

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 750060 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 750060

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.01.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.01.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.07.1975**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

11.01.1974 US 432788

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • CPC International Inc., P.O. Box 8000, International Plaza, Englewood Cliffs, NJ 07632, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Milkovich, R., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Chiang, M.T., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kemiallisesti sidottuja, faaseiltaan erotettuja itsestään kovettuvia hydrofiilisiä, termoplastisia oksastuspolymeerejä ja menetelmä niiden valmistamiseksi

Kemiskt bundna, fassseparerade, självhärdande, hydrofila, termoplastiska ympopolymerer och förfarande för deras framställning

25

Hydrogeeli huokoisen membraanin muodossa ja menetelmä sen valmistamiseksi -
Hydrogel i form av ett poröst membran och förfarande för framställning av denna

Keksinnön kohteena on hydrogeeli huokoisen membraanin muodossa, joka käsittää kemiallisesti sidotun, faasierotetun, itsekovettuneen, termoplastisen oksaskopolymerin ja noin 10-95 paino-% vesipitoista nestettä, ja menetelmä sen valmistamiseksi. Keksinnön mukainen hydrogeeli on käyttökelpoinen monissa eri yhteyksissä, erityisesti biolääketieteellisellä alueella, esim. piilolaseissa ja keinotekoisissa elimissä.

Runsaasti tutkimus- ja kehitystyötä on uhrattu hydrofiilisten polymeerien löytämiseksi, joilla on riittävä märkälujuus niiden tekemiseksi pääasiallisesti veteen liukenemattomiksi. Eräs hydrofiilinen polymeeri-tyyppi, jolla on parantunut märkälujuus, esitetään esimerkiksi amerikkalaisissa patenteissa US 2 976 576 ja US 3 220 960 ja julkaisussa "Journal of Applied Polymer Science" vol 9, sivut 2425-2435 (1965). Näitä polymeerejä valmistetaan polymeroimalla samanaikaisesti vesiliukoista akryylihapon tai metakryylihapon monoesteriä, jossa esteriosa sisältää ainakin yhden hydrofiilisen ryhmän, kuten hydroksyyli-ryhmän, jolloin monomeeri ristisidotaan, kun se polymeroidaan poly-tyydyttämättömän siltasidoksia muodostavan aineen, kuten etyleeniglykolidimetakrylaatin kanssa. Tällaisen siltasidoksia muodostavan aineen määrä on tavallisesti pienempi kuin 1 mooli-% monoesteristä. Tällaiset polymeroinnit suoritetaan yleensä hapetus-pelkistys-initiaat-

750060

torin läsnäollessa.

Hydrofiilisiä polymeerejä, joilla on parantunut märkälujuus ja jotka ovat peräisin polymeeristä, joka on saatu sekapolymeeroimalla vesiliukoinen vinyyli-monomeeri, joka sisältää ainakin yhden typpiä atomin, pienen määrän kanssa kaksi-toiminnallista monomeeria, on myös löydetty. Näiden polymeerien on ehdotettu olevan käyttökelpoisia erilaisia biolääketieteellisiä käyttötarkoituksia varten, riippuen niiden yhteensopivuudesta kehon kudosten ja/tai limakalvon kanssa. Muutamia näistä polymeereistä esitetään amerikkalaisissa patenteissa 3 639 524 ja 3 767 731.

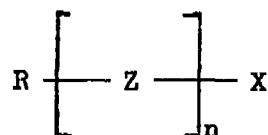
FI-kuulutusjulkaisussa 57267 kuvataan polymeerien valmistusta anionisella polymeroinnilla käyttämällä polymeroituvia monomeerejä. Tässä julkaisussa ei kuitenkaan kuvata oksaspolymeeriä, jossa on hydrofiilinen runko eikä siinä myöskään mainita mitään hydrogeeleistä. DE-patenttijulkaisu 2 318 809 kuvaa lyhyesti mahdollisuuksia valmistaa oksaspolymeerejä joissa on hydrofobisia ja hydrofiilisiä lohkoja. Tässä patenttijulkaisussa mainitaan eräät niistä rungon muodostavista ko-monomeereistä, joita voidaan käyttää esillä olevassa keksinnössä, mutta siinä ei kuvata eikä ehdoteta nyt esitettyjä keksinnön mukaisia hydrogeelejä.

Eräs niistä tekijöistä, jotka ovat välttämättömiä näiden aikaisemmin tunnettujen hydrofiilien polymeerien valmistamiseksi, joilla on parantunut märkälujuus, on pienen määrän polytyydyttämätöntä siltasidoksia muodostavaa ainetta käyttö (silloitusaine). Koska siltasidoksia muodostavan aineen määrä yleensä on hyvin pieni, voidaan määrää vaihdella ainoastaan hyvin mitättömästi. Niinpä ei ole mahdollista tehokkaasti määrätä tai ohjata hydrofiilisen polymeerin lopullisia ominaisuuksia vaihtelemalla silloitusaineen määrää. Erilaisia yrityksiä tämän ongelman välttämiseksi on esitetty amerikkalaisissa patenteissa US 3 503 942 ja US 3 758 448.

Nyt on keksitty hydrogeeli, joka käsittää kemiallisesti sidotun, faasi-erotetun, termoplastisen oksaspolymeerin, ja menetelmä sen valmistamiseksi. Kysymyksessä olevat kopolymeerit ovat pohjimmiltaan fysikaalisesti ristosidottua tyyppiä (vastakohtana kemiallisesti sidotulle tyyppille) ja niiden katsotaan olevan "itsekovettuvia" tai "itselujittuvia" termoplastisia oksaspolymeerejä. Tämä ilmiö aiheutuu siitä, että saadaan aikaan makromolekyyllisen sivuketjun säädettyä dispergoituminen yhteen faasiin (aineeseen) runko- tai pääketjupolymeerifaasissa (matriisissa). Koska kaikki makromolekyylliset monomeerisivuketjualueet ovat täydellinen osa tai sijaitsevat suurten runkopolymeerin lohkojen välissä on syntyneellä oksaspolymeerillä ristosidotun polymeerin ominaisuudet, jos runkoketjun tai sivuketjun lohkojen T_g - tai T_m -arvoissa on suuri ero. Näin on asia lämpötilaan asti, joka vaaditaan hajottamaan termodynaaminen ristosidos dispergoidussa faasissa. Jotta dispergoidun faasin alueet oksaspolymeereissa antaisivat halutun ristositomis- tai "itsekovettumis"-vaikutuksen, on tärkeätä, että makro-

molekyyllisillä monomeereilla, jotka käsittävät dispergoidun faasin alueet, on pääasiallisesti sama molekyyllipaino, ts. makromolekyyllisillä molekyyleillä täytyy olla $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ -suhde, joka ei ole oleellisesti suurempi kuin 1,1. Makromolekyyllisiä monomeereja, joilla on laajempi molekyyllipainon jakauma, ts. suhde, joka on suurempi kuin 1,5 tai 2, on yleensä polymeerilajeilla, joilla on hyvin alhainen molekyyllipaino, joka antaa "kopolymeerisen" vaikutuksen runkopolymeeriin ja polymeereillä, joilla on hyvin suuri molekyyllipaino ja jotka muodostavat toisen dispergoidun faasin tai tilan, jonka koko erottuu primäärisestä dispergoidusta faasista. Lopputuloksena on läpikuultamaton alempilatuinen polymeeri, mitä toivottuihin fysikaalisiin ominaisuuksiin tulee, joita runko- tai pääketjupolymeereillä on.

Tämä keksintö koskee hydrogeeliä huokoisen membraanin muodossa, joka käsittää kemiallisesti sidotun, faasierotetun, itsekovettuneen, termoplastisen oksaskopolymerin ja noin 10-95 paino-% vesipitoista nestettä, laskettuna mainitun oksaskopolymerin painosta, joka oksaskopolymeeri käsittää ainakin yhden kopolymeroituvan makromolekyyllisen monomeerin, jolla on pääasiallisesti tasainen molekyyllipainojakauma, ja ainakin yhden kopolymeroituvan ko-monomeerin, joka muodostaa kopolymerin polymeerirungon, jolloin kopolymeroituvat makromolekyylliset monomeerit muodostavat lineaarisia polymeerisivuketjuja oksaskopolymerissa, ja oksaskopolymerin polymeerirungot koostuvat mainittujen kopolymeroituvien ko-monomeerien polymeroiduista yksiköistä, jolloin mainittu makromolekyylinen monomeeri käsittää lineaarisen polymeerin tai kopolymerin, jonka molekyyllipaino on ainakin noin 2000 ja jonka molekyyllipainojakauma on pääasiallisesti tasainen, niin että sen suhde $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, kuten selityksessä on määriteltä, ei ole oleellisesti suurempi kuin 1,1, jolle makromolekyylliselle monomeerille lisäksi on tunnusomaista, että siinä ei ole enempää kuin 1 kopolymeroituva osa lineaarista polymeeri- tai kopolymeriketjua kohti, sekapolymeroitumisen tapahtuessa mainitun makromolekyyllisen monomeerin kopolymeroituvan pääterymän ja mainitun kopolymeroituvan ko-monomeerin välillä; ja jolloin oksaskopolymerin suorat polymeerisivuketjut, jotka ovat kopolymeroituja kopolymerirunkoon, ovat ainakin n. 20 jatkuvasti toistuvan mainitun polymeerirungon monomeeriyksikön erottamia, minkä lisäksi sivuketjujen jakautumista runkoa pitkin ja kopolymeroitumista säädetään reaktiivisuusolosuhteilla mainitussa makromolekyyllisessä monomeerissä olevan kopolymeroituvan pääterymän ja kopolymeroituvan ko-monomeerin välillä, jolloin mainittu makromolekyylinen monomeeri on johdettu monofunktionaalisesta kopolymeroituvasta makromolekyyllisestä monomeeristä, jonka kaava on



jossa R on alempi alkyyli, Z on toistuva monomeeriyksikkö osasta, joka on enintään 12 hiiliatomia sisältävä vinyyliaromaattinen yhdiste, 4-8 hiiliatomia sisältävä konjugoitu dieeni tai näiden seos, n on sellainen positiivinen kokonaisluku, että polymeerin molekyyllipaino on noin 5000-50 000 ja X on polymeroituva pääteryhmä.

Keksintö koskee lisäksi menetelmää em. hydrogeelin valmistamiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että

1) kopolymeroidaan:

a) noin 1-95 paino-% hydrofobista polymeroituvaa makromolekyylistä monomeeriä, jolle on tunnusomaista, että sen molekyyllipaino on noin 5000-50 000 ja että sillä on pääasiallisesti tasainen molekyyllipainojakauma, niin että sen suhde $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ on pienempi kuin noin 1,1, ja että sillä ei ole enempää kuin yksi kopolymeroituva osa lineaarista polymeeri- tai kopolymeeriketjua kohti, joka kopolymeroituva osa sijaitsee ketjun päässä; ja

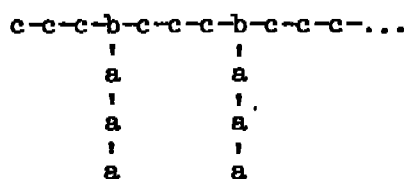
b) noin 99-5 paino-% ainakin yhtä hydrofiilistä kopolymeroituva ko-monomeeriä tai kopolymeroituvaa yhdistettä, joka on tehty hydrofiiliseksi kopolymeroinnin jälkeen, jotka hydrofiiliset kopolymeroituvat ko-monomeerit muodostavat oksaskopolymerin polymeerirungot ja jotka kopolymeroituvat hydrofobiset makromolekyylliset monomeerit muodostavat oksaskopolymerin lineaariset polymeerisivuketjut, jolloin oksaskopolymerin lineaariset polymeerisivuketjut kopolymeroidaan runkopolymeeriin polymeroituvan pääteryhmän kautta mainitussa makromolekyyllisessä monomeerissä, ja oksaskopolymerin lineaariset polymeerisivuketjut, jotka on kopolymeroitu kopolymerirunkoon, ovat ainakin noin 20 jatkuvasti toistuvan monomeeriyksikön erottamia mainitussa runkopolymeerissä, jolloin sivuketjujen kopolymeroitumista ja jakautumista runkopolymeerejä pitkin säädetään suhteellisilla reaktiivisuusolosuhteilla mainitussa hydrofobisessa makromolekyyllisessä monomeerissa olevan polymeroituvan pääteryhmän ja mainitun hydrofiilisen kopolymeroituvan ko-monomeerin välillä; ja

2) saatetaan mainittu hydrofiilinen oksaskopolymeeri kosketukseen vesipitoisen nesteen kanssa hydrogeelin muodostamiseksi, joka hydrogeeli sisältää noin 10-95 paino-% vesipitoista nestettä, laskettuna mainitun oksaskopolymerin painosta.

Keksinnön mukaista uutta hydrogeeliä voidaan käyttää moniin erilaisiin tarkoituksiin, biolääketieteellisinä hydrogeeleinä kuten piilolaseissa, keino-tekoisissa elimissä jne.

Keksinnön mukaisesti käytettävät oksapolymeerit saavat T-tyyppisen rakenteen, kun ainoastaan yksi sivuketju on kopolymeroitunut hydrofiiliseen kopolymerirunkoon tai -pääketjuun. Kun kuitenkin enemmän kuin yksi sivuketju on kopolymeroitunut hydrofiiliseen runkopolymeeriin, voi oksapolymeeri olla tunnettu siitä, että sillä on kampatyyppinen rakenne, joka havainnollistetaan seuraavalla

tavalla:



jossa "a" edustaa pääasiallisesti suoraa, normaalisti hydrofobista polymeeria tai sekapolymeeriä, jolla on tasainen molekyyli-painon jakauma ja jonka molekyyli-paino on riittävä, niin että fysikaaliset ominaisuudet ainakin yhdessä pääasialli-
sesti suorista hydrofobisista polymeereistä tulee ilmi; "b" edustaa reagoitunutta ja sekapolymeroitua pääteryhmää, joka on kemiallisesti sidottu sivuketjuun "a" joka on täydellisesti sekapolymeroitunut runkopolymeeriin ja "c" on hydrofiilinen runkopolymeeri, jossa on katkaisuomattomia lohkoja, joilla on riittävä molekyyli-paino, niin että hydrofiilisen polymeerin fysikaaliset ominaisuudet pääsevät esiin.

Pääketju eli runko oksaspolymeereissä sisältää ainakin n. 20 katkeamatta toistuvaa monomeeriyksikköä jokaisessa lohkoissa ja edullisesti ainakin n. 30 katkaisuomattomaa toistuvaa monomeeriyksikköä jokaisessa lohkoissa. On kuitenkin käynyt ilmi, että ainakin n. 100 katkeamatta toistuvaa monomeeriyksikköä jokaisessa lohkoissa saavat aikaan erityisen toivottavia fysikaalisia ominaisuuksia. On käynyt ilmi, että tämä ehto antaa oksaspolymeerin, jolla on hydrofiilisen runkopolymeerin ominaisuudet. Lohkojen, jotka sisältävät ainakin n. 20 katkeamatta toistuvaa monomeeriyksikköä, läsnäolo antaa toisin sanoen oksaspolymeereille ne fysikaaliset ominaisuudet, jotka luetaan polymeerirungon tilille, kuten veden kanssa yhdistyvyys ja paisumisominaisuudet vedessä.

Kemiallisesti sidottujen, faasierotettujen itsekovettuvien, hydrofiilisten, termoplastisten oksaspolymeerien runkopolymeerilohkot ovat peräisin kopolymeroituvista monomeereistä, edullisesti komonomeereistä, joilla on alhainen molekyyli-paino. Nämä kopolymeroituvat komonomeerit käsittävät polykarbonihappoja, niiden anhydridejä ja amideja, ja etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeerejä. Eräs erityisen edullinen ryhmä kopolymeroituvia komonomeerejä, käsittää etyleenisesti tyydyttämättömät monomeerit, varsinkin monomeeri-vinylideeni-tyyppiset yhdisteet, ts. monomeerit, jotka sisältävät vähintään yhden vinylideeniryhmän, $\text{CH}_2 = \overset{|}{\text{C}} -$. Vinyylityyppiset yhdisteet, joita edustaa kaava $\text{CH}_2 = \overset{|}{\text{CH}}$, jossa yksi vety on sitoutunut yhteen vinylideeniryhmän vapaista valensseista, on tarkoitus lukea kuuluviksi niiden vinylideeniyhdisteiden yleiseen piiriin, joihin edellä viitattiin.

Kopolymeroituvat komonomeerit, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön yhteydessä, eivät rajoitu edellämäinittujen yhdisteiden esimerkkiryhmiin. Ainoa rajoitus näille erikoiskomonomeereille, joita tullaan käyttämään, on niiden kyvyssä kopolymeroitua kopolymeroituvien pääteryhmien kanssa sivuketju-esipolymeerissä polymeroitumisreaktioissa vapaa-radikaaleissa, ionogeenisissä kondensoivissa tai

ko'ordinatiivisissa olosuhteissa (Ziegler-katalyyssi tai Ziegler-Nattakatalyyssi). Ainoa muu rajoitus komonomeerien suhteen, joilla on alhainen molekyylipaino on, että niissä on funktionaalinen osa, joka tekee ne hydrofiiliseksi tai funktionaalinen osa, joka voidaan tehdä hydrofiiliseksi jälkeentulevalla reaktiolla. Eräs erityisen edullinen esimerkki tästä jälkimmäisestä yhdisteryhmästä käsittää vinyyliestereitä, kuten vinyyliasetaatia. Vinyyliesterit kopolymeroidaan kopolymeroituvan, hydrofobisen, makromolekyyllisen monomeerin kanssa, jolla on kopolymeroituva kaksoissidos molekyyliketjuna päässä ja kopolymeroinnin jälkeen saippuoidaan syntynyt oksaspolymeeri polymeerirungon tekemiseksi hydrofiiliksi. Toisin sanoen koostuu polymeerirunko polyvinyylialkoholeista. Kuten seuraavasta kopolymeroituvien makromolekyyllisten monomeerien kuvauksesta tulee käymään ilmi, käsittää kopolymeroituvien pääteryhmien valinta minkä tahansa kopolymeroituvan komonomeerin, jota on kaupallisesti saatavissa. Makromolekyyllisen monomeerin vastaavan kopolymeroituvan pääteryhmän ja kopolymeroituvan komonomeerin valinta voidaan niinmuodoin tehdä suhteellisten reaktiivisuussuhteiden perusteella niiden vastaavissa reaktio-olosuhteissa, jotka ovat sopivia kopolymeroitumiselle. Tarkastamalla yksinkertaisesti reaktiivisuutta eri komonomeeripareissa kirjallisuudessa voidaan siten löytää makromolekyyllisen monomeerin oikea pääteryhmä ja kopolymeroituva komonomeeri. Edullisesti ovat r -arvot vastaaville kopolymeroituville osille niin lähellä yhtenäisyyttä kuin mahdollista, kuten alan ammattimiehelle on tunnettua kopolymeroinnissa. Akrylaatti- tai metakrylaatti-päätteinen makromolekyyllinen monomeeri kopolymeroituu esimerkiksi akrylaattien tai metakrylaattien kanssa olosuhteissa, joissa on vapaita radikaaleja tavalla, jonka määräävät vastaavat reaktiivisuussuhteet komonomeereille.

Kuten seuraavassa kuvauksessa selostetaan, on edullisten ominaisuuksien erinomainen yhdistelmä, joka tässä keksinnön mukaisesti oksaspolymeereillä on luettava katkeamattomien hydrofiilisten kopolymerirunkojen lohkojen sekä täydellisesti kopolymeroituneiden suorien hydrofobisten polymeeri-sivuketjujen ansioksi, joilla on säädetty molekyylipaino ja ahdas molekyylipainon jakautuma.

Käsitettä "lineaarinen", joka esiintyy edellä, käytetään tavanomaisessa merkityksessään tarkoittamaan polymeerirunkoa tai -pääketjua, joka on silloittamaton.

Käsitettä "hydrofiili", joka esiintyy edellä, käytetään sen tavanomaisessa merkityksessä tarkoittamaan polymeeri- tai monomeeriainetta tai -järjestelmää, joka absorboi tai adsorboi vettä.

Käsitettä "hydrofobinen", joka esiintyy edellä, käytetään tavanomaisessa merkityksessään tarkoittamaan polymeeriainetta, joka hylkii vettä.

Sivuketjuja muodostavat makromolekyylliset monomeerit, joilla on pääasiallisesti sama molekyylipaino, käsittävät pääasiallisesti lineaarisia, hydrofobisia polymeerejä ja kopolymeerejä, jotka on valmistettu anionisesti polymeroimalla

750060

anionisesti polymeroituvaa monomeeriä tai niiden seoksia, jotka antavat polymeerin, joka on hydrofobinen. Sivuketjupolymeerit poikkeavat selvästi hydrofiilistä runkopolymeeristä.

On edullista, että ainakin yhden sivuketjupolymeerin lohkon molekyylipaino, oksaspolymeereissa on riittävä vastaavien polymeerien edullisten ominaisuuksien esiintuomiseksi. Sivuketjupolymeerien fysikaaliset ominaisuudet ovat toisin sanoen sellaisia, että lasiintumislämpötila (T_g) tulee esiintymään. Polymeerisivuketjujen molekyylipaino on yleensä ainakin n. 2000 ja edullisesti polymeerien molekyylipaino on väliltä n. 5000-50 000. Erityisen haluttuja tuloksia on saatu kun polymeerisivuketjujen molekyylipaino on väliltä n. 10 000-35 000 ja vielä edullisemmin väliltä n. 12 000-25 000.

Epätavallisten ja parantuneiden fysikaalisten ominaisuuksien, joita keksinnön mukaisilla termoplastisilla oksaspolymeereillä on, valossa oletetaan, että yksitoimisesti sidotut polymeerisivuketjut, joilla on pääasiallisesti sama molekyylipaino, muodostavat ns. "alueita" ("domains"), joita esiintyy dispergoituneina pieninä pisaroina, jotka ovat saostuneina sisällä polymeerirungon matriisissa (matrix). Koska "tilat" eli pienet pisarat ovat mikroskooppisia kooltaan ovat ne yleensä runkopolymeerin valoaallon pituudella. Lopullinen oksaspolymeeri on kirkas tai läpikuultava. Hydrofobiset polymeerisivuketjut, jotka antavat itsekovettavan tai itselujittavan vaikutuksen hydrofiilillä polymeerirungolla, parantavat lopullisen polymeerin märkälujuutta.

Edellä mainittujen kemiallisesti sidottujen, faasierotettujen, itsekovettuvien, hydrofiilisten oksaspolymeerien hydrofobisia polymeerisivuketjuja valmistetaan edullisesti anionisesti polymeroimalla polymeroitava monomeeri tai monomeerien yhdistelmä. Useimmissa tapauksissa käsittävät nämä monomeerit niitä, joissa on yksi olefiiniryhmä, kuten vinyyliä sisältäviä yhdisteitä, vaikka olefiinipitoisia monomeerejä voidaan käyttää yhdistelmänä epoksi- tai tioepoksia sisältävien yhdisteiden kanssa.

Ensimmäinen toimenpide valmistettaessa kopolymeroituvia hydrofobisia makromolekyylisiä monomeerejä on valmistaa elinvoimaisia polymeerejä. Elinvoimaiset polymeerit valmistetaan sopivasti saattamalla monomeeri kosketukseen alkalimetallihiilivedyn tai alkoksidi-suolojen kanssa inertin orgaanisen jatkoaineen tai täyteaineen läsnäollessa, joka ei ota osaa polymeroimisreaktioon tai häiritse sitä.

Monomeerit, jotka ovat vastaanottavaisia tai herkkiä anioniselle polymeroimiselle, ovat hyvin tunnettuja ja tässä keksinnössä on tarkoitus käyttää anionisesti polymeroituvia monomeerejä, jotka antavat pääasiallisesti hydrofobisen polymeerin, jonka molekyylipaino on vähintään n. 2000. Valaisevia esimerkkejä ovat enintään 12 hiiliatomia sisältävät aromaattiset vinyylilyhdisteet, kuten styreeni, α -metyylistyreeni, vinyylitolueeni ja sen isomeerit, asenaftaleeni

750060

ja 4-8 hiiliatomia sisältävät konjugoidut dieenit, kuten isopreeni ja butadieeni.

Alkuunpanijoita näille anionisille polymeroinneille voivat olla mitkä tahansa alkalimetallihiiilivedyt ja alkoksidisuolat, jotka antavat monofunktionaalisen elinvoimaisen polymeerin, ts. ainoastaan yksi polymeerin pää sisältää reaktiokykyisen anionin. Katalyytit, jotka ovat osoittautuneet sopiviksi ovat litiumin, natriumin tai kaliumin hiilivedyt, joilla on kaava RMe , jossa Me on alkalimetalli, kuten natrium, litium tai kalium ja R edustaa hiilivetyradikaalia, esimerkiksi alkyyli- ja aralkyyli- radikaalia, joka sisältää hiiliatomeja n. 20 asti tai enemmän ja edullisesti n. 8 hiiliatomiin asti. Aryyli- ja alkaryyli- radikaali tai aralkyyli- radikaali. Valaisevia esimerkkejä alkalimetallihiiilivedyistä ovat etyylinatrium, n-propyylinatrium, n-butyylikalium, n-oktyylikalium, fenyylinatrium, etyyllilitium, sek-butyylilitium, t-butyylilitium ja 2-etyyliheksyyllilitium. Sek-butyylilitium on edullinen aloitekatalyytti, koska se on nopeasti alkuunpaneva, mikä on tärkeätä valmistettaessa polymeerejä, joilla on kapea molekyyllipainon jakauma. On edullista käyttää tertiääristen alkoholien alkalimetallisuoloja, kuten kalium-t-butyylialkoksylaattia, kun polymeroivissa monomeereissa on nitriili- tai karbonyyli- toiminnallinen ryhmä.

Alkalimetallihiiilivetyjä ja -alkoksylaatteja on joko kaupallisesti saatavissa tai niitä voidaan valmistaa tunnetuin menetelmin, esimerkiksi antamalla halogeenihiiilivedyn, halogeenibentseenin tai alkoholin reagoida sopivan alkalimetallin kanssa.

Inerttiä liuotinta käytetään yleensä helpottamaan lämmönsiirtymistä ja aloitekatalyytin ja monomeerin oikeata sekoittamista. Hiilivedyt ja etterit ovat edullisia liuottimia. Liuottimiin, jotka ovat käyttökelpoisia anionisessa polymerointiprosessissa, kuuluvat aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni, tolueni, ksyleeni, etyylibentseeni, t-butyylibentseeni jne. Sopivia ovat myös tyydyttyt alifaattiset ja sykloalifaattiset hiilivedyt, kuten n-heksaani, n-heptaani, n-oktaani, sykloheksaani ja niiden kaltaiset. Tämän lisäksi voidaan käyttää alifaattisia ja syklisiä eetteriliuottimia, esimerkiksi dimetyylieetteriä, dietyylieetteriä, dibutyylieetteriä, tetrahydrofuraania, dioksaania, anisolia, tetrahydropyraania, diglyymiä, glyymiä jne. Polymeroitumisnopeudet ovat suurempia eetteriliuottimissa kuin hiilivetyliuottimissa ja pienet määrät eetteriä hiilivetyliuottimissa lisäävät polymeroitumisnopeuksia.

Aloitekatalyytin määrä on tärkeä tekijä anionisessa polymeroinnissa, koska se määrää elinvoimaisen polymeerin molekyyllipainon. Jos käytetään pientä määrää aloitekatalyyttiä suhteessa monomeerimäärään, tulee molekyyllipaino elinvoimaisessa polymeerissä olemaan suurempi kuin käytettäessä suurta määrää aloitekatalyyttiä. Yleensä on edullista lisätä aloitekatalyyttiä monomeeriin tiputtaen (kun tämä on lisäystä varten valittu järjestys) niin kauan kuin orgaanisen anionin luonteenomainen väri säilyy ja sitten lisätään laskettu määrä aloitekatalyyttiä halut-

750060

tua molekyyllipainoa varten. Tiputtaen tapahtuvan alkulisäyksen tarkoituksena on tuhota epäpuhtaudet ja se sallii täten polymeroinnin paremman hallinnan. Polymerin valmistamiseksi, jolla on kapea molekyyllipainojakauma, on yleensä edullista tuoda kaikki reagoivat aineet järjestelmään samanaikaisesti. Tällä tekniikalla tapahtuu polymerin kasvu lisättäessä monomeeriä johdonmukaisesti samalla nopeudella aktiiviseen pääter ryhmään, ilman ketjunsiiirto- tai ketjun päättämisreaktiota. Kun tämä suoritetaan säätyy polymerin molekyyllipaino monomeeri aloitekatalyytin suhteella kuten seuraavasta asettelusta käy ilmi:

$$\frac{\text{elinvoimaisen polymerin molekyyllipaino}}{\text{monomeerin molekyyllipaino}} = \frac{\text{moolia monomeeria}}{\text{moolia initiaattoria}} \times \text{aloitekatalyytin}$$

Kuten esitetystä kaavasta näkyy, johtavat aloitekatalyytin suuret väkevyydet polymerin muodostumiseen, jolla on alhainen molekyyllipaino, kun taas aloitekatalyytin alhaiset väkevyydet johtavat polymerin valmistumiseen, jolla on suuri molekyyllipaino.

Monomeerin, joka reaktioastiaan pannaan, väkevyys voi vaihdella laajoissa rajoissa ja sitä rajoittaa reaktiolaitteiston kyky poistaa polymeroimislämpö ja oikealla tavalla sekoittaa syntyvät elinvoimaisen polymerin viskoosiset liuokset. Voidaan käyttää niinkin korkeita monomeeriväkevyyksiä kuin 50-paino-% tai korkeampiakin, laskettuna reaktioseoksen painosta. Edulliset monomeeriväkevyydet ovat kuitenkin väliltä n. 5 - 25 % oikean sekoituksen saavuttamiseksi.

Kuten edellä esitetystä kaavasta ja edellä mainituista rajoituksista monomeerin väkevyydelle käy ilmi, on aloitekatalyytin väkevyys ratkaiseva, mutta sitä voidaan muunnella halutun molekyyllipainon ja monomeerin suhteellisen väkevyyden mukaan. Aloitekatalyytin väkevyys voi yleensä ulottua n. 0,001:stä n. 0,1 mooliin aktiivista alkalimetallia moolia kohti monomeeria, tai korkeammalle. Aloitekatalyytin väkevyys on edullisesti n. 0,01:stä n. 0,004:ään mooliin aktiivista alkalimetallia moolia kohti monomeeriä.

Polymeroimislämpötila on riippuvainen monomeeristä. Yleensä reaktio voidaan saattaa tapahtumaan lämpötiloissa, jotka ulottuvat n. -100°C:esta n. 100°C:seen asti. Käytettäessä alifaattisia täyteaineita ja hiilivetytäyteaineita on edullinen lämpötila-alue väliltä n. -10°C - 100°C. Käytettäessä eettereitä liuottimina on edullinen lämpötila-alue väliltä n. -100°C - 100°C. Styreenin polymeroiminen suoritetaan tavallisesti lämpötiloissa, jotka ovat vähän huoneen lämpötilaa korkeampia ja α -metyylistyreenin polymeroiminen suoritetaan edullisesti alemmissa lämpötiloissa, esim. -80°C:ssa.

Elävien tai elinvoimaisten polymerien valmistaminen voidaan suorittaa lisäämällä alkalimetallihiilivety-aloitekatalyytin liuosta inertissä orgaanisessa liuottimessa monomeerin ja jatkoaineen tai inaktiivisen täyteaineen seoksen

halutussa polyeroimislämpötilassa, minkä jälkeen seos saa seistä joko sekoittaen tai ilman sekoitusta, kunnes polyeroituminen on loppunut. Vaihtoehtoinen menetelytapa on lisätä monomeeriä katalyytin liuokseen jatkoaineessa halutussa polyeroimislämpötilassa samalla nopeudella kuin se polyeroituu. Kummallakin menetelmällä muuttuu monomeeri kvantitatiivisesti elinvoimaiseksi polymeeriksi niin kauan kuin järjestelmä pysyy vapaana epäpuhtauksista, jotka inaktivoivat anionisia lajeja. Kuten edellä huomautettiin on kuitenkin tärkeätä nopeasti lisätä kaikki reaktion aineosat yhdessä tasaisen tai yhtäläisen molekyyllipainon jakautumisen varmistamiseksi polymeerissä.

Anioninen polyerointi täytyy suorittaa tarkoin valvotuissa olosuhteissa aineiden poissulkemiseksi, jotka tuhoavat katalyytin tai aloitekatalyytin katalyyttisen vaikutuksen. Tällaisia epäpuhtauksia ovat esimerkiksi vesi, happi, hiilioksidi, hiilidioksidi ja näiden kaltaiset. Polyeroinnit suoritetaan niinmuodoin tavallisesti kuivassa laitteistossa käyttäen vedettömiä reagoivia aineita ja inerttiä kaasuatmosfääriä, kuten esim. typpeä, heliumia, argonia, metaania ja niiden kaltaisia.

Edellä kuvatut elinvoimaiset polymeerit ovat herkkiä lisäreaktioille, joihin kuuluu edelleenpolyeroituminen. Jos niinmuodoin lisämonomeeria, kuten esim. styreeniä lisätään elinvoimaiseen polymeeriin, alkaa polyeroituminen uudelleen ja ketju kasvaa kunnes monomeeri-styreeniä ei ole ollenkaan jäljellä. Jos vaihtoehtoisesti lisätään toisen lajin anionisesti polyeroituvaa monomeeriä, kuten esim. butadieeniä tai etyleenioksidia, panee edellä kuvattu elinvoimainen polymeeri butadieenin tai etyleenioksidin polyeroitumisen alkuun ja lopullinen elinvoimainen polymeeri, joka saadaan koostuu polystyreenilohkosta ja polybutadieeni- tai polyoksietyleenilohkosta.

Hydrofobinen di-möhkäle- tai di-segmenttikopolymeeri voidaan valmistaa saattamalla ensimmäinen elinvoimainen tai aktiivinen polymeeri, esim. aromaattisen vinyylilyhdisteen aktiivinen polymeeri, kuten esim. aktiivinen polystyreeni tai aktiivinen poly(-metyylistyreeni), kosketukseen toisen anionisesti polyeroituvan monomeerin, esim. konjugoidun dieenin, kuten esim. butadieenin tai isopreenin kanssa. Tällä tavalla saadaan aktiivinen di-segmenttipolymeeri, joka voidaan päättää menetelmillä, joita käytetään sovellettaessa tätä keksintöä. Käytettäessä tätä menetelmää voidaan saada aktiivinen di-segmenttipolymeeri, jolla on seuraava kaava:



jossa A on aromaattisen vinyylilyhdisteen polymeerisegmentti ja B on konjugoidun dieenin polymeerisegmentti. Kopolyeroituvia makromolekyyllisiä monomeerejä, joilla on di-segmenttirakenne, kuvataan amerikkalaisessa patenttihakemuksessa 347 116, jonka sisältöön tässä viitataan.

75060

Kuten edellä esitettiin ovat aktiiviset polymeerit, joita tässä keksinnössä käytetään, tunnettuja suhteellisen homogeenisesta tai yhtenäisestä molekyyli-painosta, ts. muodostuvien aktiivisten polymeerien seosten molekyyli-painojen jakauma on hyvin kapea. Tämä muodostaa silmiinpistävän vastakohdan tyypilliselle polymeerille, jonka molekyyli-painojakauma on hyvin laaja. Molekyyli-painojakauman ero on erityisen selvä geelikromatogrammin analyysissä kaupalliselle polystyreenille (Dow 666 u) joka on valmistettu polymeroimalla vapaiden radikaalien ja polystyreenin kanssa, joka on valmistettu anionisella polymeroimismenetelmällä jota käytetään sovellettaessa tätä keksintöä. Aktiiviset polymeerit, jotka näin valmistetaan tämän keksinnön mukaisesti, ovat tunnettuja siitä, että niiden $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -suhde ei ole oleellisesti suurempi kuin n. 1,1, kun $\bar{M}_w$ on aktiivisen polymeerin paino-keskimääräinen molekyyli-paino ja $\bar{M}_n$ on aktiivisen polymeerin lukukeskimääräinen molekyyli-paino, kuten on määritetty tavallisilla analyttisillä menetelmillä, kuten esim. geelikromatografialla (GPC).

Tässä esitetyt aktiiviset polymeerit päätetään reaktiolla halogeenipitoisen yhdisteen kanssa, joka myös sisältää polymeroituvan osan, kuten esim. olefiiniryhmän tai epoksi- tai tioepoksiryhmän. Sopivia halogeenipitoisia pään päättäviä aineita ovat: vinyylihalogeenialkyylietterit, joissa alkyyli-ryhmät sisältävät 6 hiiliatomia tai vähemmän, kuten esim. metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, isobutyyli, sek-butyyli, amyli tai heksyyli; vinyyliesterit tai halogeenialkaanihapot, joissa alkaanihappo sisältää 6 hiiliatomia tai vähemmän, kuten esim. etikkahappo, propionihappo, voi-happo, valerianahappo tai kapronihappo, olefiiniset halogenidit, joissa on 6 hiiliatomia tai vähemmän, kuten esim. vinyylihalogenidi, allyylihalogenidi, metallilyylihalogenidi, 6-halogeeni-1-hekseeni, jne.; dieenien halogenidit, kuten esim. 2-halogeenimetyyli-1,3-butadieeni, epihalogeenihydrinit, akrylyyli- ja metakrylyylihalogenidit, halogeenialkyyli-maleiinihappoanhydridit, halogeenialkyyli-maleaattiesterit; vinyylihalogeenialkyyli-silaanit; vinyylihalogeeniaryylit; ja vinyylihalogeenialkaryylit, kuten esim. vinylibentsyylikloridi (VBC); halogeenialkyylinorborneeni, kuten esim. bromietyli-norborneeni, bromi-norborneeni ja epoksiyhdisteet, kuten esim. etyleeni- tai propyleenioksidit. Halogeeniryhmä voi olla kloori, fluori, bromi tai jodi ja edullisesti se on kloori. Yhdisteiden, joilla on yksi olefiiniryhmä tai yksi epoksi- tai tioepoksiryhmä, anhydrideja voidaan myös käyttää, kuten esim. maleiinihappoanhydridiä, akryyli- tai metakryylihappoanhydridiä.

Aktiivisen polymeerin päättäminen saadaan aikaan hyvin yksinkertaisesti lisäämällä päättämisaine aktiiviseen polymeeriliuokseen lämpötilassa, jossa aktiivinen polymeeri valmistetaan. Reaktio on silmänräpäyksellinen ja saanto on teoreettinen. Pientä päättämisaineen mooliylimäärää suhteessa anionisen aloitekatallyytin määrään voidaan käyttää, vaikka reaktio etenee mooli/mooli-pohjalta.

750060

Päättäminen voidaan suorittaa missä tahansa sopivassa inertissä liuottimessa. Yleensä on edullista käyttää samaa liuotinjärjestelmää, jota käytettiin aktiivista polymeeriä valmistettaessa. Keksinnön erään edullisen suoritustavan mukaan saatetaan päättamisreaktio tapahtumaan hiilivetyliuottimessa mieluummin kuin eetterityyppisissä polaarisisä liuottimissa, kuten esim. tetrahydrofuraanisä. On käynyt ilmi, että hiilivetyliuottimet, kuten esim. aromaattiset hiilivedyt, tyydyttyt alifaattiset ja sykloalifaattiset hiilivedyt aiheuttavat lukuisia eroja reaktio-olosuhteissa ja syntyneessä tuotteessa. Päättamisreaktio voidaan esimerkiksi saattaa tapahtumaan korkeammassa lämpötiloissa hiilivedyn liuottimilla vastakohtana eetteriliuottimille.

Riippuen aktiivisen polymeerin ja monomeerin, josta se valmistetaan, laadusta ja riippuen päättämisaineen laadusta, tapahtuu joissakin tapauksissa tiettyjä vahingollisia sivureaktioita, joista on seurauksena epäpuhtas tuote. Hiili-anionilla on joissakin aktiivisissa polymeereissa pyrkimys reagoida päättämisaineen toiminnallisten ryhmien tai mahdollisesti aktiivisten vetyjen kanssa. Niinpä annavat esimerkiksi akrylyyli- tai metakrylylikloridi, samalla kun ne toimivat päättämisaineina riippuen klooriatomin läsnäolosta niiden rakenteessa, myös karbonyyli-ryhmän päätettyyn polymeeriketjuun, ja tämä karbonyyli-ryhmä voi muodostaa keskuksen toisen erittäin aktiivisen elinvoimaisen tai aktiivisen polymeerin hyökkäykselle. Kummassakin tapauksessa on syntyneellä polymeerillä kaksi kertaa odotettu molekyyli-paino tai se sisältää jonkin verran klooria, mikä osoittaa, että osa aktiivisesta polymeeristä on päätetty reaktiolla toisen aktiivisen polymeerin kanssa tai jonkun aktiivisen hiilivedyn kanssa akrylyyli- tai metakrylylikloridissa.

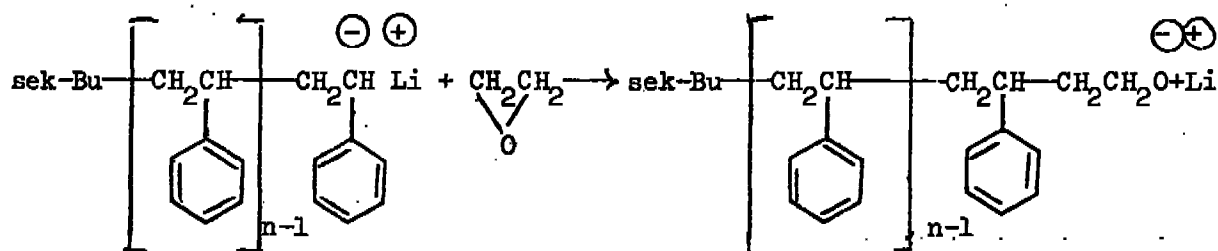
On keksitty, että eräs tapa tämän edellä mainitun ongelman voittamiseksi on tehdä reaktiivinen hiili-ioni vähemmän herkäksi tai vastaanottavaiseksi reaktiolle funktionaalisten ryhmien tai mahdollisten aktiivisten vetyjen kanssa jossakin päättämisaineessa. Muuan edullinen tapa tehdä aktiivinen polymeeri vähemmän herkäksi epäedulliselle reaktiolle on "suojata" erittäin reaktiivinen polymeeri vähemmän reaktiivisella reaktioaineella. Esimerkkejä joistakin edullisista suoja-aineista ovat alemmat alkyleenioksidit, ts. ne, joissa on 8 hiiliatomia tai vähemmän, kuten esim. etyleeni- ja propyleenioksidi; difenyylietyleeni, jne. Suojaava reaktio antaa tuotteen, joka jatkuvasti muodostaa elinvoimaisen tai aktiivisen polymeerin, mutta antaa puhtaan tuotteen jälkeentulevassa reaktiossa päättämisaineen kanssa, joka sisältää toiminnallisen ryhmän tai aktiivista vetyä.

On käynyt ilmi, että difenyylietyleeni on erinomainen suoja-aine tai kapseloimisaine kun käytetään tällaisia päättämisaineita, kuten esim. vinylylikloori-alkanoaatteja.

Muuan varsin edullinen suoja-aine on alkyleenioksidi, kuten esim. etyleenioksidi. Se reagoi aktiivisen polymeerin kanssa, jolloin sen oksiraanirengas hajoaa. Seuraavassa valotetaan tyypillisellä tavalla suojaavaa tai kapseloivaa

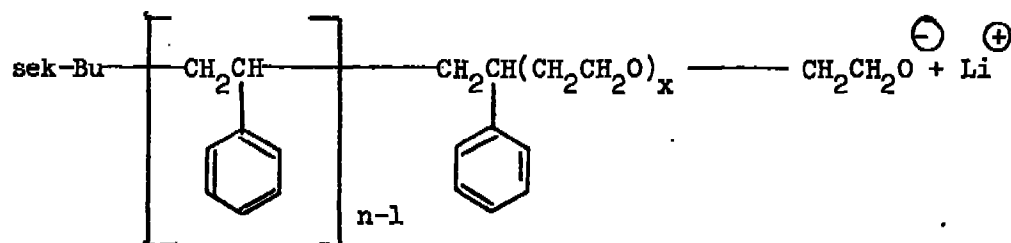
750060

reaktiota ja tämän esimerkin mukaisesti esitetään reaktio etyleenioksidin, jota käytetään suoja-aineena, aktiivisen polymeerin kanssa, joka on valmistettu polymeroimalla styreeniä käyttäen sek-butyylilitiumia aloite-katalyyttinä:



Suojaava reaktio saadaan tapahtumaan melko yksinkertaisesti lisäämällä samoin kuin päättämisreaktiossa suojaava tai kapseloiva reagoiva aine aktiiviseen polymeeriin polymeroimislämpötiloissa. Reaktio tapahtuu välittömästi. Samoin kuin päättämisreaktiossa voidaan käyttää pientä mooliylimäärää suojaavaa reaktioainetta suhteessa aloitekatalyytin määrään. Reaktio tapahtuu mooli moolia kohti pohjalta.

On ymmärrettävä, että kun suuri mooliylimäärä alkyleenioksidia saatetaan reagoimaan aktiivisen polymeerin kanssa, muodostuu aktiivinen polymeeri, jossa on kaksi polymeerilohkoa. Tyypillistä esimerkiksi, jossa on polystyreeni-lohko ja polyoksialkyleeni-lohko, valaistaan seuraavasti:



jossa x on positiivinen kokonaisluku.

Kumpikin edellä kuvatuista etyleenioksidi-kapseloituista polymeereistä voidaan yksinkertaisesti päättää päästään yhdisteellä, joka sisältää osan, joka reagoi anionin kanssa suojatussa polymeerissä ja polymeroituvan pääteryhmän, käsittäen seuraavat tyypilliset yhdisteet: akrylyylikloridi, metakrylyylikloridi, vinyyli-2-kloorietyylietteri, vinylyklooriasetaatti, kloorimetyylimaleiinihappoanhydridi ja sen esterit, maleiinihappoanhydridi (antaa maleiinihapon puoliesterin, mitä seuraa protonoiminen vedellä), allyyli- ja metalliyylikloridi sekä vinyylibentsyylikloridi.

Reaktio edellä kuvattujen suojattujen aktiivisten polymeerien ja joko akrylyyli- tai metakrylyylikloridin välillä voidaan havainnollistaa seuraavin reaktioin:

750060

uretaanin muodostamiseksi. Di-isosyanaatti voi esim. muodostaa polyetyleeniglykolin, jonka keskimääräinen molekyylipaino on 400, reaktiotuotteen mooliylimäärän kanssa fenyleenidi-isosyanaattia.

Erään toisen suoritustavan mukaisesti sekapolymeroidaan orgaaninen epoksi päätepolymeerin kanssa, joka sisältää epoksi- tai tioepoksi-pääteryhmän. Saatu oksaspolymeraatti on tunnettu rungosta tai pääketjusta, jossa on katkeamattomia lohkoja, joissa on vähintään 20 ja edullisesti vähintään n. 30 toistuvaa orgaanisen epoksidin yksikköä. Edullisia orgaanisia epoksidgeja ovat etyleenioksidi, syklohekseniepoksidi ja styreenioksidi, ts. ne, joissa on 8 hiiliatomia tai vähemmän. Suorittamalla yksinkertaisesti hydrolyysi voidaan runkopolymeeri tehdä hydrofiiliksi.

Jos makromolekyylinen monomeeri halutaan eristää liuottimesta, jossa se valmistettiin, ja edelleen puhdistaa, voidaan käyttää mitä tahansa tunnetuista menetelmistä, joita ammattimies alalla käyttää polymeeriaineen talteenottamiseksi. Nämä menetelmät käsittävät: (1) liuotin-ei-liuotinsaostus; (2) liuottimen haihduttaminen vesipitoisessa väliaineessa; (3) liuottimen haihduttaminen, kuten esim. tyhjävalssikuivauksella, ruiskekuivauksella, pakastekuivauksella; ja (4) höyry-suihkukoaguloinnilla.

Makromolekyyllisen monomeerin eristäminen ja talteenotto ei ole ratkaiseva ominaisuus keksinnössä. Itseasiassa ei makromolekyylistä monomeeria tarvitse ottaa ottaa talteen. Toisella tavalla ilmaistuna voidaan makromolekyylinen monomeeri, kun se kerran on muodostettu, lisätä yhdessä sopivan monomeerin ja polymeroimiskatalyytin kanssa oksaspolymeroinnin suorittamiseksi samassa systeemissä, jossa makromolekyylinen monomeeri valmistettiin, edellyttäen, että liuotin ja aineet reaktioastiasa makromolekyyllisen monomeerin valmistusta varten eivät myrkytä katalyyttiä tai vaikuta vahingollisesti oksaspolymeroimisprosessiin. Hyvin harkittu liuottimen valinta ja reaktioastian puhdistaminen valmistettaessa makromolekyylistä monomeeriä, voi niinmuodoin lopuksi johtaa suuriin säästöihin valmistettaessa keksinnön mukaista oksaspolymeraattia.

Kuten edellä huomautettiin, täytyy makromolekyyllisillä monomeereillä, joista lopulta tulee sivuketjuja osapolymeerissä polymeroitumalla täydellisesti runkopolymeeriin, olla kapea molekyylipainojakautuma. Menetelmät molekyylipainojakautuman määrittämiseksi polymeereissä, kuten makromolekyyllisissä monomeereissä, ovat tekniikassa tunnettuja. Käyttämällä näitä tunnettuja menetelmiä voidaan painokeskimääräinen molekyylipaino ($\bar{M}_w$) ja lukukeskimääräinen molekyylipaino ($\bar{M}_n$) määrittää ja molekyylipainojakautuma ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$) makromolekyylliselle monomeerille voidaan määrätä. Makromolekyyllisillä monomeereillä täytyy ensisijassa olla poisson'in mukainen molekyylipainon jakautuma tai niiden täytyy olla käytännöllisesti katsoen monodispersisiä, jotta niillä olisi korkein toiminta-aste, ts. suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ei saa olla oleellisesti suurempi kuin n. 1,1. Suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ uusissa

750060

makromolekyyllisissä monomeereissä on edullisesti pienempi kuin n. 1,1. Käytöillä makromolekyyllisillä monomeereillä on edellä mainittu kapea molekyyllipainojakauma ja ne ovat puhtaita edellä kuvatun valmistusmenetelmän ansiosta. Niinmuodoin on tärkeätä, että vaiheiden järjestys makromolekyyllisten monomeerien valmistuksessa otetaan huomioon optimaalisten tulosten saavuttamiseksi oksaspolymerin edullisten ja suotuisten ominaisuuksien suhteen.

Kopolymeroituvien komonomeerien, jotka ovat sopivia keksinnön mukaisten oksaspolymerien tai hydrofiilin polymeerirungon saamiseksi, täytyy olla vesiliukoisia tai niillä pitää olla kyky, että ne voidaan tehdä vesiliukoisiksi sekopolymeroinnin jälkeen. Näillä yhdisteillä tulee olla kyky kopolymeroitua vesiliukoiseksi aineeksi tai aineeksi, joka voidaan tehdä vesiliukoiseksi. Käsittettä "vesiliukoinen" käytetään tässä käsittämään ne yhdistelmät, joissa ainakin n. 10 paino-% ja edullisesti ainakin 30 paino-% on tasaisesti veteen sekoittuvia huoneen lämpötilassa. Sopivia kopolymeroituvia monomeerejä, jotka on tarkoitettu käytettäväksi valmistettaessa keksinnön mukaisten oksaspolymerien hydrofiilinen polymeerirunko, ovat akryylihapo ja metakryylihapo, akryylihapon ja metakryylihapon N,N-dimetyyliamidit, akryylihapon ja metakryylihapon hydroksialkyyliesterit, kuten 2-hydroksietyyliakrylaatti ja 2-hydroksietyyli-metakrylaatti ja vesiliukoiset vinyyli-monomeerit, joissa on vähintään 1 typpi-atomi molekyyllissä, kuten N,N-dimetyyliakryyliamidi.

Eräs erityisen edullinen yhdistelmäryhmä käsittää ne, joilla on sellainen kyky, että ne voidaan tehdä hydrofiiliseksi myöhemmässä polymeerireaktiossa. Voidaan esimerkiksi kopolymeroida karboksyylihapojen vinyyli-estereitä, kuten vinyyli-formiaattia, vinyyli-asetaattia, vinyyli-monoklooriasetaattia ja vinyyli-butyraattia edellä kuvattujen kopolymeroituvien makromolekyyllisten monomeerien kanssa ja kopolymeroisreaktion jälkeen voidaan polymeerin runko, joka sisältää toistuvia monomeerisiä karboksyylihapojen näiden vinyyli-estereiden yksiköitä, tehdä hydrofiiliseksi hydrolysoimalla saaduksi polyvinyyli-alkoholiksi. Toisin sanoen koostuu polymeerirunko polyvinyyli-alkoholista.

Edellä kuvattuja hydrofiilisiä monomeerejä tai niitä, jotka voidaan tehdä hydrofiiliseksi myöhemmällä reaktiolla, voidaan käyttää kutakin sinänsä tai yhdistelmänä tai välipolymeerinä muiden kopolymeroituvien komonomeerien kanssa. Ne kopolymeroituvat monomeerit, joita käytetään seoksessa tai yhdistelmässä hydrofiilisten monomeerien kanssa tai ne, jotka voidaan tehdä hydrofiiliseksi, voivat olla mikä tahansa etyleenisesti tyydyttämätön monomeeri, joka voi käsittää hydrofiilien monomeerien yhdistelmän tai hydrofobisen monomeerin ja "hydrofobisen sekopolymeeroituvan makromolekyyllisen monomeerin".

Kopolymeroituvan hydrofobisen makromolekyyllisen monomeerin ja kopolymeroituvan komonomeerin, joka muodostaa hydrofiilisen polymeerirungon oksaspolymerissä (ja mahdollisesti pienen määrän sopivaa sekamonomeeriä tai modifioimis-

monomeeriä, kuten joskus tekniikassa ilmoitetaan) kopolymeroinen voidaan suorittaa liuospolymeroinnilla, emulsiopolymeroinnilla, möhkäle- tai massapolymeroinnilla, suspensiopolymeroinnilla sekä ei-vesipitoisella suspensiopolymeroinnilla.

Yleensä on toivottavaa kopolymerointireaktion loputtua poistaa mahdollinen kopolymeroituva hydrofobinen makromolekyylinen monomeeri, joka on jäänyt reagoimattomana jäljelle polymeroimissysteemiin. Makromolekyyllisen monomeerin poistaminen voidaan suorittaa millä tahansa sopivalla tavalla, kuten liuotinuutoksen avulla.

Jos niin toivotaan, varsinkin massapolymeroinnin ollessa kysymyksessä, voidaan kopolymeroinen suorittaa muovatussa muotissa, kuten piilolasimuotissa. Tällaisessa tapauksessa voidaan kopolymeroisreaktioon lisätä silloitusaine oksas-polymeraatin märkälujuusominaisuuksien edelleen parantamiseksi. Sopivia silloitusaineita tähän tarkoitukseen ovat etyleeniglykolidimetakrylaatti, dietyleeniglykolidimetakrylaatti, divinyylibentseeni- ja N,N-metyleeni-bis-metakryyliamidi. Käytetyn silloitusaineen määrä riippuu tavallisesti halutusta ristisitomisasteesta. Sopivat silloitusainemäärät voivat olla väliltä n. 0,1 - n. 2 paino-% tai tavallisesti pienempiä kuin n. 1 mooli-%, laskettuna monomeerin, joka muodostaa hydrofiilin polymeerirungon, painosta.

Jos polymeroimiskatalyyttiä käytetään kopolymerointiin, tulee käyttää polymerointiympäristöä, joka on katalyytille sopiva. Esimerkiksi ovat öljyyn tai liuottimeen liukoiset peroksidit, kuten bentsoyyliperoksidi tavallisesti tehokkaita, kun kopolymeroituva hydrofobinen makromolekyylinen monomeeri kopolymeroidaan etyleenisesti tyydyttämättömän komonomeerin kanssa massassa, liuoksessa, orgaanisessa liuottimessa, kuten bentseenissä, sykloheksaanissa, tolueenissa, ksyleenissä jne., tai vesipitoisissa suspensioissa. Vesiliukoiset peroksidit, kuten esim. natrium-, kalium-, litium- ja ammoniumpersulfaatit, jne. ovat käyttökelpoisia vesipitoisissa suspensio- ja emulsiosysteemeissä. Kopolymeroitaessa monia kopolymeroituvista hydrofobisista makromolekyyllisistä monomeereistä, kuten niitä, joissa on etyleenisesti tyydyttämättömän pääterryhmä ja toistuva polystyreeni-, polyisopreeni- tai polybutadieeni-yksikkö, voidaan käyttää emulgoimisainetta tai dispergoimisainetta vesipitoisessa suspensiosysteemissä. Näissä systeemeissä päästään erityiseen etuun liuottamalla veteenliukenematon polymeroituva makromolekyylinen monomeeri pieneen määrään sopivaa liuotinta, kuten hiilivetyyn. Tällä uudella menetelmällä kopolymeroidaan komonomeeri polymeroituvan makromolekyyllisen monomeerin kanssa liuottimessa vesipitoisessa systeemissä, joka ympäröi liuotin-polymeeri-systeemin. Polymeroimiskatalyytti valitaan tietenkin niin, että se on liukoinen polymeroimissysteemin orgaaniseen faasiin.

Käytettävän polymeroimiskatalyytin voi muodostaa mikä tahansa katalyyteistä, jotka ovat sopivia polymeroitaessa yhdisteitä, jotka sisältävät etyleenisen tyydyttämättömyyden (edellyttäen, että edellä esitetyt tunnusmerkit täytetään), ja edullisesti ne muodostuvat katalyyteistä, joissa on vapaita radikaaleja.

750060

Erityisen mielenkiintoisia ovat sellaiset katalyytit, kuten atsobisisobutyrylnitriili- ja peroksidikatalyytit. Joitakin esimerkkejä sopivista peroksidikatalyyteistä ovat vetyperoksidi, bentsoyyliperoksidi, tert.-butyyliperoktoatti, ftaalihappoperoksidi, sukkiinihappoperoksidi, bentsoyylietikkahappoperoksidi, kookosöljyhappoperoksidi, lauriinihappoperoksidi, steariinihappoperoksidi, maleiinihappoperoksidi, tert.-butyylihydroperoksidi, di-tert.-butyyliperoksidi ja niiden kaltaiset.

Edullinen katalyytti on vaikuttava kohtuullisen alhaisissa lämpötiloissa, kuten n. 45-85°C:ssa.

Paitsi polymeroimiskatalyyttejä, joissa on vapaita radikaaleja, voivat katalyytit käsittää sellaisia aineita, jotka primäärisesti polymeroituvat avaimella epoksidiryhmän, kuten esim. epoksipäätteisen kopolymeroituvan hydrofobisen makromolekyyllisen monomeerin. Tällaisia katalyyttejä ovat p-tolueenisulfonihappo, rikkihappo, fosforihappo, aluminiumkloridi, tinakloridi, ferrikloridi, booritrifluoridi, booritrifluorid-etyylieetterikompleksi ja jodi. Saattaa olla edullista käyttää useampivaiheista polymeroimisprosessia.

Käytettävä katalyyttimäärä riippuu käytetyn katalyyttisysteemin lajista ja se on tavallisesti n. 0,1-10 paino-osaa 100 paino-osaa kohti komonomeeriseosta ja on edullisesti n. 0,1-1 paino-osa 100 osaa kohti komonomeeriseosta.

Sekapolymeroituminen saatetaan yleensä tapahtumaan lämpötilassa n. huoneen lämpötilasta n. 165°C:seen. Yleensä on kuitenkin edullista panna polymeroituminen alkuun suhteellisen alhaisessa lämpötilassa, kuten välillä n. 40-85°C ja sitten lisätä lämpötilaa n. 90-165°C:seen sitä mukaa, kun reaktio etenee ja edullisesti senjälkeen kun suurin osa reaktiosta on päättynyt. Kaikkein edullisin alkulämpötila-alue polymerointia varten on väliltä n. 45-70°C. Tavallisesti polymeroituminen saatetaan tapahtumaan kaasun paineen alaisena suljetussa reaktioastiassa. Mitä tahansa sopivaa elintä tai ainetta voidaan kuitenkin käyttää estämään jonkun monomeerin huomattavaa haihtumista.

Sekapolymeroituminen on yleensä loppunut n. 4-48 tunnin kuluessa, edullisesti se on loppunut n. 6-24 tunnin kuluessa. On tietenkin selvää, että aika ja lämpötila ovat kääntäen verrannollisia, ts. lämpötila, jota käytetään lämpötila-alueen yläosassa antaa polymeroimisprosesseja, jotka voivat olla päättäneitä lähellä aikavälin alemmaa osaa.

Kopolymeroinnin jälkeen voidaan oksaspolymeeri jälkikovettaa, jos niin halutaan, jonkun sopivan aineen avulla. Johtuen keksinnön mukaisten oksaspolymeerien itselujittavasta ja itsekovettavasta vaikutuksesta tällainen jälkikovettaminen ei kuitenkaan yleensä ole tarpeen, lukuunottamatta sellaisia sovellutuksia, joissa vaaditaan äärimmäisen suurta lujuutta. Siinä tapauksessa, että jälkikovettamisreaktiota halutaan, voidaan se saattaa tapahtumaan muotissa tai valumuotissa, joka on yhdenmukainen toivotun tuotteen yleisen tai tarkan muodon

750060

ja/tai suuruuden kanssa. Senjälkeen kun polymeeri on valmis, mahdollinen jälkikovuus muuttuu mukautuvaksi, saadaan luja, jäykkä ja kirkas kopolymeraatti. Valmistettua tuotetta voidaan sitten turvottaa sopivassa nesteessä, kunnes tasapaino saavutetaan tai kunnes saadaan hydrogeeli, joka sisältää toivotun määrän nestettä vesipitoisena nesteenä. Tämän lisäksi voidaan hydrogeelejä saada turvottamalla keksinnön mukaisia polymeerejä vesiliukoisilla turvotusaineilla vesipitoisten liuosten asemesta. Joitakin esimerkkejä vesiliukoisista turvotusaineista ovat etyleeniglykoli, nestemäiset polyetyleeniglykolit, laktiinihapon glykolieetterit, formamidi, dimetyyliformamidi, dimetyylisulfoksidi ja niiden kaltaiset.

Kopolymeraatteja voidaan muovata, paitsi muovaamalla in situ, työstämällä muottipuristamalla, suulakepuristamalla tai ruiskupuristamalla. Kopolymeerillä voidaan myös peittää tai päällystää muita substraatti- tai alusta-aineita. Tässä tapauksessa ovat oksaspolymeraatit erityisen käyttökelpoisia, koska ne sisältävät sekä hydrofiilisiä että hydrofobisia ryhmiä. Jompikumpi näistä ryhmistä tai kumpikin voivat olla yhteensopivia tai yhdistyviä peittävän substraatin kanssa.

Hydrofobisella makromolekyyllisellä monomeerillä kopolymeroituva tai reaktiivinen pääterryhmä, joka kopolymeroittuu toisen monomeerin kanssa, valitaan nimenomaan toisen komonomeerin suhteellisten reaktiivisuussuhteiden perusteella hydrofiilisen polymeerirungon tai -pääketjun muodostamiseksi. Tämä keksintö tarjoaa niinmuodoin keinon tai tavan valvoa tai säätää oksaspolymeraatin rakennetta. Tarkemmin sanoen voidaan oksaspolymeraatin valvonta saada aikaan jollakin tai kaikilla seuraavista tavoista:

1) määräämällä reaktiivisuussuhde kopolymeroituvan hydrofobisen makromolekyyllisen monomeerin ja toisen monomeerin välillä kopolymeroisreaktiossa voidaan valmistaa puhdasta oksaspolymeraattia, joka on vapaa homopolymeerien saastutukselta;

2) säätelämällä monomeerilisäyksen nopeuksia kopolymeroituvan hydrofobisen makromolekyyllisen monomeerin ja toisen komonomeerin kopolymeroinnissa voidaan sivuketjujen välistä etäisyyttä polymeerirakenteessa säätää;

3) oksaketjun suuruus voidaan määrätä ja sitä voidaan säätää anionisen polymerointivaiheen aikana kopolymeroituvan hydrofobisen makromolekyyllisen monomeerin valmistuksessa.

Alan ammattimiehelle on selvää, että pään päättämisaineen oikealla valinnalla voidaan kaikkia kopolymeroisismekanismia käyttää valmistettaessa tarkistettuja faasierotettuja oksaspolymeraatteja.

Oleellisen tärkeä seikka on, että sivuketjun sijainti polymeerirungossa on riippuvainen makromolekyyllisen monomeerin pääterryhmästä ja toisesta kopolymeroituvasta sekamonomeeristä. Niinpä sivuketjupolymeerin jakautumista runkopolymeeriä pitkin säädetään vastaavien komonomeerien reaktiivisuussuhteilla.

750060

Kuten edellä esitettiin, kopolymeroituvat hydrofobiset makromolekyylliset monomeerit komonomeerien kanssa, jotka muodostavat hydrofiilisen polymeerirungon ennalta määrättyllä tavalla, joka määräytyy suhteellisilla reaktiivisuussuhteilla. Voidaan osoittaa, että hetkellinen kopolymeriyhtälö:

$$(1) \quad \frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \times \frac{r_1 M_1 / M_2 + 1}{\frac{M_1}{M_2} + r_2}$$

pelkistyy yksinkertaisesti likiarvoksi:

$$(2) \quad \frac{dM_1}{dM_2} \sim \frac{M_1}{r_2 M_2}$$

kun M_1 on hyvin pienissä molekyyli- $\bar{M}$ -arvoissa. Niinpä makromolekyyli-monomeeri (M_1) kopolymerointeja muiden monomeerien (M_2) kanssa kuvataan ainoastaan r_2 arvoilla ja monomeerin syöttökoonpanoilla. Ryhmittämällä yhtälö (2) uudelleen saadaan:

$$(3) \quad r_2 = \frac{dM_2/M_2}{dM_1/M_1} = \frac{M_2:n \text{ konversio-\%}}{M_1:n \text{ konversio-\%}}$$

Reaktiivisuussuhde, r_2 , voidaan arvioida näytteestä, jonka kemiallinen muutos on suhteellisen vähäinen, yksinkertaisella kopolymeroimiskokeella. Tämän esipanoksen, jolla on ennalta määrättävissä ja säädettävissä oleva reaktiivisuus kopolymeroituvalla hydrofobisella makromolekyyllisellä monomeerillä, arvo voidaan siten määrätä. On käynyt ilmi, että reaktiivisuus kaupallisille monomeereille yhdessä nyt kuvattujen kopolymeroituvien hydrofobisten makromolekyyllisten monomeerien kanssa, joissa on erilaiset pääteryhmät, vastaavat kirjallisuudesta saatavia reaktiivisuussuhteiden arvoja r_2 :lle.

Seuraamalla edellä hahmoteltuja menettelytapoja valmistetaan oksaspolymereita, joilla on erikoisia tai ainutlaatuisia ominaisuusyhdistelmiä. Nämä erikoiset ominaisuuksien yhdistelmät käyvät mahdolliseksi uudella tässä kuvatulla menettelytavalla, joka pakottaa muuten yhtymättömien polymeerilohkojen yhtyvyyden tai yhteensopivuuden. Nämä yhteensopimattomat lohkot eroavat oman lajinsa faaseiksi. Tämän oksaspolymeraatin, jolla on hydrofiilinen polymeerirunko ja hydrofobinen polymeerisivuketju, ollessa kysymyksessä, muodostuu niinmuotoin erillisiä vastaavien polymeerien faaseja. Tuotemorfologia käsittää hydrofobisen tilan tai alueen, joka on dispergoitunut hydrofiiliin polymeerimatriisiin. Hydrofobiset alueet ovat sidottuja vesiliukoisilla ketjulohkoilla. Hydrofobiset alueet toimivat ristisidoksina ja antavat vedellä turvotetulle polymeerirungolle märkä-

750060

lujuutta. Turvotusastetta vedessä voidaan säädellä kopolymeroituvan hydrofobisen makromolekyyllisen monomeerin määrällä ja molekyylipainolla ja vesiliukoisen tai hydrofiilisen polymeerirungon koostumuksella. Eräs esimerkkityyppi käsittää kokoonpanon, jossa hydrofiili runko tai pääketju koostuu 5/95-akryylihapo/etyyliakrylaatista 100/0-akryylihapo/etyyliakrylaattiin ja metakryyli-päätteiseen polystyreeniin, jonka molekyylipaino on väliltä n. 10 000 - n. 35 000 ja paino väliltä n. 20 - n. 80 % kokonaistuotteesta. Tämä tuote voidaan turvottaa vedellä käyttökelpoisen hydrogeelin saamiseksi.

Koska oksaspolymeraatti koostuu hydrofobisista ja hydrofiilisista lohkoista, ovat ne varsin käyttökelpoisia suojakolloideina tai suspensiostabiloimisaineina pigmenteille, polymeerisuspensioille, emulsioille jne. Ne ovat myös käyttökelpoisia suojapäällysteisissä ja -väriaineissa, joissa värireologia voidaan säätää, tai tartunta-aineissa, joissa hydrofobiset polymeerisivuketjut voivat toimia kahtalaisesti stabiloimisaineina ja tartuntaa edistävinä aineina.

Uusia oksaspolymeraatteja voidaan käyttää myös flokkulointiaineina, varsinkin, kun hydrofiilinen polymeerirunko sisältää jonkun kationisesti monomeerifunktionaalisen ryhmän. Tämän tyyppiset runkopolymeeriaineet ovat käyttökelpoisia myös kostuttavina loppulisäyksinä. Kopolymeraattia voidaan käyttää myös paksuntimena tai vaahdonestoaineena. Näiden uusien kopolymeraattien kaksoisluonne tekee ne käyttökelpoiksi myös kostutusaineina ja sideaineina hydrofiilisille pinnoille liimaus- ja yhteensitomissovellutuksissa.

Uusien kopolymeraattien suuri märkälujuus tekee polymeeriyhdistelmät käyttökelpoiksi vettä läpäisevinä kalvoina, sieninä, hydrogeeleinä, ioninvaihtohartseina, johtavina polymeereinä jne. Voidaan valmistaa myös yhdistelmiä, jotka ovat kosteutta läpäiseviä ja jotka pystyvät absorboimaan kosteutta, yhdistämällä keksinnön mukaisia kopolymeraatteja kalvoihin jne. Kun kopolymeroituvaa hydrofobista makromolekyyllistä monomeeriä käytetään pienemmissä väkevyyksissä, on tuotteilla antistaattisia ominaisuuksia, erityisesti jos hydrofiilisessa polymeerirungossa on kationisesti toiminnallisia osia. Kopolymeraatit ovat myös käyttökelpoisia saostettaviksi pakkauskalvolle antistaattisten ominaisuuksien ja utuvapaan hydrofiilin pinnan saamiseksi.

Oksaspolymeraateilla, jotka sisältävät sekä hydrofiilisiä että hydrofobisia polymeeriketjuja yksinkertaisessa molekyylissä, on lisääntynyt vaikutus paksuuntumiseen verrattuna tavanomaisiin teollisiin paksuntimiin.

Uusien oksaspolymeraattien liukenevuusominaisuudet poikkeavat umpimähkään valittujen kopolymeraattien vastaavista ominaisuuksista. Kun umpimähkään valitun kopolymeraatin tapauksessa liukenevuusominaisuuksia voidaan tarkastella, kuin jos kysymyksessä olisi uusi polymeeri, joka on kokoonpantu yksinkertaisesta monomeeriyksiköstä, sisältää nyt kuvattu oksaspolymeraatti aineosia, joilla on ominaisuuksia, joita yhteensitovilla homopolymeeriketjuilla on. Heti kun kahden erilai-

750060

sen polymeeriketjun yhteisvaikutus tulee hallitsevaksi, esiintyy yleensä yhteensopimattomuutta ja faasierottumista.

Kun esim. oksaspolymeraattia, joka koostuu vesiliukoisista ja veteen liukenemattomista komponenttiketjuista, lisätään moniosaiseen lateksiin, tapahtuu vuorovaikutusta polymeeri-paksuntimen ja lateksihiukkasten tai pigmenttien, savien välillä, ja polymeeripaksuntimen molekyylit hajoavat. Koska kaksi homopolymeeriketjua ovat yhteensopimattomia, liittyvät hydrofobiset ketjut yhteen muodostaakseen mikrokeelihiukkasen. Höytelöityminen etenee nopeasti suurten kasaumien muodostamiseksi ja lopuksi muodostuu verkkoutuma, jossa kaikki hiukaset ovat lateksipaksuntimen molekyyliden yhteensitomia ja jossa paksuntimen molekyyliden hydrofobisen osan mikrokeelihiukkaset vaikuttavat ristisitivina pisteinä. Käytettäessä polymeeriaineita teollisina paksuntimina, höytelöitä muodostavina aineina jne., ovat tehokkaimmin vaikuttavia rakenteita möhkäle- tai oksaspolymeraatit, jotka sisältävät kaksi yhteensopimatonta homopolymeeriketjua, ts. toinen on hydrofiili ja toinen on hydrofobinen. Molekyylin hydrofiilinen osa tekee hydrofobisen osan liukenevaksi koko molekyylin tekemiseksi vesi- (tai alkali-) liukoiseksi. Koska paksuntimet kuitenkin lisätään moniosaiseen lateksiin, tapahtuu vuorovaikutus paksuntimen ja lateksihiukkasten, saven, pigmenttien välillä ja oksaspolymeraatin vesiliukoisuus vähenee. Molekyylin hydrofobinen osa tulee vesiliukoiseksi ja kasaantuu aggregaatiksi muodostaakseen mikrokeelin, koska se on yhteensopimaton molekyylin toisen osan kanssa.

Uudet oksaspolymeraatit ovat myös sopivia muodostaakseen kantajan lääketieteellisesti aktiivisille aineille sekä luonnollisille ja synteettisille aromiaineille, esansseille, hyvänhajuisille aineille, mausteille, elintarvikeväriaineille, makeutusaineille, väriaineille ja niiden kaltaisille. Erilaisia lisäyksiä voidaan niinmuodoin yhdistää keksinnön mukaiseen oksaspolymeraattiin tavalla, joka on esitetty amerikkalaisessa patentissa US 3 520 949, jonka sisältöön täten viitataan.

Keksintö valaistetaan edelleen seuraavin esimerkein. Kaikissa tapauksissa tulee kaikkien aineiden olla puhtaita ja tarkkuutta on noudatettava reagoineiden seosten pitämiseksi kuivina ja vapaina epäpuhtauksista. Kaikki osat ja prosenttiluvut on laskettu painosta, mikäli toisin ei ole ilmoitettu.

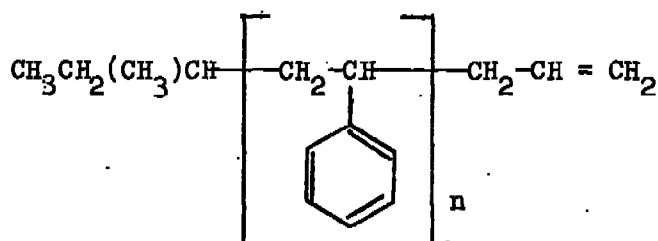
Esimerkki 1

Allyylikloridilla päätetyn polystyreenin valmistus

Ruostumattomaan teräsreaktoriin pannaan 76,56 osaa A.C.S.-laatuista (tiofeenivapaata) bentseeniä, joka on esikuivattu Linde-tyyppisillä molekyyliseuloilla ja kalsiumhydridillä. Reaktori kuumennetaan 40°C:seen ja reaktoriin lisätään 0,015 osaa difenyylietyyleeniä injektioruiskun avulla. Sek-butyylilitiumin 12,1-%:sta liuosta heksaanissa lisätään reaktoriin annoksittain kunnes pysyvä oranssinkeltainen väri säilyy, jona ajankohtana lisätään vielä 0,885 osaa

750060

(1,67 moolia) sek-butyylilitium-liuosta, jota seuraa 22,7 osaa (218 moolia) styreeniä lisääminen 44 minuutin aikana. Reaktorin lämpötila pidetään välillä 36-42°C. Elinvoimaisen tai aktiivisen polystyreenin pää päätetään lisäämällä 0,127 osaa allyylikloridia reaktioseokseen. Syntynyt polymeeri saostetaan lisäämällä α -olefiini-päätteinen polystyreeni-bentseeni-liuos metanoliin, minkä jälkeen polymeeri saostuu liuokseen. α -olefiini-päätteinen polystyreeni kuivataan kuivaimessa kiertoilma-atmosfäärissä 40-45°C:ssa ja sitten leijupatjassa metanolin jälkien poistamiseksi. Metanolipitoisuus on puhdistuksen jälkeen 10 osaa miljoonaa osaa kohti (ppm). Polymeerin molekyylipaino, määritettynä kalvofaasi-monometrisesti on 15 400 (teoreettisesti 13 000) ja molekyylipainojakauma on hyvin kapea, ts. suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ on pienempi kuin 1,05. Makromolekyylisellä monomeerillä on seuraava rakennekaava:

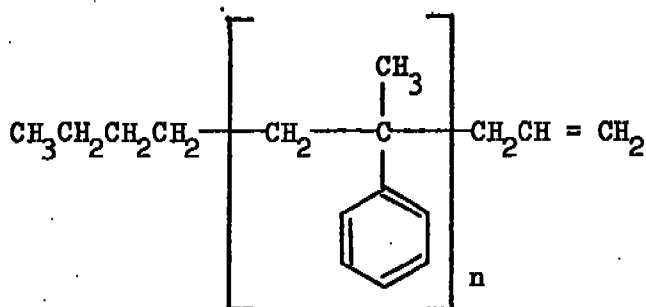


jossa n:llä on sellainen arvo, että polymeerin molekyylipainoksi tulee 15 400.

Esimerkki 2

Allyylikloridilla päätetyn poly-(α -metyylistyreenin) valmistus

Liuosta, jossa on 472 g (4,0 moolia) α -metyylistyreeniä 2500 ml:ssa tetrahydrofuraania, käsitellään tiputtaen 12-%:sella n-butyylilitiumin liuoksella heksaanissa kunnes vaaleanpunainen väri säilyy. Sitten lisätään vielä 30 ml (0,383 moolia) tätä n-butyylilitium-liuosta, mistä on seurauksena kirkkaan punaisen värin ilmaantuminen. Seoksen lämpötila lasketaan sitten 80°C:seen, ja 30 minuutin kuluttua tässä lämpötilassa lisätään 4,5 g (0,06 moolia) allyylikloridia. Punainen väri katoaa melkein välittömästi, mikä osoittaa, että aktiivinen polymeeri on päätetty. Saatu väritön liuos kaadetaan metanoliin α -olefiini-päätteisen poly(α -metyylistyreenin) saostamiseksi, jonka höyryfaasi-osmometrisesti määritetty numerollinen keskimolekyylipaino osoittautuu olevan 11 000 (teoreettisesti 12 300) ja molekyylipainon jakauma on hyvin kapea, ts. suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ on pienempi kuin 1,05. Valmistetulla makromolekyylisellä monomeerillä on seuraava rakennekaava:

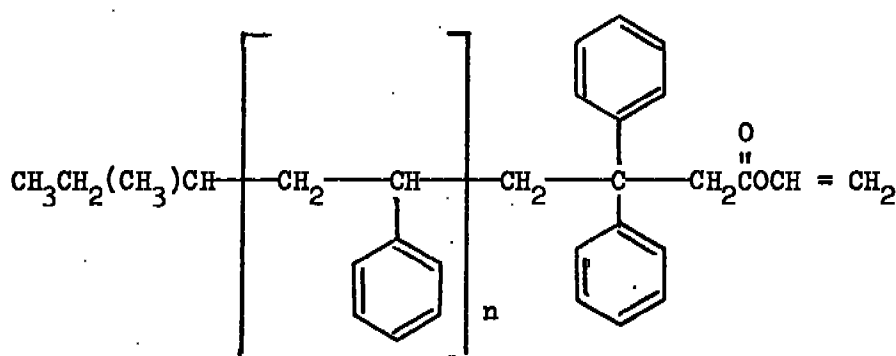


jossa n:llä on sellainen arvo, että polymeerin molekyylipainoksi tulee 11 000.

Esimerkki 3

Vinyylidiklooriasetaatilla päätetyn polystyreenin valmistus

Liuosta, jossa on 1 pisara difenyylietyleeniä 2 500 ml:ssa sykloheksaania, käsitellään 40°C:ssa annoksittain 12-%:sella sek-butyylilitiumin liuoksella sykloheksaanissa niin kauan, että vaaleanpunainen väri säilyy, minä ajankohtana vielä lisätään 18 ml (0,024 moolia) sek-butyylilitiumia, mitä seuraa 312 g:n (3,0 moolin) styreenilisäys. Polymeroimisprosessin lämpötila pidetään 40°C:ssa 30 minuutin ajan, minkä jälkeen aktiivinen polystyreeni kapseloidaan tai suojataan käsittelemällä 8 ml:lla (0,40 moolilla) difenyylietyleeniä, minkä jälkeen pää päätetään käsittelemällä 6 ml:lla (0,05 moolilla) vinyylidiklooriasetaattia. Saatu polymeeri saostetaan lisäämällä sykloheksaaniliuos etanoliin ja polymeeri erotetaan suodattamalla. Sen lukumääräinen keskimolekyylipaino, määritettynä höyryfaasi-osmometrisesti, on 12 000 (teoreettisesti 13 265) ja molekyylipainojakautuma on hyvin kapea, ts. suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ on pienempi kuin 1,06. Valmistetulla makromolekyylisellä monomeerillä on seuraava rakennekaava:

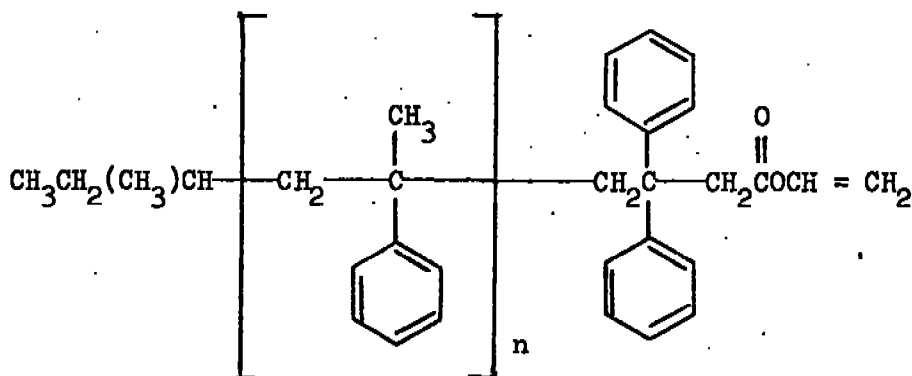


jossa n:llä on sellainen arvo, että polymeerin molekyylipainoksi tulee 12 000.

750060

Esimerkki 4Vinyylieklooriasetaatilla päätetyn poly-(α -metyylistyreenin) valmistus

Liuosta, jossa on 357 g (3,0 moolia) α -metyylistyreeniä 2500 ml:ssa tetrahydrofuraania, käsitellään tiputtaen t-butyylilitiumin 12-%:sella liuoksella pentaanissa, kunnes vaaleanpunainen väri säilyy. Sen jälkeen lisätään vielä 15,0 ml (0,03 moolia) t-butyylilitium-liuosta, mistä on seurauksena kirkkaan-punaisen värin kehittyminen. Seoksen lämpötila alennetaan sitten -80°C :seen ja 30 minuutin kuluttua tässä lämpötilassa lisätään 5,6 ml difenyylietyleenä. Saatu seos kaadetaan 5,0 ml:aan (0,04 mooliin) vinyylieklooriasetaattia ja täten päätetty poly-(α -metyylistyreeni) saostetaan metanolilla ja erotetaan suodattamalla. Sen lukumääräinen keskimolekyyllipaino, määritettynä höyryfaasi-osmometrisesti, on 14 280 (teoreettisesti 12 065) ja molekyyllipainon jakautuma on erittäin kapea. Valmistetulla makromolekyyllisellä molekyylillä on seuraava rakennekaava:

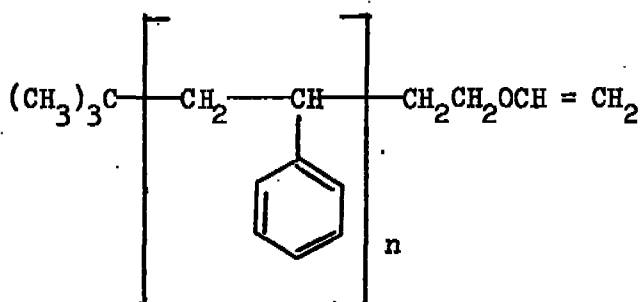


jossa n:llä on sellainen arvo, että polymeerin molekyylipainoksi tulee 14 280.

Esimerkki 5Vinyyli-2-kloorietyylietterillä päätetyn polystyreenin valmistus

Liuosta, jossa on 1 pisara difenyylietyleenä, käsitellään 40°C :ssa annoksittain t-butyylilitiumin 12-%:sella liuoksella pentaanissa, kunnes vaaleanpunainen väri säilyy, jona ajankohtana lisätään vielä 30 ml (0,04 moolia) t-butyylilitium-liuosta, mitä seuraa 312 g:n (3,0 moolin) styreenilisäys. Polymeroimisprosessin lämpötila pysytetään 40°C :ssa 30 minuutin ajan, minkä jälkeen aktiivinen polystyreeni päätetään käsittelemällä 8 ml:lla (0,08 moolilla) vinyyli-2-kloorietyylietteriä. Saatu polymeeri saostetaan lisäämällä bentseeniliuos metanoliin ja polymeeri erotetaan suodattamalla. Sen lukumääräinen keskimolekyyllipaino, määritettynä höyryfaasi-osmometrisesti, on 7200 (teoreettisesti 7870) ja molekyylipainojakauma on hyvin kapea, ts. suhde $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ on pienempi kuin 1,06. Valmistetun makromolekyyllisen monomeerin rakennekaava on seuraava:

750060

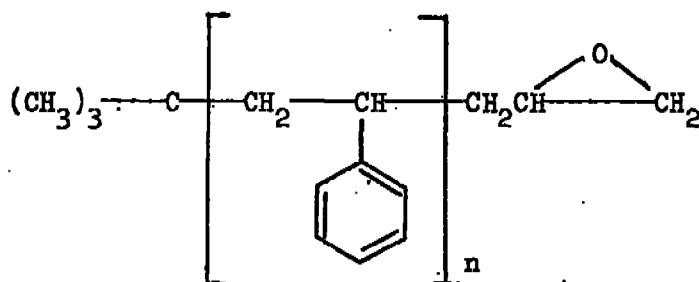


jossa n:llä on sellainen arvo, että polymeerin molekyylipainoksi tulee 7200.

Esimerkki 6

Epikloorihydriinillä päätetyn polystyreenin valmistus

Aktiivisen polystyreenin bentseeniliuos valmistetaan esimerkin 5 mukaisesti ja päätetään käsittelemällä 10 g:lla (0,10 moolilla) epikloorihydriiniä. Saatu päätetty polystyreeni saostetaan metanolilla ja erotetaan suodattamalla. Sen molekyylipaino, määritettynä höyryfaasi-osmometrisesti, on 8660 (teoreettisesti 7757) ja sen molekyylipainojakauma on hyvin kapea. Valmistetulla makromolekyylisellä monomeerillä on seuraava rakennekaava:



jossa n:llä on sellainen arvo, että polymeerin molekyylipainoksi tulee 8660.

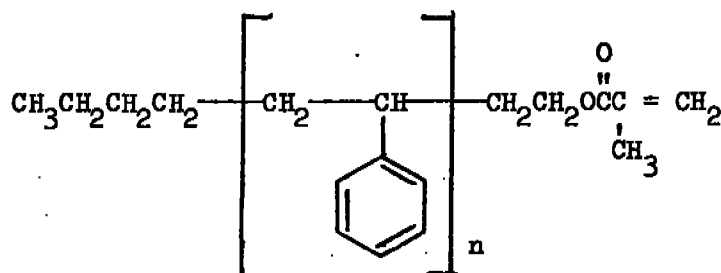
Esimerkki 7

Metakrylyylikloridilla päätetyn polystyreenin valmistus

Liukseen, jossa on 0,2 ml difenyylietyyleeniä 2500 ml:ssa bentseeniä, lisätään tiputtaen n-butyylilitiumin 12-%:sta liuosta heksaanissa, kunnes vaalea punaruskea väri säilyy. Tätä n-butyylilitium-liuosta lisätään vielä 24 ml (0,031 moolia) ja sitten 416 g (4,0 moolia) styreeniä, mistä on seurauksena oranssin värin kehittyminen. 40°C:seen lämpötila ylläpidetään koko ajan ulkoisesti jäädyttämällä ja säätämällä nopeutta, jolla styreeniä lisätään. Tämä lämpötila ylläpidetään vielä 30 minuutin ajan sen jälkeen kun kaikki styreeni on lisätty ja se alennetaan sitten 20°C:seen, minkä jälkeen lisätään 4,4 g (0,1 moolia) etyleenioksidia, minkä vaikutuksesta liuoksesta tulee väritön. Aktiivinen polymeeri päätetään reaktiolla 10 ml:n kanssa (0,1 moolin kanssa) metakrylyylikloridia. Saadun polymeerin lukumääräinen keskimolekyylipaino on 10 000, määri-

750060

tettynä höyryfaasi-osmometrisesti. Makromolekyyllisen monomeerin rakennekaava on seuraava:



jossa n :llä on sellainen arvo, että polymeerin molekyylipainoksi tulee 10 000.

Esimerkki 8

Metakrylyylikloridilla päätetyn polystyreenin valmistus

Ruostumattomaan teräsreaktoriin pannaan 121,12 l A.C.S.-laatuista tiofeenivapaata) bentseeniä, joka oli esikuivattu Lindetyyppisillä molekyylliseuloilla ja kalsiumhydridillä. Reaktori lämmitetään lämpötilaan väliltä 38-40°C ja 10 ml difenyylietyyleeniä lisätään reaktoriin injektioruiskun avulla. Sek-butyylilitiumin 11,4-%:sta liuosta heksaanissa lisätään reaktoriin annoksittain kunnes saadaan pysyvä oranssinkeltainen väri (60 ml), minä ajankohtana vielä lisätään reaktoriin 1,562 kg sek-butyylilitiumia heksaanissa, mitä seuraa 37,455 kg:n puhdistettua styreeniä lisääminen 1 tunnin ja 40 minuutin aikana. Reaktorin lämpötila pysytetään välillä 38-40°C. Aktiivinen polystyreeni kapseloidaan tai suojataan lisäämällä 127,1 g etyleenioksidia ja reaktioliuos muuttaa väriä punaoranssista keltaiseksi. Saatua kapseloitu aktiivinen polystyreeni saatetaan sen jälkeen reagoimaan 260 ml:n kanssa metakrylyylikloridia ja liuos muuttaa väriä niin, että saadaan hyvin vaaleankeltainen väri. Metakrylyyli-päätteinen polystyreeni saostetaan lisäämällä polymeeribentseeniliuos metanoliin, minkä jälkeen polymeeri saostuu liuoksesta. Polymeeri kuivataan kuivaimessa kiertoilma-atmosfäärissä 40-45°C:ssa ja sen jälkeen leijupatjassa metanoli-jälkien hävittämiseksi. Polymeerin molekyylipaino, määritettynä kalvofaasi-osmometrisesti, on 13 400 ja molekyylipainojakauma on hyvin kapea, ts. suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ on pienempi kuin 1,05.

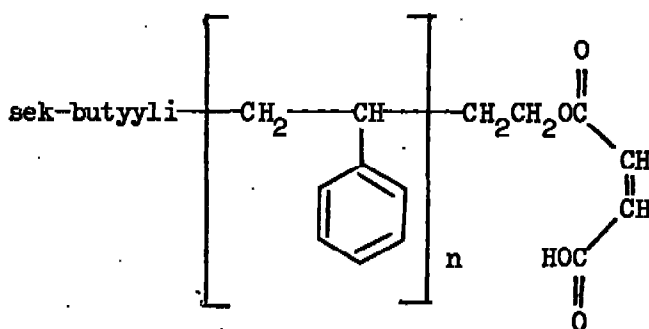
Esimerkki 9

Maleiinihappoanhydridillä päätetyn polystyreenin valmistus

Ruostumattomaan teräsreaktoriin pannaan 2,5 l A.C.S.-laatuista (tiofeenivapaata) bentseeniä, joka oli esikuivattu Linde-tyyppisillä molekyylliseuloilla ja kalsiumhydridillä. Reaktori lämmitetään 40°C:seen ja 0,2 ml difenyylietyyleeniä lisätään reaktoriin injektioruiskun avulla. Sek-butyylilitiumin 12,1-%:sta liuosta heksaanissa lisätään reaktoriin annoksittain kunnes saavutetaan pysyvä oranssinkeltainen väri (0,7 ml), jona ajankohtana lisätään vielä 22,3 ml sek-butyylilitium-liuosta, mitä seuraa 421,7 g:n styreenilisäys 16 minuutin aikana.

750060

Reaktorin lämpötila pidetään $40-45^{\circ}\text{C}$:ssa, 5 minuuttia sen jälkeen, kun kaikki styreeni on lisätty, lisätään etyleenioksidia jaksottaisesti pinnan alle sijoitusta pullosta kunnes liuoksesta tulee täysin kirkas. 1 tunti sen jälkeen kun kaikki etyleenioksidi on lisätty, lisätään 20,55 ml maleiinihappoanhydridin ja bentseenin liuosta (maleiinihappoanhydridiliuos valmistettiin liuottamalla 84 g maleiinihappoanhydridiä 550 g:aan puhdistettua bentseeniä) kapseloituun aktiiviseen polymeeriin. 1 tunti maleiinihappoanhydridiliuoksen lisäyksen jälkeen reaktori tyhjennetään sisällöstään, joka sitten saostetaan metanolista. Maleiinihappo-puoliesteri-päätteisen polystyreenin molekyylipaino oli n. 14 000, määritettynä käyttäen geelikromatografiaa. Polymeroituvan makromolekyyllisen monomeerin rakennekaava on seuraava:



Esimerkki 10

Allyylikloridilla päätetyn polybutadieenin valmistus

C.P.-laatuista 1,3-butadieeniä (puhtaus 99,0 %) kondensoidaan ja kootaan puolen litran soodapulloihin. Näitä pulloja oli uunikäsitelty 4 tunnin ajan 150°C :ssa, ne oli puhdistettu typpikaasulla samalla jäähdyttäen ja kapseloitu rei'itetyllä metallikruunukapselilla käyttäen butyylikumi ja polyetyleenikalvotiivistettä. Näitä butadieenin sisältäviä pulloja säilytetään -10°C :ssa typpikaasupaineessa (0,68 atm) laboratoriojäähdytyslaitteessa ennen käyttöä. Heksanioliuotinta lisätään reaktoreihin ja lämmitetään 50°C :seen, minkä jälkeen lisätään 0,2 ml difenyylietyleenä ruiskun avulla. Sek-butyylilitiumia lisätään tiputtaen ruiskun avulla reaktoriin kunnes punainen difenyylietyleenianioniväri jää pysyväksi ainakin 10-15 minuutiksi. Reaktorin lämpötila lasketaan 0°C :seen ja 328,0 g butadieeniä lisätään polymeroimisreaktoriin, minkä jälkeen lisätään 17,4 ml (0,02187 moolia) 12-%sta sek-butyylilitiumliuosta heksaanissa, kun puolet butadieeniannoksesta on lisätty reaktoriin. Butadieeniä polymeroidaan 18 tunnin aikana heksaanissa 50°C :ssa. Polymeroinnin jälkeen siirretään 400 ml:an annoksia reaktorissa olevasta anionisesta polybutadieeni-liuoksesta typpiatmosfäärissä kapseloituihin pulloihin. Allyylikloridia (0,48 ml, 0,00588 moolia) suihkutetaan sisään jokaiseen pulloon. Niitä pidetään vesihautessa lämpötiloissa 50°C ja 70°C aina 24 tuntiin asti. Kokeet kummassakin pullossa keskeytetään metanolilla ja Ionol-liuoksella ja analysoidaan käyttäen geelikromatografiaa.

750660

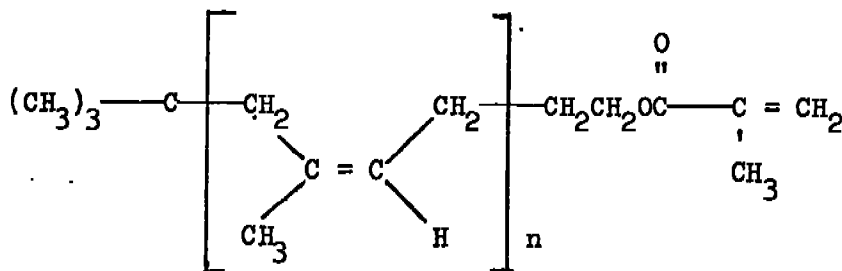
Jokainen näyte on täysin kirkas ja geelikromatografia-mallien analyysit osoittavat, että jokaisen näytteen molekyylijakautuma on kapea.

Pulloissa valmistettiin joukko vertailunäytteitä, jotka tulivat samasta aktiivisesta polybutadieenimassasta ja jotka kapseloitiin 2-klooributaani (0,4 ml, 0,00376 moolia) pään päättävänä aineena. Saadut 2-klooributaanilla päätetyt polymeerit olivat väriltään keltaisia ja seistytään 24 tunnin ajan 70°C:ssa niillä osoittautui olevan leveä molekyylipainon jakauma kuten geelikromatografia-malli osoitti. On selvää, että reaktio 2-klooributaanin ja anionisen polybutadieenin välillä ja saatu reaktiotuote poikkeavat reaktiosta allyyli-kloridin ja anionisen polybutadieenin välillä sekä siinä saadusta reaktiotuotteesta.

Esimerkki 11

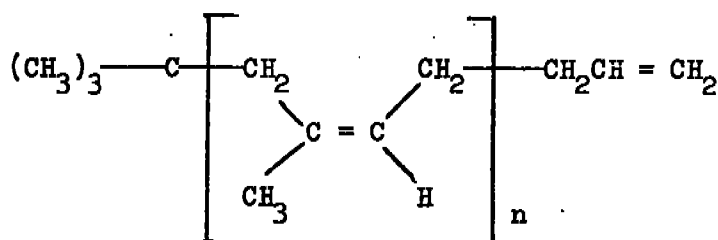
Metakrylaatilla päätetyn polyisopreenin valmistus

Chemco-tyyppiseen 4 l:n lasimaljareaktoriin pannaan 2,5 l puhdistettua heptania, joka oli esikuivattu Linde-tyyppisillä molekyyliseuloilla ja kalsiumhydridillä, minkä jälkeen lisättiin 0,2 ml difenyylietyleeniä indikaattoriksi ja reaktori steriloitiin lisäämällä tiputtamalla tertiääristä butyyllitiumliuoksesta (12-%:sta heksaanissa), kunnes saadaan luonteenomainen vaaleankeltainen väri ja se säilyy. Reaktori lämmitetään 40°C:seen ja 19,9 ml (0,025 moolia) tertiäärisen butyyllitiumin 12-%:sta liuosta heksaanissa ruiskutetaan reaktoriin injektioruiskun avulla, mitä seuraa 331,4 g:n (4,86 moolin) isopreeniä lisääminen. Seos saa seistä yhden tunnin 40°C:ssa ja 0,13 moolia etyleenioksidia lisätään reaktoriin aktiivisen polyisopreenin kapseloimiseksi. Kapseloitua aktiivista polyisopreeniä pidetään 40°C:ssa 40 minuuttia, minkä jälkeen reaktoriin lisätään 0,041 moolia metakrylyylikloridia kapseloidun aktiivisen polymeerin päättämiseksi. Seosta pidetään 30 minuuttia 40°C:ssa, minkä jälkeen heptani-liuotin poistetaan haihduttamalla tyhjössä. Geelikromatografia-mallien pohjalta polystyreenille oli metakrylaatilla päätetyn polyisopreenin molekyylipaino n. 10 000 (teoreettisesti 13 000). Metakrylaatilla päätetyn polyisopreeni-makromolekyylisen monomeerin rakennekaava on seuraava:



Esimerkki 12 α -olefiinilla päätetyn polyisopreenin valmistus

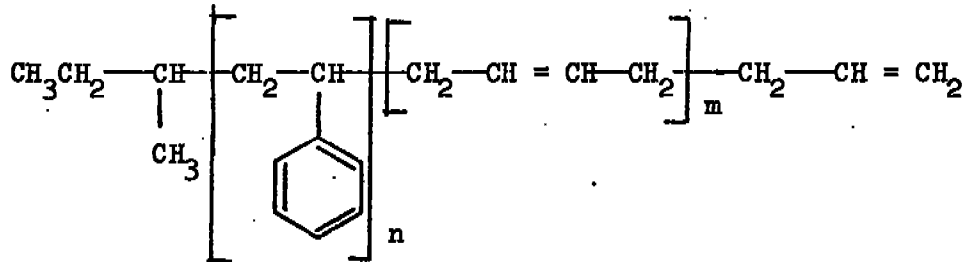
Chemco-tyyppiseen 4 litran lasimaljareaktoriin pannaan 2,5 l puhdistettua heptaania, joka oli esipuhdistettu Linde-tyyppisillä molekyyliseuloilla ja kalsiumhydridillä, minkä jälkeen lisätään 0,2 ml difenyylietyleeniä indikaattoriksi. Reaktori ja liuotin steriloidaan lisäämällä tiputtaen tertiääri-butyylilitium-liuosta (12-%:sta heksaanissa) kunnes saadaan luonteenomainen vaaleankeltainen väri ja se säilyy. Reaktori lämmitetään 40°C :seen ja 19,03 ml (0,02426 moolia) tertiääri-butyylilitium-liuosta ruiskutetaan reaktoriin injektioruiskun avulla, mitä seuraa 315,5 g:n (4,63 moolin) isopreeniä lisääminen. Polymeroinnin annetaan jatkua 50°C :ssa 66 minuutin ajan ja tänä ajankohtana lisätään 2,0 ml (0,02451 moolia) allyylikloridia aktiiviseen polyisopreeniin. Päätettyä polyisopreeniä pidetään 50°C :ssa 38 minuutin ajan, minkä jälkeen polymeeri poistetaan reaktorista käytettäväksi kopolymeroimisreaktioissa. Polymeeri analysoitiin geelikromatografisesti ja sen molekyylipainojakauma oli erittäin kapea, ts. suhde $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ on pienempi kuin n. 1,06. Polymeerin teoreettinen molekyylipaino on 13 000. Polymeroituvalla makromolekyylisellä monomeerillä on seuraava rakennekaava:

Esimerkki 13Butadienillä kapseloidun ja allyylikloridilla päätetyn polystyreeni-makromolekyylisen monomeerin valmistus

2,5 l bentseeniä (tiofeenivapaata) pannaan reaktoriin ja lämmitetään 40°C :seen. Lisätään 0,2 ml difenyylietyleeniä indikaattoriksi ja reaktori steriloidaan lisäämällä tiputtaen 12-%:sta sek-butyylilitiumin liuosta kunnes oranssinpunainen väri säilyy. Tänä ajankohtana lisätään edelleen 18 ml (0,024 moolia) sek-butyylilitium-liuosta (12-%:sta heksaanissa), mitä seuraa 416 g:n (4,0 moolin) styreeniä lisääminen. Polymeroimisreaksion lämpötila pidetään 40°C :ssa 5 minuutin ajan. Sen jälkeen aktiivinen polystyreeni kapseloidaan tai suojataan butadienillä johtamalla kuplien butadienikaasua reaktoriin kunnes liuoksen väri muuttuu tummanpunaisesta oranssiksi. Aktiivinen polymeeri päätetään käsittelemällä 4,1 ml:lla (0,05 moolilla) allyylikloridia. Näin valmistettu makromolekyylinen monomeeri saostetaan metanolilla ja erotetaan suodattamalla. Sen lukumääräinen keskimolekyylipaino, määritettynä geelikromatografisesti on

750860

25 000 (teoreettisesti 18 000) ja molekyylipainon jakautuma on erittäin kapea. Valmistetulla makromolekyylisellä monomeerillä on seuraava rakennekaava:



jossa m on 1 tai 2.

Esimerkki 14

Oksaspolymeraatin valmistus, jolla on hydrofiilinen polyakryylihappo-
polymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolymeerisivuketjuja

60 g polystyreeniä, joka on päätetty vinyyli-2-kloorietyylietterillä ja valmistettu esimerkin 5 mukaisesti ja jonka molekyylipaino on n. 8000 ja jolla on erittäin kapea molekyylipainojakautuma, niin että suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ on pienempi kuin n. 1,06, liuotettiin 240 g:aan akryylihappoa ja 50 g:aan tetrahydrofuraania (THF) 2 l:n muovipullossa. Vielä 500 g THF:ia pantiin 2-l:n muovipulloon ja 0,6 g bentsoyyliperoksidia lisättiin sitten. Pullo lämmitettiin 65°C:seen ja polymeroinnin annettiin jatkua 2 tunnin ajan. Polymeroinnin jälkeen lisättiin 300 g tislattua vettä ja muovipullo sekä tetrahydrofuraani tislattiin pois. Vesipitoista sekapolymeraattisysteemiä käytettiin sitten lateksipaksuntimena.

Esimerkki 15

Oksaspolymeraatin valmistus, jossa on hydrofiilinen polyakryylihappo-
polymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolymeerisivuketjuja

4 g Triton X-100:aa liuotettiin 500 g:aan tislattua vettä ja sijoitettiin Waring-tyyppiseen sekoittimeen. 30 g tertiääri-butyylipolystyreenivinyylieetteriä, joka oli valmistettu esimerkin 5 mukaisesti, liuotettiin 60 g:aan bentseeniä ja liuos lisättiin Waring-sekoittimeen, joka sisälsi Triton X-100-liuoksen, voimakkaan leikkauksen vaikuttaessa pysyvän dispersion aikaansaamiseksi. Dispersio pantiin 2-l:n muovipulloon, joka oli varustettu sekoittimella ja jäähdyttimellä ja sitä puhdistettiin typellä 1 tunnin ajan. Astia lämmitettiin 65°C:seen ja 240 g akryylihappoa lisättiin (pH neutraloitiin 8,0:aan ammoniumhydroksidilla). 1 g bentsoyyliperoksidia lisättiin muovipulloon ja polymerointi suoritettiin 69°C:ssa 3 tunnin aikana. Polymeeri otettiin talteen esimerkin 14 mukaisesti li-säarviointia ja kokeita varten teollisena lateksipaksuntimena.

750060

Esimerkki 16

Oksaspolymeraatin valmistus, jolla on hydrofiilinen polyakryylihapo-
polymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolymeerisivuketjuja

18 g Triton X-405 (tai 26 g 70-%:sta kiinteätä Triton X-405) liuotettiin 300 g:aan vettä ja pH asetettiin arvoon 8 ammoniumhydroksidilla ja liuos sijoitettiin Waring-sekoittimeen. 30 g tertiääributyylipolystyreenivinyylieetteriä, joka oli valmistettu esimerkin 5 mukaisesti, liuotettiin 70 g:aan etyyliakrylaattia ja liuos pantiin Waring-sekoittimeen, joka sisälsi Triton X-405-liuoksen, voimakkaan leikkauksen vaikuttaessa pysyvän dispersion valmistamiseksi. Dispersio pantiin 2-l:n muovipulloon, joka oli varustettu sekoittimella ja jäädyttimellä ja sitä puhdistettiin typellä 1 tunnin ajan. Astia lämmitettiin 65°C:seen ja lisättiin 0,1 g ammoniumpersulfaattia 200 g etyyliakrylaattia ja 2-%:sta ammoniumpersulfaatti-liuosta lisättiin polymeroimisastiaan 3 tunnin aikana ja polymerointi suoritettiin 65-67°C:ssa. Polymeerirunko tehtiin hydrofiiliksi hydrolysoimalla akryylihapoesteriryhmät alkalilla lämmön alaisena. Saatu hydrofiili-hydrofobinen polymeeri otettiin talteen edellisissä esimerkissä kuvatulla tavalla.

Esimerkki 17

Oksaspolymeraatin, jolla on hydrofiilinen polyakryylihapopolymeeri-
runko ja polystyreenipolymeerisivuketjuja, muodostama lateksipaksunnin.

Kolmea oksaspolymeraattia, jotka koostuivat 80 %:sta polyakryylihapopolymeerirunkoja ja 20 %:sta polystyreenipolymeerisivuketjuja ja jotka oli valmistettu edellisten esimerkkien mukaisesti, kokeiltiin lateksipehmentiminä. Polystyreenisivuketjun suuruudet olivat seuraavat: näyte A (G30), $\bar{M}_n = 1000$; näyte B (G32), $\bar{M}_n = 4000$; näyte C (G33), $\bar{M}_n = 8000$. Oksaspolymeraatteja kokeiltiin seuraavalla tavalla. 300 g:aan Wica-Latex 7035 (50 % kiintoaineita) -näytteitä pantiin 0,3 g, 0,6 g ja 1,2 g hydrofiilistä ymppipolymeraattia (laskettuna kiintoaineista) ja viskositeetti mitattiin Brookfield LVT-Viscometerlaitteessa (pyöräjä n:o 3, 12r/min.). Tulokset tästä kokeesta on annettu seuraavassa taulukossa 1.

Taulukko 1

Brookfield-viskositeetti (senttipoisia)

Lisätyn sekapolymeraatin määrä	Koe A (G30)	Koe A (G32)	Koe C (G33)
0	1400	1430	1410
0,3 g	3100	3380	3550
0,6 g	4200	4900	5600
1,2 g	6500	7000	7500

750860

Kuten edellä esitetyistä luvuista käy ilmi, toimivat keksinnön mukaiset ympipolymeraattit erinomaisina paksuntimina latekseille riippuen sekä hydrofiilisten että hydrofobisten polymeerilohkojen läsnäolosta. On selvää, että polymeerisivuketjut, joilla on yhtenäinen molekyyllipainojakauma, myötävaikuttavat koottuun kykyyn muodostaa pysyvä lateksi. Käy myöskin ilmi, että polymeerisivuketjut, joilla on korkeampi molekyyllipaino, parantavat kokonaispaksunnuskykyä. Tämä johtuu siitä, että polymeerisivuketjuilla, joilla on korkeampi molekyyllipaino, ts. yli n. 2000, on samat ominaisuudet kuin polystyreenipolymeerillä ja parempi faasinerotus tapahtuu, kun polymeerisivuketjuilla on suurempi molekyyllipaino.

Esimerkki 18

Oksaspolymeraatin valmistus, jossa on hydrofiilinen polyvinyylialkoholi-polymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolymeerisivuketjuja

60 g puhdistettua sekapolymeroituvaa hydrofobista makromolekyylistä monomeeriä, jossa oli vinyylieetteri-pääteryhmä, joka oli valmistettu esimerkissä 5 esitetyn menettelytavan mukaisesti (makromolekyylinen monomeeri valmistettiin samalla tavalla, sillä poikkeuksella, että sek-butyylilitiumia käytettiin aloitekatalyyttinä ja polymeerin molekyyllipaino oli 2080 ja suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oli pienempi kuin n. 1,1), sekapolymeroitiin 240 g:n kanssa vinyliasetaattia bentseenissä käyttäen bentsoyyliperoksidia katalyyttinä. Näin valmistettu polyvinyyliasetaattistyyreenioksaspolymeraatti (G26) hydrolysoitiin polyvinyylialkoholi-styreenioksaspolymeraatiksi 50/50 metanoli/bentseeni-seoksessa käyttäen natriummetoksidia katalyyttinä. Saatu polymeeri pestiin metanolilla, kuivattiin tyhjiössä ja uutettiin sitten bentseenillä. Uutetun sekapolymeraatin analyysit osoittivat, että oli muodostunut kopolymeraatti. Saippuoitu tuote valettiin kalvoksi sen vedenkestävyyden määrittämiseksi verrattuna kaupallisesti saatavaan polyvinyylialkoholiin. Jokainen kalvo sijoitettiin lasille ja liuotettiin vedessä huoneen lämpötilassa yli yön. Silmämääräisesti arvioimalla kävi ilmi täysin selvästi, että keksinnön mukaisen sekapolymeraatin vedenkestävyys oli huomattavasti parantunut verrattuna polyvinyylialkoholi-vertailunäytteen vedenkestävyyteen.

Esimerkki 19

Oksaspolymeraatin valmistus, jossa on hydrofiilinen polyvinyylialkoholi-polymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolymeerisivuketjuja

Lateksisekapolymeroimisreaktio saatettiin tapahtumaan lisäämällä 0,4 g natriumdodekyyli-sulfaattia 85 g:aan vettä mekaanisesti sekoittaen. Tähän lisättiin 15 g metakrylaatilla päätettyä polystyreeniä, joka oli valmistettu esimerkin 8 mukaisesti, minkä jälkeen lisättiin 30 g vinyliasetaattia. Lisättiin 0,15 g bentsoyyliperoksidia ja polymerointi suoritettiin 6 tunnin aikana 40-50°C:ssa. Polymeroinnin jälkeen sekoitettiin sekapolymeraattia 100 ml:ssa metanolia ja 10 g natriummetoksidia lisättiin liuokseen 20 minuutin aikana. Liuosta

kuumennettiin palautusjäähdyttään 10 minuutin ajan ja polymeeri pestiin 2 kertaa isopropanolilla ja kuivattiin 70°C:ssa tyhjiössä. Hydrolysoidun tuotteen liukenemiskykyä tutkittiin käyttäen joukkoa erilaisia liuottimia. Kopolymeraatti oli heikosti liukoinen DMSO:hon, mutta liukenematon tolueeniin, tetrahydrofuraaniin, bentseeniin ja kresoliin. Kopolymeraatista valmistetut kalvot olivat läpikuultavia ja niillä oli hyvä venymiskyky ja erinomainen märkälujuus.

Esimerkki 20

Kopolymeraatin valmistus, jossa on hydrofiilinen polyhydroksietyyli-metakrylaattipolymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolymeerisivuketjuja

75 osaa metakrylaatilla päätettyä polystyreeniä, joka oli valmistettu esimerkin 7 mukaisesti ja jolla oli tasainen tai kapea molekyylipainojakauma, sekoitettiin 125 osan kanssa hydroksietyyli-metakrylaattia ja polymerointi pan-tiin alkuun 0,4 osalla tertiääributyyliperoktoattia polymeroimiskatalyyttinä. Aineen polymeroiminen suoritettiin lämmittämällä seos aluksi n. 50°C:seen 8 tun-nin aikana. Polymerointi lopetettiin sitten kuumentamalla n. 1 tunnin ajan 90°C:ssa ja kuumentamalla sitten vielä yksi tunti 120°C:ssa. Polymeroimisen loputtua saatiin kirkas, kiinteä ja kova kopolymeraatti. Polymeeri saatettiin kosketukseen fysiologisen suolaliuoksen kanssa, kunnes se tuli osmoottiseen tasapainotilaan fysiologisen suolaliuoksen kanssa. Näin saatu hydrogeelikalvo oli kirkas, taipuisa ja joustava.

Esimerkki 21

Oksaspolymeraatin valmistus, jossa on hydrofiilinen poly-(N,N-dimetyyli-akryyliamidi)-polymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolymeerisivu-ketjuja

40 g puhdistettuja korkea-asteisesti toiminnallisia metakrylaattipäättei-siä polystyreenejä, jotka on valmistettu esimerkin 8 mukaisesti (molekyylipaino 13 400 ja suhde $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ on pienempi kuin 1,05) ja 60 g N,N-dimetyyliakryyliamidia liuotettiin 150 g:aan bentseeniä. Seos sekoitettiin ravistimessa homogeenisen liuoksen aikaansaamiseksi. 0,12 g AIBN-(VAZO)-polymeroimisaloitekatalyyttejä lisättiin ja sisältö siirrettiin 1-litran polymeroimispulloon. Sisällön läpi johdettiin typpeä ja suljettiin tämän jälkeen, mitä seurasi vielä typpipuhdistus. Polymeroimispullo sijoitettiin täristimeen vesihauteessa 60°C:ssa 19,5 tunnin ajaksi, mitä seurasi päättävä 85°C:een polymeroimislämpötila 2 tunnin aikana. Saatu kopolymeraatti oli kirkas, hyvin viskoosinen neste. 250 g bentseeniä lisät-tiin viskoosiseen juoksevaan kopolymeraattiin sen tekemiseksi vähemmän viskoosi-seksi. Liuottimen ja kopolymeraatin paino oli 465 g, josta 20,9 % oli kiinteitä aineita (95,4 g kiintoainetta), mikä antoi sekapolymeraatin saannoksi 95,4 %.

750060

Sekapolymeraattista valettiin kalvoja vetämällä bentseenisekapolymeraattiliuosta lasilevyille vetosauvan avulla. Kalvot olivat optisesti kirkkaita. Peitettyt levyt ulotettiin tislattuun veteen, ja saadut märät kalvot olivat sitkeitä ja pysyivät kirkkaina. Kalvojen turpoamisaste oli 2,2 g vettä g:aa kohti sekapolymeraattia. Kasteltujen kalvojen vetolujuus oli $0,0702 \text{ kp/cm}^2$ (870 psi) ja venymiskyky 100 %. Kalvot testattiin vesihöyryn läpäisevyyden (WYT) suhteen käyttäen ASTM Test Method E96-63T(B):tä ja kasteltujen kalvojen WVT-arvot olivat $1,100 \text{ g/24 h/m}^2$.

Sekapolymeraattien analyysit geelikromatografisesti osoittivat että läsnä ei ollut reagoimatonta hydrofobista makromolekyylistä monomeeria. Se seikka, että kopolymeraatti ei liuennut kun se upotettiin veteen ja kasteltujen kalvojen suuri lujuus todistivat, että hydrofobiset polymeerisivuketjut toimivat fysikaalisina ristisidoksina normaalisti vesiliukoiseen poly(N,N-dimetyyliakryyliamidiin).

Edellä mainittu kopolymeraatti invertoitiin veteen ja tutkittiin vesihöyryn läpäisevyysominaisuuksien suhteen. Kastellun kopolymeraattikalvon WVT-arvo oli $2,000 \text{ g/24 h/m}^2$, mikä selittää sen käytön puoliläpäisevänä kalvona.

Esimerkki 22

Oksaspolymeraatin valmistus, jossa on hydrofiilinen poly-(N,N-dimetyyliakryyliamidi)-polymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolysivuketjuja

10 osaa metakrylaatti-päätteistä polystyreeniä, joka on valmistettu esimerkissä 8 kuvatun menettelytavan mukaisesti (metakrylaattipäätteisen polystyreenin molekyylipaino oli 12 100 ja suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oli pienempi kuin n. 1,06, määritettynä analyysillä käyttäen geelikromatografiaa), liuotettiin seokseen, jossa oli 90 osaa N,N-dimetyyliakryyliamidia ja 900 osaa bentseeniä. Seos sijoitettiin ravistimeen kunnes saatiin homogeeninen seos. Sen jälkeen lisättiin 0,1 osaa AIBN ja liuos siirrettiin 1-litran polymeroimispulloon ja puhdistettiin typellä sekä suljettiin. Suljetun systeemin lisäpuhdistamisen jälkeen typellä sijoitettiin polymeroimisseos täristimeen lämpimässä vesihauteessa 67°C :ssa ja polymeroitumisen annettiin jatkua 12 tunnin ajan. Polymeroinnin jälkeen otettiin kopolymeraatti talteen saostamalla heksaanissa, mitä seurasi suodattaminen ja kuivaaminen. Kopolymeraatti oli kirkas, viskoosinen liuos, jolla oli erinomaiset märkalujuusominaisuudet veteen upotettaessa.

Esimerkki 23

Oksaspolymeraatin valmistus, jossa on hydrofiilinen poly-(N,N-dimetyyliakryyliamidi)-polymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolymeerisivuketjuja

10 osaa metakrylaatti-päätteistä polystyreeniä, joka oli valmistettu esimerkissä 8 kuvatulla menettelytavalla (metakrylaattipäätteisen polystyreenin molekyylipaino oli 12 700 ja suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oli pienempi kuin n. 1,05 määritettynä analyysillä käyttäen geelikromatografiaa), liuotettiin 90 osaan N,N-dimetyyli-

akryyliamidia. 5 osaa kalsiumstearaattia dispergoitiin komonomeeriseokseen ja 200 osaa heptaania ja 0,1 osa AIBN lisättiin komonomeeriseokseen nopeasti sekoittaen. Systeemi pantiin 1-litran polymeroimispuhlloon, puhdistettiin typellä ja suljettiin. Suljettua systeemiä puhdistettiin vielä typellä. Polymeroiminen suoritettiin sijoittamalla polymeroimispuhllo tärhistimeen lämpimässä vesihauteessa 67°C :ssa ja polymeroitumisen annettiin jatkua 12 tunnin ajan. Kopolymeeri saatiin hienon jauheen muodossa ja se voitiin helposti suodattaa ja kuivattaa. Kopolymeerin talteenotto oli erittäin menestyksellinen, mikä johtui polymeroimismenetelmästä, käyttäen ei-vesipitoista emulsiota. Tuotteen analyysit geelikromatografisesti osoittivat, että läsnä ei ollut reagoimatonta metakrylaattipäätteistä polystyreeniä. Kopolymeerin märkälujuus oli erinomainen kun sitä liuotettiin vedessä. Kopolymeeri oli myös käyttökelpoinen valmistettaessa polyseosta polyvinyylikloridin kanssa. Tällä tavalla valmistettiin erilaisia polyseoksia sekoittamalla kuivana 40-60 paino-osaa sekapolymeeriä 60-40 paino-osan kanssa polyvinyylikloridia. Kuivat seokset saatettiin leikkauksen alaiseksi valssissa korotetuissa lämpötiloissa kalvojen saamiseksi, joilla oli erinomaiset ominaisuudet mitä vesihöyryn läpäisyyn tulee. Lisäselvityksen saamiseksi menetelmään N,N-dialkyliakryyliamidien polymeerien sekoittamiseksi polyvinyylikloridihartsien kanssa viitataan amerikkalaiseen patenttihakemukseen 359 284, jonka sisältö yhdistetään tähän tällä viittauksella.

Seuraavassa annetaan spesifinen esimerkki poly-seoksesta. 33,3 osaa edellä kuvattua sekapolymeeriä sekoitettiin kuivana 70 osan kanssa polyvinyylikloridia (Vygen 110) ja 70 osan kanssa dioktyyliftalaattia (DOP). Kuivana sekoitettu seos pantiin kumivalssille, jonka lämpötila oli 147°C (300°F) 8 minuutin ajaksi. Yhteensekoitetut komponentit sulivat hyvin nopeasti ja muodostivat taseisen, kirkkaan, läpikuultavan kalvon. Sen jälkeen kun seos oli sekoitettu ja saatettu voimakkaan leikkauksen alaiseksi, tutkittiin kalvo, jonka paksuus oli 0,0025 mm, vesihöyryn läpäisevyyden ja vesiabsorptio-ominaisuuksien suhteen. Poly-seoksen vesihöyryn läpäisevyys oli $200 \text{ g}/24 \text{ h}/\text{m}^2$ ja se absorboi 5,8 % kosteutta 18 tunnin aikana 85 %:n suhteellisessa kosteudessa. Vertailua varten valmistettiin samanlainen seos N,N-dimetyyliakryyliamidihomopolymeeristä ja pehmennetty polymeeri vinyylikloridista, jolloin tämän seoksen vesihöyryn läpäisevyysnopeus oli $75 \text{ g}/24 \text{ h}/\text{m}^2$ ja se absorboi 4,5 % kosteutta 18 tunnin aikana 85 %:n suhteellisessa kosteudessa. On täysin selvää, että parannettujen fysikaalisten ominaisuuksien lisäksi hydrofobiset polystyreenisivuketjut paransivat poly-seoksen valmistusta ja tämä lasketaan polystyreenisivuketjujen dioktyyli-ftalaattiin liukenevuuden ansioksi. Toisin sanoen parantavat sivuketjut sula-reologiaa, joka on annettu poly-(N,N-dimetyyliakryyliamidille) näiden oksasketjujen kautta.

750060

Esimerkki 24

Oksasterpolymeerin valmistus, jossa on hydrofiilinen poly-(N,N-dimetyyliakryyliamidi)/butyyliakrylaatti-polymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolymeerisivuketjuja

10 osaa metakrylaatti-päätteistä makromolekyylistä monomeeriä, joka oli valmistettu esimerkin 8 mukaisesti (metakrylaattipäätteisen polystyreenin molekyylipaino oli 20 000 ja suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oli pienempi kuin n. 1,06, määritettynä käyttäen geelikromatografiaa), liuotettiin 85 g:aan N,N-dimetyyliakryyliamidia ilmasekoittimen avulla. 5 osaa butyyliakrylaattia, 5 osaa kalsiumstearaattia ja 0,1 osaa AIBN ja 200 osaa heptaania lisättiin sitten sekamonomeriseokseen, jota sitten sekoitettiin mekaaniseksi ja siirrettiin 1-litran polymeroimispulloon. Polymeroimiseosta puhdistettiin tyypellä ja suljettiin pullo. Polymeroiminen suoritettiin sijoittamalla reaktiopullo tärästimeen lämpimässä vesihauteessa 67°C:ssa 16 tunnin ajaksi. Terpolymeeri suodatettiin ja kuivattiin. Terpolymeerin saanto oli 105 g - 100 % laskettuna lisätystä "kiintoaineesta".

Esimerkki 25

Oksasterpolymeerin valmistus, jossa on hydrofiilinen maleaatti-puoli-esteri-polymeerirunko ja hydrofobisia polystyreenipolymeerisivuketjuja

Metoksipolyetyleenioksidieetterin maleaatti-puoliesteri, jonka molekyylipaino oli 750 (Carbowax 750) valmistettiin ensin kondensoimalla maleiinihappo-anhydridi Carbowax 750:n kanssa. 7 osaa Carbowax-750 maleaatti-puoliesteriä ja 250 osaa iso-oktaania (Soltrol 10, toimittaa Phillips Petroleum Company) pannaan reaktioastiaan. Reaktioastian lämpötila nostettiin 73°C:seen ja lisättiin sekamonomeriseos, jossa oli 135 osaa N,N-dimetyyliakryyliamidia ja 7,5 osaa maleaatti-puoliesteri-päätteistä polystyreeni-makromolekyylistä monomeeriä. (Maleaatti-puoliesteri-päätteinen polystyreeni oli valmistettu esimerkissä 9 kuvatus menetelmän mukaisesti. Polymeerin molekyylipaino oli 7000 ja suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oli pienempi kuin n. 1,05, määritettynä käyttäen geelikromatografiaa). Reaktioastiaan, joka sisälsi polymeroituvat monomeerit, pantiin sitten 20 osaa 20-%:sta liuosta, jossa oli 53/47 N,N-dimetyyliakryyliamidi/lauryylimetakrylaattisekapolymeraattidispersiota iso-oktaanissa ja 0,3 osaa AIBN polymeroimisaloitekatalyyttinä, lisäyksen tapahtuessa 5 tunnin aikana, minkä ajan jälkeen lisättiin vielä lisää iso-oktaania. Vielä 12 tunnin polymeroinnin jälkeen saatiin terpolymeerin hieno dispersio suodattamalla. Terpolymeerillä oli erinomaiset märkälujuusominaisuudet, kun se upotettiin veteen.

750060

Esimerkki 26

Kopolymeraatin valmistus, jossa on hydrofiili poly-(hydroksietyyli-metakrylaatti)-polymeerirunko ja hydrofobisia polyisopreenipolymeeriketjuja

50 osaa (laskettuna kiinteistä aineista, kuivassa tilassa) metakrylaattipäätteistä polyisopreeniä, joka on valmistettu esimerkin 11 mukaisesti (metakrylaatti-päätteisen polyisopreenin molekyylipaino oli 10 000 ja suhde $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ oli pienempi kuin 1,1, määritettynä käyttäen geelikromatografiaa), heptaanissa sekoitettiin 100 osan kanssa hydroksietyylimetakrylaattia 1-litran polymeroimisreaktorissa. Sekamonomeeriseos puhdistettiin tyypellä ja sekapolymeroitiin lisäämällä 0,2 osaa AIBN-polymeroimisaloitekatalyyttiä 67°C:een lämpötilassa 16 tunnin aikana. Saatu sekapolymeraatti oli kirkas, viskoosinen liuos. Kirkas sekapolymeraattiliuos pantiin muottiin ja saatettiin gamma-säteilyn alaiseksi 20 minuutiksi. Sekapolymeraatti kostutettiin sitten fysiologisessa suolaliuoksessa. Kostutetulla sekapolymeraatilla oli erinomainen märkälujuus, mikä laskettiin sen ansioksi, että hydrofiilirunko pysyi koossa hydrofobisten sivuketjujen avulla, jotka olivat sitoutuneet yhteen säteilysilloituksen vaikutuksesta. Sekapolymeraatti lujittui täten ristisidotun hydrofobisen aluerakenteen johdosta, joka oli kemiallisesti sidottu hydrofiiliin matriisifaasiin.

Keksinnön mukaisilla hydrofiili-hydrofobisilla oksaspolymeraateilla on odottamatta parantuneet fysikaaliset ominaisuudet (esim. vetolujuus, märkälujuus, venymiskyky jne.), kun ne esiintyvät hydratoituneissa tilaissaan. Yleensä täytyy hydrofiilien polymeerien olla silloitettuja kemiallisella silloitusaineella saadakseen nämä parantuneet fysikaaliset ominaisuudet. Keksinnön mukaiset uudet sekapolymeraatit antavat kuitenkin ainutlaatuisella tai erikoisella tavalla termisesti labiilin fysikaalisen silloituksen, jonka tehtävänä on kiinnittää polymeerirungon lohkot ja antaa myös "täyteainevaikutuksen" ja lisää siten lopullisen polymeerin moduulia ja vetolujuutta. Kun oksaspolymeraattia kuumennetaan lämpötilaan, joka on korkeampi kuin polymeerisivuketjun Tg-arvo (90-100°C polystyreenille), muuttuvat "alueet" juokseviksi ja saavuttavat plastisen muodonmuutoksen tai juoksevuuden paineen alaisena ja ovat siten todella termoplastisia. Kun oksaspolymeraatti jäähdytetään muodostuvat alueet uudelleen ja oksaspolymeraatit saavat silloitetun hydrofiilin polymeerin ominaisuudet.

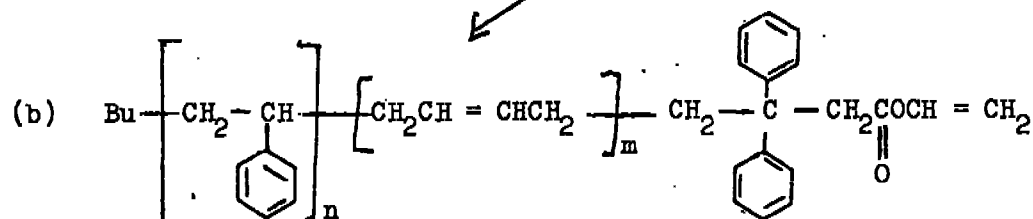
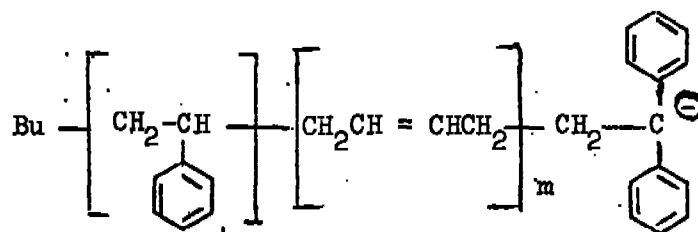
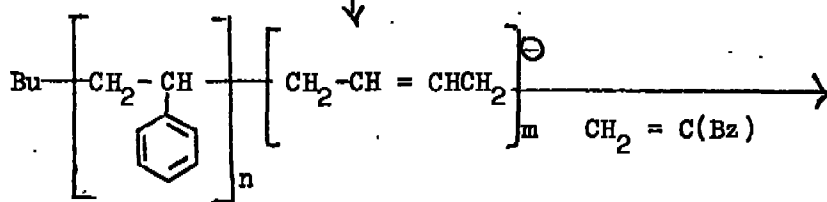
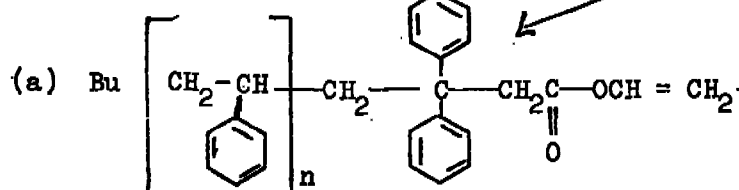
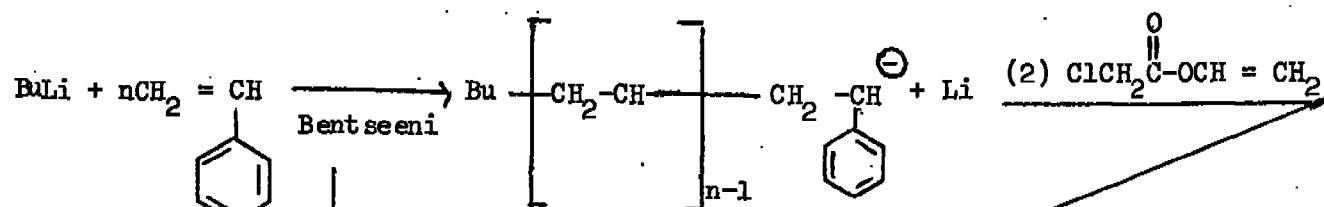
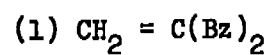
Vesipitoisen nesteen lisääminen vaikuttaa ainoastaan pehmentimenä hydrofiilille polymeerille, liuottamalla koko kopolymeraattiainetta. Oksaspolymeraatit voidaan muovata hydrogeeleiksi upottamalla ne vesipitoiseen nesteeseen (veteen tai fysiologiseen suolaan jne.). Vesipitoisen nesteen määrä voi vaihdella laajalla alueella riippuen oksaspolymeraatin koostumuksesta, ts. polymeerisivuketjujen määrästä oksaspolymeraatissa. Yleensä on vesipitoisen nesteen määrä

750060

väliltä n. 10 - n. 95 paino-%, laskettuna oksaspolymeraatista, edullisesti 45-80 paino-%. Myös silloin, kun keksinnön mukaisissa oksaspolymeraateissa on suuria pitoisuuksia vesipitoisia nesteitä, pystyvät ne säilyttämään muotonsa, mikä tekee ne käyttökelpoisiksi valmistettaessa piilolaseja, kehoon istutettavia elimiä ja niiden kaltaisia. Hydrogeelin muodostaminen upottamalla kopolymeraatti vesipitoiseen nesteeseen, joka pienten pisaroiden muodossa kerääntyy polymeeraattiin täyttäen mikroskooppiset huokokset tai ontelot, jotka ovat jakautuneina kautta koko hydrogeelin matriisin, parantaa hydrogeelin mekaanista pysyvyyttä hydrofiililä polymeerin kovalenttisten voimien vaikutuksesta, jotka pysyvät koossa termisesti labiilien ristisidosten vaikutuksesta hydrofobisissa polymeerisivuketjuissa. Vesi voidaan, jos niin halutaan, poistaa oksaspolymeraatista saattamalla polymeeriaine paineen alaiseksi. Painevaikutuksen lakattua ei ilma voi tunkeutua onteloihin ja tuotteen kokonaistilavuus jää pienemmäksi kunnes se saatetaan kosketukseen veden tai vesipitoisen liuoksen kanssa, minkä jälkeen se paisuu takaisin alkuperäiseen kokoonsa ja muotoonsa. Vesi pysyy tällaisessa tuotteessa osittain kapillaarivaikutuksen ansiosta onteloissa ja osittain siitä syystä, että se muodostaa yhden aineosan hydrogeelin kolloidisesta systeemistä. Tämän johdosta on keksinnön mukaisilla hydrogeeleillä absorboivia ominaisuuksia, joita edullisesti voidaan käyttää hyväksi kiinnepehmusteissa tai -kerroksissa, kuten esim. lääkesiteissä. Tuotetta voidaan käyttää myös ultrasuodattavana puoliläpäisevänä membraanikalvona. Jälkimmäisessä yhteydessä voi olla edullista tehdä hydrofiili kopolymeraatti huokoiseksi käyttämällä uutოსainetta tai solusainetta, joka yhdistetään polymeerirakenteeseen polymeroinnin aikana tai jälkeentulevassa käsittelyssä.

Eräs toinen keksinnön erikoinen muunnelma käsittää hydrofiilihydrofobisten oksaspolymeraattien valmistamisen emulsioina, joita voidaan käyttää paperia peitettäessä tai päällystettäessä. Nämä kopolymeraatit käsittävät polyvinyyliaromaattisen yhdisteen (esim. polystyreenin) tai polyvinyyliaromaattisen yhdisteen polybutadieenin polyvinyyliasetaattipolymeerirungossa. Seuraavat reaktiot luonnehtivat tätä ainutlaatuista modifioimista emulsio-oksaspolymeraatin valmistamiseksi:

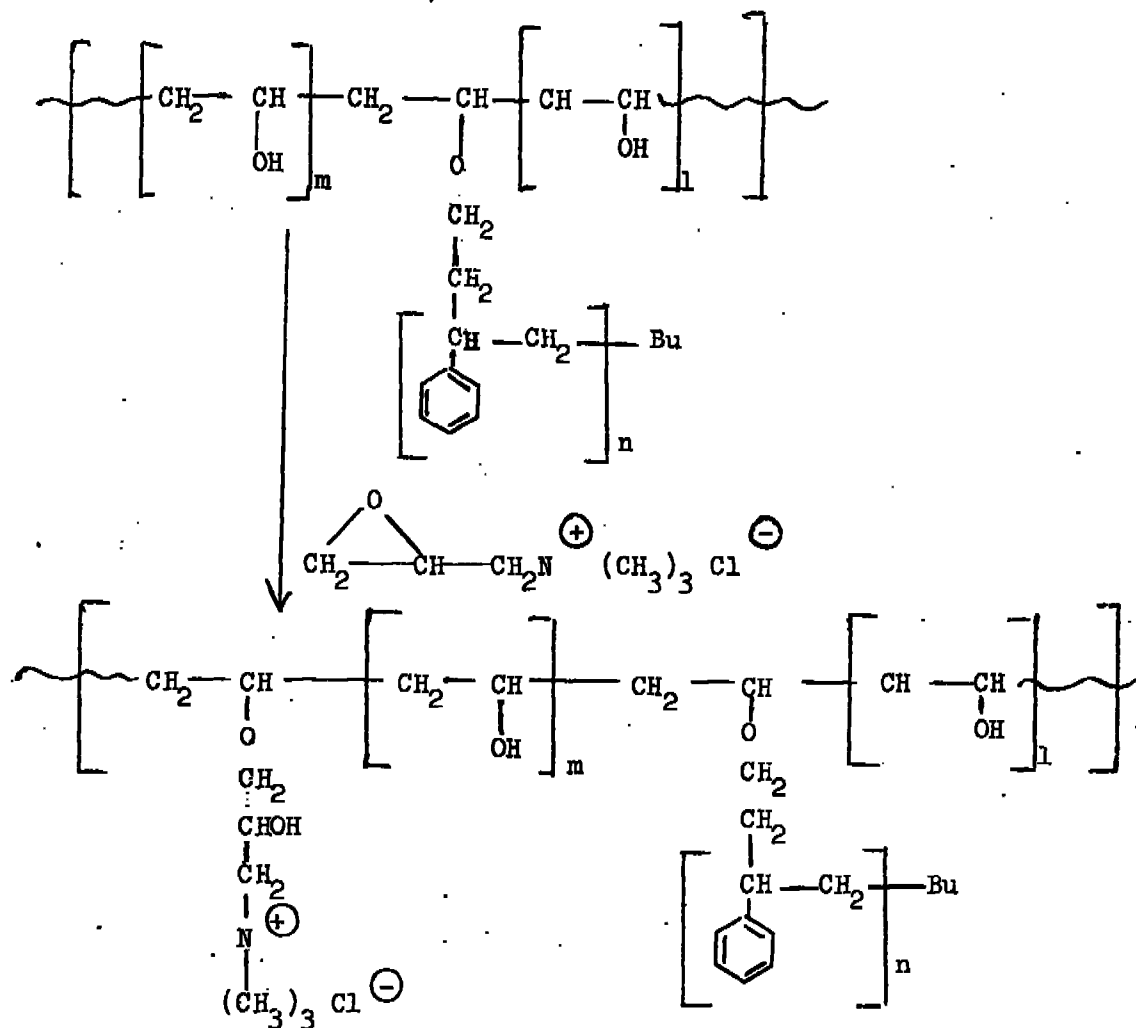
750060



758860

Oksaspolymeraatti valmistetaan aluksi kopolymeroimalla joko kopolymeroituva makromolekyylinen monomeeri (a) tai (b) vinyylasetaatin kanssa olosuhteissa, joissa on vapaita radikaaleja. Emulsiolla on erinomaisia fysiologisia ominaisuuksia, jotka on sovellettu käytettäväksi paperin päällystyksessä. On esim. tunnettua, että polystyreeni-butadieenilateksia käytetään laajalti paperiteollisuudessa pigmenttisineaineena. Vaikka polyvinyylasetaattilateksilla on parempi tartunta, valkoisuus ja vähäisempi haju, on sen käyttö ollut rajoitettua, mikä johtuu sen vähäisestä märkäisku- ja märkähiomislujuudesta. Tämä johtuu siitä, että polyvinyylasetatti on hydrofiilisempi (vinyylasetattimonomeerin vesiliukoisuus on 2,8 g/100 g vettä) verrattuna polystyreeni-butadieeniin, joka on hiilivetyhartsi. Styreenin kopolymeroituminen vinyylasetaatin kanssa on mahdoton, sen perusteella, että r_1 -arvo styreenille on 0,01 ja r_2 -arvo vinyylasetaatille on 55. Käyttämällä tämän keksinnön erikoisia polymeroituvia makromolekyyllisiä monomeerejä voidaan polyvinyylasetaatin ja polystyreenin sekä polystyreeni-butadieenin ominaisuudet yhdistää polyvinyylasetaatin erinomaisen tartunnan ja valkoisuuden ja polystyreeni- tai polystyreeni-butadieenilateksin hyvän märkäisku- ja märkähiomislujouden saavuttamiseksi.

Vielä eräs tämän keksinnön ainutlaatuinen ominaisuus on kostutusviimeistelyaineiden valmistuksessa oksaspolymeraateista. Esimerkiksi esimerkin 18 mukaista oksaspolymeraattia voidaan käsitellä kationisella reagenssilla kostutusviimeistelyaineen saamiseksi, joka on käyttökelpoinen paperinvalmistuksessa. Tällaista menetelmää voidaan valaista seuraavalla reaktiokaaviolla lähtien esimerkin 18 tuotteesta:

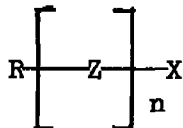


Edellä kuvattu oksaspolymeraatti on sikäli ainutlaatuinen, että polyvinyylialkoholilohkon faasierotus lisää kationista oksaspolymeraattia sisältävän paperin sekä märkälujuutta että kuivalujuutta.

26

Patenttivaatimukset:

1. Hydrogeeli huokoisen membraanin muodossa, joka käsittää kemiallisesti sidotun, faasierotetun, itsekovettuneen, termoplastisen oksaskopolymerin ja noin 10-95 paino-% vesipitoista nestettä, laskettuna mainitun oksaskopolymerin painosta, joka oksaskopolymeri käsittää ainakin yhden kopolymeroituvan makromolekyylisen monomeerin, jolla on pääasiallisesti tasainen molekyylipainojakauma, ja ainakin yhden kopolymeroituvan ko-monomeerin, joka muodostaa kopolymerin polymeerirungon, jolloin kopolymeroituvat makromolekyyliset monomeerit muodostavat lineaarisia polymeerisivuketjuja oksaskopolymerissä, ja oksaskopolymerin polymeerirungot koostuvat mainittujen kopolymeroituvien ko-monomeerien polymeroiduista yksiköistä, jolloin mainittu makromolekyylinen monomeeri käsittää lineaarisen polymeerin tai kopolymerin, jonka molekyylipaino on ainakin noin 2000 ja jonka molekyylipainojakauma on pääasiallisesti tasainen, niin että sen suhde $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, kuten selityksessä on määriteltä, ei ole oleellisesti suurempi kuin 1,1, jolle makromolekyyliselle monomeerille lisäksi on tunnusomaista, että siinä ei ole enempää kuin 1 kopolymeroituva osa lineaarista polymeeri- tai kopolymeriketjua kohti, sekapolymeroitumisen tapahtuessa mainitun makromolekyylisen monomeerin kopolymeroituvan pääteryhmän ja mainitun kopolymeroituvan ko-monomeerin välillä; ja jolloin oksaskopolymerin suorat polymeerisivuketjut, jotka ovat kopolymeroituja kopolymerirunkoon, ovat ainakin n. 20 jatkuvasti toistuvan mainitun polymeerirungon monomeeriyksikön erottamia, minkä lisäksi sivuketjujen jakautumista runkoa pitkin ja kopolymeroitumista säädetään reaktiivisuusolosuhteilla mainitussa makromolekyylisessä monomeerissä olevan kopolymeroituvan pääteryhmän ja kopolymeroituvan ko-monomeerin välillä, jolloin mainittu makromolekyylinen monomeeri on johdettu monofunktionaalista kopolymeroituvasta makromolekyylisestä monomeeristä, jonka kaava on



jossa R on alempi alkyyli, Z on toistuva monomeeriyksikkö osasta, joka on enintään 12 hiiliatomia sisältävä vinyyli-aromaattinen yhdiste, 4-8 hiiliatomia sisältävä konjugoitu dieeni tai näiden seos, n on sellainen positiivinen kokonaisluku, että polymeerin molekyylipaino on noin 5000-50 000 ja X on polymeroituva pääteryhmä, t u n n e t t u siitä, että oksaskopolymeri koostuu hydrofobisesta makromolekyylisestä monomeeristä, joka muodostaa mainitun oksaskopolymerin sivuketjut, ja hydrofiilisesta kopolymeroituvasta ko-monomeeristä, tai kopolymeri-

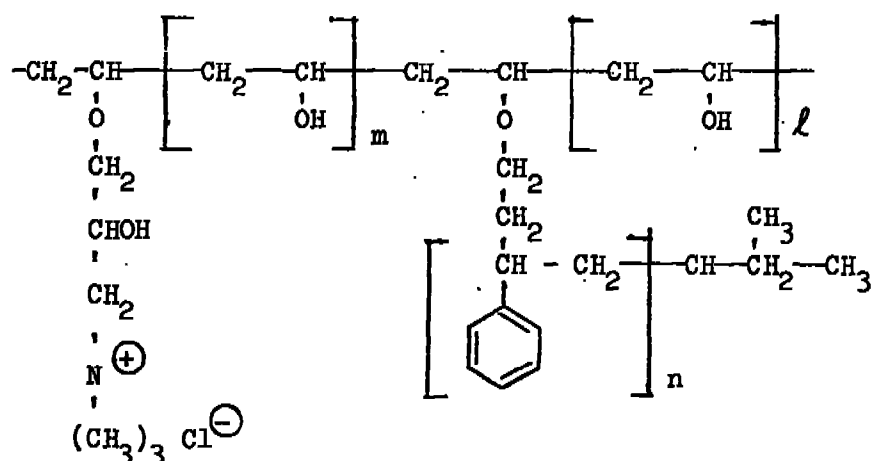
750060

roituvasta ko-monomeerista, joka voidaan tehdä hydrofiiliseksi, jolloin ko-monomeeri muodostaa mainitun oksaskopolymeerin rungon.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hydrogeeli, t u n n e t t u siitä, että mainittu kopolymeroituva ko-monomeeri, joka muodostaa mainitun hydrofiilisen kopolymeerirungon, akryylihapo, metakryylihapo, akryylihapon tai metakryylihapon N,N-dimetyyliamidi, akryylihapon tai metakryylihapon hydroksialkyyli-esteri kuten 2-hydroksietyyliakrylaatti tai 2-hydroksietyylimetakrylaatti, monokarboksyylihapon vinyyliesteri, joka tehdään hydrofiiliseksi vinyyliesterin hydrolyysillä kopolymeroinnin jälkeen, vesiliukoinen vinyylimonomeeri, jonka molekyylissä on ainakin yksi typpi-atomi, kuten N,N-dimetyyliakryyliamidi, tai näiden seokset.

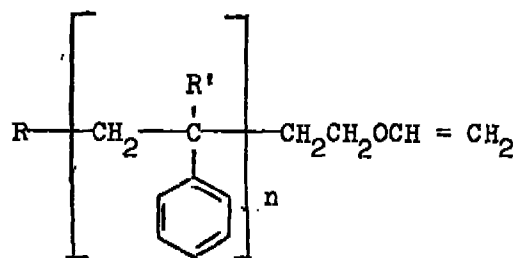
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hydrogeeli, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroituva ko-monomeeri on vinyyliasetaatti, joka kopolymeroinnin jälkeen hydrolysoidaan polyvinyylialkoholirungon muodostamiseksi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen hydrogeeli, t u n n e t t u siitä, että polyvinyylialkoholirunko on saatettu reagoimaan kationisen reagenssiaineen kanssa oksaskopolymeerin muodostamiseksi, jonka kaava on



jossa l , m ja n tarkoittavat vähintään noin 20 olevaa kokonaislukua.

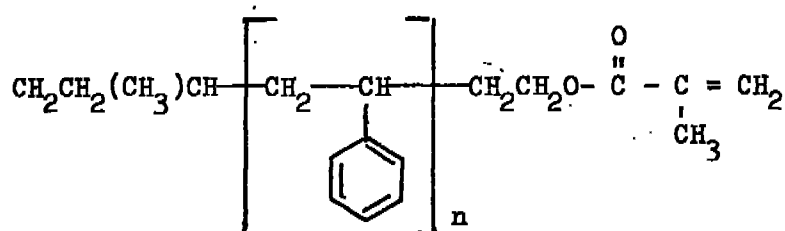
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hydrogeeli, t u n n e t t u siitä, että mainitun kopolymeroituvan hydrofobisen makromolekyyllisen monomeerin rakenne-kaava on



750060

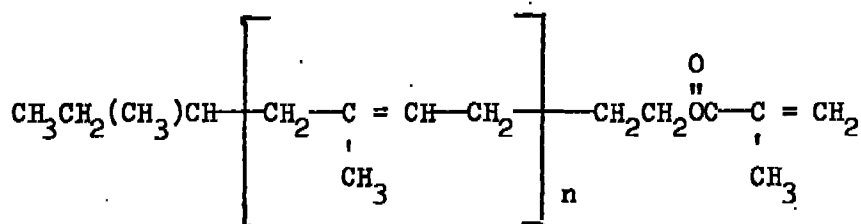
jossa R on alempi alkyyli, R' on joko vety tai alempi alkyyli ja n on positiivinen kokonaisluku, jolla on sellainen arvo, että polymeerin molekyylipaino on noin 5000-50 000.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hydrogeeli, t u n n e t t u siitä, että mainitun kopolymeroituvaan hydrofobisen makromolekyyllisen monomeerin rakenne-kaava on



jossa n on sellainen positiivinen kokonaisluku, että polymeerin molekyylipaino on noin 5000-50 000.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen hydrogeeli, t u n n e t t u siitä, että mainitun kopolymeroituvaan hydrofobisen makromolekyyllisen monomeerin rakenne-kaava on



jossa n on sellainen positiivinen kokonaisluku, että polymeerin molekyylipaino on noin 5000-50 000.

8. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen hydrogeelin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

1) kopolymeroidaan:

a) noin 1-95 paino-% hydrofobista polymeroituvaa makromolekyylistä monomeeriä, jolle on tunnusomaista, että sen molekyylipaino on noin 5000-50 000 ja että sillä on pääasiallisesti tasainen molekyylipainojakauma, niin että sen suhde $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ on pienempi kuin noin 1,1, ja että sillä ei ole enempää kuin yksi kopolymeroituva osa lineaarista polymeeri- tai kopolymeeriketjua kohti, joka kopolymeroituva osa sijaitsee ketjun päässä; ja

b) noin 99-5 paino-% ainakin yhtä hydrofiilistä kopolymeroituva ko-mono-meeriä tai kopolymeroituva yndistettä, joka on tehty hydrofiiliseksi kopolymeroinnin jälkeen, jotka hydrofiiliset kopolymeroituvat ko-monomeerit muodostavat oksaskopolymeerin polymeerirungot ja jotka kopolymeroituvat hydrofobiset makromolekyylliset monomeerit muodostavat oksaskopolymeerin lineaariset polymeerisivu-

750060

ketjut, jolloin oksaskopolymeerin lineaariset polymeerisivuketjut kopolymeroidaan runkopolymeeriin polymeroituvan pääteryhmän kautta mainitussa makromolekyyllisessä monomeerissä, ja oksaskopolymeerin lineaariset polymeerisivuketjut, jotka on kopolymeroitu kopolymeerirunkoon, ovat ainakin noin 20 jatkuvasti toistuvan monomeeriyksikön erottamia mainitussa runkopolymeerissä, jolloin sivuketjujen kopolymeroitumista ja jakautumista runkopolymeerejä pitkin säädetään suhteellisilla reaktiivisuusolosuhteilla mainitussa hydrofobisessa makromolekyyllisessä monomeerissa olevan polymeroituvan pääteryhmän ja mainitun hydrofiilisen kopolymeroituvan ko-monomeerin välillä; ja

2) saatetaan mainittu hydrofiilinen oksaskopolymeeri kosketukseen vesipitoisen nesteen kanssa hydrogeelin muodostamiseksi, joka hydrogeeli sisältää noin 10-95 paino-% vesipitoista nestettä, laskettuna mainitun oksaskopolymeerin painosta.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu kopolymeroituva yhdiste on vinyylisetaatti, joka tehdään hydrofiiliseksi saippuomalla kopolymerointireaktion jälkeen.

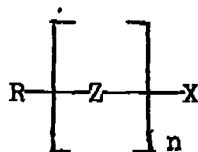
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistettu polyvinyylialkoholikopolymeerirunko saatetaan reagoimaan epoksi-ryhmällä päättyvän kationisen reagenssiaineen kanssa.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen tapa, t u n n e t t u siitä, että kationinen aine on 2,3-epoksipropyylitrimetyyliammoniumkloridi.

750060

27

1. Hydrogel i form av ett poröst membran och bestående av ett kemiskt bundet, fassseparerat, självhärdat, termoplastiskt ymppolymerisat och ca. 10-95 vikt-% av en vattenhaltig vätska, räknat på vikten av nämnda ymppolymerisat, vilket ymppolymerisat består av åtminstone en sampolymeriserbar makromolekylär monomer, som har en i huvudsak likformig molekylviktsfördelning, och åtminstone en sampolymeriserbar ko-monomer, som bildar sampolymerisatets polymerryggrad, varvid de sampolymeriserbara makromolekylära monomererna bildar linjära polymersidokedjor hos ymppolymerisatet, och ymppolymerisatets polymerryggrader består av polymeriserade enheter av nämnda sampolymeriserbara ko-monomerer, varvid nämnda makromolekylära monomer omfattar en linjär polymer eller sampolymer som uppvisar en molekylvikt av åtminstone omkring 2000 och som har en i huvudsak likformig molekylviktsfördelning så att dess förhållande $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, såsom definierat i beskrivningen, inte är väsentligt över omkring 1,1, vilken makromolekylära monomer ytterligare utmärkes av att den inte har mer än en sampolymeriserbar del per linjär polymer- eller sampolymerkedja, vilken sampolymerisation sker mellan den sampolymeriserbara ändgruppen av nämnda makromolekylära monomer och nämnda sampolymeriserbara ko-monomer; och varvid ymppolymerisatets linjära polymersidokedjor, vilka är sampolymeriserade till sampolymerryggraden, är åtskilda av åtminstone omkring 20 oavbrutet återkommande monomerenheter av nämnda polymerryggrad, varjämte fördelningen av sidokedjor-na längs ryggraden och sampolymerisationen regleras genom reaktivitetsförhållandena mellan den sampolymeriserbara ändgruppen på nämnda makromolekylära monomer och nämnda sampolymeriserbara ko-monomer, varvid nämnda makromolekylära monomer är härledd från en monofunktionell sampolymeriserbar makromolekylär monomer med formeln



vari R är lägre alkyl, Z är en återkommande monomerenhet av en del som är en vinylaromatisk förening med upp till 12 kolatomer, konjugerad dien med 4-8 kolatomer eller blandningar därav, n är ett sådant positivt heltal att polymerens molekylvikt är ca. 5000-50 000 och X är en polymeriserbar ändgrupp, k ä n n e t e c k n a d därav, att ymppolymerisatet består av en hydrofob makromolekylär monomer, som bildar nämnda ymppolymerisats sidokedjor, och en hydrofil sampolymeriserbar ko-monomer, eller en sampolymeriserbar ko-monomer, som kan göras

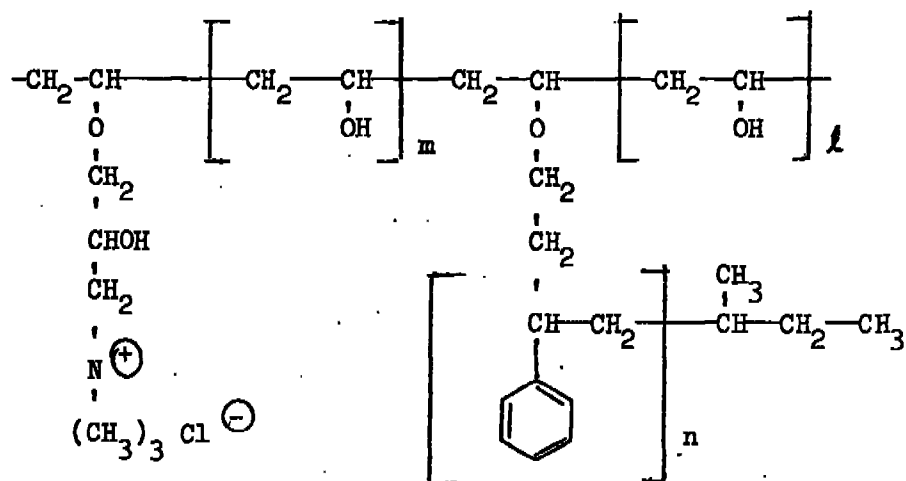
750060

hydrofil, varvid ko-monomeren bildar det nämnda ymppolymerisatets ryggrad.

2. Hydrogel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda sampolymeriserbara ko-monomer, som bildar nämnda hydrofila sampolymer-ryggrad, är akrylsyra, metakrylsyra, N,N-dimetylamid av akrylsyra eller metakrylsyra, hydroxialkylester av akrylsyra eller metakrylsyra, såsom 2-hydroxietylakrylat eller 2-hydroxietylmetakrylat, vinylester av en monokarboxylsyra som göres hydrofil genom hydrolys av vinylestern efter sampolymerisationen, vattenlöslig vinylmonomer som har åtminstone en kväveatom i molekylen, såsom N,N-dimetylakrylamid eller en blandning därav.

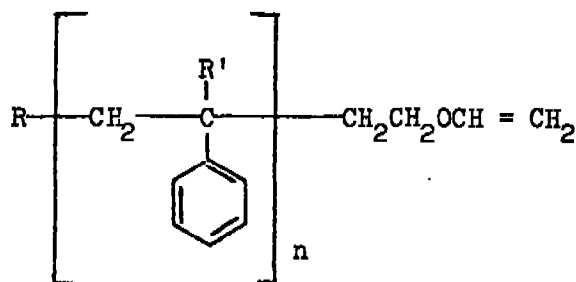
3. Hydrogel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den sampolymeriserbara ko-monomeren är vinylacetat som hydrolyseras efter sampolymerisationen för att bilda en polyvinylalkoholryggrad.

4. Hydrogel enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att polyvinylalkoholryggraden har bringats att reagera med ett katjoniskt reagensmedel för bildande av ett ymppolymerisat med formeln



vari l , m och n är heltal av minst omkring 20.

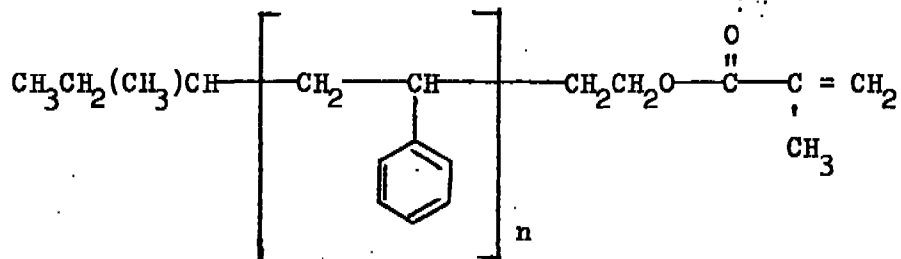
5. Hydrogel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda sampolymeriserbara hydrofoba makromolekylära monomer har strukturformeln



750060

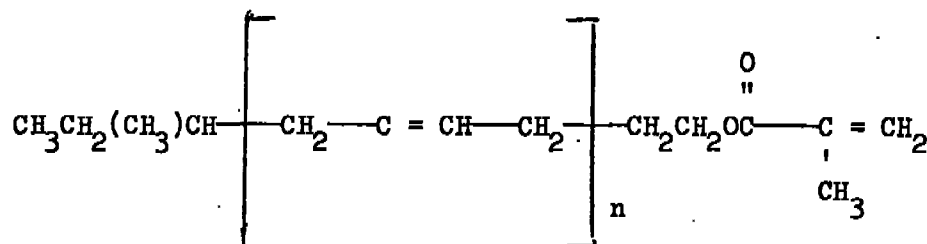
vari R är lägre alkyl, R' är antingen väte eller lägre alkyl och n är ett positivt heltal, som har ett sådant värde, att polymerens molekylvikt är omkring 5000-50 000.

6. Hydrogel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda sampolymeriserbara hydrofoba makromolekylära monomer har strukturformeln



vari n är ett sådant positivt heltal att polymerens molekylvikt är omkring 5000-50 000.

7. Hydrogel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda sampolymeriserbara hydrofoba makromolekylära monomer representeras av strukturformeln:



vari n är ett sådant positivt heltal att polymerens molekylvikt är omkring 5000-50 000.

8. Förfarande för framställning av en hydrogel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man

1) sampolymeriserar:

a) omkring 1-95 vikt-% av en hydrofob polymeriserbar makromolekylär monomer, vilken utmärkes av att den har en molekylvikt omkring 5000-50 000 en i huvudsak likformig molekylviktsfördelning så att dess förhållande $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ är mindre än omkring 1,1, och att den inte har mer än en polymeriserbar del per linjär polymer- eller ko-polymerkedja, vilken polymeriserbara del finns vid ändan av kedjan; och

(b) omkring 99-5 vikt-% av åtminstone en hydrofil sampolymeriserbar ko-monomer eller sampolymeriserbar förening som gjorts hydrofil efter sampolymerisationen, vilka hydrofila sampolymeriserbara ko-monomerer bildar ymppolymerisatets polymerryggrader och vilka sampolymeriserbara hydrofoba makromolekylära monomerer bildar de linjära polymersidokedjorna av ymppolymerisatet, varvid ymppolymerisatets linjära polymersidokedjor sampolymeriseras till ryggradspolymeren via den polymeriserbara ändgruppen på nämnda makromolekylära

750060

monomer, varjämte ymppolymerisatets linjära polymersidokedjor, vilka är sam-polymeriserade till sampolymerryggraden, åtskiljes av åtminstone omkring 20 oavbrutet återkommande monomerenheter hos nämnda ryggradspolymer, varvid sam-polymerisationen och fördelningen av sidokedjorna längs ryggradspolymererna regleras genom de relativa reaktivitetsförhållandena mellan den polymeriserbara ändgruppen på nämnda hydrofoba makromolekylära monomer och nämnda hydrofila sampolymeriserbara ko-monomer; och att man

2) bringar nämnda hydrofila ymppolymerisat i kontakt med en vattenhaltig vätska för bildande av en hydrogel, vilken hydrogel innehåller omkring 10-95 vikt-% av den vattenhaltiga vätskan, räknat på vikten av nämnda ymppolymerisat.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda sampolymeriserbara förening är vinylacetat som göres hydrofil genom förtvålning efter sampolymerisationsreaktionen.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att den framställda polyvinylalkoholsampolymerryggraden bringas att reagera med ett epoxi-ändavslutat katjoniskt reagensmedel.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att det katjoniska medlet är 2,3-epoxipropyltrimetylammoniumklorid.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____
 Iso-Britannia - Storbritannien _____
 Norja - Norge _____
 Ranska - Frankrike _____
 Ruotsi - Sverige 405 010 (008 F 29/00)
 Saksa - BRD - Tyskland 231 880 9 (008 F 27/00)
 Sveitsi - Schweiz _____
 Tanska - Danmark _____
 USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

D. J. K. M. K.

Allekirjoitus