakrylaatti
AM	- Akryyliamidi
MA	- Metyyliakrylaatti

Esimerkki 1 - Liposuolan valmistus

Astiassa sekoitetaan perusteellisesti 80 g etyyliakrylaattia: 133,6 g 30,4-%:ista CH-DMA-nitraatin vesiliuosta (40,6 g), 45,24 g natriumdodekyylibentseenisulfonaattia (Na-DDBS) ja 2 g 1,6-N-typpihappoa. Kahden nestekerroksen annetaan erottua. Ylempi (orgaaninen) kerros, 169,4 g, sisältää 71,7 g kiinteitä aineita, joissa on 0,687 m-ekviv./g hydrolysoituvaa kloridia. Panostetusta 32,5 g:n CH-DMA-kationimäärästä 29,2 g (90 %) todetaan orgaanisesta kerroksesta ja 4,0 g (12 %) vesikerroksesta. Teoreettisesta liposuolan eli CH-DMA-DDBS-määrästä (74,75 g) 67,1 g (90 %) voidaan laskea kuuluvaksi orgaaniseen faasiin.

Samalla tavoin valmistetaan CH-DMA:n liposuoloja käyttäen anionisena pinta-aktiivisena aineena yhdistettä $CH_3(CH_2)_{11}$ $-(OCH_2CH_2)_4SO_4Na$, $C_8H_{17}-C_6H_4(OCH_2CH_2)_4SO_4Na$, natriumdi-isobutyyli-, diheksyyli-, disykloheksyyli- ja dioktyylisulfosukkinaatteja, natrium-2-etyyliheksyylisulfaattia ja natriumlauryylisulfaattia. Samalla tavoin myös natrium-DDBS:n kanssa valmistetaan dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidin, ar-vinyylibentsyylidimetyyliamiinin ja 1-allyylioksi-3-dimetyyliamino-2-hydroksipropaanin epikloorihydriiniadduktin liposuoloja. Kaikki liitetään sitten kopolymeereihin esimerkin 2 menettelyllä.

Esimerkki 2 - Kopolymeerin valmistus

Emulsio:

Valmistetaan monomeeriemulsio, jossa on 279 g H_2O, 64,8 g oktyylifenyylipoly(39)oksietyleenietanolia, 2,38 g AA, 1154,5 g EA ja 65,4 g CH-DMA-dodekyylibentseenisulfonaattia. Kolmen litran 4-kaulakolvi varustetaan sekoittajalla, lämpömittarilla, palautusjäähdyttäjällä, 50 ml:n byretilla ja monomeerin syöttölaitteella. Jatkuva additioredoksipolymerointi suoritetaan typen alaisena, kun läsnä on lisäksi 372 g alunperin kolviin panostettua vettä, n. 60°C:ssa noin kolmen tunnin ajan. Polymeroinnin päätyttyä käytetään vapaaradikaalipuhdistajaa reagoimattomien monomeerien tason laskemiseksi; kolvin sisältö jäähdytetään ja 3,5 g natriumasetaattia liuotettuna 12 g:aan vettä lisätään. Lopullisen polymeeriemulsion pH on 4,6, viskositeetti 0,19 NS/m^2 (190 cP) ja kuiva-ainepitoisuus 58,5 %.

Samalla tavoin valmistetaan emulsiopolymeereja käyttäen CH-DMA-liposuoloja, jotka sisältävät anionina di-isobutyylisulfosukkinaattia, diheksyylisulfosukkinaattia, disykloheksyylisulfosukkinaattia, dioktyylisulfosukkinaattia, 2-etyyliheksyylisulfaattia, lauryylisulfaattia, Polystep® B-10- ja Polystep® B-27-valmisteita (Stepan Chemical Co.).

Esimerkki 3 - Kvaternääristen liposuolojen kopolymerointitehokkuus

Emulsiokopolymeereja, joiden kuiva-ainepitoisuus on 56 %, ja joiden koostumus on 96,65 osaa EA/3 osaa CH-DMA-liposuolaa (laskettuna nitraattina)/0,35 osaa AA valmistetaan kolmesta esimerkin 1 liposuolasta. Jokaista emulsiota, määrältään 40 g, laimennetaan 120 g:lla vettä ja 23 g jokaista laimennettua emulsiota (14 % kuiva-ainetta) sentrifugoidaan polymeerin kiinteiden aineiden erottamiseksi seerumista. Seerumifaasi analysoidaan kiinteiden aineiden ja kokonaiskloridin suhteen; sentrifugoidun näytteen kokonaiskloridipitoisuus on 0,299 m-ekviv. Valmistetaan tarkistusnäyte käyttäen CH-DMA-nitraattia liposuolojen sijasta; tämän sentrifugoidun näytteen kokonaiskloridipitoisuus on 0,386 m-ekviv. Tulokset esitetään yhteenvetona seuraavasti:

Anioni	Seerumin paino g	Seerumin kokonaiskloridi m-ekviv.	Seerumin kuiva-ainepit. %	Kvaternäärisen liposuolan jae seerumissa
2-etyylihek-syylisulfaatti	18,7	0,021	0,78	0,07
Lauryyli-sulfaatti	18,2	0,013	0,57	0,04
Dodekyylibent-seenisulfo-naatti	18,2	0,009	0,47	0,03
Nitraatti	18,3	0,286	0,90	0,74

Tulokset osoittavat, että yli 90 % kvaternäärisestä liposuolasta löytyy emulsion kiinteästä polymeerifaasista, kun taas vain 25 % kvaternäärisestä suolasta on kiinteässä polymeerifaasissa, kun kvaternäärisen ammoniumin vastaioni on nitraatti.

Samalla tavoin emulsioita, joilla on koostumus 98,9EA/0,1AA/1,0CH-DMA-liposuolaa (laskettuna nitraattina) analysoidaan seerumifaasissa olevan kvaternäärisen liposuolan jakeen suhteen seuraavin tuloksin.

Lipofiilinen anioni	Kvaternääristä jaetta seerumissa
Polystep® B-10, Stepan Chem.Co.	0,07
$nC_{12}H_{25}(OC_2H_4)_4SO_4Na$	0,09
Di-isobutyylisulfosukkinaatti	
Dodekyylibentseenisulfonaatti	0,08

Esimerkki 4 - Kvaternäärisen liposuolakopolymeerin silloitus

Sellaisten kovetettujen emulsiopolymeerien silloittumista mitattuna tilavuuden paisumissuhteina ja liuottimeen liukenevana jakeena, jotka on valmistettu käyttäen CH-DMA-nitraattia, verrataan niihin, jotka sisältävät CH-DMA-liposuoloja. 100 g emulsioita, joissa on 50 % kuiva-aineita, käsitellään 10 %:lla natriumhydroksidilla (0,5-1,0 g) paitsi esimerkissä 4A, jossa käsittely suoritetaan neljällä osalla 15 %:sta natriumseskvikarbonaattia: kaikki edustavat ylimäärää emästä aktivoinnin vaatimaan stökiömetriseen määrään nähden. Noin 0,8 g käsiteltyä emulsiota levitetään pistelaattaonteloon ja annetaan kuivua ilmassa ja kovettua viikon ajan huoneenlämpötilassa. Juuri valmistettujen kovetettujen rakeiden annetaan paisua neljä päivää 25-40 g:n erissä dimetyyliformamidia (DMF) ja klooribentseeniä (C_6H_5Cl) tilavuuden paisumissuhteen ja liuottimeen liukenevan jakeen määrittämiseksi. Tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon.

Sekä pienempi tilavuuden paisumissuhde että vähäisemmät liuottimeen liukenevat osat, jotka nähdään esimerkkien 4B ja 4C kopolymeerissa, osoittavat kvaternäärisillä liposuoloilla saavutettua erinomaista silloittumista silloinkin, kun niitä on läsnä kopolymeeriseoksessa pienehköjä väkevyyksiä.

Liposuoloja sisältävien kopolymeerien kovetus

Esimerkki	Kopolymeerin koostumus[a]	Emäs[b]	Tilavuuden paisuntasuhde		Liuottimeen liukenevia %	
			DMF	C_6H_5Cl	DMF	C_6H_5Cl
4A	EA/CH-DMA-nitraatti 96,3/3,7	1,0	37,8	33,4	49	42
4B	EA/CH-DMA DDBS/AA-98/1,8/0,2	1,0	9,6	9,1	14	7
4C	EA/CH-DMA DDBS/IA-98/1,8/0,2	0,39	11,8	12,1	22	16
4D	EA/CH-DMA-nitraatti/IA-98/1,8/0,2	0,39	15,4	24,9	33	27

a) DDBS = dodekyylibentseenisulfonaatti - Kvaternäärisen suolan määrä kopolymeerissa on laskettu perustuen nitraattiin vastaionina.

b) NaOH g/100 g kopolymeeria lisätty kopolymeerin aktivoimiseksi.

Esimerkki 5 - Kopolymeeriemulsion valmistus - liposuola muodostettu "itse seoksessa"

Valmistetaan monomeeriemulsio 327 g:sta H_2O, 139,5 g:sta oktyylifenyylipoly(39)oksietyleenietanolia, 12,8 g:sta itakonihappoa, 2412 g:sta EA, 233,3 g:sta CH-DMA-nitraatin 33 %:sta vesiliuoksesta ja 307 g:sta natriumDDBS:n 28 %:sta vesiliuosta. Viiden litran 4-kaulakolvi varustetaan kuten esimerkissä 2 käyttäen t-butyylihydroperoksidia ja natriumformaldehydisulfoksylaattia redoksi-iniaattorisysteeminä, jatkuva additiopolymerointi suoritetaan typen alaisena, kun läsnä on lisäksi 620 g alunperin kolviin panostettua vettä ja 200 g redoksi-initiaattorin mukana syötettyä vettä, 100 g:n monomeeriemulsioerän polymerointi initioidaan 50°C:ssa, lämpötilan annetaan nousta 60°C:een, jossa sitä pidetään kolme tuntia samalla, kun tasaisesti ja jatkuvasti lisätään jäljellä oleva monomeeriemulsio ja redoksi-initiaattori. Polymeroinnin lopussa käytetään vapaaradikaalipuhdistajaa reagoimattomien monomeerien tason alentamiseksi; kolvin sisältö jäähdytetään ja 7,6 g natriumasetaattia 36 g:ssa vettä lisätään. Lopullisessa emulsiossa on 59,5 % kiinteitä aineita ja sen viskositeetti on 0,24 Ns/m^2 (240 cP).

Muiden esimerkissä 1 kuvattujen kvaternääristen liposuolojen kopolymeerit valmistetaan samalla menettelyllä kuin esimerkissä 3 ja silloitetaan kuten esimerkissä 4; kaikilla on vähäinen paisuminen liuottimissa ja pieniliukoinen jae, joten ne ovat silloittuneita.

Esimerkki 6 - Liposuolaemulsiopolymeeria oleva painopastan sideaine

Emulsiokopolymeeri, jolla on koostumus 95EA/5CH-DMA·DDBS, testataan sideaineena seostamalla se painopastaan. Painopasta tehdään 40 % kuiva-ainetta sisältävästä kopolymeeri-

emulsiosta, joka on aktivoitu lisäämällä 5 paino-% emulsion painosta 1-N natriumhydroksidia ja antamalla seistä tunnin ajan. 22 osaa tätä aktivoitua liposuolaa lisätään astiaan ja senjälkeen käyttäen pikasekoitusta lisätään 150 osaa Carbopol® 845-valmisteena polyakryylihappopaksuntimen 0,8 %:sta vesiliuosta, neutraloidaan ammoniakilla pH-arvoon 8 ja 15 osaa Blackman Uhler-ftaalosyaniinisinisen 20 %:sta vesidispersiota lisätään. Seos sekoitetaan tasaiseksi avoimessa astiassa ja sillä havaitaan olevan n. 20 000 cP:n viskositeetti mitattuna Brookfield-viskosimetrilla. Pasta levitetään 65 % polyesteriä ja 35 % puuvillaa (P/C) sekä 70 % polyesteriä ja 30 % raionia (P/R) sisältäville kankaille yhdessä tarkistuspainopastan kanssa, jossa käytetään standardi akryylisideainetta. Neljän päivän kovettumisen jälkeen huoneenlämpötilassa kankaat testataan värin märkähankautuvuuden, kuivapuhdistettavuuden ja III A-pesunkestoisuuden suhteen. Tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon.

Yritys seostaa painopasta käyttäen emulsiokopolymeeria; jolla on koostumus 95 EA/5CH-DMA-nitraatti, epäonnistuu johtuen pastan höytälöitymisestä.

Taulukko I

Sideaine	Märkähankautuvuus		Kuivapuhdistettavuus		III A-pesunkestoisuus	
	P/R	P/C	P/R	P/C	P/R	P/C
95EA/5CH-DMA-DDBS	3,0	3,3	2,5	4,0	3,75	2,0
Kaupallinen	1,75	3,0	1,5	4,0	1,5	1,5

Luokituskaavio:

1. Voimakas värin menetys
2. Keskivoimakas värin menetys
3. Kohtuullinen värin menetys
4. Lievä värin menetys
5. Ei värin menetystä

Koemenetelmät:
Märkähankautuvuus - AATCC (American Association of Textile Chemists and Colorists) menetelmä 8-1969
Kuivapuhdistettavuus - Testattu perkloorietyleenissä
III A-pesunkestoisuus - AATCC-menetelmä 61-1969

Esimerkki 7 - Muut liposuolakopolymeeriseokset

Valmistetaan emulsiokopolymeereja, joilla on seuraavat koostumukset, aktivoidaan emäksellä, ilmakuivataan ja kovetetaan. Kaikilla on merkittävästi pienempi tilavuuden paisumissuhde ja liuottimiin liukenevien määrä verrattuna epäorgaanista suolaa oleviin tarkistuksiin.

88 EA/10 AN/1,8 CH-DMA DDBS/0,2 AA
86,1 EA/10 AN/3,7 CH-DMA DDBS/0,2 AA
84,2 EA/10 AN/5,6 CH-DMA DDBS/0,2 AA
88,1 EA/10 AN/1,0 CH-DMA, Ep-110**/0,7 CH-DMA-nitraatti/0,2 AA
94,8 EA/0,9 CH-DMA DDBS/0,5 CH-DMA-nitraatti/0,2 AA
73,8 EZ/24,6 BA/0,9 CH-DMA DDBS/0,5 CH-DMA-nitraatti/0,2 AA
87,6 EA/10 AN/2,4 CH-DMA DDBS
45 EA/45 MMA/10,0 CH-DMA-lauryylisulfaatti
45 EA/45 MMA/10,0 CH-DMA DDBS
47,4 EA/47,4 BA/5,0 CH-DMA DDBS/0,2 AA
10 EA/80 MMA/10 CH-DMA DDBS
95 EA/5 CH-DMA DDBS
90,5 EA/4 AM/5,0 CH-DMA DDBS
98,1 EA/0,1 AA/1,8 CH-DMA DDBS*
94,85 EA/0,1 AA/3,25 AM/1,8 CH-DMA DDBS*
98,1 EA/0,1 AA/1,8 CH-DMA DDBS*
94,85 EA/0,1 AA/3,25 AM/1,8 CH-DMA DDBS*
98 BA/0,2 AA/1,8 CH-DMA DDBS*
98,8 EA/0,2 IA/1 CH-DMA*-dioktyylisulfosukkinaatti

*Nämä aktivoidaan 20-24 tuntia ennen testausta käyttäen 2 ekvivalenttia 1,6-heksaanidiamiinia yhtä ekvivalenttia kohti polymeroitua kvaternääristä ryhmää ja happoryhmää ajateltuna yhdessä.

**Alipol® EP-110, jonka arvellaan olevan nonyylifenyyli-poly(8)etoksietyylisulfaattia

Esimerkki 8 - Kaavan (IV) glysidyyliliposuolojen valmistus

Kolviin panostetaan 100 g vettä ja 161 g (1,0 mol) p-vinyyli-N,N-dimetyylibentsyyliamiinia, jäähdytetään 15°C:een ja 90 g 67 %:sta HNO_3:a syötetään vähitellen pH:n saattamiseksi arvoon 7,0. 100 g epikloorihydriiniä (1,09 mol) lisätään kahden tunnin aikana reaktioseokseen 25°C:ssa ja pH-arvolla 7-7,5. pH-arvoa ylläpidetään lisäämällä aika ajoin natriumkarbonaattia tai typpihappoa. 24 tunnin kuluttua reaktioseos väkevöidään kuiviin, jolloin saadaan 320 g siirappia, joka sisältää 3,25 m-ekviv./g yhdistettyä kloridia. Tämä siirappi on kvaternäärinen ammoniumnitraatti.

Samalla tavoin dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidia käsitellään typpihapolla ja epikloorihydriinillä sen adduktin, toisen kvaternäärisen ammoniumnitraatin muodostamiseksi.

32 g:aan (0,1 mol) yllä valmistettua bentsyyliammoniumin kvaternääristä yhdistettä liuotettuna 300 g:aan asetonin ja veden 80/20-seosta lisätään 25 g kaliumkarbonaattia ja seosta sekoitetaan 24 tuntia. 20 g alempaa vesikerrosta poistetaan, yläkerros pestään 15 g:lla H_2O ja väkevöidään 34,8 % kiintoainetta sisältäväksi liuokseksi, jonka havaitaan sisältävän 0,31 m-ekviv./g kloridi-ionia, 0,015 m-ekviv./g yhdistettyä kloridia ja 0,96 m-ekviv./g epoksidia (lisäämällä HCl:a etanolia/vedessä ja magnesiumkloridia).

Samalla tavoin dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidin kvaternäärinen ammoniumhalohydriini konvertoidaan glysidyylikvaternääriseksi ammoniumsuolaksi.

Esimerkin 1 tavalla nämä kaksi glysidyylikvaternääristä ammoniumsuolaa konvertoidaan DDBS-liposuoloiksi etyyliakrylaattiliuoksissa. Noudattaen samaa menettelyä etyyliakrylaatti korvataan muilla monomeereilla, butyyliakrylaatilla, styreenillä, vinyyliasetaatilla, vinyylikloridilla ja metyylimetakrylaatilla liposuolan muodostamiseksi annetun monomeerin liuoksessa.

Esimerkki 9 - Liuospolymeerin valmistus

Valmistetaan monomeeri-initiaattoriseos 200 g:sta etyyliakrylaattia, 25 g:sta CH-DMA-dodekyylibentseenisulfonaatin 20 %:sta etyyliakrylaattiliuosta, 3,0 g:sta t-butyyliperoktoaattia ja 125 g:sta tolueenia. Kolviin, joka on varustettu lämpömittarilla, Dean-Stark-loukulla, palautusjäähdyttäjällä, sekoittimella ja lisäyssuppilolla, panostetaan 100 g tolueenia ja 50 g monomeeri-initiaattoriseosta. Kolvin sisältö suojataan typellä, kuumennetaan refluksoivaksi ($110^{o}C$) ja loput monomeeri-initiaattoriseoksesta syötetään 2 tunnin aikana. Polymeroinnin lopussa lisätään 1,0 g t-butyyliperoktoaattia reagoimattomien monomeerien tason alentamiseksi. Useita grammoja liposuolaliuoksesta peräisin olevaa vettä kerääntyy Dean-Stark-loukkuun. Polymeeriliuoksen viskositeetti on 15,7 Ns/m^2 (15700 cP) ja siinä on kuiva-aineita 49,5 %.

Käyttäen samaa menetelmää valmistetaan liuospolymeereja esimerkin 8 glysidyylikvaternäärisestä ammoniumdodekyylibentseenisulfonaatista, joka on johdettu p-vinyyli-N,N-dimetyylibentsyyliamiinista kopolymeroimalla yksi osa kymmenen paino-osan kanssa vinyyliasetaattia. Dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidiin perustuva kvaternäärinen ammoniumliposuola, joka on valmistettu kuten esimerkissä 8, liuospolymeroidaan styreenin ja butyyliakrylaatin kanssa, kymmenen osaa kumpaakin jälkimmäistä yhtä osaa kohti liposuolaa hydrofobisen kopolymeerin muodostamiseksi,

jossa on hyvin yhdistetty kvaternäärinen ammoniumsuola. Yhdistyminen tällaiseen polymeeriin on eräs tämän keksinnön monomeerien ainutlaatuisista piireistä, minkä lisäksi polymeeri on helppo silloittaa.

Esimerkki 10 - Glysidyylikvaternäärisen ammoniumliposuolan emulsiokopolymeeri

Samalla tavoin kuin esimerkissä 2 valmistetaan emulsiopolymeeri, jossa on EA:ta, glysidyylikvaternäärisiä ammoniumdodekyylibentseenisulfonaattisuoloja, jotka on johdettu p-vinyyli-N,N-dimetyylibentsyyliamiinista ja N,N-dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidista (esimerkki 8). Näiden kaavan (IV) glysidyylimonomeerien emulsiopolymerointi suoritetaan pH-välillä 2-8, edullisesti välillä 4-7 glysidyylifunktionaalisten polymeerien tuottamiseksi. Näitä polymeereja käytetään silloitettujen polymeerien valmistukseen, jotka ovat hyödyllisiä sideaineina, päällysteinä ja liimoina, ts. hyödyllisiä alustoihin tarttuvina aineina.

Esimerkki 11 - Paperin sideaineena käytetty kopolymeeri

Käyttäen esimerkin 2 prosessia valmistetaan polymeeri, jonka koostumus on 98,1 EA/1,8 CH-DMA DDBS/0,1AA. Toinen polymeeri, jolla on sama koostumus valmistetaan lämpörefluksointiin perustuvalla emulsiopolymerointiprosessilla. Rullapyyhkeitä, joissa käytetään näitä polymeereja sideaineina, valmistetaan ja testataan seuraavasti:

Menettely:

1. Leikkaa kaksi 46 cm:n pituutta Whatman-kromatografiapaperia n:o 4 näytettä kohti.
2. Vakioi 22°C:ssa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa 24 tuntia.
3. Punnitse vakioitu paperi taarapainon saamiseksi.
4. Aktivoi polymeereja tunnin ajan ennen käyttöä lisäämällä 5 % natriumseskvikarbonaatin 15 %:sta liuosta laskettuna emulsion kokonaistilavuudesta.

5. Valmista 400 g sideainetta, jolla on haluttu kuiva-ainepitoisuus.
6. Kasta paperi sideaineeseen ja syötä Birch-kyllästyslaitteessa olevien telojen läpi. Levitä kostea paperi sileänä kuivumaan tunnin ajaksi.
7. Vakioi kyllästettyjä näytteitä 22°C:ssa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa vähintään 8 tuntia.
8. Koveta kaikkia arkkeja 116°C:ssa yksi minuutti.
9. Vakio arkkeja 22°C:ssa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa 24 tuntia kosteuden imeytymisen sallimiseksi.
10. Leikkaa jokainen arkki kuudeksitoista 2,5 x 15 cm:n nauhaksi, kahdeksaan kuivaa vetokoetta ja kahdeksaan märkää vetokoetta varten.
11. Käytä sekä kuiviin että märkiin vetokokeisiin Instron-vetokonetta malli 1130. Aseta Instron seuraavasti:

Leukaväli: 10 cm
Palkin nopeus: 5 cm
Kalibrointi: 222,5 N täysi kuormitus kuivassa vetokokeessa
222,5 N täysi kuormitus märässä vetokokeessa

12. Venytä kaikki näytteet poikki. Upota märän vetokokeen liuskat 1 %:seen Aerosol OT-liuokseen suunnilleen 15 sekunniksi.
13. Lue ja rekisteröi kunkin näytteen maksimirasitus lähimpään 0,5 N:iin. Ilmoita kahdeksan rinnakkaiskokeen keskiarvo märkä- ja kuivavetolujuuteen N:eina leveyden cm:ä kohti.

Paperilla, jossa käytetään redoksisysteemillä valmistettua polymeeria, on keskimääräiset vetolujuudet 5,1 N/cm märkänä ja 17,2 N/cm kuivana. Vastaavat arvot paperilla, joka on tehty käyttäen lämpörefluksointipolymeeria, ovat 4,2 ja 17,2 N/cm.

Esimerkki 12 - Nahalle tarkoitettu vesipitoinen pintapäällyste

Kopolymeeri, jolla on koostumus 47 EA/47,5 MMA/5CH-DMA DDBS/0,5 AA ja joka on valmistettu esimerkin 2 menetelmällä

48 %:n kuiva-ainepitoisuudella, aktivoidaan lisäämällä 17 ml 0,5-N NaOH 100 g:aanlateksia, antamalla seistä tunnin ajan ja säätämällä sitten pH arvoon 9,5 NaOH-liuoksella. 10 % kopolymeerikuiva-ainetta sisältävä sekoite valmistetaan seuraavasti:

Vesi	57,4 g
Zonyl® FSA (Du Pont)	1,0
Polymeerilateksi (35,1 % kuiva-ainetta)	28,6
Paksunnin	3,0
Yhteensulautusaine	10,0

Käytetty nahka-alusta on Armira-tehdasvalmispäällystetty ja silattu, sileäksi korjattu martioitu sotilasnahka, jossa on mustaksi pigmentoitu akryylipohjapäällyste.

Pintapäällyste levitetään ruiskulla ja testataan vertaamalla kahteen kaupalliseen materiaaliin: 1) pehmitettyyn nitroselluloosalakkaan (N/C lac.) 2) pehmitetyn nitroselluloosalakan vesiemulsioon (N/C emuls.). Tulokset ovat seuraavassa taulukossa:

Ominaisuus	N/C lac	N/C emuls.	CH-DMA -kopolymeeri
Ruiskutettavuus	hyvä	hyvä	hyvä
Lisäysmäärä (g/m^2 kuivana)	0,30	0,36	0,30
Ulkonäkö	hyvä	hyvä	hyvä
Kiilto	hyvä	hyvä	hieman himmeä
Teipin tartunta	hyvä	hyvä	hyvä
Tukkeutumisen kestokyky	hyvä	hyvä	hyvä
Märkähankautuvuus 17,8-445 N	ei vahing.	ei vahing.	ei vahing.

Esimerkki 13 - Kestävä ei-kudottu polyesterikangas

Kopolymeerilatekseja, joilla on jäljempänä olevassa taulukossa esitetyt koostumukset, valmistetaan esimerkin 2 menetelmällä. Latekseihin seostetaan 0,05 % vaahtoamisen esto-

ainetta, 0,4 % kostutusainetta, 0,8 % tunkeutumisainetta, 0,8 % stabilisaattoria ja 1,25 % natriumseskvikarbonaattia ($NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$) aktivaattoriksi. Lopullisen kylvyn kuiva-ainepitoisuus on 21,5 %. Sekoitetta levitetään kudokselle, jota kuivataan 65,5°C:ssa 8 min ja kovetetaan 115,5°C:ssa 2 min. Arkit testataan (1) IPA-märkä-CD-lujuuden (2) viiden kuivapesun jälkeisen kunnon ja (3) 10 pesun ja kuivauksen jälkeisen kunnon suhteen.

IPA-märkä-CD-(poikkisuunta) lujuus mitataan leikkaamalla 2,5 x 10 cm:n liuskat (pitkä dimensio poikkisuunnassa), liottamalla liuskoja 30 minuuttia isopropanolissa ja vetämällä ne poikki. Instron Model TMM-laitteella nopeudella 30 cm/min käyttäen 5 cm:n vetoväliä. Maksimi vetomurtolujuus rekisteröidään.

Kuivapuhdistus- ja pesunkestoisuus määrätään leikkaamalla 12,5 cm:n neliömäiset kappaleet käsitellystä kudoksesta ja ompelemalla ne 25 x 25 cm:n palasille painettua puuvillakangasta, ja suorittamalla niille sitten viisi kuivapuhdistus- tai 10 pesu- ja kuivausjaksoa. Kuivapuhdistus tehdään kaupallisessa Speed Queen® -kuivapesukoneessa, jossa käytetään Dowper® CS (perkloorietyleeni, johon on lisätty vähän kuivapuhdistussaippuaa). Pesu suoritetaan Maytag-pesukoneessa käyttäen "täys"-asetusta, 54°C:ista vettä, 1 kupillista Orvus® -pesuainetta ja kahdeksaa froteekangaspyyhettä. Näytteet kuivataan kuivauskaapissa jokaisen pesun jälkeen. Tulokset ovat seuraavassa taulukossa, esimerkit 13A, 13B ja 13C.

Esimerkki 14 - Ei-kudottu raionkangas

Ei-kudottuja raionkudoksia, joita on kevyesti esisidottu polyvinyylialkoholilla, sidotaan kyllästämällä sellaisen polymeerin seostetulla lateksilla, joka on valmistettu esimerkin 2 menetelmällä. Kudos painaa 33,9 g/m^2 ja polymeerin sitoutuminen on 43 %. Latekseihin seostetaan 1 %

Aerosol® OT-valmistetta, aktivoidaan kahdella ekvivalentilla NaOH kvaternääristä ryhmää kohti ja annetaan seistä kaksi tuntia ennen pohjustusta. Tulokset ovat seuraavassa taulukossa, esimerkit 14A, 14B ja 14C.

Karstatut kudokset: Dacron-polyesteri, tyyppi 371,upotus (13Fl), 1,5 den., 3,8 cm:n kuitupituus

Sitoutumaton kudos painaa 29,1 g/m^2
Kuiva lisäysmäärä 8,0 % kuivaa sideainetta/märkäpaino
Lopullinen arkin paino: 52,3 g/m^2

Esimerkki	Sideaineen kuvaus	Natriumseskvikarbonaattia g/100 g sideaineen kuiva-ainetta	Kudosominaisuudet[1] Kunto 5 kuivapesun	10 kuivapesun jälkeen
13A	96 EA/2 AM/0,2 AA/1,8 CH-DMA DiB[3]	1,26	6,0	3,0
13B	98 EA/0,2 IA/1,8 CH-DMA DDBS	1,25	6,0	4,0
13C	93,2 EA/5 MA/1,8 CH-DMA DDBS	- 2)	6,0	3,0

1) Luokitus: 1 - erinomainen, 6 - huono

2) Aktivoitu 0,2 %:lla NaOH/100 g sideaineen kuiva-ainetta

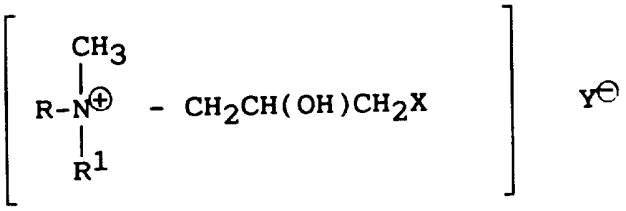
3) DiB on di-isobutyylisulfosukkinaatti

Esimerkki	Kyllästysaine	Kuiva vetolujuus MD	Kuiva vetolujuus CD	Isopropanoli vetolujuus CD	Vanutus	Kuiva tuntu
14A	EA/AN/CH-DMA DDBS/ AA 88/10/1,8/0,2	8,3	1,1	0,3	39	2,0
14B	EA/AN/CH-DMA DDBS/ AA 86,1/10/3,7/0,2	7,7	1,0	0,3	41	3,4
14C	EA/AN/CH-DMA DDBS/ AA 84,2/10/5,6/0,2	8,7	1,0	0,3	41	1,2

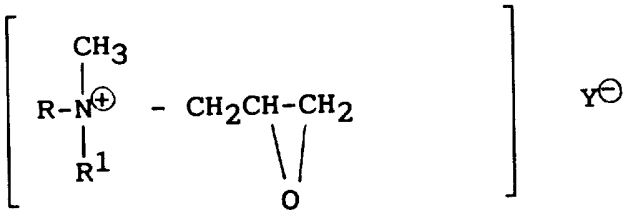
Pienet luvut osoittavat suurempaa vanumista ja pehmeämpää tuntua.

Patenttivaatimukset

1. Yhdisteet, **tunnetut** siitä, että niillä on kaava



tai kaava



joissa R on CH_2 = $C(R^4)$-C(O)Z-A-

jossa

R^4 on vetyatomi tai metyyliryhmä
Z on happiatomi tai $-NR^5-$,

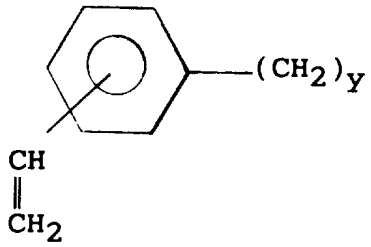
jossa
R^5 on vetyatomi tai korkeintaan n. 10 hiiltä sisältävä alkyyliryhmä, edullisesti vetyatomi tai metyyliryhmä, ja
A on (C_2-C_4)-alkyleeniryhmä, jossa on vähintään kaksi hiiliatomia ketjussa toisiinsa liittyneiden Z- ja $N^{\oplus}$-ryhmien välillä tai

R:llä on rakenne

$$R^3-CH_2-(CHR^2)_n-CH_2- \qquad (II)$$

jossa
n on 0 tai 1
R^2 on H tai OH ja
R^3 on alkeenioksiryhmä, joka sisältää allyyliryhmän, tai

R:llä on rakenne



(III)

jossa
y on kokonaisluku 1-4;
R^1 on lineaarinen C_1-C_4-alkyyliryhmä, valinnaisesti hydroksisubstituoitu,
X on halogeeni, ja
Y^- on pinta-aktiivinen anioni, kuten sulfaatti- tai sulfonaatti- tai fosfaatti- tai sulfosukkinaattianioni.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että
R on $H_2C = C(R^4)$-C(O)Z-A ja
R^4 on vetyatomi tai metyyliryhmä,
Z on happiatomi tai $-NR^5-$,
jossa R^5 on vetyatomi tai alkyyliryhmä, jossa on korkeintaan 10 hiiliatomia, edullisesti vetyatomi tai metyyliryhmä ja A on (C_2-C_4)alkyleeniryhmä, jossa on vähintään kaksi hiiliatomia ketjussa toisiinsa liittyneiden Z- ja $N^{\oplus}$-ryhmien välillä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että Z on O ja X on kloori- tai bromiatomi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että R^1 on metyyliryhmä, A on etylenyyliryhmä, X on klooriatomi ja $Y^{\ominus}$ on sulfaatti- tai sulfonaatti- tai fosfaatti- tai sulfosukkinaattianioni.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että Z on $-NR^5-$ ja X on kloori- tai bromiatomi.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että R^1 on metyyliryhmä, A on etylenyyli- tai propylenyyliryhmä, X on klooriatomi, R^5 on vetyatomi tai metyyliryhmä ja $Y^{\ominus}$ on sulfaatti- tai sulfonaatti- tai fosfaatti- tai sulfosukkinaattianioni.

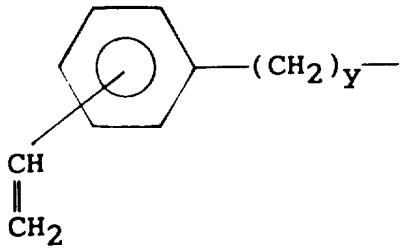
7. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että R:llä on rakenne

$$R^3\text{-}CH_2\text{-}(CHR^2)_n\text{-}CH_2\text{-}$$

jossa
n on 0 tai 1
R^2 on H tai OH ja
R^3 on alkeenioksiryhmä, joka sisältää allyyliryhmän.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että R^1 on metyyliryhmä, $Y^{\ominus}$ on sulfaatti- tai sulfonaatti- tai fosfaatti- tai sulfosukkinaattianioni ja R^3 on sellainen, että yhdiste on:
(i) alkyylialkoholin eetteri tai
(ii) jonkin seuraavan hapon esteri: maleiinihapon, vinyylietikkahapon ja 5-norborneeni-2-karboksyylihapon monometyyliesteri.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että R:llä on rakenne:



jossa y on kokonaisluku 1-4.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukaiset yhdisteet, **tunnetut** siitä, että X on kloori- tai bromiatomi, R^1 on metyyliryhmä

ja $Y^{\ominus}$ on sulfaatti-, sulfonaatti-, fosfaatti- tai sulfosukkinaattianioni.

11. Polymeeri, **tunnettu** siitä, että se sisältää yhden tai useamman missä tahansa edellä olevassa patenttivaatimuksessa esitetyn yhdisteen yksikköjä tai koostuu niistä.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen polymeeri, **tunnettu** siitä, että se sisältää yhden tai useamman muun monoetyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin yksikköjä.

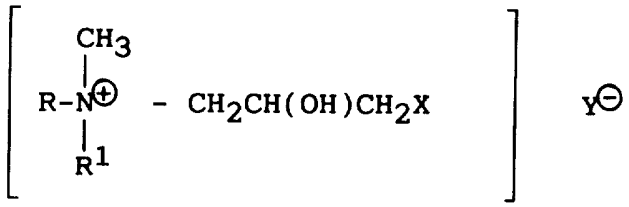
13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen polymeeri, **tunnettu** siitä, että se sisältää lisäksi yhden tai useamman muun kvaternäärisen ammoniummonomeerin yksikköjä.

14. Polymeroituva seos, **tunnettu** siitä, että se sisältää yhtä tai useampaa minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-10 mukaista yhdistettä sopivassa väliaineessa valinnaisesti yhdessä vähintään yhden muun monoetyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin kanssa, jossa on kaavan $H_2C = C<$ -ryhmä.

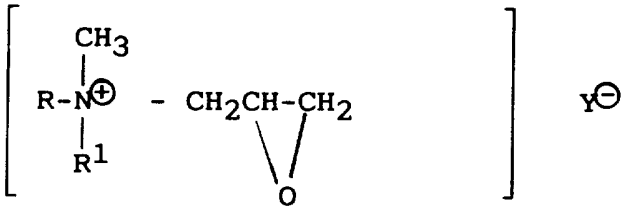
15. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 11-13 mukaisen polymeerin käyttö päällystys- tai kyllästysaineena.

Patentkrav

1. Föreningar, **kännetecknade** av att de har formeln



eller formeln



där R är CH_2 = $C(R^4)$-C(O)Z-A-

där

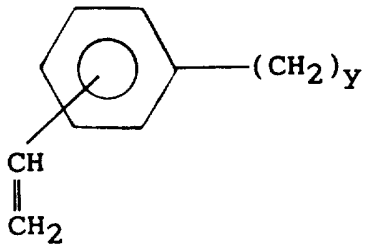
R^4 är en väteatom eller en metylgrupp
Z är en syreatom eller $-NR^5-$,

där
R^5 är en väteatom eller en alkylgrupp med högst 10 kolatomer, företrädesvis en väteatom eller en metylgrupp, och
A är en (C_2-C_4)-alkylengrupp med åtminstone två kolatomer i keden mellan de bundna Z- och $N^{\oplus}$-grupperna eller

R har strukturen

$$R^3-CH_2-(CHR^2)_n-CH_2- \qquad (II)$$

där
n är 0 eller 1
R^2 är H eller OH och
R^3 är en alkenoxigrupp innehållande en allylgrupp, eller
så har R strukturen



(III)

där
y är ett heltal 1-4;
R^1 är en lineär C_1-C_4-alkylgrupp, eventuellt substituerad med en hydroxyl,
X är en halogen, och
$Y^{\ominus}$ är en ytaktiv anjon, såsom en sulfat-, sulfonat-, fosfat- eller sulfosuccinatanjon.

2. Föreningarna enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av att
R är $H_2C = C(R^4)-C(O)Z-A$ och
R^4 är en väteatom eller en metylgrupp,
Z är syreatom eller $-NR^5-$,
där R^5 är en väteatom eller en alkylgrupp med högst 10 kolatomer, företrädesvis en väteatom eller en metylgrupp och A är (C_2-C_4)alkylengrupp med åtminstone två kolatomer i keden mellan de sammanbundna Z- och $N^{\oplus}$-grupperna.

3. Föreningarna enligt patentkravet 2, **kännetecknade** av att Z är O och X är en klor- eller bromatom.

4. Föreningarna enligt patentkravet 3, **kännetecknade** av att R^1 är en metylgrupp, A är en etylenylgrupp, X är en kloratom och $Y^{\ominus}$ är en sulfat-, sulfonat-, fosfat- eller sulfosuccinatanjon.

5. Föreningarna enligt patentkravet 2, **kännetecknade** av att Z är $-NR^5-$ och X en klor- eller bromatom.

6. Föreningarna enligt patentkravet 5, **kännetecknade** av att R^1 är en metylgrupp, A är en etylenyl- eller propylenylgrupp, X är en kloratom, R^5 är en väteatom eller en metylgrupp och $Y^{\ominus}$ är en sulfat-, sulfonat-, fosfat- eller sulfosuccinatanjon.

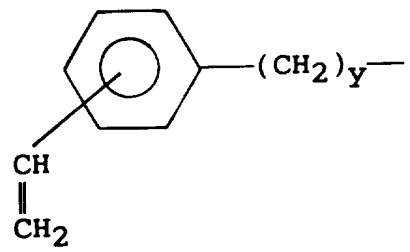
7. Föreningarna enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av att R har strukturen

$$R^3\text{-}CH_2\text{-}(CHR^2)_n\text{-}CH_2\text{-}$$

där
n är 0 eller 1
R^2 är H eller OH och
R^3 är en alkenoxigrupp innehållande en allylgrupp.

8. Föreningarna enligt patentkravet 7, **kännetecknade** av att R^1 är en metylgrupp, $Y^{\ominus}$ är en sulfat-, sulfonat-, fosfat- eller sulfosuccinatanjon och R^3 är sådan, att föreningen är:
(i) eter av en alkylalkohol eller
(ii) en ester av någon av följande syror: maleinsyra, vinylättiksyra och en monometylester av 5-norbornen-2-karboxylsyra.

9. Föreningarna enligt patentkravet 1, **kännetecknade** av att R har strukturen:



där y är ett heltal 1-4.

10. Föreningarna enligt patentkravet 9, **kännetecknade** av att X är en klor- eller bromatom, R^1 on en metylgrupp och

$Y^{\ominus}$ är en sulfat-, sulfonat-, fosfat- eller sulfosuccinatanjon.

11. Polymer, **kännetecknad** av att den innehåller en eller flera enheter enligt något av de föregående patentkraven eller består av dessa.

12. Polymer enligt patentkravet 11, **kännetecknad** av att den innehåller enheter av en eller flera andra monoetyleniskt omättade monomerer.

13. Polymer enligt patentkravet 11 eller 12, **kännetecknad** av att den dessutom innehåller enheter av en eller flera andra kvaternära ammoniummonomerer.

14. Polymerisationsblandning, **kännetecknad** av att den innehåller en eller flera av föreningarna enligt något av patentkraven 1-10 i lämpligt medium eventuellt tillsammans med åtminstone en annan monoetyleniskt omättad monomer innehållande en grupp enligt formeln $H_2C = C <$.

15. Användning av en polymer enligt något av patentkraven 11-13 som beläggnings- eller impregneringsmedel.