

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 924968 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **924968**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C07C327/28
C08F 20/38
C08G 81/02**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.11.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.11.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.05.1993**

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

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

04.11.1991 US 787272

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

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

2 • Gross, Andrew William, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Latentit tiolimonomeerit

Latenta tiolmonomerer

Latentit tiolimonomeerit

Tämä keksintö kohdistuu latentteihin tiolimonomeereihin.

5 Keksinnön kohteena on myös näiden latenttien tiolimonomeerien käyttö polymeerien synteesissä. Lisäksi keksinnön kohteena ovat uudet, näiden latenttien tiolimonomeerien avulla muodostetut polymeerit ja oksassekapolymeerit.

10 Ohessa käytetty käsite "latentti tiolimonomeeri" määritellään polymeroituvaksi monomeeriksi, joka sisältää vähintään yhden funktionaalisen ryhmän, joka voi polymeroitua homopolymeeria muodostaen, tai joka voi sekapolymeroitua vähintään yhden ensimmäisen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa
15 sekapolymeeria muodostaen; sekä vähintään yhden suojatun tioliryhmän, esimerkiksi tioesterin, edullisesti tioasetatin.

Etuliite "latentti-" tarkoittaa sitä, ettei suojattu tioliryhmä reagoi homopolymerointireaktiossa eikä sekapolymerointireaktiossa ensimmäisen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin tai monomeerien kanssa.

Ohessa käytetty käsite "oksassekapolymeeri" määritellään
25 makromolekyyliksi, jollainen muodostuu, kun polymeeri- tai sekapolymeeriketjuja kiinnittyy kemiallisesti polymeerirunkoon sen sivuketjuiksi. Yleensä oksassekapolymeereissa sivuketjujen koostumus on erilainen kuin runkoketjussa. Sen seurauksena, että kemiallisesti erilaisia polymeerilohkoja kytetään yhdistämään toisiinsa yhdessä molekyylissä, oksassekapolymeereilla on ainutlaatuisia ominaisuuksia, joiden ansiosta
30 ne ovat erityisen käyttökelpoisia pinta-aktiivisina aineina, jotka kykenevät esimerkiksi stabiloimaan muutoin yhteensopimattomista polymeeri- tai monomeeriyhdisteistä muodostettuja
35 fysikaalisia seoksia.

Patenttijulkaisussa CA-B-821000 on kuvattu menetelmä lohko- ja oksassekapolymeerien valmistamiseksi. Tässä menetelmässä

ei käytetä vettä. Tämän kanadalaisen patenttijulkaisun 821 000 mukaiset sekapolymeerit valmistetaan muodostamalla ensin funktionaalisen epoksidiryhmän sisältävä runkopolymeeri, saattamalla tämä runkopolymeeri reagoimaan merkaptania sisältävän yhdisteen kuten merkaptopropionihapon kanssa, polymeroimalla sitten toinen etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri tämän runkopolymeerin läsnäollessa siten, että ensimmäisen polymeerin merkaptoryhmät reagoivat polymeroituvan monomeerin vinyyliryhmien kanssa, jolloin muodostuu lohko- ja oksassekapolymeereja.

Patenttijulkaisussa US-A 2947731 on julkaistu vedetön menetelmä vinyylibentseenitioestereiden valmistamiseksi sekä niiden homopolymeroimiseksi valmistuksen jälkeen tai niiden sekapolymeroimiseksi muiden vinyylimonomeerien kanssa. Lisäksi tässä julkaisussa on esitetty, että näissä polymeereissa tai sekapolymeereissa läsnäolevat tioesteriryhmät voidaan hydrolysoida siten, että saadaan vastaavaa vinyylibentseenitiolia. Missään ei olla kuitenkaan kuvattu eikä ehdotettu oksassekapolymeerien muodostamista etenkin emulsiopolymerointimenetelmällä.

Useimpien näiden tekniikoiden pahimpana haittana on orgaanisen liuottimen käyttö polymeroinnin välttämättömänä komponenttina, jolloin liuotin täytyy poistaa, mikäli halutaan saada liuotinta sisältämätön tuote. Riippumatta siitä, perustuvatko nämä tekniikat polymerointiin liuottimessa tai massapolymerointiin käyttäen monomeeria liuottimena, niihin kaikkiin liittyy kuitenkin ongelmana se, että saatavan tuotteen molekyylipaino on pieni ja että näissä kaikissa tekniikan nykytason mukaisissa tekniikoissa monomeerin konversio polymeeriksi on huono.

Julkaisuissa Nakahama et al., Macromol. Chem., Rapid Commun., 10, 397-401 (1989), sekä Macromol. Chem., 192, 1891-1902 (1991) on kuvattu styreenin polymerointi styryyli- tai meta-kryloyylioksiipropyyli-isotiuronium-sekapolymeerien kanssa. Tämän jälkeen nämä suolat hydrolysoidaan tioliryhmiä sisältä-

viksi polymeereiksi. Missään ei olla kuitenkaan kuvattu eikä ehdotettu tioliryhmien myöhempää reaktiota oksassekapolymeerin muodostamiseksi. Lisäksi tässä kationisessa prosessissa törmätään vakaviin yhteensopivuusongelmiin useimpien anionisten lajien kanssa.

Oheisessa keksinnössä pyritään ratkaisemaan tekniikan nykytason mukaisiin menetelmiin liittyvät ongelmat.

10 Oheisen keksinnön ensimmäisen piirteen mukaisesti aikaan saadaan latenttitiolimonomeeri, joka käsittää (a) vähintään yhden polymeroituvan funktionaalisen ryhmän; sekä (b) vähintään yhden suojatun tioliryhmän; tämän monomeerin ollessa muu kuin styryyli tai metakryloyylioksi-propyyli-isotiuronium-

15 suola.

Oheisen keksinnön toisen piirteen mukaisesti aikaan saadaan polymeeri, jonka käsittämät polymeroituneet yksiköt ovat muodostuneet (a) vähintään yhdestä latentista tiolimonomeerista; sekä (b) valinnaisesti vähintään yhdestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeerista; tämän polymeerin käsittäessä funktionaalisia latentteja tiolisivuryhmiä; ja mainitun tiolimonomeerin ollessa muu kuin styryyli tai metakryloyylioksi-propyyli-isotiuroniumsuola, kun tyydyttämätön monomeeri on

25 styreni.

Oheisen keksinnön kolmannen piirteen mukaisesti aikaan saadaan oksassekapolymeeri, joka käsittää (a) rungon, jonka muodostavat polymeroituneet yksiköt on saatu vähintään yhdestä latentista tiolimonomeerista ja valinnaisesti vähintään yhdestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeerista; sekä (b) sivuketjun, jonka muodostavat polymeroituneet yksiköt on saatu vähintään yhdestä toisesta, etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeerista; tämän rungon käsittäessä funktionaalisia tiolisivuryhmiä; ja mainitun sivuketjun ollessa kiinnittynyt runkoon näiden funktionaalisten tiolisivuryhmien välityksellä.

Oheisen keksinnön neljännen piirteen mukaisesti aikaan saadaan vesipitoinen polymeeridispersio, joka käsittää oheisen keksinnön kolmannen piirteen mukaista oksassekapolymeeria.

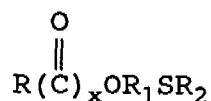
- 5 Oheisen keksinnön viidennen piirteen mukaisesti aikaan saadaan menetelmä oksassekapolymeerin valmistamiseksi, jossa menetelmässä (a) kaksivaiheisen emulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa polymeroidaan vähintään yksi latentti tiolimonomeri ja valinnaisesti vähintään yksi ensimmäinen
- 10 etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri suojattuja funktionaalisia tioliryhmiä käsittävän polymeerin muodostamiseksi; (b) suojaava ryhmä poistetaan näistä suojatuista funktionaalisista tioliryhmistä suojaamattomia funktionaalisia tioliryhmiä käsittävän polymeerin muodostamiseksi; ja (c) tämä polymeeri
- 15 polymeroidaan vähintään yhden toisen, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa.

- Oheisen keksinnön kuudennen piirteen mukaisesti aikaan saadaan vesipohjainen pinnoite, joka sisältää tehokkaan määrän
- 20 oheisen keksinnön toisen piirteen mukaista polymeeria tai oheisen keksinnön kolmannen piirteen mukaista sekapolymeeria tai oheisen keksinnön neljännen piirteen mukaista dispersiota tai oheisen keksinnön viidennen piirteen mukaisella menetelmällä valmistettua sekapolymeeria, ja johon on sekoitettu
- 25 sopivaa kantajaa tai laimenninta, tämän pinnoitteen ollessa liimaa, tiivistettä tai kittiä (mastiksia).

- Oheisen keksinnön seitsemännen piirteen mukaisesti aikaan saadaan oheisen keksinnön kolmannen piirteen mukaisen sekapolymeerin käyttö tai oheisen keksinnön neljännen piirteen mukaisen dispersion käyttö tai oheisen keksinnön viidennen piirteen mukaisella menetelmällä valmistetun sekapolymeerin käyttö yhteensopivuutta parantavana aineena vähintään kahdesta polymeeristä muodostuvissa fysikaalisissa seoksissa.

35

Monomeerilla on edullisesti yleinen kaava:



Valinnainen, etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri valitaan edullisesti ryhmästä, joka koostuu akrylaattiestereistä ja -hapoista; metakrylaattiestereistä ja -hapoista; akrylonitriilistä; metakrylonitriilistä; akroleiinista; metakroleiinista; vinyyliaromaattisista yhdisteistä; orgaanisten happojen vinyyliestereistä; N-vinyyliyhdisteistä; tyydyttymättömistä halogenoituneista yhdisteistä; akryyliamidista, metakryyliamidista ja substituoituneista akryyliamideista ja metakryyliamideista; polymeroituvista sulfonihapoista ja niiden suoloista; sekä vinyyliestereistä.

Oheisen keksinnön toisen piirteen mukainen latentti tioli-
monomeeri on edullisesti oheisen keksinnön ensimmäisen piir-
teen mukainen monomeeri.

Funktionaaliset tiolisivuryhmät muodostuvat edullisesti suo-
jaavan ryhmän poistoon käytetyn reaktion seurauksena.

Oksaspolymeeri käsittää edullisesti noin 5-95, edullisesti 20-80, edullisemmin 40-60 paino-% polymeroituneita yksiköitä, jotka ovat muodostuneet vähintään yhdestä ensimmäisestä, kohdan (a) mukaisesta monomeerista (monomeereista), sekä noin
 5 5-95 (edullisesti 20-80, edullisemmin 40-60 paino-% polymeroituneita yksiköitä, jotka ovat muodostuneet vähintään yhdestä toisesta, kohdan (b) mukaisesta monomeerista.

Oheisen keksinnön kolmannen piirteen mukaisen sekapolymeerin
 10 runko on edullisesti oheisen keksinnön toisen piirteen mukainen polymeeri.

Mainittu vähintään yksi toinen etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri on valittu edullisesti ryhmästä, joka koostuu akrylaattiestereistä ja -hapoista; metakrylaattiestereistä ja -hapoista; akrylonitriilistä; metakrylonitriilistä; akroleiinista; metakroleiinista; vinyyliaromaattisista yhdisteistä; orgaanisten happojen vinyyliestereistä; tyydyttymättömistä halogenoituneista yhdisteistä; akryyliamidista, metakryyliamidista sekä substituoituneista akryyliamideista ja metakryyliamideista; polymeroituvista sulfonihapoista ja niiden suoloista sekä vinyyliestereistä.

Oheisen keksinnön neljännen piirteen mukaisessa dispersiossa
 25 polymeerikoostumuksen kiintoainepitoisuus on edullisesti noin 20-60 % koostumuksen kokonaispainosta laskien.

Oheisen keksinnön neljännen piirteen mukaisessa dispersiossa sekapolymeeri on dispergoitu edullisesti hiukkasina, joiden
 30 koko on vähemmän kuin 800 nanometriä, edullisesti 50-200 nanometriä.

Oheisen keksinnön viidennen piirteen mukaisessa menetelmässä oksassekapolymeeri on edullisesti oheisen keksinnön kolmannen
 35 piirteen mukainen oksassekapolymeeri.

Oheisen keksinnön viidennen piirteen mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa latentin tiomonomeerin pitoisuus on

edullisesti korkeintaan noin 20, edullisesti korkeintaan noin 3 paino-% monomeeri(e)n painosta laskien.

5 Oheisen keksinnön mukaisia sekapolymeerituotteita voidaan käyttää suoraan vesipohjaisissa emulsiopinnoitteissa, elastomeereissa, liimoissa, tiivisteissä ja kiteissä. Näitä sekapolymeereja voidaan käyttää myös muovien lisäaineina, joilla voidaan parantaa komponenttien yhteensopivuutta polymeeri-polymeeri-seoksissa.

10

Näin ollen oheisen keksinnön mukaiset latentit tiolimonomeerit ovat polymeroituvia monomeereja, jotka sisältävät vähintään yhden funktionaalisen ryhmän, joka voi polymeroitua homopolymeeriksi tai joka voi sekapolymeroitua vähintään
15 yhden ensimmäisen, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa sekapolymeeriksi; sekä vähintään yhden suojatun tioliryhmän. Näiden latenttien tiolimonomeerien polymeroitumisen tai sekapolymeroitumisen jälkeen suojaava ryhmä voidaan poistaa suojatusta tioliryhmästä, jolloin saadaan polymeeri,
20 jossa on funktionaalisia tiolisivuryhmiä. Myöhemmässä tai toisen vaiheen polymeroinnissa nämä funktionaaliset tiolisivuryhmät reagoivat vähintään yhden toisen, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa siten, että syntyy oksasekapolymeeri.

25

Toisin kuin patenttijulkaisujen CA-B-821000 ja US-A-2947731 mukaisissa menetelmissä, oheisen keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään vettä.

30

Lisäksi patenttijulkaisun CA-B-821 000 mukainen menetelmä eroaa oheisen keksinnön mukaisesta menetelmästä siinä suhteessa, että oheisessa keksinnössä latentti tiolimonomeeri reagoi yhdessä vaiheessa vähintään yhden ensimmäisen, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa. Tämän emulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa muodostunutta polymeeriketjua ei tarvitse saattaa reagoimaan merkaptania sisältävän lisäyhdisteen kanssa, vaan suojaava ryhmä voidaan
35

yksinkertaisesti poistaa siitä, jolloin saadaan tiolisivuryhmän käsittävä polymeeriketju.

Näin ollen oheisen keksinnön mukaiset latentit tiolimonomeerit ovat polymeroituvia monomeereja, jotka sisältävät vähintään yhden funktionaalisen ryhmän, joka voi polymeroitua homopolymeeriksi tai joka voi sekapolymeroitua vähintään yhden ensimmäisen, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa sekapolymeeriksi; sekä vähintään yhden suojatun tioliryhmän. Kun funktionaalinen ryhmä on esimerkiksi vinyyliryhmä, niin tämä vinyyliryhmä joko homopolymeroituu tai sekapolymeroituu vähintään yhden ensimmäisen, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa sekapolymeeria muodostaen. Latentissa tiolimonomeerissa läsnäoleva suojattu tioliryhmä ei reagoi, tai mikäli se reagoi, se reagoi vain rajoitetusti latentin tiolimonomeerin homopolymeroituessa tai latentin tiolimonomeerin sekapolymeroituessa vähintään yhden ensimmäisen, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa. Polymeroitumisen tai sekapolymeroitumisen jälkeen muodostuu polymeeriketju, jossa on suojattuja tiolisivuryhmiä.

Esimerkkeinä latenteista tiolimonomeereista voidaan mainita yhdisteet, joilla on seuraava rakenne:



missä R on yksiarvoinen orgaaninen radikaali, jossa on polymeroituvia vinyyli- tai olefiiniryhmiä; R_1 on moniarvoinen orgaaninen radikaali; R_2 on asyyliradikaali (asetoasetyyli mukaan lukien); ja x on 0 tai 1.

Muina esimerkkeinä latenteista tiolimonomeereista voidaan mainita vinyylibentsyyli- tioliliesterit.

Erityisinä esimerkkeinä eräistä latenteista tiolimonomeereista voidaan mainita allyyli-3-merkaptopropionaatti-tioasetatti, (S-asetyyli-3-merkaptopropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti, (S-bentsoyyli-3-merkpto-2-hydroksipropyli)-2-metyyli-2-pro-

penoaatti, (S-2,2-dimetyylipropaanoyyli-3-merkapt-2-hydroksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti, (S-asetyyli-3-merkapt-2-asetoksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti, (S-asetyyli-3-merkapt-2-hydroksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti, (S-asetyyli-3-merkapt-2-asetoasetoksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti, (S-asetyyli-3-merkapt-2-tetrahydro-pyraani-oksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti, (S-asetyyli-3-merkapt-2-(2-metoksi-2-propoksi)propyly)-2-metyyli-2-propenoaatti, 2,3-epitiopropyli-2-metyyli-2-propenoaatti, (S-asetyyli-2-merkapt-3-asetoksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti, S-asetyyli-(1-allyylioksi-3-merkapt-2-hydroksipropaani), S-bentsoyyli-(1-allyylioksi-3-merkapt-2-hydroksipropaani) ja S-2,2-dimetyylipropaanoyyli-(1-allyylioksi-3-merkapt-2-hydroksipropaani). Edullisempia latentteja tiolimonomeereja ovat (S-asetyyli-3-merkapt-2-asetoksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti, (S-asetyyli-3-merkapt-2-hydroksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti ja vieläkin edullisempi on (S-asetyyli-3-merkapt-2-hydroksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti.

Kun latentti tiolimonomeeri on esimerkiksi allyyli-3-merkaptopropionaatti-tioasetaat, niin se voidaan valmistaa saattamalla ensin 3-merkaptopropionihappo reagoimaan allyylialkoholin kanssa allyyli-3-merkaptopropionaatin muodostamiseksi. Se voidaan tämän jälkeen saattaa reagoimaan asetanhydridin kanssa allyyli-3-merkaptopropionaatti-tioasetatin muodostamiseksi.

Kun latentti tiolimonomeeri on esimerkiksi (S-asetyyli-3-merkaptopropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti, niin se voidaan valmistaa saattamalla ensin tiolietikkahappo ja allyylialkoholi reagoimaan t-butyylhydroperoksidikatalyytin läsnäollessa funktionaalisen tioasetaatialkoholin muodostamiseksi. Tämä funktionaalinen tioasetaatialkoholituote voidaan tämän jälkeen saattaa reagoimaan metakryylianhydridin kanssa monomeerin muodostamiseksi.

Kun latentti tiolimonomeeri on esimerkiksi (S-asetyyli-3-merkapt-2-hydroksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatti, niin

se voidaan valmistaa saattamalla glysidyylietakrylaatti ja tiolietikkahappo reagoimaan keskenään. Tämä reaktio voidaan toteuttaa useimmissa liuottimissa, mutta reaktio toteutetaan kuitenkin edullisesti liuotinjärjestelmässä, joka sisältää 50
 5 paino-% etanolia ja vettä. Monomeerin puhdistaminen poistamalla jäljelle jäänyt emäskatalyytti johtaa stabiilimpaan monomeeriin. Tämä voidaan toteuttaa esimerkiksi sellaisilla tekniikoilla kuten tyhjökäsittelyllä, pikakromatografisella käsittelyllä silikaa käyttäen sekä suodattamalla ioninvaihto-
 10 hartsin läpi. Edullisempi tekniikka on suodatus ioninvaihtohartsin, edullisesti Amberlite^R IRC-50 ioninvaihtohartsin läpi (yhtiön Rohm and Haas Company tavaramerkki).

Etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri, joka voidaan sekapoly-
 15 meroida latentin tiolimonomeerin kanssa, voi olla mikä tahansa etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri, joista esimerkkeinä voidaan mainita akrylaattiesterit ja -hapot; metakrylaattiesterit ja -hapot; akrylonitriili; metakrylonitriili; akroleiini; metakroleiini; vinyyliaromaattiset yhdisteet kuten styreeni, substituotunut styreeni, vinyylipyridiini ja vinyylinaftaleeni; orgaanisten happojen vinyyliesterit kuten vinyyliaasetaatti; N-vinyyliyhdisteet kuten N-vinyylipyrrolidoni; tyydyttymättömät halogenoituneet yhdisteet kuten vinyylikloridi ja vinylideenikloridi; akryyliamidi, metakryyliamidi
 20 ja substituotuneet akryyliamidit ja metakryyliamidit; polymeroituvat sulfonihapot ja niiden suolat kuten styreenisulfonihappo, natriumvinyylisulfonaatti, sulfoetyyliakrylaatti, sulfoetyylimetakrylaatti ja akryloamidopropaanisulfonihappo (AMPS); vinyylieetterit; tai niiden yhdistelmät.

30 Oheisen keksinnön mukaiset latentit tiolimonomeerit voidaan homopolymeroida tai sekapolymeroida kaikentyyppisissä polymerointireaktioissa, jotka ovat hyvin tuttuja alan asiantuntijalle, esimerkiksi liuos- tai emulsiopolymeroinnilla. Oheisen
 35 keksinnön mukaisia oksassekapolymeereja muodostettaessa on edullista käyttää veteen perustuvaa kaksivaiheista emulsiopolymerointiprosessia.

Oksassekapolymeeria muodostettaessa sekapolymerin runko-osa muodostetaan veteen perustuvan emulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa. Runko muodostetaan joko vähintään yhden latentin tiolimonomeerin homopolymeroinnilla tai vähintään yhden latentin tiolimonomeerin ja vähintään yhden ensimmäisen, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin välisellä sekapolymeroinnilla.

Veteen perustuvan emulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa latentin tiolimonomeerin pitoisuus on korkeintaan 100 %, edullisemmin korkeintaan noin 20 %, vieläkin edullisemmin korkeintaan noin 10 %, kaikkein edullisimmin korkeintaan noin 3 %, ensimmäisessä vaiheessa läsnäolevien monomeerien kokonaispainosta laskien.

Ensimmäisen vaiheen emulsiopolymerointi tulisi toteuttaa siten, että latentin tiolimonomeerin suojattu tioliryhmä pysyy olennaisesti koskemattomana ensimmäisessä vaiheessa tapahtuvan polymeroinnin aikana. Lisäksi ensimmäisen vaiheen emulsiopolymerointireaktio toteutetaan edullisesti inertissä ilmakehässä, esimerkiksi typpi-ilmakehässä.

Sen jälkeen, kun suojattuja tiolisivuryhmiä käsittävä polymeeriketju on muodostunut veteen perustuvan emulsiopolymerointireaktion ensimmäisessä vaiheessa, polymeerista poistetaan suojaavat ryhmät esimerkiksi pilkkomisreaktiolla tai termisesti lämmittämällä, jolloin suojaavat ryhmät irtoavat suojatuista tioliryhmistä (latenteista tioliryhmistä), jolloin saadaan vapaita tioliryhmiä.

Kun suojaavat ryhmät poistetaan ensimmäisen vaiheen emulsiopolymeroinnissa muodostuneiden polymeeriketjujen suojatuista tioliryhmistä pilkkomisreaktiolla, esimerkiksi tapauksessa, jossa suojattu tioliryhmä on tioasetatti, niin tällöin voidaan käyttää mitä tahansa alan asiantuntijalle tuttua pilkomistekniikkaa. Tällainen tioasetattiryhmä pilkotaan kuitenkin edullisesti esimerkiksi ammoniakilla, hydroksyyliamiinilla, N-propyyliamiinilla, dietyyliamiinilla, morfoliinilla,

dimetyyliaminoetanolilla tai hydratsiinilla. Edullisempia pilkkovia aineita ovat ammoniakki, dimetyyliaminoetanolí ja hydratsiini ja kaikkein edullisin on hydratsiini. Tämä pilkkomisreaktio toteutetaan yleensä noin alueella 15-95 °C olevassa lämpötilassa, edullisemmin noin alueella 65-75 °C olevassa lämpötilassa.

Sen jälkeen, kun suojaavat ryhmät on poistettu suojatuista tioliryhmistä tiolisivuryhmien muodostamiseksi, ensimmäisen vaiheen emulsiopolymeroinnissa syntynyt polymeeriketju voidaan eristää esimerkiksi sumutuskuivaamalla, ja käyttää sellaisenaan tai sitä voidaan säilyttää myöhemmin toteutettavaa reaktiota varten. Erittäin edullista on kuitenkin se, että toisen vaiheen monomeeriemulsio lisätään suoraan ensimmäisen vaiheen polymeeriemulsioon oksassekapolymeerin muodostamiseksi. Tämän menetelmän eräs huomattava etu on se, ettei ensimmäisen vaiheen polymeeria tarvitse eristää ennen sen saattamista reagoimaan toisessa vaiheessa, ja että tämä toinen vaihe voidaan toteuttaa yksinkertaisesti lisäämällä toisessa vaiheessa tarvittavaa monomeeria.

Veteen perustuvan emulsiopolymeroinnin toisessa vaiheessa reaktioseokseen, joka sisältää veteen perustuvan emulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa muodostuneen polymeeriketjun, lisätään vähintään yhtä toista, etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria edullisesti vesiemulsiona. Koska ensimmäisestä vaiheesta peräisin oleva polymeeriketju on olennaisesti tiolisivuryhmiä käsittävä siirtoaine, niin toisessa vaiheessa tarvittava monomeeri lisätään edullisesti yhdellä kertaa. Mikäli toisen vaiheen monomeeri lisätään kuitenkin vähitellen, niin tällöin voi muodostua jonkin verran muunkinlaista polymeeria kuin oksassekapolymeeria, jolloin saadaan oksassekapolymeerin ja toisen vaiheen monomeerista muodostuneen polymeerin seos. Tällä seoksella saattaa olla joitakin edullisia sovellutuksia.

Tämä vähintään yksi toinen, etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri voi olla mikä tahansa edellä mainittu, etyleenisesti

tyydyttymätön monomeeri, jota on käytetty vähintään yhtenä ensimmäisenä, etyleenisesti tyydyttymättömänä monomeerinä.

Oheisen keksinnön mukainen, vedessä toteutettava emulsioseka-
 5 polymerointitekniikka perustuu kaksivaiheiseen polymerointiin, jossa monomeerin lisäystapa ensimmäisessä vaiheessa ei ole kriittinen ja jonka toisessa vaiheessa monomeeri lisätään edullisesti yhdellä kertaa. Oheisessa keksinnössä käytetyt, vedessä toteutettavat emulsiosekapolymerointitekniikat ovat
 10 hyvin tuttuja alan asiantuntijalle. Näissä kummassakin vaiheessa reaktion lämpötilan tulisi olla noin huoneen lämpötilasta noin 150 °C:n lämpötilaan, edullisesti noin alueella 50-90 °C.

Oheisen keksinnön mukaisessa prosessissa voidaan käyttää emulgointiainetta, joka voi yleisesti olla anionista, kationista tai ei-ionista emulgointiainetta. Edullisempia emulgointiaineita ovat anioniset ja ei-ioniset emulgaattorit, ja vieläkin edullisempia ovat anioniset emulgoivat aineet kuten
 20 sulfaatit ja sulfonaatit, esimerkiksi natriumlauryylisulfaatti ja natriumdodekyylibentseenisulfonaatti. Emulgoivan aineen käytetty määrä voi olla noin 0,05-10 %, edullisemmin noin 0,3-3 %, monomeerien kokonaispainosta laskien. Monia muitakin emulgoivia aineita voidaan käyttää ja ne ovat hyvin tuttuja
 25 emulsiopolymeroinnin alalla.

Lateksin hiukkaskoko säädetään niinkin pienestä kuin noin 50-200 nanometrin arvosta (nm) niinkin suureen kuin 800 nm:n arvoon tai sitäkin suuremmaksi muuttamalla käytetyn emulgoivan
 30 aineen tyyppiä ja määrää. Hiukkaskoko on edullisesti vähemmän kuin 500 nm.

Kummassakin vaiheessa reaktio käynnistetään ja sitä katalysoidaan edullisesti tavanomaisella tavalla. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää mitä tahansa tunnettua, vapaita radikaaleja tuottavia käynnistäjiä kuten persulfaatteja, peroksiedeja, hydroperoksiedeja, perestereitä sekä atsoyhdisteitä.
 35 Erityisinä esimerkkeinä voidaan mainita bentsoyyliperoksidi,

tert.-butyylihydroperoksidi, atsodi-isobutyronitriili sekä natrium-, kalium- ja ammoniumpersulfaatit. Edullisempia ovat natrium-, kalium- ja ammoniumpersulfaatit, joita voidaan käyttää sellaisenaan, lämmön avulla aktivoituina tai redox-järjestelmissä. Redox-järjestelmässä käytettäessä pelkistäviä aineita kuten natriumformaldehydisulfoksyalaattia, isoaskorbiinihappoa ja natriumbisulfiittia voidaan käyttää yhdessä jouduttimen kanssa, joista jouduttimista voidaan mainita rauta tai muut alan asiantuntijan hyvin tuntemat jouduttimet. Edullisempaa on käynnistäminen lämmön avulla. Käynnistimen määrä on yleensä noin alueella 0,1-3,0 paino-%, monomeerien kokonaispainosta laskien.

Toisessa vaiheessa käytettävät reaktio-olosuhteet riippuvat siitä, millä menetelmällä suojaava ryhmä on poistettu suojatusta tioliryhmästä. Esimerkiksi, mikäli suojaava ryhmä poistetaan suojatusta tioliryhmästä pilkkomisreaktiolla ammoniakia käyttäen, niin tällöin toisen vaiheen polymerointi käynnistetään edullisesti lämmön avulla ammoniumpersulfaattia käyttäen, tai redox-käynnistiminä toimivien tert.-butyylihydroperoksidin ja natriumformaldehydisulfoksyalaatin tai isoaskorbiinihapon avulla. Mikäli hydroksyyliamiinia käytetään pilkkomisreaktiossa suojaavien ryhmien poistamiseksi suojatusta tioliryhmästä, niin tällöin amiini neutraloidaan edullisesti esimerkiksi etikkahapolla ennen toisen vaiheen polymerointia. Mikäli hydratsiinia käytetään suojatun tioliryhmän pilkkomiseen, niin tämä hydratsiini kompleksoidaan edullisesti 2,4-pentaanidionilla ennen toisen vaiheen emulsiopolymerointia.

Toisen vaiheen polymeroinnin jälkeen voidaan lisätä muita käynnistin- tai katalyyttijärjestelmiä monomeerijäännöksen pienentämiseksi.

Muodostuneen, oksassekapolymerin sisältävän vesiemulsion kiintoainepitoisuus on yleensä noin 20-60 % vettä sisältävän koostumuksen kokonaispainosta laskien. Tämän vedessä toteutetun emulsiopolymeroinnin oksassekapolymerituotteet voidaan

eristää, esimerkiksi sumutuskuivaamalla, saostamalla tai muilla alan asiantuntijan hyvin tuntemilla teknikoilla. Seka-polymeeria sisältävää vesiemulsiota käytetään kuitenkin edullisesti sellaisenaan.

5

Keksintöä havainnollistetaan seuraavassa sitä rajoittamattomilla esimerkeillä.

Esimerkit 1-4: Latentin tiolimomeerien valmistus

10

Esimerkki 1

2-propenylyli-(S-asetyyli-3-merkaptopropionaatin) (allyyli-3-merkaptopropionaatti-tioasetaatin) valmistus

15 Vaihe 1: Allyyli-3-merkaptopropionaatin valmistus

Taulukko 1

Esimerkin 1 vaiheessa 1 tarvittavat reagenssit

20	Allyylialkoholi	200 g	3,44 mol
	3-merkaptopropionihappo	250 g	2,36 mol
	Metoksihydrokinoni (MEHQ)	1,0 g	
	Fenotiatsiini	0,5 g	
	p-tolueenisulfonihappo	1,0 g	
25	Tolueeni	250 g	

Taulukossa 1 luetellut reagenssit sekoitettiin typellä huuhdotussa 1 litran pullossa, joka oli varustettu Dean Stark-lauhduttimella, lämpömittarilla ja magneettisekoittimella.

30 Reaktioseos kuumennettiin palautusjäähdytyslämpötilaan niin pitkäksi ajaksi, että teoreettinen määrä vettä oli saatu kerätyksi. Dean Stark-lauhdutin poistettiin typpi-ilmakehässä ja sen tilalle laitettiin Vigreux-kolonne (24", noin 61 cm), jossa oli tislauispää. Allyylialkoholi ja tolueeni poistettiin reaktioseoksesta alennetussa paineessa (20 mm Hg). Tislaaminen keskeytettiin ennenkuin lämpötila oli savuttanut arvon 85 °C, joka on allyyli-3-merkaptopropionaatin tislautumislämpötila alennetussa paineessa.

35

Vaihe 2: Konversio allyyli-3-merkaptopropionaattitioasetatiksi

Vaiheesta 1 saatu reaktioseos jäädytettiin typen alla ja sitten se laimennettiin 200 g:lla metyleenikloridia. Tämän jälkeen reaktioseokseen lisättiin 289 g asetanhydridiä sekä katalyytiksi 0,5 g 4-dimetyyliminopyridiiniä. Reaktioseosta sekoitettiin 1 tunnin ajan, minkä jälkeen vakuumitislatusnäytteen NMR-analyysi osoitti täydellisen konversion toivotuksi tioasetaatiksi. Tuote tislattiin 132-134 °C:n lämpötilassa ja 20 mm Hg:n paineessa, jolloin saatiin 355 g tuotetta (80 %).

Esimerkki 2

(S-asetyyli-3-merkaptopropyyli)-2-metyyli-2-propenoatin valmistus

Vaihe 1: S-asetyyli-3-merkaptopropanolin valmistus

20 Taulukko 2

Esimerkin 2 vaiheessa 1 tarvittavat reagenssit

Tiolietikkahappo	160 g	2,1 mol
Allyylialkoholi	150 g	2,58 mol
25 t-butyylhydroperoksidi	1,8 g	

500 ml:n kolmikaupulloon, joka oli varustettu lämpömittarilla, palautusjäähdyttimellä, lisäyssuppilolla ja magneettisekoittimella, laitettiin 130 g allyylialkoholia. Lisäyssuppiloon laitettiin 130 g tiolietikkahappoa ja mäntäruiskuun laitettiin liuos, joka sisälsi 1,8 g t-butyylhydroperoksidia (t-BHP) 20 g:ssa allyylialkoholia. Aluksi astiaan lisättiin 15 g tiolietikkahappoa sekä 2 ml t-BHP-liuosta. Sekä jäljellä olevaa tiolietikkahappoa että jäljellä olevaa t-BHP-liuosta alettiin syöttää yhtäaikaan hitaasti siten, että reaktion lämpötila saatiin pysymään alueella 45-55 °C. Lisäys oli suoritettu loppuun 1 tunnin kuluttua.

Otetun näytteen NMR-analyysi osoitti ainoastaan toivottua tioasetaatialkoholia sekä allyylialkoholijäännöksen. Tioletikkahapon hopeanitraattititraus osoitti konversion olevan olennaisesti täydellinen. Allyylialkoholin ylimäärä poistettiin pyöröhaihduttimella ja tuotetta käytettiin suoraan seuraavassa vaiheessa.

Vaihe 2: Konversio (S-asetyyli-3-merkaptopropyyli)-2-metyyli-2-propenoaatiksi

10

Taulukko 3

Esimerkin 2 vaiheessa 2 tarvittavat reagenssit

	Tioasetaatialkoholi	280 g	2,09 mol
15	Metakryylianhydridi	400 g	2,59 mol
	Tetrahydrofuraani (THF)	450 g	
	Fenotiatsiini	2,0 g	
	4-dimetyyliaminopyridiini	2,0 g	

20 Taulukossa 3 luetellut reagenssit lisättiin 2 litran pyöreäpohjaiseen pulloon ja seosta kuumennettiin palautusjäähdyttään 5 tunnin ajan. Tuote jakotislattiin alennetussa paineessa (1-3 mm Hg) Oldershaw-kolonnin (30", noin 76,2 cm) läpi. Tässä ensimmäisessä tislauksessa talteen kerättiin jae, 25 joka kiehui alueella 80-105 °C. Sitten tämä fraktio tislattiin toisen kerran, jolloin talteen otettiin alueella 87-94 °C kiehuva aine (2 mm Hg).

30 Tämän jakeen NMR-analyysi osoitti vähäisiä epäpuhtauksia (5 %) sekä toivotun (S-asetyyli-3-merkaptopropyyli)-2-metyyli-2-propenoatin (249 g; 60 %:n saanto).

Esimerkki 3

35 (S-asetyyli-3-merkapt-2-hydroksipropyyli)-2-metyyli-2-propenoatin valmistus

Taulukko 4

Esimerkissä 3 tarvittavat reagenssit

	Glysidyylimetakrylaatti (GMA)	300 g	2,11 mol
5	Tiolietikkahappo		159 g
	2,09 mol		
	Etanoli		350 g
	Vesi		300 g
	Butyloitu hydroksitolueeni (BHT)		2,0 g
10	Ammoniakki (28 %)		0,5 g

Kahden litran 4-kaulapulloon, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella, lämpöparilla sekä palautusjäähdyttimellä, lisättiin seuraavassa järjestyksessä: 1) glysidyylimetakrylaattia, 2) BHT-pitoista etanolia, 3) vettä, 4) tiolietikkahappoa ja 5) ammoniakkia. Ammoniakkia lisättäessä reaktio alkoi hitaasti luovuttaa lämpöä siten, että lämpötila nousi noin nopeudella 0,5 °C minuutissa ensimmäisten 10 minuutin aikana, nopeutuen 1 °C:een minuutissa seuraavien 30-40 minuutin aikana. Reaktiolämpötilan huippuarvo oli 68-72 °C, jonka saavuttamisen jälkeen lämpötila alkoi laskea.

Vakuumitislatusnäytteen NMR-analyysi osoitti olennaisesti täydellisen konversion (S-asetyyli-3-merkaptto-2-hydroksipropyyli)-2-metyyli-2-propenoaatiksi. Reagoimatta jääneen tiolietikkahapon hopeanitratititraus osoitti, että tiolin konversio oli suurempi kuin 99 %.

Tuote pakotettiin pumpun avulla heikosti hapanta Amberlite IRC-50-hartsia (kuivapaino 100 g) sisältävän kolonnin läpi. Suodatettua tuotetta säilytettiin 5 °C:n lämpötilassa, jossa sen hajoaminen oli alle 5 % yhdessä kuukaudessa.

Esimerkki 4

35 S-asetyyli-(1-allyylioksi-3-merkaptto-2-hydroksipropaanin) valmistus

Taulukko 5

	Allyyliglysidyylieetteri	40 g	0,35 mol
	Tiolietikkahappo	30 g	0,40 mol
5	Trietyyliamiini	0,25 g	
	Tetrahydrofuraani	100 g	

Allyyliglysidyylieetteri ja tiolietikkahappo liuotettiin tetrahydrofuraaniin ja trietyyliamiinikatalyyttiä lisättiin. Seosta kuumennettiin palautusjäähdyttämällä 40 minuuttia, minkä jälkeen NMR-analyysi osoitti täydellisen konversion S-asetyyli-(1-allyylioksi-3-merkaptio-2-hydroksipropaaniksi).

Esimerkki 5

Emulsiopolymerointi

Ensimmäinen vaihe

96,5 osaa butyyliakrylaattia, 2 osaa (S-asetyyli-3-merkaptio-2-hydroksipropyyli)-2-metyyli-2-propenoaattia ja 1,5 osaa metakryylihappoa käsittävän emulsiosekapolymeerin valmistus

Kolmen litran 4-kaulapulloon, joka oli varustettu palautusjäähdyttimellä, lämpömittarilla ja mekaanisella sekoittimella, lisättiin 570 g vettä ja 7 g natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 2,3 %:sta vesiliuosta. Sitten valmistettiin monomeeriemulsio, jonka koostumus oli: 200 g vettä; 10 g natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23 % vesiliuosta; 675,5 g butyyliakrylaattia; 14 g (S-asetyyli-3-merkaptio-2-hydroksipropyyli)-2-metyyli-2-propenoaattia (esimerkistä 3); ja 10,5 g metakryylihappoa. Osa tästä monomeeriemulsiosta (91 g) lisättiin astiaan ja sitten reaktioseos kuumennettiin 80 °C:n lämpötilaan. Sitten siihen lisättiin liuos, joka sisälsi 1,0 g ammoniumpersulfaattia 34 g:ssa vettä. Aluksi esiintyneen lämmön vapautumisen heikennyttyä monomeeriemulsio lisättiin astiaan 2,5 tunnin aikana. Astiaa pidettiin 80 °C:ssa vielä 30 minuuttia ja sitten se jäähdytettiin 60 °C:n lämpötilaan.

Sitten lisättiin 0,4 g t-butyylhydroperoksidia 10 g:ssa vettä ja tämän jälkeen 0,3 g natriumformaldehydisulfoksyalaattia 10 g:ssa vettä. Teorettinen saanto oli 45,5 % kiintoainetta ja todellinen saanto oli 45,4 % kiintoainetta.

5

Suojaavan ryhmän poistaminen ensimmäisessä vaiheessa saadusta sekapolymeeristä pilkkomisreaktiolla

Edellä ensimmäisessä vaiheessa valmistettu lateksi, jonka koostumus oli 96,5 osaa butyyliakrylaattia, 2 osaa (S-asetyyli-3-merkaptto-2-hydroksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaattia ja 1,5 osaa metakryylihappoa (kokonaiskiintoainepitoisuus 45,4 %), yhteensä 400 g kiintoainetta, laitettiin kolmen litran 4-kaulapulloon (läsnä oli 8 g, 0,037 moolia latentteja tioliryhmiä). Sitten laitteisto huuhdottiin typellä. Hydratsiinia (2,0 g; 0,0625 mol, 1,69 ekvivalenttia) lisättiin ja reaktioseos kuumennettiin 70 °C:n lämpötilaan. Yhden tunnin kuluttua 0,25 g kiintoainetta sisältävän näytteen hopeanitraattititraus osoitti tiolin vapautuneen kvantitatiivisesti. Sitten lisättiin 2,4-pentaanidionia (6,88 g, 0,06875 mol) kompleksin muodostamiseksi hydratsiinin kanssa.

Toinen vaihe

Sekapolymerin (50 osaa), jonka koostumus on 96,5 osaa butyyliakrylaattia, 2 osaa (S-asetyyli-3-merkaptto-2-hydroksipropyli)-2-metyyli-2-propenoaattia ja 1,5 osaa metakryylihappoa (MAA), ja metyyliakrylaatin (50 osaa) välinen emulsiopolymerointi

Suojaavien ryhmien poistamisen jälkeen valmistettiin toisen vaiheen monomeeriemulsio:

MMA	400 g
Sipon WD	0,7 g
Vesi	500 g

Emulsio lisättiin lateksiin ja lämpötilan annettiin palautua arvoon 60 °C. Ferrosulfaatti- ja EDTA-liuoksia (1 ml 0,15 % liuosta) lisättiin ja "kertaheitolla" tapahtuva polymerointi käynnistettiin lisäämällä t-butyylhydroperoksidia (1,0 g

70 % liuosta 10 g:ssa vettä) ja sitten isoaskorbiinihappoa (1,37 g 10 g:ssa vettä). 27 °C:n eksotermi todettiin 10 minuutin pituisen ajanjakson aikana. Reaktion annettiin jäähtyä 60 °C:n lämpötilaan ja sitten siihen lisättiin kahdesti 0,3 g
5 t-BHP-liuosta 5 g:ssa vettä ja 0,3 g natriumformaldehydisulfoksylaattia 5 g:ssa vettä.

Oheisen keksinnön mukaisesti valmistetut näytteet todettiin edullisiksi pinnoitekoostumuksiksi kuten liimoiksi, kiteiksi
10 ja tiivistekiksi. Niillä todettiin myös olevan edullisia yhteensopivuutta parantavia ominaisuuksia.

Patenttivaatimukset

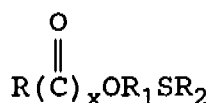
1. Latentti tiolimonomeeri, t u n n e t t u siitä, että se käsittää

(a) vähintään yhden polymeroituvan funktionaalisen ryhmän; ja

5 (b) vähintään yhden suojatun tioliryhmän;

ja että monomeeri on muu kuin styryyli tai metakryloyyli-
oksipropyyli-isotiuroniumsuola.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen monomeeri, t u n n e t t u
10 siitä, että monomeerillä on yleinen kaava:



15 missä

R on yksiarvoinen orgaaninen radikaali, jossa on yksi tai useampi polymeroituva ryhmä;

R₁ on moniarvoinen orgaaninen radikaali;

R_2 on asyylliradikaali; ja

20 x on 0 tai 1.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen monomeeri, t u n n e t t u siitä, että monomeeri valitaan ryhmästä, joka koostuu (S-ase-

25 tyyli-3-merkaptopropyyli)-2-metyyli-2-propenoaatista, (S-
bentsooyli-3-merkpto-2-hydroksipropyyli)-2-metyyli-2-pro-

penoaatista, (S-2,2-dimetyylipropanoyyli-3-merkpto-2-hydrok-sipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatista, (S-asetyyli-3-merkpa-

to-2-asettylipropyyli)-2-metyyli-2-propenoaatista, (S-asetyy-
li-3-merkpto-2-hydroksipropyyli)-2-metyyli-2-propenoaatista.

30 (S-asetyyli-3-merkapto-2-asetoasetyylipropyyli)-2-metyyli-2-propenoaatista, (S-asetyyli-3-merkapto-2-tetrahydro-pyranvy-

1i)-2-metyyli-2-propenoaatista, (S-asetyyli-3-merkaptio-2-(2-metoksi-2-propoksi)-2-metyyli-2-propenoaatista, (S-asetyyli-

2-merkpto-3-asetyylipropyli)-2-metyyli-2-propenoaatista, S-asetyyli-(1-allvylioksi-3-merkpto-2-hydroksipropaanista). S-

bentsoyyli-(1-allyylioksi-3-merkapt-2-hydroksipropaanista)
ja S-2,2-dimetvylipropaanovvli-(1-allyylioksi-3-merkapt-2-

hydroksi-propaanista).

4. Polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se käsittää poly-
meroituneet yksiköt, jotka ovat muodostuneet

- (a) vähintään yhdestä latentista tiolimonomeerista; ja
- (b) valinnaisesti, vähintään yhdestä etyleenisesti tyy-
dyttymättömästä monomeerista;

ja että polymeerissa on funktionaalisia latentteja tiolisivu-
ryhmiä; ja että tiolimonomeeri on muu kuin styryyli tai meta-
kryloyylioksiipropyyli-isotiuroniumsuola, kun tyydyttymätön
monomeeri on styreeni.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen polymeeri, t u n n e t t u
siitä, että latentti tiolimonomeeri on patenttivaatimuksen 1
tai 2 tai 3 mukainen monomeeri.

6. Oksassekapolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se käsit-
tää

- (a) rungon, jonka muodostavat polymeroituneet yksiköt on
saatu vähintään yhdestä latentista tiolimonomeerista
ja valinnaisesti vähintään yhdestä etyleenisesti
tyydyttymättömästä monomeerista; sekä
- (b) sivuketjun, jonka muodostavat polymeroituneet yksi-
köt on saatu vähintään yhdestä toisesta, etyleeni-
sesti tyydyttymättömästä monomeerista;

tämän rungon käsittäessä funktionaalisia tiolisivuryhmiä; ja
mainitun sivuketjun ollessa kiinnittynyt runkoon näiden funk-
tionaalisten tiolisivuryhmien välityksellä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen oksassekapolymeeri, t u n -
n e t t u siitä, että runko on patenttivaatimuksen 4 tai 5
mukanen polymeeri.

8. Vesipitoinen polymeeridispersio, t u n n e t t u siitä,
että se käsittää patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukaista oksas-
sekapolymeeria veteen dispergoituna.

9. Menetelmä oksassekapolymeerin valmistamiseksi, t u n -
n e t t u siitä, että siinä

- (a) kaksivaiheisen emulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa polymeroidaan vähintään yksi latentti tiolimonomeeri ja valinnaisesti vähintään yksi ensimmäinen, etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri suojattuja funktionaalisia tioliryhmiä käsittävän polymeerin muodostamiseksi;
- (b) suojaava ryhmä poistetaan näistä suojatuista funktionaalisista tioliryhmistä suojaamattomia funktionaalisia tioliryhmiä käsittävän polymeerin muodostamiseksi; ja
- (c) tämä polymeeri polymeroidaan vähintään yhden toisen, etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksassekapolymeeri on patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen oksassekapolymeeri.

11. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukaisen sekapolymeerin käyttö tai patenttivaatimuksen 8 mukaisen dispersion käyttö tai patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukaisella menetelmällä valmistetun sekapolymeerin käyttö yhteensopivuutta parantavana aineena vähintään kahdesta polymeerista muodostuvissa fysikaalisissa seoksissa.