

## ÖZET

### KİRLENMEYE VE YAŞ AŞINMAYA KARŞI DİRENÇLİ SULU DUVAR KAPLAMALARI İÇİN ÇOK YAPILI PARTİKÜLLER BAZLI POLİMER SULU DAĞILTISI

5

Buluş, yapılı polimer partikülleri bazlı sulu bir polimer dağıtıcı ile ilgili olup; söz konusu partiküller, 60 ila 120°C arasında değişen Tg1'e sahip olan bir polimer (P1) bazlı bir maça polimer fazı -60 ila 40°C arasında değişen Tg2'ye sahip olan bir polimer bazlı söz konusu maça yapımına giren bir ikinci polimer fazı ve Tg2 -5°C ila Tg2 +5°C arasında değişen Tg3'e sahip olan ve 150.000'i aşmayan bir Mn'e sahip olan, bir polimer (P3) bazlı üçüncü döl (veya kabuk) polimer fazı içermektedir, söz konusu polimerlerin (P1, P2 ve P3) ağırlık oranları polimerin toplamına göre (P1 + P2 + P3): P1 %5 ila 60, P2 %40 ila 85, P3 %5 ila 25 oranındadır söz konusu ağırlık oranlarının toplamı %100'dür. Buluş aynı zamanda buluş dağıtıcının preparasyonuna yönelik bir yöntem ve bu dağıtıcı koruma ve/veya dekoratif amaçlı sulu kaplama bileşimlerinde bağlayıcı olarak kullanılması ile ilgilidir. Buluşun dağıtıcı homojen bir film ile toplama sırasında filmin mükemmel bir şekilde oluşmasını olanak sağlamaktadır oluşturulan partiküllerin kontrollü yapılı ve mükemmel yeniden üretilebilirliği nedeniyle ve TMF'in önceden tahmin edilmesine olanak sağlamaktadır Bu mükemmel kontrol, çapraz bağlanabilir olmayan buluş dağıtıcı ortalama ve düşük CVP döl duvar kaplamalarında formüle edildiği zaman, özellikle kirlenmeye karşı direnç açısından mükemmel performanslar ve özellikle yüksek CPV boyalar durumunda ise çok iyi bir yaş aşınma direnci sağlamaktadır

10

15

20

## İSTEMLER

1. Çok yapılı (en az 3 ayrı polimer faz) polimer partikülleri bazlı sulu polimer dağılımı olup, söz konusu partikülün aşağıdakileri içermesi ile:

5

-maça olarak, bir monomer (M1) bileşiminin emülsiyon polimerizasyonundan türetilen bir polimer (P1) bazlı bir polimer fazı burada (P1) 60 ila 120°C arasında, tercihen 60 ila 100°C arasında değişen, Fox'a göre hesaplanmış olan bir cam geçiş sıcaklığında (Tg1) sahiptir,

10

-söz konusu maça sarmalayan, bir monomer (M2) bileşiminin emülsiyon polimerizasyonundan çıkan bir polimer (P2) bazlı bir ikinci polimer fazı burada (P2) -60 ila 40°C arasında, tercihen -30 ila 30°C arasında değişen, Fox'a göre hesaplanmış olan bir cam geçiş sıcaklığında (Tg2) sahiptir,

15

-söz konusu faz (P2) sarmalayan, bir monomer bileşiminin (M3) emülsiyon polimerizasyonundan çıkan bir polimer (P3) bazlı bir üçüncü döl (veya kabuk) polimer fazı burada (P3) Fox'a göre hesaplanmış olan, Tg2 -5°C ila Tg2 +5°C arasında değişen bir cam geçiş sıcaklığında (Tg3), tercihen (Tg3) Tg2 ± 2°C'ye eşittir ve polistiren ayarlama ile, boyut dölama kromatografisi ile ölçülen, 150.000'i aşmayan, tercihen 1.000 ila 150.000 arasında değişen bir sayda ortalama moleküler kütleye (Mn) sahiptir,

20

burada toplam polimer (P1 + P2 + P3) ağırlığına göre ağırlık oranı aşağıdaki şekildedir:

25

- %5 ila 50 oranında P1
- %40 ila 85, tercihen %45 ila 80 oranında P2
- %5 ila 25, tercihen %10 ila 20 oranında P3

30

ve söz konusu ağırlık oranları toplam (P1 + P2 + P3) %100'e eşittir ve (P3)'ten türetilen söz konusu bileşimin (M3) ve isteğe bağlı olarak (P2)'den türetilen söz konusu bileşimin (M2), şunlar arasından: asetoasetoksi, alkoksisilan, karboksi/anhidrit, hidroksi, amin, epoksi (veya oksiran), fosfat, fosfonat, fosfinat, sülfat, sülfonat, amid, imidazol, siklik karbonat, üreido ve tercihen şunlar arasından: asetoasetoksi, karboksi/anhidrit, hidroksi, amin, epoksi (veya oksiran), fosfat, fosfonat, fosfinat, sülfat, sülfonat, amid, imidazol, siklik karbonat veya üreido seçilen etilenik doymamışlığı ek olarak en az bir fonksiyonel grubu (X) taşıyan etilenik olarak doymamış en az bir

35

monomer içermesi **ile karakterize edilmektedir.**

- 5
2. Söz konusu bileşimin (M1) söz konusu emülsiyon polimerizasyonunun, bir monomer bileşimi (M0) içinde bir anyonik yüzey aktif madde ve monomer bileşimi (M'1) içinde iki farklı yüzey aktif madde olmak üzere üç anyonik yüzey aktif madde varlığında gerçekleştirilmesi, burada (M0) ve (M'1)'den türetilen genel bileşimin söz konusu monomer bileşimine (M1) karşı gelmesi **ile** ve söz konusu bileşimin (M2) söz konusu emülsiyon polimerizasyonunun en az iki yüzey aktif madde varlığında gerçekleştirilmesi; bunlardan birisinin iyonik olmaması, tercihen alkoksillenmiş yağ alkollerinden seçilmesi ve
- 10 diğerinin ise anyonik olan ve (M1) için yukarıda belirtilen iki yüzey aktif maddeden birisi ile aynı veya farklı olabilmesi **ile** ve (M1) ve (M2) içindeki söz konusu anyonik yüzey aktif maddelerden en az birisinin en az bir sülfosüksinat grubu taşıması **ile karakterize edilen,** İstem 1'e göre dağıtılır.
- 15
3. Söz konusu bileşimin (M2) ve dolayısıyla (M2)'den türetilen söz konusu polimerin (P2) suda çözünebilir en az bir transfer ajanı içermesi **ile,** söz konusu bileşimin (M3) ve dolayısıyla (M3)'ten türetilen söz konusu polimerin (P3), bir suda çözünebilir ve bir yağda çözünebilir olmak üzere en az iki transfer ajanı içermesi ve fazları P2 ve P3 (P2 + P3) tümü için suda çözünebilir transfer ajanları yağda çözünebilir transfer ajanları ağlı oranları 10'un altında ve tercihen 5'in altında olması **ile karakterize edilen,** İstem 1 veya 2'ye göre dağıtılır.
- 20
4. mmol/g polimer (polimer: P1 + P2 + P3) cinsinden verilen grupları (X) indisinin, 0,002 ila 0,5, tercihen 0,005 ila 0,5, daha tercihen 0,1 ila 0,5 ve daha da tercihen 0,02 ila 0,5 arasında değişmesi **ile karakterize edilen,** İstem 3'e göre dağıtılır.
- 25
5. Söz konusu polimerlerin (P1, P2 ve P3) her birisinin sırasıyla, sadece (met)akrilik monomerler veya (met)akrilik monomerlerin en az bir aromatik vinil ile karşımlarından oluşan söz konusu monomer bileşimlerinden (M1, M2 ve M3) türetilmesi, stirenin tercih edilen aromatik vinil monomeri olması **ile** ve söz konusu polimerin (P1), iapraz bağlama ajanı olarak en az bir monomer içeren bir monomer bileşiminden (M1) türetilmesi **ile karakterize edilen,** İstemler 1 ila 4'ten birine göre dağıtılır.
- 30
6. İstemler 1 ila 5'ten birine göre bir dağıtım preparasyonuna yönelik yöntem olup, söz konusu yöntemin aşağdaki emülsiyon polimerizasyonu aşamaları içermesi **ile**
- 35

## **karakterize edilmektedir:**

- 5 i) bir tohum monomeri bileşiminin (M0) bir emülsiyon ön polimerizasyonunu içeren bir tohumlama aşaması, burada tohum partikülleri, 30 nm'ye eşit veya daha düşük bir boya sahiptir ve söz konusu polimer fazında (P1) ağırlığına göre ağırlık olarak %2 ila 25 arasında ve tercihen %5 ila 20 arasında bir oran oluşturulmaktadır
- 10 ii) bir polimer (P'1) veren, böylece aşama i)'de elde edilen tohum polimeri (P0) ile birlikte partikülün söz konusu maçasında söz konusu polimer fazında (P1) oluşturan bir monomer bileşiminin (M'1) emülsiyon polimerizasyonu aşaması, söz konusu monomer bileşimi (M'1) söz konusu tohum bileşimi (M0) ile aynı veya farklı ve bunları ağırlık olarak genel ortalama bileşimi (M0 + M'1) söz konusu monomerlerinkine (M1) karşı gelmektedir ve opsiyonel olarak aşama ii)'deki ürün (dağılım) depolanabilmektedir ve daha sonra sonraki aşama iii) için ham madde olarak kullanılabilir
- 15 iii) söz konusu polimer fazında (P2) oluşturan bir monomer bileşiminin (M2) emülsiyon polimerizasyonuna yönelik bir aşama; söz konusu aşama iii) başlangıçta bir tohumlama içermektedir ve isteğe bağlı olarak suda çözünebilir bir transfer ajanı varlığında gerçekleştirilmektedir,
- 20 iv) dördüncü katmanda söz konusu polimerin (P3) elde edilmesi amacıyla, söz konusu polimer fazında (P3) oluşturan bir monomer bileşiminin (M3), tercihen merkaptanlar arasından seçilen, biri suda çözünebilir ve diğer ise yağda çözünebilir olmak üzere isteğe bağlı olarak iki transfer ajanı varlığında emülsiyon polimerizasyonuna yönelik bir aşama.

## **7. İstem 6'ya göre yöntem olup, aşağıdakiler ile:**

- tohumlama aşaması), toplam ağırlığına (P1 + P2 + P3) göre ağırlık olarak %0,01 ila 0,5, tercihen %0,05 ila 0,2 oranında anyonik bir yüzey aktif madde (%100 oranında kuru ürün TA) varlığında gerçekleştirilmektedir
- 30 - monomer bileşiminin (M'1) polimerizasyon aşaması), toplam ağırlığına (P1 + P2 + P3) göre ağırlık olarak %0,1 ila 3, tercihen %0,1 ila 1,5 oranında, tohumunki (M0) ile aynı veya farklı olan bir birinci anyonik yüzey aktif madde ve bu aşama ii)'nin birincisinden farklı olan bir ikinci anyonik yüzey aktif madde varlığında gerçekleştirilmektedir; fazında (P1) bu iki anyonik yüzey aktif maddesinin ağırlık olarak oranı, toplam ağırlığına (P1 + P2 + P3) göre ağırlık olarak %0,1 ila 3, tercihen %0,1 ila
- 35

1,5 oranında

-monomer bileşiminin (M2) polimerizasyon aşaması ii), toplam ağırlıkta (P1 + P2 + P3) göre ağırlık olarak %0,1 ila 3, tercihen %0,2 ila 2,5 arasında en az iki yüzey aktif madde a) ve b) varlığında; a) alkoksillenmiş yağ alkolleri arasında, tercihen alkoksillenmiş yağ alkolleri arasından, daha tercihen alkoksillenmiş C<sub>12</sub> ila C<sub>16</sub> yağ alkolleri, daha da tercihen etoksi ve/veya propoksi ünitelerinin alkoksi üniteleri gibi, özellikle etoksi üniteleri arasından seçilmiş olan iyonik olmayan bir birinci yüzey aktif maddedir ve daha özellikle söz konusu alkoksi ünitelerinin sayıları 5 ila 50 arasında ve daha tercihen 5 ila 40 arasında değişmektedir ve b) aşama ii)'ninki ile aynı veya farklı olabilen bir anyonik yüzey aktif maddedir, söz konusu aşama iii) başlangıçta bir tohumlama içermektedir ve opsiyonel olarak suda çözünebilen en az bir transfer ajan varlığında gerçekleştirilmektedir,

-söz konusu bileşimin (M3) polimerizasyon aşaması iv), yüzey aktif maddelerin varlığında veya yokluğunda gerçekleştirilmektedir ve yüzey aktif maddelerin varlığında gerçekleştirilir ise bu durumda aşama iii) ile aynı koşullarda yüzey aktif maddeler varlığında ve opsiyonel olarak bir suda çözünebilen ve bir yağda çözünebilen olmak üzere en az iki transfer ajan varlığında gerçekleştirilmektedir ve aşağıdakiler **ile karakterize edilmektedir:**

-aşamalar i) ve ii) 75 ila 90°C'lik bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir

-söz konusu monomer bileşiminin (M3) polimerizasyon aşaması v) gibi söz konusu monomer bileşiminin (M2) polimerizasyon aşaması ii), söz konusu yöntem atmosfer basıncında uygulandığı zaman T<sub>g1</sub>'in altında bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir.

**8.** Polimeri (P1) veren genel monomer bileşiminin (M1) emülsiyon polimerizasyonu aşaması ii) ve polimeri (P2) veren söz konusu monomer bileşiminin (M2) emülsiyon polimerizasyonu aşaması ii)'ün, söz konusu monomer bileşiminin (M3) eklenmesinden önce en az %95 oranında, daha tercihen en az %98 oranında ve daha tercihen %100 oranında bir dönüşüm oranında devam etmesi **ile karakterize edilen**, İstem 6 veya 7'ye göre yöntem.

**9.** İstemler 1 ila 5'ten birine göre olan veya İstemler 6 ila 8'den birine göre yöntem ile elde edilen en az bir sulu dağılımı **ile karakterize edilen**, sulu polimer dağılımı bileşimi.

10. İstem 9'a göre bileşim olup, söz konusu dağılıma ek olarak en az bir başka sulu polimer dağılımı içermektedir; tercihen söz konusu diğer dağılımlar şunlar arasından seçilen reçineler veya polimerler dağılımı olması **ile karakterize edilmektedir**: doymuş ve/veya doymamış tercihen doymamış polyester bazı polyester dağılımı ve daha  
5 tercihen modifiye edilmiş veya modifiye edilmemiş alkid reçineleri dağılımı akrilik, tamamen akrilik ve stiren-akrilik kopolimer dağılımı (emülsiyonu), vinilik kopolimer dağılımı akrillenmiş akrilik oligomer dağılımı doymamış poliüretanlar, özellikle de akrillenmiş olanlar dahil olmak üzere poliüretanlar dağılımı kolofan ile modifiye edilmiş reçineler dağılımı veya kolofan esterleri dahil olmak üzere kolofan reçinesi dağılımı veya  
10 hidrokarbon reçinesi dağılımı karışım akrilik emülsiyon sentezi sıcaklığında veya düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilebilmektedir.
11. İstemler 1 ila 5'ten birine göre olan veya İstemler 6 ila 8'den birine göre yöntem ile elde edilen en az bir sulu dağılım veya İstem 9 veya 10'a göre bir dağılım bileşimi içermesi **ile karakterize edilen** kaplama bileşimi.  
15
12. Toplaşma ajanı içermemesi **ile karakterize edilen**, İstem 9 ila 11'e göre bileşim.
13. İstemler 1 ila 5'ten birine göre olan veya İstemler 6 ila 8'den birine göre yöntem ile elde edilen en az bir sulu dağılım sulu kaplamalar için organik bağlayıcı olarak kullanılmı  
20
14. İstem 13'e göre kullanılmı olup, özellikle şunlar arasından seçilen endüstriyel kaplamalar, koruyucu kaplamalar ve/veya dekoratif kaplamalara ilişkin olması **ile karakterize edilmektedir**: boyalar, vernikler, cilalar, astarlar, mürekkepler, yapışkanlar ve/veya  
25 bitirme (top coats), sızdırmazlık, cam işleme, fiber, özellikle kumaş işleme, dokunmuş veya dokunmamış doku işleme kaplamaları
15. İstem 14'e göre kullanılmı olup, altlıklar, özellikle de şunlar arasından seçilen altlıklar kimyasal ve/veya mekanik koruma kaplamalar arasından seçilen koruma kaplamalarla  
30 ilişkin olması **ile karakterize edilmektedir**: metal, beton, fiber çimento, alçı ahşap, karton, plastik, kompozit, cam, (oyuk veya oyuk olmayan) fiberler, kumaş, dokunmuş veya dokunmamış (sentetik veya selülozik) dokular, bakı
16. Kirlenmeye ve/veya yaş aşınmaya karşı dirençli olan sulu kaplamalar için kullanılmı ilişkin  
35 olması **ile karakterize edilen**, İstemler 14 ila 15'ten birine göre kullanılmı.

5 **17.** İstemler 1 ila 5'ten birine göre olan veya İstemler 6 ila 8'den birine göre yöntem ile elde edilen en az bir sulu dağılım kullanımı veya İstemler 9 ila 12'den birine göre bir dağılım bileşiminin kullanımı ile ortaya çıkması **ile karakterize edilen**, özellikle çapraz bağlanmamış kaplama.

**18.** Çapraz bağlanmamış olması **ile karakterize edilen**, İstem 17'ye göre kaplama.

## TARİFNAME

### KİRLENMEYE VE YAŞ AŞINMAYA KARŞI DİRENÇLİ SULU DUVAR KAPLAMALARI İÇİN ÇOK YAPILI PARTİKÜLLER BAZLI POLİMER SULU DAĞILTISI

5

Mevcut buluş, hem kirlenmeye hem de yaş aşınmaya karşı dirençli sulu duvar kaplamaları için spesifik bileşim ve çok yapılı partiküllere sahip olan sulu polimer dağılımları ile ilgilidir.

10 Buluşun dağılımları homojen bir film ile toplama sırasında filmin mükemmel bir şekilde oluşmasını olanak sağlamaktadır ve oluşturulan partiküllerin kontrollü yapısı ve mükemmel yeniden üretilebilirliği nedeniyle ve minimal filmleşme sıcaklığına (TMF) önceden tahmin edilebilirliği nedeniyle yüksek bir kohezyona sahiptir. Bu mükemmel kontrol, özellikle kirlenme ve yaş aşınma direnci açısından kontrollü ve yeniden üretilebilirlik performansını sağlamaktadır.

15 WO 2011/009560 numaralı patent dokümanı 60 ila 120°C'lik Tg1'e sahip sert bir maça (P1) ve -20 ila 40°C'lik Tg2'ye sahip yumuşak bir kabuk (P2) ile çift fazlı maça/kabuk yapılı partiküllere ve P1 + P2 üzerinde %15 ila 60'ün temsil eden P1 ila 0 ila 50°C'lik bir TMF sahip olan, özellikle kendiliğinden geri çekilebilir olan sulu kaplamalar içinde uygulamalara yönelik olan stabil sulu dağılımları içermektedir. Çok iyi filmleşme kapasitesi ve bu işlemin filmleşme ve performansını iyi tekrarlanabilirliği ile kontrol edilmesine rağmen, bu dağılımlar, piyasada talep edilen performans seviyelerinin karşılanması için ya kendiliğinden çapraz bağlanma ile ya da harici çapraz bağlanma ajanlarının eklenmesi ile, çapraz bağlanma sonrası çapraz bağlanabilen fonksiyonları taşıyan monomerlerin kullanılmasını gerektirmektedir:

- 25 - yüksek oranda dolgulanmış iç duvarların boyasında yaş aşınmaya karşı direnç açısından, başka bir ifadeyle bağlanma, pigmentler ve dolgular ile, söz konusu pigmentler ve dolguların iyi bir şekilde dağıtılması ile yüksek oranda etkileşime girebilmesinin gerektiği, kritik CPV'nin (CPV: Pigment Hacim Konsantrasyonu) üzerinde CPV
- 30 - önceki tekniğin aksine kendiliğinden çapraz bağlanabilir olmayan orta derece dolgulanmış (kritik CVP'ye yakın veya bunun altında CVP) dış duvar boyalarında su direnci ve dayanıklılığı açısından.

Bu tür uygulamalar için başka çözümler mevcut olmakla birlikte, yapılandırılmamış düşük TMF'e (5°C'nin altında) sahip parçacıklar kullanılmaktadır. Yukarıda açıklanan gibi çapraz bağlanabilir olmadıkları takdirde, kirlenmeye karşı dirençleri kötüdür.

Önceki tekniğin dezavantajlarını giderilmesi için, mevcut buluşa göre, sert bir maça fazı (P1) ve yumuşak bir kabuk fazı (P2) kullanan önceki tekniğin (WO 2011/009560) yapılandırılmış bir dağılımını modifiye edilmesi önerilmektedir.

5

WO2008/028062 numaralı patent dokümanı bir aşılama polimeri, bir maça polimeri ve bir kabuk polimeri içeren çok sınırlı lateks polimer bileşimlerini açıklamakta olup, burada lateks, düşük VOC (<50 g/l) oranında boyalar için uygundur ve iyi bir bloklama direncine, iyileştirilmiş bir açılma zamanına ve artmış bir su direncine (yumuşama direncine) sahiptir. İyi bloke edici direnç için tohum ve maça polimeri, sert bir niteliğe ve daha yüksek bir Tg'ye sahip polimerler oluşturan monomerler içerirken, kabuk polimer daha yumuşak bir niteliğe ve daha düşük bir Tg'ye sahip olan monomerleri içermektedir. Açılma zamanını iyileştirmek için, lateks, suyu tutmak için gerekli olan uygun bir hidrofilik monomer seviyesini içermektedir. Su direncini (su ile yumuşama direncini) arttırmak için hidrofobik monomerler, kabuk veya maça katmanlarının hidrofilik bölümleri üzerine tohumlanmaktadır.

15

US 2011/0218291 numaralı patent dokümanı çok aşamalı polimerizasyon ile yüksek katman oranına sahip olan maça/kabuk polimeri partikülleri dağıtarak ve PMMA kalıplama bileşimlerinin preparasyonu için özel bir yöntemi açıklamakta olup; burada söz konusu partiküller, kontrollü moleküler kütle ve Tg2 -5°C ila Tg2 +5°C arasında değişen Tg3'e sahip olan ve tercihen Tg3'ün Tg2 ± 2°C'ye eşit olduğu spesifik bir ikinci kabuk fazını (P3) eklenmesi ile, ek yumuşak faz (P3) ile kalıplanmış parçaların darbelere karşı direncini iyileştiren modifikatör katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır ve P2'den daha küçük kütle, spesifik bir oranda yumuşak kabuğa (P2) (k<sub>1</sub>P2) eklenmektedir.

25

Dolayısıyla mevcut buluş çözeltisi (P1/P2/P3 sert/yumuşak/yumuşak), yukarıda bahsedilen performansları, başka bir ifadeyle kirlenmeye ve yaş aşınmaya karşı yüksek bir direncin, çapraz bağlanabilir sistemleri kullanılmadan ve bu şekilde modifiye edilmiş ve performanslar ve filmleşme yapısını mükemmel yeniden üretilebilirliği ve kullanımı kolaylığına sahip olan başlangıç yapısına (P1/P2) aktarılan performanslar kaybolmadan karşılanmasına olanak sağlamaktadır. Dolayısıyla mevcut buluş kirlenmeye ve yaş aşınmaya karşı iyi bir direnç sergileyen sulu kaplama formülasyonu için, kontrollü Tg'ye sahip olan stabil bir dağılımı geliştirmeyi amaçlamaktadır.

30

35 Mevcut buluşun bir birinci amacı çok yapı ve özellikle de 3 spesifik faza (katmana) (P1, P2

ve P3) sahip olan polimer partikülleri içeren sulu bir polimer dağılımı ile ilgili olup; burada (P1), bir birinci yumuşak kabuk (P2) tarafından sarmalanmış sert bir maça (P2) ise 150.000'i aşmayan, tercihen 1.000 ila 150.000 arasında değişen bir polistiren ayarlama ile THF içinde boyut dağılımı kromatografisi (veya GPC) ile ölçülmüş daha düşük olan  $M_n$ 'e sahip bir ikinci yumuşak kabuk (P3) tarafından sarmalanmaktadır

Buluşun bir ikinci amacı spesifik aşamalara sahip olan söz konusu dağılımı spesifik bir preparasyon yöntemi ile ilgilidir.

10 Daha sonra buluş, buluşa göre en az bir sulu polimer dağılımı içeren sulu bir polimer dağılımı bileşimini kapsamaktadır

Buluşa göre belirtildiği üzere en az bir sulu dağılımı bileşimi ve en az bir sulu polimer dağılımı içeren bir kaplama bileşimi, buluşun bir parçasını oluşturmaktadır

15

Buluş aynı zamanda, buluşa göre belirlendiği üzere bir dağılımı, sulu kaplamalar için organik bağlayıcı ve söz konusu dağılımı bileşimi veya söz konusu dağılımı kullanılması ile ortaya çıkan bir kaplama olarak kullanılması ile ilgilidir.

20 Dolayısıyla buluşun bir birinci amacı aşağıdakileri içeren söz konusu partikül ile çok yapıdan az 3 ayrı polimer fazı polimer partikülleri bazı sulu bir polimer dağılımı ile ilgilidir:

- maça olarak, bir monomer (M1) bileşiminin emülsiyon polimerizasyonundan çıkan bir polimer (P1) bazı bir polimer fazı burada (P1) aşağıdakilere sahiptir

25 - 60 ila 120°C arasında, tercihen 60 ila 100°C arasında değişen (Fox'a göre hesaplanmış olan) bir cam geçiş sıcaklığı ( $T_g1$ ),

- söz konusu maçayı sarmalayan, bir monomer (M2) bileşiminin emülsiyon polimerizasyonundan çıkan bir polimer (P2) bazı bir ikinci polimer fazı burada (P2) -60 ila 40°C arasında, tercihen -30 ila 30°C arasında değişen (Fox'a göre hesaplanmış olan) bir cam geçiş sıcaklığına ( $T_g2$ ) sahiptir,

30

- söz konusu fazı (P2) sarmalayan, bir monomer bileşiminin (M3) emülsiyon polimerizasyonundan çıkan bir polimer (P3) bazı bir üçüncü dağılımı (veya kabuk) polimer fazı burada (P3) Fox'a göre hesaplanmış olan ve  $T_g2 -5^\circ\text{C}$  ila  $T_g2 +5^\circ\text{C}$  arasında değişen bir cam geçiş sıcaklığına ( $T_g3$ ), tercihen ( $T_g3$ )  $T_g2 (\pm 2^\circ\text{C})$ 'e eşittir ve polistiren ayarlama ile, THF içinde boyut dağılımı kromatografisi veya GPC ile ölçülen, 150.000'i

35

aşmayan, tercihen 1.000 ila 150.000 arasında değişen bir sayıda ortalama moleküler kütle (Mn) sahiptir,

burada toplam polimer (P1 + P2 + P3) ağırlığına göre ağırlık oranları aşağıdaki şekildedir:

5

- %5 ila 50 oranında P1
- %40 ila 85, tercihen %45 ila 80 oranında P2
- %5 ila 25, tercihen %10 ila 20 oranında P3

10 ve söz konusu ağırlık oranları toplam (P1 + P2 + P3) %100'e eşittir ve (P3)'ten çıkan söz konusu bileşim (M3) ve (P2)'den çıkan söz konusu bileşim (M2), şunlar arasından seçilen, etilenik doymamsırlığına ek olarak en az bir fonksiyonel grubu (X) taşıyan etilenik olarak doymamsız en az bir monomer içermektedir: asetoasetoksi, alkoksisilan, karboksi/anhidrit, hidroksi, amin, epoksi (veya oksiran), fosfat, fosfonat, fosfinat, sülfat, sülfonat, amid, 15 imidazol, siklik karbonat, üreido ve tercihen şunlar arasından seçilmektedir: asetoasetoksi, karboksi/anhidrit, hidroksi, amin, epoksi (veya oksiran), fosfat, fosfonat, fosfinat, sülfat, sülfonat, amid, imidazol, siklik karbonat veya üreido.

20 Tercihen faz (P1 ve P2) polimerleri, 150.000'in üzerinde, daha özellikle 1.000.000'a yakın veya daha fazla Mn'e sahiptir.

Daha özellikle (P3), (P2)'den daha az hidrofobiktir ve daha özellikle (P2), (P1)'den daha hidrofobiktir.

25 Genel bir şekilde "hidrofobik" monomer ile su ile az afiniteye sahip olan veya su içinde az çözünebilen bir monomer anlaşmaktadır. Bu hidrofobikliğin tahmin edilmesine yönelik bir yöntem, üleşim katsayılarının logaritması ile ifade edilen hidrofobiklik ile, oktanol ve su arasında değerlendirilecek olan maddenin bu üleşim katsayılarının ölçülmesidir. Bir monomer için hidrofobiklik değeri (logKow), tahmin için SRC'nin (Syracure Research Corporation) 30 KowWin yazılımını kullanarak, molekülün yapısal fragmentleri ve atomların katkı yöntemi ile oktanol ve su arasındaki üleşim katsayılarının logaritması (log P) hesaplanmıştır bir tahminidir. Bu yöntem, Pharm. Sci. 84:83-92'de "Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients"de 1995'te W. M. Meylan ve P.H. Howard tarafından açıklanmıştır. Üleşim katsayıları (P) dengeli iki faza sahip olan bir sistemde sulu faz 35 içindeki kimyasal konsantrasyona göre oktanol fazında kimyasal konsantrasyonun oranında

karşı gelmektedir.

5 Bir kopolimer, özellikle de buluşa göre bir polimere ilişkin olarak, oktanol/su üleşim katsayı logaritmasında dayanan, buluşa göre genel hidrofobi değeri, söz konusu polimeri oluşturan monomerlerin tümü üzerinde ağı olarak ortalama değer şeklinde belirlenmektedir ve bu özellikle, yukarıda açıklanan ve dolayısıyla bu tanıma göre aşağıdakine karşı gelen, KowWin yöntemi ile hesaplanan ayrı logKow değerlerinin, bileşen monomerlerinin tümü üzerinde ağıca ortalama olarak hesaplanmıştı genel hidrofobi değeri:

10 genel hidrofobi değeri:  $\sum_i [x_i * (\log Kow)_i]$

burada,

$\sum_i$ : i üzerinde bileşen monomerlerinin toplamı

15  $x_i$ : söz konusu kopolimerde i monomerin ağı olarak fraksiyonu,

$(\log Kow)_i$ : söz konusu monomer i için KowWin yöntemi ile hesaplanmı olan hidrofobi değeri,

20 burada Kow, oktanol/su üleşiminin hesaplanan katsayısında karşı gelmektedir ve logKow, bu katsayının logaritmasıdır

Buluş dağı özellikle, bir tohum monomerleri bileşimi (M0) içinde bir anyonik yüzey aktif madde ve monomerler (M'1) bileşimi içinde iki farklı yüzey aktif madde olmak üzere üç anyonik yüzey aktif madde varlığında gerçekleştirilmekte olup, burada M0 ve M'1'den türetilen genel bileşim söz konusu monomer bileşimine (M1) karşı gelmektedir ve söz konusu bileşimin (M2) söz konusu emülsiyon polimerizasyonu en az iki yüzey aktif madde varlığında gerçekleştirilmektedir; bunlardan birisi iyonik değildir, tercihen alkoksillenmiş yağ alkollerinden seçilmektedir ve diğeri ise anyonik olan ve M1 için yukarıda belirtilen iki yüzey aktif maddeden birisi ile aynı veya farklılabilmektedir, daha özellikle tohum bileşimininki (M0) ile aynı veya farklılabilmektedir.

M0, M'1 ve M2'de kullanılmaya uygun olan anyonik yüzey aktif maddeler olarak sülfat, sülfonat, fosfat veya fosfonat veya fosfinat grubunu taşıyan yüzey aktif maddelerden, özellikle aşağıdakilerden bahsedilebilmektedir:

35

- isteğe bağı olarak alkoksillenmiş, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> alkil sülfosüksinatlar (isteğe bağı olarak alkoksillenmiş C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> alkoller ile sülfosüksinik asit diesterleri)
- isteğe bağı olarak alkoksillenmiş C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, tercihen C<sub>9</sub>-C<sub>14</sub> alkil sülfat, sülfonat, fosfat veya fosfonat veya fosfinat
- 5 - isteğe bağı olarak alkoksillenmiş C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> alkil ile (alkil ile ikame edilmiş aril) aril alkil sülfat, sülfonat, fosfat veya fosfonat veya fosfinat.

Söz konusu alkoller alkoksillenmiş olduğu zaman alkoksi ünitesi etoksi ve/veya propoksi olabilmektedir, etoksi en tercih edilen ünedir. Alkoksi ünitelerinin sayı 12 ila 30 arasında, 10 tercihen 2 ila 10 arasında değişebilmektedir.

Daha özellikle, söz konusu anyonik yüzey aktif madde dodesilbensülfonat, sodyum sülfat loril, etoksillenmiş sodyum sülfat loril, etoksillenmiş sodyum izotridesilsülfat, etoksillenmiş amonyum fosfat loril veya sülfosüksinatlar arasından ve daha tercihen sülfosüksinatlar 15 arasından seçilmektedir. Tercihen M1 ve M2 içindeki söz konusu yüzey aktif maddelerden en az birisi en az bir sülfosüksinat grubu taşımaktadır (veya bir sülfosüksinat).

Buluş dağı özellikle özellikle tercih edilen bir opsiyonuna göre söz konusu bileşim (M2) ve sonuç olarak (M2)'den türetilen söz konusu polimer (P2) en az bir suda çözünebilir transfer ajanı 20 içermektedir. Daha özellikle söz konusu bileşim (M3) ve sonuç olarak (M3)'ten türetilen söz konusu polimer (P3) en az iki transfer ajanı içermektedir; bunlardan birisi suda çözünebilir, başka bir ifadeyle su içinde çözünebilir bir transfer ajanı ve bir yağ içinde çözünebilir, başka bir ifadeyle organik fazda çözünebilir, başka bir ifadeyle monomer bileşimi (M3) içinde çözünebilir bir transfer ajanıdır. Daha tercihen bu tür bir durumda, fazlar tümü P2 ve P3 25 (P2 + P3) için su içinde çözünebilir transfer ajanı yağ içinde çözünebilir transfer ajanı olarak oran 10'un altındadır ve tercihen 5'in altındadır. Tercihen söz konusu transfer ajanları terkaptanlar arasından seçilmektedir.

Uygun suda çözünebilir transfer ajanlar olarak, düşük bir sayıda karbon atomuna, örneğin 30 en az 4 karbon atomuna sahip olan iyonik veya iyonize edilebilir bir grup içeren transfer ajanlarından bahsedilebilmektedir.

Uygun yağda çözünebilir transfer ajanlar olarak, yüksek sayıda karbon atomuna, örneğin 35 en az 6 karbon atomuna sahip olan transfer ajanlarından bahsedilebilmektedir. İyonik ve iyonize edilebilir gruplar olarak -CO<sub>2</sub>H veya -SO<sub>3</sub>H grupları veya bunların tuzlarından

bahsedilebilmektedir.

Mevcut buluşun özel bir opsiyonuna göre, (P3)'ten alınan söz konusu bileşim (M3) ve (P2)'den alınan söz konusu bileşim (M2), şunlar arasından seçilen, etilenik doymamış bir ek olarak en az bir fonksiyonel grubu (X) taşıyan etilenik olarak doymamış en az bir monomer içermektedir: asetoasetoksi, alkoksisilan, karboksi/anhidrit, hidroksi, amin, epoksi (veya oksiran), fosfat, fosfonat, fosfinat, sülfat, sülfonat, amid, imidazol, siklik karbonat, üreido arasından seçilmektedir; bu fonksiyonel gruplar çapraz bağlama alanları oluşturmamaktadır ancak örneğin formülasyona iyi bir uyumluluk, dolgular ve pigmentler için bir afinite ve zor maddeler üzerinde iyileştirilmiş bir yapıya sağlamaktadır. Daha tercihen söz konusu fonksiyonel gruplar (X) aşağıdakiler arasından seçilmektedir:

Söz konusu alkoller alkoksillenmiş olduğu zaman alkoksi ünitesi etoksi ve/veya propoksi olabilmektedir, etoksi en tercih edilen ünedir. Alkoksi ünitelerinin sayıları 2 ila 30 arasında, tercihen 2 ila 10 arasında değişebilmektedir.

Daha özellikle, söz konusu anyonik yüzey aktif madde dodesilbensülfonat, sodyum sülfat loril, etoksillenmiş sodyum sülfat loril, etoksillenmiş sodyum izotridesilsülfat, etoksillenmiş amonyum fosfat loril veya sülfosüksinatlar arasından ve daha tercihen sülfosüksinatlar arasından seçilmektedir. Tercihen M1 ve M2 içindeki söz konusu yüzey aktif maddelerden en az birisi en az bir sülfosüksinat grubu taşımaktadır (veya bir sülfosüksinat).

Buluş dağın özellikle tercih edilen bir opsiyonuna göre söz konusu bileşim (M2) ve sonuç olarak (M2)'den türetilen söz konusu polimer (P2) en az bir suda çözünebilir transfer ajanı içermektedir. Daha özellikle söz konusu bileşim (M3) ve sonuç olarak (M3)'ten türetilen söz konusu polimer (P3) en az iki transfer ajanı içermektedir; bunlardan birisi suda çözünebilir, başka bir ifadeyle su içinde çözünebilir bir transfer ajanı ve bir yağ içinde çözünebilir, başka bir ifadeyle organik fazda çözünebilir, başka bir ifadeyle monomer bileşimi (M3) içinde çözünebilir bir transfer ajanı. Daha tercihen bu tür bir durumda, fazlar tümü P2 ve P3 (P2 + P3) için su içinde çözünebilir transfer ajanları yağ içinde çözünebilir transfer ajanları olarak oranları 10'un altındadır ve tercihen 5'in altındadır. Tercihen söz konusu transfer ajanları merkaptanlar arasından seçilmektedir.

Uygun suda çözünebilir transfer ajanları olarak, düşük bir sayıda karbon atomuna, örneğin en az 4 karbon atomuna sahip olan iyonik veya iyonize edilebilir bir grup içeren transfer

ajanlardan bahsedilebilmektedir.

Uygun yağda çözünebilen transfer ajanları olarak, yüksek sayıda karbon atomuna, örneğin en az 6 karbon atomuna sahip olan transfer ajanlardan bahsedilebilmektedir. İyonik ve iyonize edilebilir gruplar olarak  $-CO_2H$  veya  $-SO_3H$  grupları veya bunların tuzlarından bahsedilebilmektedir.

Söz konusu fonksiyonel gruplar (X) çapraz bağlama alanları oluşturmamaktadır ancak örneğin formülasyona iyi bir uyumluluk, dolgular ve pigmentler için bir afinite ve zor maddeler üzerinde iyileştirilmiş bir yapıya sağlamaktadır. Daha tercihen söz konusu fonksiyonel gruplar (X) aşağıdakiler arasından seçilmektedir: 0,002 ila 0,5, tercihen 0,005 ila 0,5, daha tercihen 0,01 ila 0,5 ve daha da tercihen 0,02 ila 0,5 arasında değişebilmektedir.

Tercih edilen bir olasılığa göre söz konusu polimerlerin (P1, P2 ve P3) her birisi, sadece (met)akrilik monomerler veya (met)akrilik monomerlerin en az bir aromatik vinil ile karışımlardan oluşan söz konusu monomer bileşimlerinden (M1, M2 ve M3) türetilmektedir, stiren tercih edilen aromatik vinil monomeridir.

Özel bir başka olasılığa göre söz konusu polimer (P1), iç çapraz bağlama ajanı olarak en az bir monomer içeren bir monomer bileşiminden (M1) türetilmektedir. Bu, söz konusu çapraz bağlama ajanının, çapraz bağlanmış bir polimer (P1) vermek için söz konusu bileşimin (M1) emülsiyon polimerizasyonu sırasında polimerize edilebilir en az iki etilenik doymamışlığına sahip olduğu anlamına gelmektedir. Çapraz bağlama ajanına uygun örnek olarak, en az 2 akrilik, allilik veya vinilik grubu fonksiyonlitesine sahip multifonksiyonel monomerlerden bahsedilebilmektedir. Akrilik iç çapraz bağlayıcı ajanlara uygun örnekler olarak etilen glikol di(met)akrilat, propilen glikol di(met)akrilat, bütan diol di(met)akrilat, heksan diol di(met)akrilat, trimetilol propan tri(met)akrilattan bahsedilebilmektedir. "Akrilik" terimi burada hem akrilik hem de metakrilik anlamına gelmektedir ve "akrilatlar" terimi ise hem akrilatlar hem de metakrilatlar anlamına gelmektedir. İki farklı grup, bir karışık ajan içinde mevcut olabilmektedir. Karışık çapraz bağlama ajanına örnek olarak allik metakrilattan bahsedilebilmektedir. Uygun vinilik iç çapraz bağlama ajanı olarak, en az iki vinilik doymamışlığı taşıyan vinilik bir monomerden, örneğin di- ve tri-vinil benzenlerden söz edilebilmektedir.

Buluşun ikinci amacı, buluşun çeşitlerinden birisinde belirtildiği üzere bir dağılım için bir

preparasyon yöntemi ile ilgilidir, bu yöntem aşağıdaki emülsiyon polimerizasyonu aşamalarını içermektedir:

- 5 i) bir tohum monomeri bileşiminin ( $M_0$ ) bir emülsiyon ön polimerizasyonunu içeren bir tohumlama aşamasında burada tohum partikülleri, 30 nm'ye eşit veya daha düşük bir boyaya sahiptir ve söz konusu polimer fazından ( $P_1$ ) ayrılmaya göre ayrılmak üzere olarak %2 ila 25 arasında ve tercihen %5 ila 20 arasında bir oranla oluşturulmaktadır
- 10 ii) bir polimer ( $P_1$ ) veren, böylece aşama i)'de elde edilen tohum polimeri ( $P_0$ ) ile birlikte partikülün söz konusu maçasından söz konusu polimer fazından ( $P_1$ ) oluşturan bir monomer bileşiminin ( $M_1$ ) emülsiyon polimerizasyonu aşamasında söz konusu monomer bileşimi ( $M_1$ ) söz konusu tohum bileşimi ( $M_0$ ) ile aynı veya farklıdır (ve eğer  $M_0$  ile aynı ise söz konusu monomerlerinkine ( $M_1$ ) karşı gelmektedir) ve bunların ayrılmak üzere olarak genel ortalama bileşimi ( $M_0 + M_1$ ) söz konusu monomerlerinkine ( $M_1$ ) karşı gelmektedir, opsiyonel olarak aşama ii)'deki ürün (dağılım) depolanabilmektedir ve
- 15 daha sonra sonraki aşama iii) için ham madde olarak, başka bir ifadeyle söz konusu monomer bileşiminin ( $M_2$ ) eklenmesi ve polimerizasyonu için kullanılabilir
- 20 iii) söz konusu polimer fazından ( $P_2$ ) oluşturan bir monomer bileşiminin ( $M_2$ ) emülsiyon polimerizasyonuna yönelik bir aşama; söz konusu aşama iii) başlangıçta, isteğe bağlı olarak suda çözünebilir bir transfer ajanı varlığında bir tohumlama içermektedir
- iv) dördüncü katmanda söz konusu polimerin ( $P_3$ ) elde edilmesi amacıyla, söz konusu polimer fazından ( $P_3$ ) oluşturan bir monomer bileşiminin ( $M_3$ ), tercihen merkaptanlar arasından seçilen, isteğe bağlı olarak biri suda çözünebilir ve diğer ise yağda çözünebilir olmak üzere iki transfer ajanı varlığında emülsiyon polimerizasyonuna yönelik bir aşama.

25 Karşılaştığımız ( $M_0 + M_1$ ) ayrılmak üzere olarak ortalama genel bileşimi, söz konusu polimer fazından ( $P_1$ ) türetilen söz konusu monomer bileşimine ( $M_1$ ) karşı gelmektedir.

Opsiyonel olarak aşama ii)'deki ürün (dağılım) depolanabilmektedir ve daha sonra sonraki aşama iii) için ham madde olarak, başka bir ifadeyle söz konusu monomer bileşiminin ( $M_2$ ) eklenmesi ve polimerizasyonu için kullanılabilir.

Söz konusu yöntemin bir birinci çeşidine göre:

- 35 - tohumlama aşamasında), toplam ayrılmaya ( $P_1 + P_2 + P_3$ ) göre ayrılmak üzere olarak %0,01 ila 0,5, tercihen %0,05 ila 0,2 oranında anyonik bir yüzey aktif madde (yüzey aktif madde ürünü

kuru olarak varsayılmaktadır başka bir ifadeyle %100 oranında yüzey aktif madde) varlığında gerçekleştirilmektedir

- monomer bileşiminin (M<sup>1</sup>) emülsiyon polimerizasyonu aşaması (i), toplam ağırlığa (P1 + P2 + P3) göre ağırlık olarak %0,1 ila 3, tercihen %0,1 ila 1,5 oranında, tohumunki (M0) ile, başka bir ifadeyle tohumlama aşaması (i)'de kullanılan ile aynı veya farklı olan, ancak aynı olduğu zaman söz konusu aşama ii)'ye eklendiği anlamına gelen bir birinci anyonik yüzey aktif madde ve bu aşama ii)'nin birincisinden farklı olan bir ikinci anyonik yüzey aktif madde varlığında gerçekleştirilmektedir; fazla (P1) bu iki anyonik yüzey aktif maddesinin ağırlık olarak oranı toplam ağırlığa (P1 + P2 + P3) göre ağırlık olarak %0,1 ila 3, tercihen %0,1 ila 1,5 oranındadır
- monomer bileşiminin (M<sup>2</sup>) emülsiyon polimerizasyonu aşaması (ii), toplam ağırlığa (P1 + P2 + P3) göre ağırlık olarak %0,1 ila 3, tercihen %0,2 ila 2,5 arasında en az iki yüzey aktif madde a) ve b) varlığında; a) alkoksillenmiş yağ alkolleri, daha tercihen alkoksillenmiş C<sub>12</sub> ila C<sub>16</sub> yağ alkolleri, daha da tercihen etoksi ve/veya propoksi ünitelerinin alkoksi üniteleri gibi, özellikle etoksi üniteleri arasından seçilmiş olan iyonik olmayan bir birinci yüzey aktiftir ve daha özellikle söz konusu alkoksi ünitelerinin sayıları 10 ila 50 arasında ve daha tercihen 5 ila 40 arasında değişmektedir ve b) aşama ii)'ninki ile aynı veya farklı olabilen bir anyonik yüzey aktiftir, söz konusu aşama iii) başlangıçta bir tohumlama içermektedir ve opsiyonel olarak suda çözünebilen en az bir transfer ajan varlığında gerçekleştirilmektedir
- söz konusu bileşimin (M<sup>3</sup>) polimerizasyon aşaması (iv) yüzey aktif maddelerin varlığında veya yokluğunda gerçekleştirilmektedir ve aşama iii) ile aynı koşullarda yüzey aktif maddeler varlığında ve opsiyonel olarak bir suda çözünebilen ve bir yağda çözünebilen olmak üzere en az iki transfer ajan varlığında gerçekleştirilmektedir.

25

Daha özellikle buluşa göre söz konusu yöntemle ilişkin olarak:

- aşamalar i) ve ii) 75 ila 90°C'lik bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir
- söz konusu monomer bileşiminin (M<sup>3</sup>) polimerizasyon aşaması (iv) gibi söz konusu monomer bileşiminin (M<sup>2</sup>) polimerizasyon aşaması (iii), söz konusu yöntem atmosfer basıncında uygulandığında zaman Tg<sub>1</sub>'in altında bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir.

Daha tercihen söz konusu aşamaya ilişkin olarak, söz konusu polimeri (P1) veren genel monomer bileşiminin (M<sup>1</sup>) emülsiyon polimerizasyonu aşaması (i) ve söz konusu polimeri (P2) veren söz konusu monomer bileşiminin (M<sup>2</sup>) emülsiyon polimerizasyonu aşaması (ii), söz

35

konusu monomer bileşiminin (M3) eklenmesinden önce en az %95 oranında, daha tercihen en az %98 oranında ve daha tercihen %100 oranında bir dönüşüm oranında devam etmektedir.

- 5 Buluşun üçüncü amacı bir sulu polimer dağılım bileşimi ile ilgili olup; bu bileşim, buluşa göre yukarıda açıklanan çeşitlerden birisinde belirtildiği üzere ve buluşa göre yöntem ile elde edilen en az bir sulu dağılımı içermektedir.

10 Söz konusu dağılım bileşiminin özel ve tercih edilen bir durumuna göre söz konusu dağılım (P3)'te ve isteğe bağlı olarak (P2)'de fonksiyonalize monomerler (X) içeren yukarıda belirtildiği üzere bir dağılımı

15 Tercih edilen özel bir çeşide göre söz konusu sulu polimer dağılım bileşimi, buluşa göre söz konusu dağılımı ek olarak en az bir başka sulu polimer dağılımı içermektedir; tercihen söz konusu diğer dağılımlar arasında seçilen reçineler veya polimerler dağılımı - doymuş ve/veya doymamış tercihen doymamış polyester bazlı polyester dağılımı ve daha tercihen modifiye edilmiş veya modifiye edilmemiş alkid reçineleri dağılımı, akrilik, tamamen akrilik ve 20 polüüretanlar dağılımı (emülsiyonu), vinilik kopolimer dağılımı, akrillenmiş akrilik oligomer dağılımı, doymamış poliüretanlar, özellikle de akrillenmiş olanlar dahil olmak üzere polüüretanlar dağılımı, kolofan ile modifiye edilmiş reçineler dağılımı veya kolofan esterleri dahil olmak üzere kolofan reçinesi dağılımı veya hidrokarbon reçinesi dağılımı

25 Alkid dağılımları arasında modifiye edilmiş, özellikle de akrilik monomerler ile veya stiren gibi aromatik vinil monomerler ile veya üretan motifleri ile veya amid motifleri ile modifiye edilmiş veya kolofan ile ve özellikle düşük yağ ile modifiye edilmiş alkid dağılımları bulunmaktadır. Daha özellikle söz konusu alkid, kullanılan ham maddelere göre biyokaynaklıdır. Bu tür bir biyokaynaklı reçine WO 2012/042153 numaralı patent dokümanında açıklanmaktadır.

30 Buluşun söz konusu sulu dağılım bileşimi, buluşa göre sulu dağılımın sentez sıcaklığında veya düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilen söz konusu dağılımların karşılığı ile gerçekleştirilebilmektedir.

35 Bir opsiyona göre söz konusu polimer dağılım bileşimi yukarıda belirtildiği üzere sırasıyla monomer bileşimlerinden çıkan (P3) ve isteğe bağlı olarak (P2) ile yukarıda belirtildiği üzere buluşa göre bir dağılımı içermektedir; (P3) için ve isteğe bağlı olarak (P2) için asetoasetoksi,

alkoksisilan, karboksi/anhidrit, hidroksi, amin, epoksi (veya oksiran), fosfat, fosfonat, fosfinat, sülfat, sülfonat, amid, imidazol, siklik karbonat arasından ve asetoasetoksi, karboksi/anhidrit, hidroksi, amin, epoksi (veya oksiran), fosfat, fosfonat, fosfinat, sülfat, sülfonat, amid, imidazol, siklik karbonat arasından seçilen (X) ile fonksiyonelize monomerler  
5 içermektedir.

Buluşun bir başka amacı bir kaplama bileşimi, özellikle de sulu kaplama bileşimi ile ilgilidir; bu bileşim, buluşa göre belirlendiği üzere bir yöntem ile elde edilen veya yukarıda belirtildiği üzere buluşa göre belirlendiği üzere en az bir sulu dağıtıcı içermektedir veya söz konusu  
10 kaplama bileşimi yukarıda buluşa göre belirlendiği üzere en az bir dağıtıcı bileşimi içermektedir.

Daha özellikle söz konusu kaplama bileşimi toplama ajanı içermemektedir. Bu kullanılan spesifik preparasyon yöntemine bağlı olarak partikülün spesifik yapısına hesaba katılarak filmleşme ve  
15 toplama için bu tür bir ajana ihtiyaç duyulmadığı anlamına gelmektedir.

Mevcut buluşun kapsamı bir başka amaç, buluşa göre olan ve buluşa göre bir yöntem ile elde edilen bir sulu dağıtıcı, sulu kaplamalar için, başka bir ifadeyle sulu kaplama bileşimleri içinde organik bağlayıcı olarak kullanılmasıdır  
20

Daha özellikle bu kullanım, sulu kaplamalar ile ilgili olabilmektedir.

Söz konusu kullanım özellikle şunlar arasından seçilen, endüstriyel kaplamalar, koruyucu kaplamalar ve/veya dekoratif kaplamalar ile ilgilidir: boyalar, vernikler, cilalar, astarlar, mürekkepler, yapıştırıcılar ve/veya bitirme (top coats), sırtmazlık, cam işleme, fiber, özellikle kumaş işleme, dokunmuş veya dokunmamış doku işleme kaplamaları  
25

Özel bir opsiyona göre söz konusu kullanım, altıncı kimyasal ve/veya mekanik koruma kaplamaları arasından seçilen koruma kaplamaları ile ilgili olup, altıncı özellikler şunlar arasından seçilmektedir: metal, beton, fiber çimento, alçı ahşap, karton, plastik, kompozit, cam, (oyuk veya oyuk olmayan) fiberler, kumaş, dokunmuş veya dokunmamış (sentetik veya selülozik) dokular, bakır  
30

Daha özellikle ve tercih edilen şekilde, söz konusu polimer dağıtıcı, kirlenmeye ve/veya yaşama karşı dirençli sulu kaplamalar için kullanılmaktadır  
35

5 Son olarak buluş aynı zamanda, buluşa göre yukarıda açıkladığı şekilde olan veya yukarıda açıkladığı üzere buluş yöntemi ile elde edilen en az bir dağın kullanımı ve yukarıda buluşa göre açıkladığı üzere bir dağın bileşiminin kullanımından çıkan, nihai ürün olarak çapraz bağlanmamış bir kaplamayı kapsamaktadır. Daha özellikle söz konusu kaplama çapraz bağlanmamaktadır.

Aşağıda gösterilen örnekler, buluşun ve buluşun performanslarını gösterme amaçlı olarak verilmiştir ve hiçbir şekilde buluşu kısıtlayıcı nitelikte değildir.

10

A) Ham maddelerin, dağın preparasyonunun açıklanması

1) Dağın preparasyonunun ham maddeleri (bakınız aşağıdaki tablo 1)

Tablo 1: Dağın sentezi içinde kullanılan ham maddeler

Bileşenler	Fonksiyonlar	Kimyasal doğalar	Tedarikçiler
Aerosol® A102	Yüzey aktif madde	Etoksillenmiş yağ alkolü sülfosüksinatı için %30 oranında çözelti halinde sodyum tuzu (C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> )	Cytec
Disponil® FES 32	Yüzey aktif madde	Eter poliglikol yağ alkol sülfatı içinde %31 oranında çözelti halinde sodyum tuzu	Cognis
Emulan®TO 4070	Yüzey aktif madde	%70 oranında, 40 OE ile ikincil etoksillenmiş yağ alkolü	BASF
SR 238	Çapraz bağlayıcı	Heksan diol diakrilat	Sartomer
ABu	Monomer	Bütil akrilat	Arkema
MAM	Monomer	Metil metakrilat	Arkema
AA	Monomer	Akrilik asit	Arkema
AMA	Monomer	Metakrilik asit	Arkema
nDDM	Merkaptan	N-dodesilmerkaptan	Acros
MAA	Merkaptan	Merkaptoasetik asit	Acros
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Peroksit	Sodyum persülfat	Aldrich
TBHP	Peroksit	%70 oranında hidroperoksit ter-bütil	Aldrich
SFS	İndirgeyici	Sodyum sülfoksilat formaldehit	Bruggeman
NH <sub>3</sub>	Nötralizasyon	Amonyum hidroksidi	Prolabo
Acticide MBS	Biyosit	Metilzotiyazolin (MIT) ve benzotiyazolinon (BIT) sulu çözeltisi (%2,5 MIT / %2,5 BIT)	Thor

15

Fazların (P1, P2 ve P3) Tg'leri, aşağıda belirtildiği üzere, homo-polimerlerin Tg değerlerinden Fox bağıntısı doğrultusunda hesaplanmaktadır.

Monomer	Kısaltma	Tg (°C)
Akrilik asit	AA	106
Metakrilik asit	AMA	228
Bütül akrilat	ABu	-54
Metil metakrilat	MAM	105

Buluşa göre aşağıda açıklanan deney durumunda, farklı fazların hesaplanan Tg'leri, ağırlık olarak %'leri ve Mn'leri aşağıdaki tablo 2'de belirtilmiştir:

Tablo 2: Fazlar P1, P2 ve P3'ün hesaplanan Tg'si, ağırlık yüzdeleri ve Mn'si

	P1	P2	P3
°C cinsinden Tg Fox	63	-8	-6
ağırlık olarak % vs (P1 + P2 + P3)	40,0	47,8	12,2
Mn	$\geq 1.10^6$	$\geq 1.10^6$	$1.10^3-1,5*10^5$

5

## 2) Burada çalışılan dağılımların preparasyonuna yönelik işletim biçimi

Aşağıda verilen işletim biçimi, buluşa göre açıklanan örneğin dağılım sentezi ile ilgilidir.

### 10 2.1) Kullanılan materyal

10 l'lik (iç hacim), çelikten yapılmış çift muhafaza ile donatılmış etkili bir karıştırma (vorteks), üçlü akış bir soğutucu bir kontrol ve madde sıcaklığı ayarlaması ile donatılmış bir reaktör kullanılmaktadır. Reaktör, farklı bileşenlerin ayrı olarak girmesinin yanı sıra, bütünün azotunun inert hale getirilmesi için tahsis edilmiş bir giriş için gerekli sayıda talimat bağlantıları içermektedir. Sızımlmazlık her bir sentezden önce doğrulanmaktadır. Tesis, bileşenlerin giriş debilerinin kontrol edilmesine olanak sağlayan bir sistem ile donatılmaktadır. Polimerizasyon, atmosfer basıncında yapılmaktadır.

### 20 2.2) Teknenin ayağında başlangıç dolgusunun preparasyonu

120 g Disponil® FES 32, teknenin ayağında 3116 g demineralize su içinde çözündürülmektedir. Teknenin ayağının sıcaklığı 80°C'ye getirilmektedir.

### 25 2.3) P0 için M0 tohumunun preparasyonu

113,4 g MAM + 25,2 g ABu karıştırılmaktadır

#### 2.4) P'1 için M'1 ön emülsiyonunun preparasyonu

- 5 40 g Aerosol® A102, 66,67 g Disponil® FES 32, iyice karıştırılarak 325,33 g su içinde dağılımaktadır

Aşağıdakiler sırasıyla bir şekilde ve iyice karıştırılarak eklenmektedir:

- 10 - 1146,6 g MAM  
- 254,8 g ABu  
- 40 g HDDA  
- 20 g AMA

- 15 Bu şekilde oluşturulan ön emülsiyon (M'1) beyazdır ve stabildir ve hafifçe karıştırılarak tutulacaktır

(M'1), P0 ve P'1 ( $P1 = P0 + P'1$ )'den oluşan partikülün (P1) maçasıma sentezi için kullanılacaktır

20

#### 2.5) P2 için M2 ön emülsiyonunun preparasyonu

31,87 g Aerosol® A102, 59,75 g Emulan® TO 4070, iyice karıştırılarak 371,7 g su içinde dağılımaktadır

25

Aşağıdakiler sırasıyla bir şekilde ve karıştırılarak eklenmektedir:

- 669,2 g MAM  
- 1147,2 g ABu

30

Böylece beyaz ve stabil bir ön emülsiyon elde edilmektedir.

Bu ön emülsiyonun %6,32'si, yani 144 g'lıkta bulunmaktadır ve (P2) için kalan akıştan önce bir tohumlamanın gerçekleştirilmesi için kullanılmaktadır

35

Daha sonra aşağıdakiler yine iyice karıştırılarak ön emülsiyon içine eklenmektedir:

- 87,64 g AMA
- 6 g MAA
- 5 - 54 g yıkama suyu

Bu beyaz ve stabil ön emülsiyon, partikülün (P2) birinci kabuğunun sentezinde rol oynayacaktır.

#### 10 2.6) P3 için M3 ön emülsiyonunun preparasyonu

8,13 g Aerosol® A102, 15,25 g Emulan® TO 4070, iyice karıştırılarak 113,26 g su içinde dağılımaktadır.

15 Aşağıdakiler sırasıyla bir şekilde ve karıştırılarak eklenmektedir:

- 170,80 g MAM
- 292,80 g ABu
- 22,36 g AMA
- 20 - 10 g HDDA
- 2 g MAA
- 18 g yıkama suyu
- 0,8 g nDDM

25 Bu beyaz ve stabil ön emülsiyon, partikülün (P3) ikinci kabuğunun sentezinde rol oynayacaktır.

#### 2.7) Polimerizasyon yöntemi

##### 30 i) Tohumlama P0

80°C'de stabil olan başlangıçtaki dolgu ile teknenin ayağına, tohumlama (P0) için, 113,4 g MAM ve 25,2 g ABu girmektedir.

35 Stabilize sıvı elde edildikten sonra, %100 sodyum persülfat çözeltisi yani 266 g su içinde

çözünmüş 14 g eklenmektedir. Egzotermnin maksimum olmas aşamanın sonuna gelindiğini belirtmektedir, partikül boyu yaklaşık olarak 30 nm'dir ve dönüşüm ise %70'in üzerindedir.

#### ii) P1 maça sentezi

5

Ön emülsiyon (P'1), 80°C'lik bir polimerizasyon sıcaklığında 120 dakika girmektedir.

Sıcaklık ek 60 dakika boyunca 80°C'de tutulmaktadır. Bu termik pişirmenin sonunda reaksiyonel ortam 65°C'de soğutulmaktadır. Dönüşüm %100'e yakındır.

10

#### iii) P2 kabuk sentezi

65°C'de, M2 fraksiyonunun 144 g'ine oluşturulan tohum (2.5 numaralı başlıkta belirtildiği üzere) reaktör içine sokulmaktadır. En az 5 dakika boyunca karıştırılmaktadır.

15

Ayrı girişi debileri aşağıdaki şekildedir:

- Ön emülsiyonun (M2) (halihazırda eklenmiş olan tohum olmadan) toplam geri kalanı
- %100 TBHP çözeltisi, yani 18,8 g su içinde 4,28 g
- %100 SFS çözeltisi, yani 72 g su içinde 3 g

20

120 dakika devam eden akışlar boyunca ortam sıcaklığı 65°C'de tutulmaktadır. Bu aşama 65°C'de 10 dakikalık bir süre boyunca bir sonraki pişirmeyi takip etmektedir. Dönüşüm %100'e yakındır.

25

#### iv) P3 kabuk sentezi

65°C'de aşağıdaki girişler gerçekleşmektedir:

- 30 dakika boyunca %100 ön emülsiyon (P3)
- 45 dakika boyunca %100 TBHP çözeltisi, yani 6,3 g su içinde 1,43 g
- 45 dakika boyunca %100 SFS çözeltisi, yani 24 g su içinde 1 g

Bu aşama 65°C'de 30 dakikalık bir süre boyunca bir sonraki pişirmeyi takip etmektedir.

35 Dönüşüm %100'e yakındır.

v) Nihai eklemeler

30-35°C'de soğumadan sonra dağıtılarak yaklaşık olarak 30 dakika boyunca eklenen, kg başına yaklaşık olarak 4,5 g lateks, %28 oranında amonyak çözeltisinin eklenmesi ile iyice karıştırılarak (vorteks) nötralize edilmektedir. pH 8 ve 9 arasında bulunmaktadır

60 dakikalık karıştırmadan sonra bir biyosit sistemi eklenmektedir. Daha sonra 100 µm'lik tuval üzerinde filtrelenmektedir ve aşağıdakiler ile karakterize edilmektedir:

10

- pH 8'dir
- Kuru özüt %46 oranındadır
- Viskozite 70 mPa.s'dir
- Nihai partikül boyu yaklaşık olarak 85 nm'dir
- 15 - Ölçülen T<sub>MF</sub> 9°C'dir.

3) Kullanılan yöntemler ve testler

a) pH

20

Sulu dağılımın pH'ı ISO 976 standardına göre ölçülmektedir.

b) Kuru özüt

25

Sulu dağılımın kuru özütü ISO 3251 standardına göre ölçülmektedir.

c) Viskozite

Sulu dağılımın viskozitesi ISO 2555 standardına göre ölçülmektedir.

30

d) Partikül boyu

Partiküllerin boyu, Beckman Coulter N4+ aparatı yardımıyla, Foton Korelasyon Spektroskopisi (PCS) ile ölçülmektedir. Numune, 0,22 µm'lik selüloz asetat bir filtre üzerinde iyonu giderilmiş su yardımıyla polistiren tekne içinde seyreltilmektedir (50 ml su için 3 ila 5 damla).

35

Partiküllerin boyu 90°'lik bir açıyla 633 nm'lik bir lazer dalga boyuyla 25°C'lik bir sıcaklıkta ölçülmektedir.

e) Filmin minimal oluşum sıcaklığı (TMF)

5

Sulu dağılımların TMF'si ISO 2115 standardına göre ölçülmektedir.