

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 971380 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 971380

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F 6/00

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date 23.09.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 03.04.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 03.04.1997

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 23.09.1995 PCT/EP1995/003770
Internationell ansökan - International
application

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

04.10.1994 DE 4435422

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Baumstark, Roland, Germany, SAKSA, (DE)

2 • Rupaner, Robert, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä vettä sisältävän polymeeridispersion valmistamiseksi

Förfarande för framställning av en vattenhaltig polymerdispersion

Menetelmä vettä sisältävän polymeeridispersio- n valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää vettä sisältävän
5 polymeeridispersio-
n valmistamiseksi, jossa menetelmässä
muodostetaan sellaisen polymeerin vettä sisältävä disper-
sio, joka sisältää rakenteessaan ainakin yhtä vähintään
yhdessä eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävää monomeeria
kemiallisesti sitoutuneessa muodossa, sinänsä tunnetulla
10 tavalla siten, että vapaiden, ts. kemiallisesti sitoutu-
mattomien, vähintään yhden eteenityydyttymättömän kaksois-
sidoksen sisältävien monomeerien kokonaispitoisuus vettä
sisältävässä polymeeridispersiossa (jota pitoisuutta nimi-
tetään tässä tekstissä "jäännöspitoisuudeksi") on suurempi
15 kuin 0 mutta korkeintaan 1 paino-% (vettä sisältävän poly-
meeridispersio-
n polymeerisisällöstä laskettuna) ja mainit-
tua jäännösmonomeeripitoisuutta pienennetään sen jälkeen
radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin avulla, joka käsit-
tää ainakin yhden hapetteen ja ainakin yhden yhden pelkis-
teen.

Vettä sisältävät polymeeridispersiot ovat juoksevia
systeemejä, jotka sisältävät dispersio-
n vettä sisältävässä
väliaineessa disperssinä faasina polymeerihiukkasia sta-
biilisti dispergoituneina (jakaantuneina). Polymeerihiuk-
25 kasten läpimitta on yleensä pääasiassa alueella 0,01 -
5 μm , usein pääasiassa alueella 0,01 - 1 μm . Disperssi
jakaantuma säilyy stabiilina usein vähintään kuukauden,
monesti jopa 3 kuukautta tai pitempäänkin. Polymeerien
tilavuusosuus on tavallisesti 10 - 70 % vettä sisältävän
30 polymeeridispersio-
n kokonaistilavuudesta.

Samoin kuin polyomeeriliuoksilla, kun niistä haih-
dutetaan liuote, on vettä sisältävillä polymeeridispersi-
oillakin, kun niistä haihdutetaan vettä sisältävä disper-
gointiväliaine, se ominaisuus, että ne muodostavat poly-
35 meerikalvoja, minkä vuoksi vettä sisältäviä polymeeridis-

persioita käytetään monin tavoin sideaineina, esimerkiksi maaleissa tai nahan päällystykseen tarkoitetuissa massoissa.

5 Ammattimies jakaa vettä sisältävät polymeeridis-

siot periaatteessa vettä sisältäviin sekundaari- ja vettä

sisältäviin primaaridispersioihin. Vettä sisältävät sekun-

daaridisersiöt ovat dispersioita, joita valmistettaessa

polymeeri muodostetaan vettä sisältävän dispergointiväli-

10 aineen ulkopuolella, esimerkiksi sopivaa vedetöntä liuo-

tetta sisältävässä liuoksessa. Kyseinen liuos siirretään

sitten vettä sisältävään dispergointiväliaineeseen ja dis-

pergoinnin aikana liuote erotetaan, yleensä tislamalla.

Vettä sisältävät primaaridisersiöt sitä vastoin ovat dis-

persioita, joiden tapauksessa polymeeri muodostetaan suo-

15 raan itse vettä sisältävään dispergointiväliaineeseen dis-

pergoituneessa muodossa. Kaikille valmistusmenetelmille on

pohjimmiltaan yhteistä, että polymeerin muodostamiseen

käytetään monomeereja, jotka sisältävät vähintään yhden

eteenittydyttymättömän ryhmän, tai se muodostetaan yksin-

20 omaan sellaisista monomeereista.

Kyseisten vähintään yhden eteenittydyttymättömän

ryhmän sisältävien monomeerien sisällyttäminen polymeerin

rakenteeseen toteutetaan tavanomaisesti initiaattorilla

aikaansaatavalla polymeroitumisreaktiolla, jolloin käytet-

25 tävän initiaattorin laji ja käynnistystapa määräävät tuot-

teen käyttötekniset ominaisuudet ja valitaan sen vuoksi

päämääränä olevan tuotteen mukaan. Sisällyttäminen voi

kuitenkin tapahtua myös katalyyttisesti käynnistettävällä,

polymeraatiota vastaavalla reaktiolla. Erityisen usein

30 käytetään radikaalikäynnistystä, minkä vuoksi ainakin yh-

den vähintään yhden eteenittydyttymättömän ryhmän sisältä-

vän monomeerin sisällyttäminen polymeerin rakenteeseen

toteutetaan vettä sisältävien primaaridisersioiden ta-

pauksessa yleensä radikaalikäynnisteisellä vesiemulsiopo-

35 lymerointimenetelmällä ja vettä sisältävien sekundaaridis-

persioiden tapauksessa yleensä radikaalikäynnisteisellä liuospolymerointimenetelmällä.

Koska yleensä ei ole järkevää pyrkiä, sen vaatima aika huomioon ottaen, täydelliseen konversioon, mitä tulee mainitun ainakin yhden vähintään yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävän monomeerin sisällyttämiseen polymerin rakenteeseen, pitämällä yllä päämääränä olevan tuotteen halutut ominaisuudet (esim. moolekyyylimassan, molekyyylimassajakauman, haarautumisasteen jne.) määrääviä polymerointiolosuhteita, pääpolymeroitumisreaktion jälkeen tuloksena olevat vettä sisältävät polymeeridispersiot sisältävät normaalisti dispergoituneeseen polymeeriin sitoutumatonta, vapaata, vähintään yhden eteenityydyttymättömän kaksoisidoksen sisältävää monomeeria. Eteenityydyttymättömän kaksoisidoksen suuren reaktiivisuuden vuoksi sellaiset jäännösmonomeerit, kuten esimerkiksi akryylinitriili ja vinyyliasetaatti, eivät ole toksikologisesti täysin vaarattomia ja ovat siksi sekä valmistajan että kuluttajan kannalta epätoivottavia.

On jo käytettävissä erilaisia menetelmiä vettä sisältävien polymeeridispersioiden jäännösmonomeeripitoisuuden alentamiseksi.

EP-hakemusjulkaisun 584 458 perusteella on tunnettua, että vettä sisältävien polymeeridispersioiden jäännösmonomeeripitoisuutta voidaan pienentää vesihöyryn avulla strippaamalla. EP-julkaisussa 327 006 on suositeltu tavanomaista tislausta.

Kyseiset menetelmät ovat puutteellisia siinä suhteessa, että ne kykenevät kyllä alentamaan vettä sisältävän polymeeridisersion jäännösmonomeeripitoisuutta mutta jättävät kysymyksen jäännösmonomeereista lopullisesti huolehtimisesta avoimeksi. Viimeksi mainittu ongelma vain siirretään toiselle tasolle. Lisäksi niitä käytettäessä ilmenee yleensä vettä sisältävän polymeeridisersion kiin-

toainepitoisuuden muutoksia ja disperssin jakaantuman stabiilisuuden heikkenemistä.

EP-hakemusjulkaisu 505 959 koskee menetelmää vettä sisältävien polyvinyyliasetaattidispersioiden vinyyliasettaattipitoisuuden alentamiseksi. EP-hakemusjulkaisun 505 959 mukaisen menetelmän mukaan jäljelle jäänyt monomeerinen vinyyliasettaatti saippuoidaan lievästi emäksisessä väliaineessa etikkahapoksi ja asetaldehydiksi, joka jälkimmäinen hapetetaan lisättävällä vetyperoksidilla etikkahapoksi. Tämän menettelytavan puutteena on kuitenkin se, että vettä sisältävän polymeeridisersion stabiilisuus heikkenee ylimääräisen elektrolyyttikuormituksen vuoksi.

DE-hakemusjulkaisu 4 210 208 koskee menetelmää vapaan vinyyliasettaatin ja vinyylipropionaatin pitoisuuden alentamiseksi vettä sisältävissä polymeeridispersioissa. Menetelmä on pohjimmiltaan kyseisten monomeerien stripauksen ja saippuoinnin yhdistelmä, minkä vuoksi edellä mainittujen menettelytapojen puutteet pätevät myös DE-hakemusjulkaisun 4 210 208 mukaiseen menetelmään.

DE-hakemusjulkaisu 3 006 172 koskee menetelmää vapaan akryylinitriilin pitoisuuden alentamiseksi vettä sisältävissä polymeeridispersioissa. Tässä menettelytavassa vettä sisältävään polymeeridispersioon lisätään sellaisia lisämonomeereja, joilla on selvä taipumus radikaalikopolymeroitua akryylinitriilin kanssa, ja jatketaan pääpolymeeraatioreaktiota.

DE-hakemusjulkaisun 3 834 734 ja EP-hakemusjulkaisujen 379 892 ja 327 006 perusteella on tunnettua, että vettä sisältävien polymeeridisersioiden jäännösmonomeeripitoisuutta voidaan alentaa pääpolymeeroitumisreaktion päätyttyä seuraavalla radikaalijälkipolymeroinnilla käyttämällä erityisiä, pääpolymeerointiin eri syistä yleensä huommin soveltuvia radikaaliredoksi-initiaattorisysteemejä. Sellaiset redoksi-initiaattorisysteemit sisältävät ainakin yhtä hapetetta, ainakin yhtä pelkistettä ja mahdollisesti

yhtä tai useampaa eri hapetusasteilla esiintyvää siirtymämetalli-ionia. Keskeinen osuus, mitä tulee radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin tehokkuuteen vettä sisältävissä polymeeridispersioissa toteutettavissa jälkipolymeroinnissa, on tällöin pelkisteellä. Sen tulisi olla sellainen, että käytettäessä sitä redoksi-initiaattorisysteemin puitteissa radikaalijälkipolymerointiin vettä sisältävissä polymeeridispersioissa

– vettä sisältävän polymeeridispersioin disperssin jakaantumisan stabiilisuus ei heikkene oleellisesti,

– redoksi-initiaattorisysteemillä on edullinen vaikutus erityisesti silloin, kun dispersioin vettä sisältävän väliaineen pH-arvo on 6 - 10, edullisesti 7 - 9, koska ylivoinen enemmistö vettä sisältävistä polymeeridispersioista on anionistabiloituja,

– välttämättä ei tarvita siirtymämetalli-ionin myötävaikutusta, koska viimeksi mainittu jää jälkipolymeroinnin päätyttyä vettä sisältävään polymeeridispersioon,

– ei-toivottuja haihtuvia seuraustuotteita muodostuu mahdollisimman vähän,

– se ei johda vettä sisältävien polymeeridispersioiden muodostamien kalvojen oleelliseen värjäytymiseen.

US-patenttijulkaisussa 4 529 753 on palstoilla 3 ja 4 suositeltu pelkistäviä sokereita ja niiden happojohdoksia, esimerkiksi askorbiinihappoa, ja alkalimetallidisulfiittia pelkisteiksi radikaaliredoksi-initiaattorisysteemiin, joita on tarkoitus käyttää radikaalijälkipolymerointiin vettä sisältävissä polymeeridispersioissa, ja erityisen sopivana pelkisteenä on nostettu esiin natriumdisulfiitti. EP-hakemusjulkaisussa 327 006 on sivulla 7 yhdytty tähän US-patenttijulkaisun 4 529 753 suositukseen ja mainittu muina yhtä sopivina pelkisteinä sulfoksylaatit, kuten hydroksimetäänisulfiinihapon natriumsuola (Rongalit^R C). Rongalit C:n käsittävää redoksi-initiaattorisysteemiä on käytetty myös EP-hakemusjulkaisun 379 892

esimerkissä 1 ja DE-hakemusjulkaisussa 3 834 734 radikaalijälkipolymerointiin vettä sisältävässä polymeeridispersiossa.

5 Näiden alan aikaisemmassa kirjallisuudessa suositeltujen pelkisteiden puutteena on kuitenkin se, että ne eivät täytä täysin edellä kuvattuja vaatimuksia.

Alan aikaisemmassa kirjallisuudessa suositeltujen pelkisteiden puutteena on myös se, että niitä on käytettävä sellaisten hapetteiden kanssa yhdistettyinä, joilla on
10 suuri hapetuspotentiaali. Jos vettä sisältävään polymeeridispersioon jää pieniä määriä sellaisia hapetteita, se haittaa esimerkiksi dispersion varustamista säilöntäaineilla, koska biosidit ovat yleensä tavattoman herkkiä hapetteille, joilla on suuri hapetuspotentiaali [ks. esi-
15 merkiksi L. Conquer, Polymer Paint Col. J. 183 (1993), nro 4335, 421 - 423].

Myös lähteen F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, osa I, Springer-Verlag, New York 1969, s. 117, mukaan hapetejäämät johtavat esimerkiksi peroksidihapetteiden tapauksessa epäedulliseen vaikutukseen dispersiosysteemin käyttötekniisiin ominaisuuksiin.
20

US-patenttijulkaisussa 4 249 753 on suositeltu sellaisen menettelytavan käyttöä, että jälkipolymerointi ja strippaus vesihöyryn avulla toteutetaan yhtäaikaisesti,
25 joten tämänkin suosituksen rasitteena ovat jo mainitut puutteet.

Lisäksi käytettäessä vettä sisältävien polymeeridispersioiden jäännösmonomeeripitoisuuden alentamiseen aikaisemmassa kirjallisuudessa suositeltuja menetelmiä on
30 tavanomaisesti mahdollista saavuttaa säännönmukaisesti 1 paino-%:n ja pienempiäkin jäännösmonomeeripitoisuuksia, mutta rajan 1 paino-% alapuolella vaikeudet jäännösmonomeerien vähentämiseksi kasvavat. Syynä tähän on otaksuttavasti se, että vettä sisältävässä polymeeridispersiossa
35 läsnä olevien jäännösmonomeerien mahdolliseksi esiintymis-

paikaksi ovat tarjolla sekä dispergoituneet polymeerihiuk-
kaset että dispersion vettä sisältävä väliaine. Näiden
molempien faasien välillä vallitsee jakaantumistasapaino.
Tunnettuihin menetelmiin vettä sisältävien polymeeridis-
persioiden jäännösmonomeeripitoisuuden alentamiseksi liit-
5 tyvä puute näyttää nyt johtuvan siitä, että vaikuttavat
pääasiallisesti joko vain dispersion vettä sisältävään
väliaineeseen tai vain polymeerihiukkasiin. Toisin sanoen
vetä sisältävän polymeeridisersion jäännösmonomeeripi-
10 toisuuden merkittävää kokonaisalenemista säätelee pohjim-
miltaan diffuusio (toistuva hakeutuminen jakaantumistasa-
painotilaan), mihin vettä sisältävien polymeeridispersioi-
den jäännösmonomeeripitoisuuden epättydyttyvä alenemisno-
peus tunnettuja menetelmiä käytettäessä otaksuttavasti
15 perustuu. Kahteen eri faasiin jakaantumisen mahdollisuus
on todennäköisesti myös syynä siihen, että jäännösmonomee-
ripitoisuuden alentaminen vettä sisältävissä polymeeridis-
persioissa tekniikan tasoa edustavin menetelmin sellaisen
jäännösmonomeeriseoksen tapauksessa, joka käsittää vähin-
20 tään kaksi toisistaan poikkeavaa monomeeria A ja B, joiden
erilaisuus johtaa yleensä myös niiden erilaiseen liukoi-
suuteen sekä dispersion vettä sisältävään väliaineeseen
että dispergoituneisiin polymeerihiukkasiin, ei tapahdu
tasaisesti eri jäännösmonomeerien osalta.

25 Tämän keksinnön päämääränä oli siksi tarjota käy-
tettäväksi menetelmä vettä sisältävän polymeeridisersion
jäännösmonomeeripitoisuuden pienentämiseksi radikaalire-
doksi-initiaattorisysteemin avulla, joka käsittää ainakin
yhden hapetteen ja ainakin yhden yhden pelkisteen, jolla
30 menetelmällä ei ole niitä puutteita, jotka liittyvät tun-
nettuihin menetelmiin jäännösmonomeeripitoisuuden alenta-
miseksi vettä sisältävissä polymeeridispersioissa.

Ratkaisuksi tarjotaan menetelmä vettä sisältävän
polymeeridisersion valmistamiseksi, jossa menetelmässä
35 muodostetaan sellaisen polymeerin vettä sisältävä disper-

sio, joka sisältää rakenteessaan ainakin yhtä vähintään yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävää monomeeria kemiallisesti sitoutuneessa muodossa, sinänsä tunnetulla tavalla siten, että vapaiden, ts. kemiallisesti sitoutumattomien, vähintään yhden eteenityydyttymättömän kaksois-

5 sidoksen sisältävien monomeerien kokonaispitoisuus vettä sisältävässä polymeeridispersiossa on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 1 paino-% (vettä sisältävän polymeeridis-

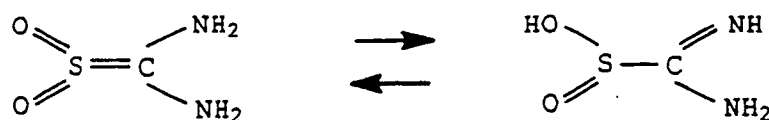
10ersion polymeerisisällöstä laskettuna) ja mainittua jäännösmonomeeripitoisuutta pienennetään sen jälkeen radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin avulla, joka käsittää ainakin yhden hapetteen ja ainakin yhden yhden pelkisteen, ja jolle menetelmälle on tunnusomaista, että kyseinen redoksi-initiaattorisysteemi sisältää pelkisteenä vettä si-

15sältävässä liuoksessa vähintään kahdessa keskenään tasapainotilassa olevassa tautomeerisessä muodossa esiintyvää yhdistettä, edullisesti aminoiminometaanisulfiinihappoa ja/tai sen suoloja. Keksinnön mukaista menetelmää voidaan luonnollisesti soveltaa myös jäännösmonomeeripitoisuuksien

20ollessa alueella 10^{-3} - 0,5 paino-% tai tarkemmin 10^{-3} - 0,1 paino-%, vettä sisältävän polymeeridisersion polymeerisisällöstä laskettuna.

Sen ongelman ratkaisussa, johon keksintö perustuu, voitiin lähteä seuraavasta tekniikan tasosta.

25 Teoksen Römpf, Chemie Lexikon, Cm - G, 9. painos, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1990, s. 1426 perusteella on tunnettua, että aminoiminometaanisulfiinihappo esiintyy vettä sisältävässä liuoksessa kahdessa keskenään tasapainotilassa olevassa muodossa (tautomeria):



Tioureadioksidi

Aminoiminometaanisulfiinihappo
(tormamidiinisulfiinihappo)

Yhtiö Degussa AG markkinoi kyseistä ainetta tekstiiliteollisuudelle Reduktionsmittel F:nä.

Saksalaisen patenttihakemuksen F 2886 (1944, Farbf. Bayer) perusteella on tunnettua, että aminoiminometaanisulfiinihappo kykenee käynnistämään radikaalipääpolymeraatioita vettä sisältävissä emulsioissa hapen ollessa läsnä. Esimerkeissä on raportoitu 60, 80 ja 100 %:n saannoista (suorituseseimerkki 6). Toistaessamme suorituseseimerkin 6 polymeroitumiskonversioksi muodostui 5 %, polymeroitavasta monomeerista laskettuna.

US-patenttijulkaisussa 3 344 128 on suositeltu aminoiminometaanisulfiinihapon käyttämistä pelkisteenä konjugoitujen (= konjugoituja kaksoissidoksia sisältävien) dieneien sekä konjugoitujen dieneien ja vinyyliaromaattisten yhdisteiden seosten radikaalipääpolymeraation vettä sisältävässä emulsiossa käynnistävissä redoksi-initiaattorisysteemeissä. Ilmoitetut polymeroitumiskonversiot olivat alle 70 %.

JP-hakemusjulkaisu 60/118 706 koskee vettä sisältävässä emulsiossa toteutettavaa radikaalipääpolymeraatiota kloropreenipolymeerien valmistamiseksi aminoiminometaanisulfiinihapon ollessa läsnä. Saavutettu polymeroitumiskonversio oli 70 %. Jäännösmonomeerit poistettiin strippaamalla vesihöyryn avulla.

DE-hakemusjulkaisu 3 605 331 koskee niin ikään kloropreenin pääpolymeroimista radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emulsiossa. Käynnistäviksi redoksi-initiaattorisysteemeiksi on suositeltu myös aminoiminometaanisulfiinihappoa sisältäviä systeemejä. Selitysosassa on mainittu mahdolliseksi monomeerin konversioksi 50 - 99 %. Kaikissa esimerkkisuoritusmuodoissa monomeerin konversio oli alle 70 %. Mainitussa julkaisussa on aivan yleisesti suositeltu, että vesiemulsiossa toteutetun radikaalipääpolymeroinnin aikana reagoimattomat orgaaniset yhdisteet

poistetaan vesihöyrytislauksella. Suoritus-esimerkeissä on menetelty asianmukaisella tavalla.

5 EP-hakemusjulkaisu 155 805 koskee samaten vettä sisältävässä emulsiossa radikaalimekanismilla toteutettavaa pääpolymero-intia kloropreenipolymeerien valmistamiseksi. Suoritus-esimerkit on toteutettu typpikaasukehän alla, ja niissä on käytetty myös aminoiminometaanisulfonihappoa. Hapetteen käytöstä EP-hakemusjulkaisu 155 805 ei kerro mitään. Lisäksi kaikissa suoritus-esimerkeissä polymeeritu-
10 miskonversi-ot rajoittuivat korkeintaan 95 %:iin kloropreenin mukaan laskettuna. Reagoimattomien monomeerien poistamiseen on EP-hakemusjulkaisussa 155 805 suositeltu strip-pausta vesihöyryn avulla.

15 DE-hakemusjulkaisu 3 605 334 koskee myös vettä sisältävässä emulsiossa radikaalimekanismilla toteutettavaa kloropreenin pääpolymero-intia aminoiminometaanisulfiinihappoa sisältäviä radikaaliredoksi-initiaattorisysteemejä käyttämällä. Tavanomaisesti saavutettavissa olevaksi monomeerin konversioksi on ilmoitettu 63 - 85 %. Reagoimattomien orgaanisten yhdisteiden poistamiseen on suositeltu vesihöyrytislauksen käyttöä.
20

DE-hakemusjulkaisu 3 605 332 koskee niin ikään kloropreenin pääpolymeroimista radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emulsiossa. Suositeltuihin radikaaliredoksi-initiaattorisysteemeihin kuuluu myös aminoiminometaanisulfiinihappoa sisältäviä radikaaliredoksi-initiaattorisysteemejä. Selityksessä on mainittu mahdolliseksi monomeerin konversioksi 50 - 99 %. Kaikissa esimerkkisuoritusmuodoissa monomeerien konversi-ot rajoittuivat alle 70 %:iin. Täs-
25 säkin tapauksessa on suositeltu jäännösmonomeerien poistamista vesihöyrytislauksella.
30

EP-hakemusjulkaisu 505 163 koskee menetelmää pääasiallisesti poly(met)akryylihaposta koostuvien, vettä absorboivien polymeerien (superabsorberien) jäännösmonomeeripitoisuuden pienentämiseksi, jossa menetelmässä
35

polymeeri käsitellään joko kiinteän vesipitoisen geelin muodossa, mainitun vesipitoisen geelin öljydispersion muodossa tai vedettömässä muodossa mm. aminoiminometaanisulfiinihappoa sisältävällä redoksi-initiaattorisysteemillä.

5 DE-hakemusjulkaisun 4 015 085 perusteella tunnetaan menetelmä superabsorberien valmistamiseksi radikaalipolymeroimalla pääasiallisesti funktionaalisia happoryhmiä sisältäviä vinyylimonomeereja vettä sisältävässä liuoksessa niin, että käynnistykseen käytetään aminoiminometaanisulfiinihappoa sisältävää redoksi-initiaattorisysteemiä.
10 Lopputuotteiksi saadaan polymeerigeelejä, joilla on suuri lujuus ja joiden jäännösmonomeeripitoisuus on pienentynyt.

Missään näistä tekniikan tason mukaisista menetelmistä ei ole saatavissa minkäänlaista viitettä aminoiminometaanisulfiinihapon soveltuvuudesta radikaaliredoksiinitiaattorisysteemeihin käytettäessä viimeksi mainittuja jäännösmonomeerien vähentämiseen vettä sisältävistä polymeeridispersioista, joissa jäännösmonomeerien pitoisuus on korkeintaan 1 paino-% (dispersion sisältämästä polymeerista laskettuna), koska yhdessäkään tunnetuista menetelmistä
15 ei vettä sisältävien polymeeridispersioiden jäännösmonomeerien spesifisellä jakaantumisella kahden faasin (polymeerihiukkasten/dispersion vettä sisältävän väliaineen) kesken ole merkitystä. Tämä pätee myös DE-hakemusjulkaisussa 3 909 790 kuvattuun tapaukseen.
20

Teoksen High Polymers, osa IX, Emulsion Polymerization, 3. painos, Interscience Publishers, Inc., New York 1965, s. 14 - 16, mukaan on radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emulsiossa toteutettavan pääpolymeroinnin
25 kannalta oleellista, että radikaalien muodostus ei tapahdu emulgoituneissa monomeeripisaroissa vaan vesifaasissa, kun taas radikaalimekanismilla vettä sisältävässä suspensiossa toteutettavalle polymeroinnille on tunnusomaista, että radikaalien muodostus tapahtuu monomeeripisaroissa. Tästä
30 eroista aiheutuvat esimerkiksi kyseisiä kahta menettelyta-

paa käytettäessä tuloksena olevat polymeerien oleellisesti toisistaan poikkeavat molekyylimassat. Niinpä kumpaankin menetelmään soveltuvat omat radikaali-initiaattorisysteemit, jotka ovat menetelmän mukaan luonteeltaan joko selvästi hydrofiilisiä tai selvästi lipofiilisiä.

EP-hakemusjulkaisu 590 468 vahvistaa nämä kytkennät.

Edellä kuvatusta poiketen tehokkaaseen radikaali-jälkipolymerointiin vettä sisältävissä polymeeridispersioissa jäännösmonomeerien vähentämiseksi voisivat soveltua ennemmin sellaiset initiaattorisysteemit, jotka kykenevät muodostamaan radikaaleja sekä vesifaasissa että lipofiilissä polymeerihiukkasissa suoraan kulloisessakin paikassa.

Niinpä me katsomme keksinnön mukaista menetelmää, jonka tunnusomainen osa alkaa siitä, missä radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emulsiossa toteutettava pääpolymerointiprosessi päättyy, käytettäessä havaittujen edullisten tulosten perustuvan (sen tarvitsematta välttämättä pitää paikkaansa) mm. siihen, että aminoiminometaanisulfiinihappo on vettä sisältävässä liuoksessa kahdessa keskenään tasapainotilassa olevassa muodossa, joista toinen, aminoiminometaanisulfiinihappo, on suhteellisesti ottaen hydrofiilisempi ja toinen, tioureadioksidi, hydrofobisempi. Tällöin pidetään edullisena, että tautomeriatasapaino voi asettua luonnollisella tavalla kulloisenkin polymeeridisersion ominaishydrofiili-lipofiilitasapainoa vastaavaksi tasapainon siirtymisen kautta.

Todettakoon tässä vielä se, että vettä sisältävään väliaineeseen dispergoituneen polymeerin luonteella ei ole oleellista osuutta keksinnön mukaisen prosessin tulokseen. Toisin sanoen termi "polymeeri" kattaa tässä yhteydessä sekä polykondensaatiotuotteet, kuten esimerkiksi polyestereit, ja polyadditiotuotteet, kuten polyuretaanit, että polymeerit, joita voidaan saada aikaan ioni- tai radikaali-

lipolymeroimalla yksinomaan vähintään yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen sisältäviä monomeereja, samoin kuin edellä mainittujen tyyppien erilaiset seokset. Oleellista on ainoastaan se, että vettä sisältävään väliaineeseen dispergoituneen polymeerin muodostamiseen on osallistunut ainakin yksi vähintään yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävä monomeeri, jotta jäännösmonomeerinpoistongelmaa ylipäänsä voi olla. Sillä tavalla, jolla mainittu ainakin yksi vähintään yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen sisältävä monomeeri on sisällytetty dispergoituneen polymeerin rakenteeseen, ei ole keksinnön mukaan merkitystä. Sisällyttäminen voi tapahtua suoraan ioni- tai radikaalipolymeroimalla, polymeraatiota vastaavilla reaktioilla tai suoralla polyadditiolla tai polykondensaatiolla. Lisäksi todettakoon vielä, että ilmaisu "vettä sisältävä polymeeridispersio" kattaa tässä tekstissä ilman mitään lisäystä sekä vettä sisältävät primaari- että vettä sisältävät sekundaaridispersiot.

Edellä mainittujen eri polymeerityyppien vettä sisältävien dispersioiden valmistusta on kuvattu monesti aikaisemmin ja se on siten ammattimiehelle riittävän tuttua [ks. esimerkiksi Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, osa 8, 1987, sivulta 659 alkaen; D. C. Blackley, High Polymer Latices, osa 1, 1966, sivulta 35 alkaen; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, 1972, luku 5, sivulta 246 alkaen; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24 (1990) 135 - 142; Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, New York 1965; DE-hakemusjulkaisu 4 003 422 ja Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berliini 1969].

Monomeereina, jotka sisältävät vähintään yhden eteenityydyttymättömän ryhmän, tulevat keksinnön mukaisessa menetelmässä kysymykseen mm. erityisesti sellaiset monomeerit, jotka ovat radikaalipolymeroitavissa yksinkertaisella tavalla, kuten olefiinit, esimerkiksi eteeni;

vinyyliaromaattiset monomeerit, kuten styreeni, α -metyyli-
 styreeni, o-klooristyyreeni ja vinyylitolueenit; vinyylial-
 koholista ja 1 - 18 C-atomia sisältävistä monokarboksyyli-
 hapoista valmistetut esterit, kuten vinyyliasetaatti, vi-
 5 nyylipropionaatti, vinyyli-n-butyraatti, vinyylilauraatti,
 vinyylipivalaatti ja vinyylistearaatti, sekä kaupan oleva
 monomeeri VEOVA^R 9-11 (VEOVA X on Shell-yhtiön tavaramerkki
 ja tarkoittaa myös Versatic^R X -hapoiksi kutsuttujen kar-
 boksyylihappojen vinyyliestereitä); esterit, joita saadaan
 10 edullisesti 3 - 6 C-atomia sisältävistä, α,β -monoeteeni-
 tyydyttymättömistä mono- ja dikarboksyylihapoista, kuten
 erityisesti akryylihaposta, metakryylihaposta, maleiiniha-
 posta, fumaarihaposta ja itakonihaposta, ja alkanoleista,
 jotka sisältävät yleensä 1 - 12, edullisesti 1 - 8 ja eri-
 15 tyisesti 1 - 4 C-atomia, kuten varsinkin akryylihapon ja
 metakryylihapon metyyli-, etyyli-, n-butyyli-, isobuty-
 yli-, t-butyyli- ja 2-etyyliheksyyliesteri, maleiinihapon
 dimetyyliesteri ja maleiinihapon n-butyyliesteri; α,β -mo-
 noeteenityydyttymättömien karboksyylihappojen nitriilit,
 20 kuten akryylinitriili; ja konjugoidut C_{4,8}-dieenit, kuten 1-
 butadieeni ja isopreeni. Mainitut monomeerit muodostavat
 pelkällä radikaalivesiemulsiopolymerointimenetelmällä ai-
 kaansaatavien vettä sisältävien polymeeridispersioiden
 tapauksessa päämonomeerit, joiden osuus radikaalivesiemul-
 siopolymerointimenetelmällä polymeroitavien monomeerien
 25 kokonaismäärästä on tavallisesti yhteensä yli 50 paino-%.
 Näiden monomeerien liukoisuus veteen on normaaliolosuh-
 teissa (25 °C, 1 baari) yleensä vain kohtalainen tai pie-
 ni.

30 Monomeereja, joilla on suuri vesiliukoisuus edellä
 mainituissa olosuhteissa, ovat esimerkiksi α,β -monoeteeni-
 tyydyttymättömät mono- ja dikarboksyylihapot ja niiden
 amidit, kuten esimerkiksi akryylihapo, metakryylihapo,
 maleiinihapo, fumaarihapo, itakonihapto, akryyliamidi ja

metakryyliamidi, ja lisäksi vinyylisulfonihappo ja sen vesiliukoiset suolat sekä N-vinyylipyrrolidoni.

Pelkällä radikaalivesiemulsiopolymerointimenetelmällä aikaansaattavien vettä sisältävien polymeeridispersioiden tapauksessa edellä mainittuja monomeereja, joilla on suuri vesiliukoisuus, polymeroidaan mukaan normaalisti vain muuntaviksi monomeereiksi määrinä, jotka ovat alle 50 paino-%, yleensä 0,5 - 20 paino-%, edullisesti 1 - 10 paino-%, polymeroitavien monomeerien kokonaismäärästä.

Monomeerit, jotka tavanomaisesti lisäävät vettä sisältämien polymeeridispersioiden muodostavien kalvojen sisäistä lujuutta, sisältävät normaalisti vähintään yhden epoksi-, hydroksyyli-, N-metyloli- tai karbonyyliryhmän tai vähintään kaksi konjugoitumatonta eteenityydyttymätöntä kaksoissidosta. Esimerkkejä sellaisista ovat 3 - 10 C-atomia sisältävien α, β -monoeteenityydyttymättömien karboksyylihappojen N-alkyloliamidit ja niiden 1 - 4 C-atomia sisältävien alkenolien kanssa muodostamat esterit, joista aivan erityisen edullisia ovat N-metyloliakryyliamidi ja N-metylolimetakryyliamidi, kaksi vinyyliryhmää sisältävät monomeerit, kaksi vinylideeniryhmää sisältävät monomeerit ja kaksi alkenyyliiryhmää sisältävät monomeerit. Erityisen edullisia niistä ovat kahdenarvoisten alkoholien α, β -monoeteenityydyttymättömien monokarboksyylihappojen kanssa, joista edullisia ovat akryyli- ja metakryylihappo, muodostamat diesterit. Esimerkkejä sellaisista kaksi konjugoitumatonta eteenityydyttymätöntä kaksoissidosta sisältävistä monomeereista ovat alkeeniglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, kuten eteeniglykolidiakrylaatti, 1,3-buteeniglykolidiakrylaatti, 1,4-buteeniglykolidiakrylaatti ja propeeniglykolidiakrylaatti, divinylibentseeni, vinyylimetakrylaatti, vinyliakrylaatti, allyylimetakrylaatti, allyliakrylaatti, diallyylimaleaatti, diallylifumaraatti, metyleenibisakryyliamidi, syklopentadienyliakrylaatti ja triallyylisyanuraatti. Erityisen tärkeitä ovat tässä yh-

teydessä myös metakryylihapon ja akryylihapon C_{18} -hydroksi-alkyyliesterit, kuten hydroksietyyli-, n-hydroksipropyyli- ja n-hydroksibutyliakrylaatti ja -metakrylaatti sekä sellaiset yhdisteet kuin diasetoniakryyliamidi ja asetyyli-
 5 asetoksietyyliakrylaatti ja -metakrylaatti, ureidoetyyli-
 metakrylaatti ja akryyliamidoglykoilihappo. Pelkällä radi-
 kaalivesiemulsiopolymerointimenetelmällä aikaansaatavien
 vettä sisältävien polymeeridispersioiden tapauksessa edel-
 10 llä mainittuja monomeereja polymeroidaan mukaan useimmiten
 0,5 - 10 paino-% polymeroitavien monomeerien kokonaismää-
 rästä.

Keksinnön mukaisen menetelmän aikaansaaman tasaisen
 monomeerien vähenemisen muodostama etu pääsee oikeuksiinsa
 varsinkin silloin, kun poistettavat jäännösmonomeerit si-
 15 sältävät vähintään kahta toisistaan poikkeavaa, ainakin
 yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävää monomeeria.
 Toisin sanoen sen käyttö on edullista silloin, kun keksin-
 nön mukaisesti käsiteltävän vettä sisältävä polymeeridis-
 persio sisältää kolmea, neljää, viittä, kuutta tai vielä
 20 useampaa toisistaan poikkeavaa jäännösmonomeeria.

Tämä pätee ennen kaikkea silloin, kun vettä sisäl-
 tävän polymeeridisersion sisältämät jäännösmonomeerit
 ovat sellaisia, että niillä on jälkipolymerointiolosuht-
 teissa toisistaan oleellisesti poikkeava moolinen liukene-
 25 vuus (L) 1 000 grammaan vettä (= molaalinen vesiliukoi-
 suus; yleensä nämä liukoisuudet ovat suurin piirtein samo-
 ja kuin liukoisuudet 25 °C:n lämpötilassa ja 1 baarin pai-
 neessa).

Merkittäessä kirjaimella A jäännösmonomeeriseoksen
 30 sitä jäännösmonomeeria, jolla on suurin molaalinen liukoi-
 suus (L_A), ja kirjaimella B sitä jäännösmonomeeria, jolla
 on pienin molaalinen liukoisuus (L_B), keksinnön mukainen
 tulos on saavutetaan jokseenkin riippumatta siitä, onko
 suhteen L_A/L_B arvo $\geq 1,1$ vai $\geq 1,5$ vai ≥ 2 vai ≥ 5 vai ≥ 10
 35 vai ≥ 50 vai ≥ 100 vai $\geq 1\ 000$ vai $\geq 100\ 000$.

Toisin sanoen jäännösmonomeerien sisältäessä ainakin yhtä jäännösmonomeeria, joka sisällytettiin edellä mahdollisia jäännösmonomeereja lueteltaessa kohtalaisesti tai niukasti veteen liukenevien ryhmään, ja ainakin yhtä sellaista jäännösmonomeeria, joka sisällytettiin ryhmään, jolla on suuri vesiliukoisuus, saavutetaan tavallisesti keksinnön mukainen tulos.

Keksinnön mukainen tulos saavutetaan myös silloin, kun jäännösmonomeeriseos ei sisällä lainkaan kloropreenia.

Keksinnön mukainen tulos saavutetaan erityisesti myös silloin, kun jäännösmonomeeriseos sisältää ainakin yhtä veteen erityisen pienessä määrin liukenevista monomeereista styreeni, butadieeni, n-butyylimetakrylaatti ja 2-etyyliheksyylimetakrylaatti ja ainakin yhtä veteen erityisen hyvin liukenevista monomeereista akryylihapo, metakryylihapo, akryyliamidi ja metakryyliamidi. Mutta myös silloin, kun jäännösmonomeeriseos sisältää ainakin yhden edellä erityisen hyvin liukeneviksi mainituista monomeereista lisäksi jo kohtalaisesti veteen liukenevia monomeereja, kuten metylimetakrylaattia, vinyliasetaattia ja/tai akryliinitriiliä, on keksinnön mukainen menetelmä suositeltava.

Tässä yhteydessä kannattaa erityisesti mainita keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä saavutettava akryliinitriiliin, vinyliasetaatin ja akryylihapon jäännöspitoisuuden täysin tyydyttävä alenema, joiden monomeerien poistoa pidetään aivan yleisesti vaikeana.

Keksinnön mukaisesti käytettävän yhdisteen pelkistyskäytön seurauksena syntyvät tuotteet lisäksi heikentävät vettä sisältävän polymeeridisersion laatua (varsinkin stabiilisuutta) pahimmassa tapauksessa pienessä määrin. Tämä avaa sen mahdollisuuden, että käytetään samanaikaisesti keksinnön mukaista menetelmää ja stabiilisuutta heikentävää strippausmenetelmää, ts. yhdistetään suoraan kemiallinen ja fysikaalinen jäännösmonomeeripitoisuuden pie-

nentäminen, kuten US-patenttijulkaisussa 4 529 753 on suositeltu. Tähän perustuu myös se, että keksinnön mukaista menetelmää voidaan – päinvastoin kuin esimerkiksi jäännösmonomeerien poistoa strippaamalla vesihöyryn avulla – soveltaa vaikeuksitta jokseenkin kiintoainepitoisuudesta (kiintoaineksen tilavuusosuudesta suhteessa polymeeridis-

5 persion tilavuuteen) riippumattomasti. Toisin sanoen kiintoainepitoisuus voi olla niin 10 - 50 til-% kuin 20 - 60 til-%, mutta myös 30 - 70 til-%, kuten on asia esimerkiksi DE-hakemusjulkaisun 4 213 965 mukaisten vettä sisältävien polymeeridispersioiden tapauksessa, jolloin sovellettavuus kiintoainepitoisuuden ollessa korkea (50 - 70 til-% ja korkeampikin) on erityisen kiinnostavaa.

10

On jopa olemassa ryhmä vettä sisältäviä polymeeridis-

15 persioita, joiden laatu keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä paranee paljon pelkän jäännösmonomeeripitoisuuden pienentämisen ansiosta. Kysymyksessä ovat silloin sellaiset vettä sisältävät polymeeridispersiot, joiden valmistamisessa on käytetty vapaan formaldehydin lähteitä muodostavia aineita. Esimerkkejä sellaisista aineista ovat eteenityydyttymättömien karboksyylihapojen N-alkyloliamidit ja N-alkoksiaalkyyliamidit, kuten N-metylololiakryyliamidi, N-metylolimetakryyliamidi, N-(isobutoksimetyyli)akryyliamidi ja N-(isobutoksimetyyli)akryyliamidi. Näiden monomeerien kopolymerointi lisää esimerkiksi niistä tulokseksi saatavien kalvojen sisäistä lujuutta, mikä on edullista esimerkiksi kuitukankaille tarkoitettujen sideaineiden tapauksessa

20

25

Kyseiset apumonomerit ovat kuitenkin vettä sisältävässä väliaineessa samalla tavalla tasapainotilassa vapaan formaldehydin kanssa, kuten hydroksimetäänisulfiinihapon (formaldehydisulfoksylaatin) tai sen suolojen kanssa, joita käytetään pelkisteinä vettä sisältävien polymeeridispersioiden valmistukseen tarkoitetuissa radikaalire-

30

35 doksi-initiaattoreissa.

Huomionarvoista on, että keksinnön mukaisen menetelmän soveltamisen jälkeen vapaata formaldehydiä sisältävät vesipitoiset polymeeridispersiot, jollaisia on esitetty esimerkiksi DE-patenttijulkaisussa 4 040 959 ja EP-hakemusjulkaisuisissa 311 908 ja 147 759, sisältävät vähemmän vapaata formaldehydiä.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää sekä dispersion vettä sisältävän väliaineen ollessa emäksinen että sen ollessa hapan. Toisin sanoen käyttöalue ulottuu pH-arvosta 1 pH-arvoon 12.

Käyttökelpoisuus happamalla pH-alueella on tärkeä esimerkiksi silloin, kun vettä sisältävä polymeeridispersio sisältää kopolymeroituneena 5 - 60 paino-% akryylihappoa (polymeerista laskettuna). Edellä mainitun määrän akryylihappoa sisältävien vesipitoisten polymeeridispersioiden pH-arvon nosto vaikuttaa haitallisesti niiden dynaamiseen viskositeettiin. Sellaisia vettä sisältäviä dispersioita käytetään sen vuoksi edullisesti sakeutedispersioina (ks. esimerkiksi DE-patenttijulkaisu 1 164 095, DE-patenttijulkaisu 1 264 945, DE-patenttijulkaisu 1 258 721, DE-patenttijulkaisu 1 546 315 ja DE-patenttijulkaisu 1 265 752). Sitä varten ne valmistetaan happamaan väliaineeseen, jonka viskositeetti on suhteellisen pieni. Sakeuttava vaikutus aiheutetaan vasta käyttöpaikalla nostamalla pH:arvoa. On siis olemassa tapauksia, joissa jään-
nösmonomeeripitoisuuden pienentäminen vettä sisältävän polymeeridisersion valmistuspaikalla voidaan toteuttaa niin, että dispersion vettä sisältävän väliaineen pH on alle 7 (yleensä vajaasta seitsemästä kahteen).

Edullisesti keksinnön mukaista menetelmää käytetään kuitenkin dispersion vettä sisältävän väliaineen pH-arvon ollessa alueella 6 - 10, erityisen edullisesti 7 - 9. Tämä on edullista sellaisten vettä sisältävien polymeeridisersioiden tapauksessa, joiden disperssi jakaantuma stabiloidaan anionisten ryhmien myötävaikutuksella. Ne ovat esi-

merkiksi sellaisia vettä sisältäviä polymeeridispersioita, jotka stabiloidaan anionisten emulgointiaineiden avulla tai jotka sisältävät polymeroituneina 3 - 6 C-atomia sisältäviä α, β -monotyydyttymättömiä karboksyylihappoja, kuten akryylihappoa (yleensä 0,1 - 5 paino-%, edullisesti 0,5 - 4 paino-%, dispergoituneesta polymeerista laskettuna) disperssin jakaantumana stabiloimiseksi tai apustabiloimiseksi.

Huomionarvoista on, että pienennettäessä jäännösmonomeeripitoisuutta keksinnön mukaisesti ei (20 - 50 °C:n käyttölämpötiloissakaan) keksinnön mukaista redoksi-ini-tiaattorisysteemiä ole pakko käyttää sellaisen vettä sisältävään reaktioväliaineeseen liukenevan metalliyhdisteen läsnä ollessa, jonka metallikomponentti (esim. rauta, vanadiini tai niiden seos) voi esiintyä useammalla hapetusasteella. Luonnollisesti myös käyttö sellaisen yhdisteen läsnä ollessa on mahdollista. Läsnä oleva määrä on yleensä 0,01 - 1 paino-%, ilmaistuna lisättävän metalliyhdisteen määränä suhteessa hapetteen tai pelkisteen määrään (sen komponentin määrään, jota kulloinkin on mukana vähemmän). Metalliyhdisteinä tulevat kysymykseen esimerkiksi rauta(II)sulfaatti, rauta(II)kloridi, rauta(II)nitraatti, rauta(II)asetaatti ja vastaavat rauta(III)suolat, ammonium- ja alkalimetallivanadaatit [V(V)-yhdisteitä], vanadiini(III)kloridi, vanadyyli(V)trikloridi ja erityisesti vanadyyli(IV)sulfaattipentahydraatti. Monesti lisätään vielä kompleksinmuodostajia, jotka pitävät metallit reaktio-olosuhteissa liuenneina.

Mitä tulee keksinnön mukaisessa jäännösmonomeeripitoisuuden alentamisessa käytettäviin lämpötiloihin, lämpötila-alue 0 - 100 °C, edullisesti alue 20 - 90 °C ja erityisesti alue 50 - 80 °C on suositeltava. Korotetussa paineessa ovat kuitenkin myös vastaavasti korkeammat lämpötilat mahdollisia. Työskentelypaineena tulevat kysymykseen paineet 1 baarista 15 baariin. Erityisen edullista on to-

teuttaa keksinnön mukainen jälkipolymerointi muodostuvan vettä sisältävän polymeeridisersion alimman kalvonmuodostuslämpötilan (MFT, valkoisuuspiste) yläpuolella. Sellaisten vettä sisältävien polymeeridisersion tapauksessa, joiden MFT on alle 0 °C, MFT:n tilalle astuu dispergoituneen polymeerin staattinen lasittumislämpötila Tg (DSC, lasittumislämpötila-alueen keskipiste) (vrt. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, osa A21, VCH, Weinheim 1992, s. 169). Edullisesti työskentelylämpötila on vähintään 20 °C, mieluummin vähintään 40 °C, edullisemmin vähintään 60 °C, vielä mieluummin vähintään 80 °C ja aivan erityisen edullisesti vähintään 100 °C relevantin MFT- tai Tg-arvon yläpuolella (tämän pitäisi päteä yleisesti jälkipolymerointeihin). Sellaisten polymeeridisersion tapauksessa, joilla on useampia kuin yksi Tg-arvo, voidaan soveltaa niistä alinta.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan, kuten radikaalipolymerointimenetelmiä yleensäkin, käyttää sekä inertin kaasukehän (esim. N₂:n, Ar:n) alla että hapetta sisältävän kaasukehän (esim. ilman) alla. Tällöin on huomattava etu, että keksinnön mukaisesti käytettävä pelkiste kykenee saamaan jo pelkän molekulaarisen hapen ollessa läsnä hapetteena aikaan oleellisen jäännösmonomeeripitoisuuden alenemisen. Tämä seikka on, yhdessä vaadittavien alempien käyttölämpötilojen kanssa, kiinnostava ajatellen erityisesti vettä sisältävän polymeeridisersion jäännösmonomeeripitoisuuden alentamista säiliössä, jossa dispersiota varastoidaan. Lisäksi se tarjoaa mahdollisuuden rajoittaa muussa tapauksessa tarpeellista muiden hapetteiden lisäämistä ja siten suosia esimerkiksi vettä sisältävän polymeeridisersion varustamista biosidilla.

Lisäksi on edullista, että keksinnön mukaisen käyttö ei tavallisesti aiheuta tuloksena olevien vettä sisältävien polymeeridisersion värjäytymistä. Myös keksin-

nön mukaisesti käytettävän pelkisteen erinomainen käsiteltävyys ja varastoinninkestävyys on etu.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan, kuten jo mainittiin, soveltaa erityisesti sellaisiin vettä sisältäviin polymeeridispersioihin, joiden dispergoitunut polymeeri, ennen keksinnön mukaista jäännösmonomeerien poistoa, valmistetaan radikaalipolymerointimenetelmällä vettä sisältävässä emulsiossa vähintään yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittävistä monomeereista, minkä vuoksi kaikki tässä tekstissä mainittu koskee ennen kaikkea sellaisia radikaalivesiemulsiopolymerointimenetelmällä valmistettuja vettä sisältäviä primaaridispersioita. Radikaalipolymerointi vettä sisältävässä emulsiossa toteutetaan tällöin edullisesti syöttömenetelmällä. Toisin sanoen pääosa polymeroitavista monomeereista, yleensä 50 - 100 paino-%, edullisesti 70 - 100 paino-%, erityisen edullisesti 80 - 100 paino-% ja aivan erityisen edullisesti 90 - 100 paino-% niiden kokonaismäärästä, lisätään polymerointiastiaan vasta radikaalipolymeroitumisen vettä sisältävässä emulsiossa alettua polymerointiastiassa jo olevien monomeerien polymeraation etenemisen mukaan. Yleensä lii- säys tapahtuu jatkuvasti syöttämällä (yleensä puhtaana monomeerisyötteenä tai vettä sisältävään faasin esiemulgoituna) ja niin, että vähintään 80 paino-%, edullisesti vähintään 90 paino-% ja aivan erityisen edullisesti vähintään 95 paino-% polymerointiastiassa jo olevista monomeereista on polymeroitunut. Dispergoituneiden polymeerihiukasten koon säätämiseen voidaan tällöin käyttää ns. vettä sisältäviä siemenpolymeeridispersioita (vrt. EP-julkaisu 40 419 ja Encyclopedia of Polymer Science and Technology, osa 5, John Wiley & Sons, Inc., New York 1966, s. 847).

Polymeraation radikaali-initiaattoreina tulevat edellä kuvatussa pääpolymeroitumisreaktiossa kysymykseen kaikki initiaattorit, jotka kykenevät käynnistämään radikaalipolymeroitumisen vettä sisältävässä emulsiossa. Kysy-

myksessä voivat olla tällöin niin peroksidit kuin atsoyhdisteet. Luonnollisesti kysymykseen tulevat kuitenkin myös redoksi-initiaattorisysteemit. Yleensä pääpolymerointiin käytettävä radikaali-initiaattorisysteemi on erilainen kuin jälkipolymerointiin keksinnön mukaisesti käytettävä radikaali-initiaattorisysteemi. Yleensä myös vähintään 50 paino-%, tavallisemmin vähintään 75 paino-% ja useimmiten 90 paino-% pääpolymeroinnin puitteissa polymeroitavista monomeereista polymeroidaan keksinnön mukaisen pelkisteen olematta läsnä. Toisin sanoen normaalisti pääpolymeroinnissa ei ole lainkaan mukana keksinnön mukaista pelkistettä. Radikaalipolymeroinnin vettä sisältävässä emulsiossa toteuttamiseksi pääpolymerointina erityisen tehokkaasti toivottujen ominaisuuksien saavuttamisen ja taloudellisuuden kannalta on edullista käyttää radikaalikäynnisteinä peroksodirikkihappoa ja/tai sen alkalimetallisuoloja ja/tai sen ammoniumsuolaa. Käytettävän radikaali-initiaattorisysteemin määrä on edullisesti 0,1 - 2 paino-% polymeroitavien monomeerien kokonaismäärästä. Tavalla, jolla radikaali-initiaattorisysteemi lisätään polymerointiastiaan kuvatus, vettä sisältävässä emulsiossa tapahtuvan radikaalipolymeroinnin kuluessa, on lähinnä toissijainen merkitys. Initiaattorisysteemi voidaan joko laittaa kokonaisuudessaan etukäteen polymerointiastiaan tai sitä voidaan lisätä jatkuvasti tai aika ajoin vettä sisältävässä emulsiossa tapahtuvan radikaalipolymeroinnin aikana sen kulutuksen mukaan. Tämä riippuu keskivertoammattimiehelle sinänsä tutulla tavalla erityisesti sekä initiaattorisysteemin kemiallisesta luonteesta että polymerointilämpötilasta.

Edellä mainitusta seikasta seuraa suoraan, että edellä mainitussa radikaalipääpolymeroinnissa vettä sisältävässä emulsiossa tulee reaktiolämpötilana kysymykseen koko alue 0 °C:sta 100 °C:seen; edullisesti käytetään kuitenkin lämpötiloja, jotka ovat alueella 70 - 100 °C, edul-

lisesti 80 - 100 °C ja erityisen edullisesti runsaasta 85 °C:sta 100 °C:seen.

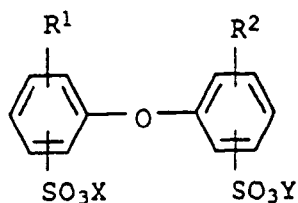
On mahdollista käyttää korotettua tai alennettua painetta, joten polymerointilämpötila voi olla myös korkeampi kuin 100 °C ja jopa 130 °C ja ylikin. Helposti haihtuvia monomeereja, kuten eteeniä, butadieeniä tai viinyylikloridia, polymeroidaan edullisesti korotetussa paineessa. Vettä sisältävässä emulsiossa toteutettavassa radikaalipääpolymeroinnissa on tietysti myös mahdollista käyttää molekyylimassaa sääteleviä aineita, kuten t-dodekyyliimerkaptaania.

Vettä sisältävässä emulsiossa toteutettavassa radikaalipolymeroinnissa käytetään tavanomaisesti dispergointiaineita, jotka takaavat syntyvän vettä sisältävän polymeridisersion stabiilisuuden. Sellaisina tulevat kymyseen sekä vettä sisältävissä emulsioissa toteutettavissa radikaalipolymeroinneissa tavanomaisesti käytetyt suojakolloidit että emulgointiaineet.

Sopivia suojakolloideja ovat esimerkiksi polyvinyyli-
20 lialkoholit, selluloosajohdokset ja polyvinyylipyrrolido-
nia sisältävät kopolymeerit. Muita sopivia suojakolloideja
on kuvattu yksityiskohtaisesti teoksessa Houben-Weyl,
Methoden der organischen Chemie, nide XIV/1, Makromoleku-
lare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, s. 411 -
25 420. Luonnollisesti voidaan käyttää myös emulgointiainei-
den ja/tai suojakolloidien seoksia. Edullisesti disper-
gointiaineina käytetään yksinomaan emulgointiaineita, joi-
den suhteellinen molekyylimassa on, suojakolloideista poi-
keten, tavanomaisesti alle 1 000. Ne voivat olla luonteel-
30 taan joko anionisia, kationisia tai ionittomia. Pinta-ak-
tiivisten aineiden seoksia käytettäessä eri aineosien täy-
tyy tietysti olla keskenään yhteensopivia, mikä voidaan
sitä epäiltäessä testata muutamilla yksinkertaisilla esi-
kokeilla. Anioniset emulgointiaineet ovat yleensä keske-
35 nään ja ionittomien emulgointiaineiden kanssa yhteensopi-

via. Sama pätee myös kationisiin emulgointiaineisiin, kun taas anioniset ja kationiset emulgointiaineet ovat useimmiten keskenään yhteensopimattomia. Yleisesti käytettyjä emulgointiaineita ovat esimerkiksi etoksyloidut mono-, di- ja trialkyylifenolit (EO-aste = 3 - 100, alkyyliryhmä: 4 - 12 C-atomia sisältävä), etoksyloidut rasva-alkoholit (EO-aste = 3 - 100, alkyyliryhmä: 8 - 18 C-atomia sisältävä) sekä alkyylisulfaattien (alkyyliryhmä: 8 - 16 C-atomia sisältävä), etoksyloitujen alkanolien (EO-aste = 1 - 70, alkyyliryhmä: 12 - 18 C-atomia sisältävä) ja etoksyloitujen alkyylifenolien (EO-aste = 3 - 100, alkyyliryhmä: 4 - 12 C-atomia sisältävä) rikkihappopuoliestereiden, alkyylisulfonihappojen (alkyyliryhmä: 12 - 18 C-atomia sisältävä) ja alkyyliaryylisulfonihappojen (alkyyliryhmä: 9 - 18 C-atomia sisältävä) alkalimetalli- ja ammoniumsuolat. Muita sopivia emulgointiaineita, kuten sulfomeripihkahappoesteereitä, on esitetty teoksessa Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, nide XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, s. 192 - 208.

Sopiviksi pinta-aktiivisiksi aineiksi ovat lisäksi osoittautuneet yhdisteet, joilla on yleinen kaava I,



(I),

jossa R^1 ja R^2 tarkoittavat vetyä tai C_{4-24} -alkyyliryhmää mutta eivät ole molemmat yhtäaikaisesti vetyjä ja X ja Y voivat olla alkalimetalli-ioneja ja/tai ammoniumioneja. Edullisesti R^1 ja R^2 tarkoittavat kaavassa I suoraketjuisia tai haarautuneita alkyyliryhmiä, jotka sisältävät 6 - 18 C-atomia ja erityisesti 6, 12 tai 16 C-atomia, tai vetyä, jolloin R^1 ja R^2 eivät ole molemmat yhtäaikaisesti vetyjä. X ja Y ovat edullisesti natrium-, kalium- tai ammoniumione-

ja, joista natrium on erityisen edullinen. Erityisen edullisia ovat sellaiset yhdisteet I, joissa X ja Y ovat natriumioneja, R^1 on 12 C-atomia sisältävä haarautunut alkyyliryhmä ja R^2 on vety tai sama kuin R^1 . Usein käytetään teknisiä seoksia, jotka sisältävät 50 - 90 paino-% monoalkyloitua tuotetta, esimerkiksi Dowfax^R 2A1:tä (Dow Chemical Companyn tavaramerkki). Yhdisteitä I käytetään dispergointiaineina keksinnön mukaisessa menetelmässä edullisesti yksinään ja erityisen edullisesti etoksyloitujen rasvaalkoholien (EO-aste = 3 - 50, alkyyliryhmä: 8 - 36 C-atomia sisältävä) kanssa sekoitettuina. Yhdisteet I ovat yleisesti tunnettuja, esimerkiksi US-patenttijulkaisun 4 269 749 perusteella, ja niitä on kaupan.

Käytettävän dispergointiaineen määrä on yleensä 0,5 - 6 paino-%, edullisesti 1 - 3 paino-%, radikaalipolymeroitavien monomeerien määrästä.

Edellä mainitut dispergointiaineet soveltuvat luonnollisesti aivan yleisesti keksinnön mukaisen menetelmän välittömien tuotteiden stabilointiin. Keksinnön mukaisen menetelmän välittömät tuotteet käsittävät kuitenkin myös itse-emulgoituvien polymeerien vettä sisältävät dispersiot, so. sellaisten polymeerien vettä sisältävät dispersiot, joissa esiintyy ionisia ryhmiä, jotka etumerkiltään samanlaisten varausten hylkimisen johdosta kykenevät saamaan aikaan stabiloitumisen. Keksinnön mukaisen menetelmän välittömät tuotteet ovat edullisesti anionistabiloituja (sisältävät erityisesti anionisia dispergointiaineita).

Valmistettaessa keksinnön mukainen, vettä sisältävä polymeeridispersio, jonka jäännösmonomeeripitoisuutta on tarkoitus alentaa keksinnön mukaisesti, radikaalipolymerointimenetelmällä vettä sisältävässä emulsiossa monomeerikoostumuksista, jotka sisältävät ainakin yhden eteeni-tyydyttymättömän ryhmän käsittäviä monomeereja, keksinnön mukaisen menetelmän kannalta merkityksellisiä ovat varsinkin monomeerikoostumukset, jotka sisältävät vähintään kah-

ta toisistaan poikkeavaa, ainakin yhden eteenityydyttymät-
töman ryhmän käsittävää monomeeria ja lisäksi 70 - 99,9
paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia
sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai
5 styreeniä tai

70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä tai
70 - 99,9 paino-% vinyylidikloridia ja/tai vinylideeniklori-
dia tai

40 - 99,9 paino-% vinyyliasetaatia, vinyylipropionaattia
10 ja/tai eteeniä.

Erityisen merkityksellisiä keksinnön mukaisen mene-
telmän kannalta ovat monomeerikoostumukset, jotka sisältä-
vät

0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää,
15 α , β -monoeteenityydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen
amidia (monomeereja A) ja

70 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12
C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia este-
reitä ja/tai styreeniä (monomeereja B) tai

20 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää,
 α , β -monoeteenityydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen
amidia (monomeereja A) ja

70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä (monomeere-
ja B') tai

25 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää,
 α , β -monoeteenityydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen
amidia (monomeereja A) ja

70 - 99,9 paino-% vinyylidikloridia ja/tai vinylideeniklori-
dia (monomeereja B'') tai

30 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää,
 α , β -monoeteenityydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen
amidia (monomeereja A) ja

40 - 99,9 paino-% vinyyliasetaatia, vinyylipropionaattia
ja/tai eteeniä (monomeereja B''').

Aivan erityisen suuri merkitys keksinnön mukaisella menetelmällä on edellä mainittujen monomeerikoostumusten tapauksessa silloin, kun monomeeri A on akryylihapo.

- Lisäksi keksinnön mukainen menetelmä on suositeltava, kun kysymyksessä on selllaisten monomeerikoostumusten radikaalipolymerointi vettä sisältävässä emulsiossa, jotka sisältävät
- 0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akryylinitriiliä ja
- 70 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä tai
- 0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akryylinitriiliä ja
- 70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä tai
- 0,1 - 40 paino-% vinyylasetaattia ja/tai vinyylipropionaattia ja
- 60 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä.

- Aivan erityisen suositeltava keksinnön mukainen menetelmä on kuitenkin silloin, kun kysymyksessä on sellaisten monomeerikoostumusten radikaalipolymerointi vettä sisältävässä emulsiossa, jotka sisältävät
- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α, β -monoeteenittydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia, erityisesti akryylihappoa,
- 0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akryylinitriiliä ja
- 69,9 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä tai
- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α, β -monoeteenittydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia, erityisesti akryylihappoa,

0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akryyli-nitriiliä ja

69,9 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä tai

0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää,
5 α, β -monoeteenittydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen
amidia, erityisesti akryylihappoa,

0,1 - 40 paino-% vinyylisasetaattia ja/tai vinyylipropio-
naattia ja

59,9 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12
10 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia este-
reitä ja/tai styreeniä.

Edullisesti mainitut monomeerikoostumukset eivät
sisällä kloropreenia ja valitaan siten, että tuloksena
olevien dispergoituneiden polymeerien Tg-arvot ovat alle
15 50 °C, edullisesti alle 25 °C ja aivan erityisen edulli-
sesti alle 0 °C (jopa -70 °C).

Sellaisten jäännösmonomeereja sisältävien vesipi-
toisten polymeeridispersioiden tapauksessa, joiden disper-
goitunut polymeeri muodostetaan ainakin yhden eteenitty-
dyttymättömän ryhmän käsittävistä monomeereista radikaali-
20 polymeroimalla vettä sisältävässä emulsiossa, yleensä jo
mainitussa, radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emul-
siossa toteutettavassa pääpolymeroinnissa saavutetaan tai
alitetaan jäännösmonomeeripitoisuusraja 1 paino-% koko
25 vettä sisältävästä dispersiosta laskettuna. Tapauksissa,
joissa tämä ei ole mahdollista, voidaan, kuten jo mainit-
tiin, soveltaa keksinnön mukaista menetelmää jäännösmono-
meeripitoisuuden alentamiseksi välittömästi pääpolymeroin-
nin jälkeen tai menetellä ensin tekniikan nykytasoa edus-
30 tavien, sinänsä tunnettujen, jäännösmonomeerien vähentämi-
seen tarkoitettujen menetelmien mukaisesti, kunnes saavu-
tetaan edellä mainittu raja, ennen kuin jatketaan keksin-
nön mukaisesti keksinnön mukaisen menetelmän etujen hyö-
dyntämiseksi. Pääpolymeroinnista voidaan yleensä siirtyä
35 kitkattomasti keksinnön mukaiseen jäännösmonomeeripitoi-

suuden alentamisvaiheeseen. Keksinnön mukaista radikaali-redoksi-initiaattorisysteemiä voidaan käyttää myös jo pää-polymerointireaktion yhteydessä.

Luonnollisesti keksinnön mukaisesti käytettävät
 5 radikaaliredoksi-initiaattorisysteemit voivat sisältää aminoiminometaanisulfiinihapon ohella muitakin pelkisteitä, kuten pelkistäviä sokereita, esimerkiksi glukoosia ja fruktoosia, niiden johdoksia, kuten askorbiinihappoa, tai sulfiinihappoja, kuten hydroksimetaanisulfiinihappoa tai
 10 alkyylisulfiinihappoja, kuten isopropyylisulfiinihappoa (tai sen suoloja). Edullisesti aminoiminometaanisulfiinihappo muodostaa kuitenkin yli 50 paino-%, edullisesti yli 75 paino-%, käytettävien pelkisteiden kokonaismäärästä, ja aivan erityisen edullisesti se muodostaa ainoan pelkisteen.
 15 Suoraan aminoiminometaanisulfiinihappona lisäämisen sijasta voidaan keksinnön mukainen pelkiste myös muodostaa esimerkiksi *in situ* lisäämällä tioureaa ja vetyperoksidia.

Keksinnön mukaisesti käytettävien radikaaliredoksi-initiaattoreiden hapettavana aineosana tulevat kysymykseen
 20 esimerkiksi molekulaarinen happi, otsoni, radikaalien muodostuksen yhteydessä happea vapauttavat aineet, jotka eivät ole rakenteeltaan peroksiedeja, kuten alkalimetalliklooraatit ja -perkloraatit, siirtymämetallioksidiyhdisteet, kuten kaliumpermanganaatti, mangaanidioksidi ja lyijyoksid
 25 di, mutta myös lyijytetra-asetatti ja jodibentseeni. Edullisesti käytetään kuitenkin peroksiedeja, hydroperoksiedeja tai niiden seosta.

Erityisen edullisiksi ovat niissä osoittautuneet vetyperoksidi, peroksodirikkihappo ja sen suolat, varsinkin
 30 sen alkalimetallisuolat ja t-butyylhydroperoksidi sekä niiden käyttö yhdessä hapen kanssa. Edullisesti käytetään yksinomaan t-butyylhydroperoksidia tai t-butyylhydroperoksidia ja happea.

Hapetetta ja pelkistettä tulisi yleensä käyttää
 35 keksinnön mukaisen menetelmän puitteissa moolisuhteessa

0,1:1 - 1:0,1, edullisesti 0,5:1 - 1:0,5 ja erityisen edullisesti 0,75:1 - 1:0,75. Edullisesti niitä käytetään ekvivalenttisina määrinä.

Keksinnön mukaisesti käytettävä radikaaliredoksiinitiaattorisysteemi voidaan lisätä keksinnön mukaisen menetelmän puitteissa periaatteessa yhdellä kertaa jäännösmonomeereja sisältävään vesipitoiseen polymeeridispersioon. Voidaan kuitenkin myös lisätä hapete kerralla ja syöttää sitten pelkistettä jatkuvasti. On kuitenkin myös mahdollista lisätä hapete ja pelkiste käsiteltävään, vettä sisältävään polymeeridispersioon erillisinä syötteinä jatkuvatoimisesti muutaman tunnin kuluessa. Tavallisesti molemmat syötöt aloitetaan ja lopetetaan suurin piirtein yhtäaikaisesti, ts. syöttö tapahtuu suurin piirtein samaan tahtiin. Syöttö on tarkoituksenmukaista tehdä vesiliuosten muodossa.

Käytettävä määrä keksinnön mukaisesti käytettävää radikaaliredoksi-initiaattorisysteemiä määräytyy luonnollisesti yhä läsnä olevan jäännösmonomeerimäärän ja sen toivotun pienennysasteen mukaan.

Käytettävä määrä on yleensä 0,01 - 5 paino-%, edullisesti 0,1 - 1 paino-%, dispergoituneen polymeerin määrästä. Luonnollisesti on myös mahdollista soveltaa keksinnön mukaisen prosessin päätyttyä muita jäännösmonomeeripitoisuuden alentamiseen tarkoitettuja menetelmiä.

Lopuksi mainittakoon vielä, että keksinnön mukaisesti käytettävät radikaaliredoksi-initiaattorisysteemit mahdollistavat jäännösmonomeeripitoisuuksien alentamisen tehokkaasti lyhyessä ajassa. Seuraavissa suorituseseimerkeissä ilmoitetut jäännösmonomeeripitoisuudet perustuvat kaasukromatografiamäärityksiin.

Esimerkkejä ja vertailuesimerkkejä**A) Jäännösmonomeereja sisältävän vesipitoisen polymeeridispersion valmistus (inertti kaasukehä)**

5 Polymerointiastiaan laitettiin valmiiksi seos, joka koostui vedestä (200 g), jolle oli tehty suolanpoistokäsittely, syöttestä 1 (40 g), etoksyloidun rasva-alkoholiseoksen (C_{16}/C_{18} , EO-aste: 18) 20-painoprosenttisesta vesiliuoksesta (12,5 g), Dowfax 2A1:tä vastaavan vaikuttavan aineen 20-painoprosenttisesta vesiliuoksesta (5 g) ja
 10 syöttestä 2 (10 g), samalla sekoittaen ja se kuumennettiin lämpötilaan 85 °C. 15 minuutin kuluttua polymerointiastiaan lisättiin, yhtäaikaisesti aloittaen, jatkuvatoimisesti (pitäen lämpötila arvossa 85 °C) erillisinä syötteinä loppuosa syöttestä 1 (3 tunnin aikana) ja loppuosa
 15 syöttestä 2 (3,5 tunnin aikana). Syötön 2 päätyttyä sekoitusta jatkettiin vielä 1 h lämpötilassa 85 °C.

Syöte 1 (jota sekoitettiin syötön aikana):

165 g vettä, jolle on tehty suolanpoistokäsittely
 25 g etoksyloidun rasva-alkoholiseoksen (C_{16}/C_{18} , EO-
 20 aste: 18) 20-painoprosenttista vesiliuosta
 32,5 g Dowfax 2A1:tä vastaavan vaikuttavan aineen 20-painoprosenttista vesiliuosta

10 g akryyliamidin 50-painoprosenttista vesiliuosta
 12,5 g akryylihappoa
 25 250 g styreeniä
 250 g n-butyylimakrylaattia

Syöte 2:

100 g vettä, jolle oli tehty suolanpoistokäsittely
 1 g natriumperoksisulfaattia

30 Saatiin aikaan vettä sisältävä polymeeridispersio A, jonka kiintoainepitoisuus oli 48,3 paino-% ja jonka valonläpäisevyys kiintoainepitoisuuteen 0,01 paino-% laimennettuna oli lämpötilassa 25 °C (kerroksen paksuus 2,5 cm) 81 % puhtaan veden arvosta.

Dispersion vettä sisältävän väliaineen pH-arvo oli 2,7. Kuusi edellä kuvatun kaltaista erää yhdistettiin. Yhdistelmän jäännösmonomeeripitoisuudet olivat seuraavat:

5 n-butyyliaakrylaatti: 1 200 mg/kg dispersiota
Styreeni: 2 000 mg/kg dispersiota

10 **B) Vettä sisältävän polymeeridispersion A jäännösmonomeeripitoisuuksien alentaminen jälkipolymeroimalla erilaisia radikaali-initiaattorisysteemejä käyttäen (kussakin tapauksessa käytettiin 200 g edellä kuvattua yhdistelmää)**

Dispersion vettä sisältävän väliaineen lähtö-pH-arvon ollessa taulukossa 1 ilmoitettu käytettiin kussakin tapauksessa jotakin seuraavista kolmesta menetelmästä (lähtö-pH:n nosto tapahtui NaOH:n 25-painoprosenttisella vesiliuoksella):

20 a) Vettä sisältävään polymeeridispersioon A lisättiin valittuja hapetteita ja pelkisteitä (määrät on ilmoitettu aina painoprosentteina dispergoituneen polymeerin määrästä) 2-painoprosenttisina vesiliuoksina yhdellä kertaa ja sen jälkeen seos jätettiin itsekseen suljettuun astiaan lämpötilaan 23 °C ajaksi X (inertti kaasukehä, N₂). Heti sen jälkeen tehtiin jäännösmonomeerimääritys.

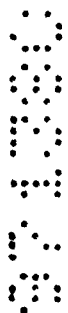
25 b) Vettä sisältävä polymeeridispersio A kuumennettiin lämpötilaan 70 °C ja lisättiin valittu hapete 2-painoprosenttisena vesiliuoksena yhdellä kertaa. Pitäen lämpötila arvossa 70 °C annosteltiin jatkuvatoimisesti 30 minuutin aikana pelkiste 2-painoprosenttisena vesiliuoksena. Seosta sekoitettiin sitten vielä 30 min lämpötilassa 70 °C. Sen jälkeen joko jälkipolymerointi lopetettiin lisäämällä hydrokinonia (10 mg) ja seos analysoitiin kaasukromatografisesti (vaihtoehto b*) tai näytteet jätettiin itsekseen suljettuun astiaan lämpötilaan 23 °C kolmeksi lisävuorokaudeksi (vaihtoehto b) ja analysoitiin sitten (inertti kaasukehä, N₂). Hapetteiden ja pelkisteiden määrät

on jälleen ilmoitettu painoprosentteina dispergoituneen polymeerin määrästä.

5 c) Vettä sisältävään polymeeridispersioon A lisättiin yksinomaan pelkistettä 2-painoprosenttisenä vesiliuoksena ja dispersio jätettiin itsekseen astiaan, joka seiso i ilmaan avoinna, lämpötilaan 23 °C kolmeksi vuorokaudeksi. Sen jälkeen tehtiin kaasukromatografinen analyysi. Lisätyn pelkisteen määrä on jälleen ilmoitettu painoprosentteina dispergoituneen polymeerin määrästä.

10 Kaikissa keksinnön mukaisissa tapauksissa saavutettu kokonaisjäännösmonomeeripitoisuus oli paljon alle 1 paino-% dispergoituneen polymeerin määrästä.

Saavutetut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 1. Kirjain V on vertailuesimerkkien tunnus.



Taulukko 1

Hapete/määrä	Pelkiste/määrä	Lähtö-pH	Menetelmä	Jäännösmonomeeripit. n-butyylakrylaatti	(mg/kg dispersiota), styreeni
0,1 t-BHP V	0,1 Na-disulfiitti	2,7	b	7100	660
0,1 t-BHP	0,1 AIMS	2,7	b	3400	110
0,2 t-BHP	0,2 AIMS	2,7	b	730	20
0,1 t-BHP V	0,1 Rongalit C	8	b*	5840	490
0,1 t-BHP	0,1 AIMS	8	b*	560	36
0,1 NaPS	0,1 AIMS	8	b*	1168	10
0,1 t-BHP V	0,1 Rongalit C	8	a, X=4 d	414	21
0,1 t-BHP V	0,1 Na-disulfiitti	8	a, X=4 d	234	21
0,1 t-BHP V	0,1 askorbiinihappo	8	a, X=4 d	212	21
0,1 t-BHP	0,1 AIMS	8	a, X=4 d	180	10
0,1 NaPS V	0,1 Rongalit C	8	a, X=4 d	2120	149
0,1 NaPS	0,1 AIMS	8	a, X=4 d	998	42
0,2 NaPS	0,1 AIMS	8	a, X=4 d	550	21

C) Emulsiopääpolymerointi (inertti kaasukehä)

Seos, joka koostui 30-painoprosenttisesta vetyperoksidiliuoksesta (30 g), syöttestä (48 g) ja vedestä (500 g), jolle oli tehty suolanpoistokäsittely, kuumennettiin lämpötilaan 60 °C. Pitäen lämpötila arvossa 50 °C lisättiin sitten yhdellä kertaa 10 g liuoksesta, joka sisälsi askorbiinihappoa (3 g) vedessä (200 g), ja seosta sekoitettiin 15 min lämpötilassa 50 °C. Sen jälkeen lisättiin loppuosa syöttestä jatkuvatoimisesti 120 minuutin aikana pitäen lämpötila samalla arvossa 60 °C, ja syötön päätyttyä reaktioseosta sekoitettiin vielä 60 min lämpötilassa 60 °C.

Tulokseksi saadun vettä sisältävän polymeeridisersion kiintoainepitoisuus oli 48,2 paino-%.

Dispersion väliaineen pH-arvo oli 2,9.

Syötteen koostumus:

1 190 g etyyliakrylaattia

150 g akryylinitriiliä

120 g metyyliakrylaattia

78 g N-metylolimetakryyliamidin 48-painoprosenttista vesiliuosta

64 g sulfatoidun oktyylifenolietoksylaatin (EO-aste: 25) 35-painoprosenttista vesiliuosta (= emulgointiaineliuos 1)

112 g etoksyloidun oktyylifenolin (EO-aste: 25) 20-painoprosenttista vesiliuosta (= emulgointiaineliuos 2)

670 g vettä, jolle on tehty suolapoistokäsittely

Vettä sisältävän polymeeridisersion jäännösmonomeerisisältö koostui

6 500 mg:sta etyyliakrylaattia/kg dispersiota,
800 mg:sta metyyliakrylaattia/kg dispersiota ja
770 mg:sta akryylinitriiliä/kg dispersiota.

Jälkipolymerointi (inertti kaasukehä)

Kussakin tapauksessa pääpolymeroinnissa aikaansaadun vettä sisältävän polymeeridisersion (200 g) pH nos-

tettiin väkevällä ammoniakilla arvoon 7,1. Sen jälkeen lisättiin lämpötilassa 25 °C yhdellä kertaa hapete (määrä on ilmoitettu painoprosentteina dispergoituneen polymeerin määrästä) ja $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:a (20 mg), ja seosta sekoitettiin sitten 2 h lämpötilassa 25 °C. Vettä sisältävä polymeeridispersio jätettiin sitten vielä 24 tunniksi itsekseen lämpötilaan 25 °C. Sen jälkeen määritetty jäännösmonomeeripitoisuus oli kaikissa tapauksissa paljon alle 1 paino-% dispergoituneen polymeerin määrästä.

Tarkat tulokset ja käytetyt määrät on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Hapete/ määrä	Pelkiste/ määrä	Jäännösmonomeeripitoisuus (mg/kg) dispersiota)		
		Etyyli- akrylaat- ti	Metyyli- akrylaat- ti	Akryyli- nitriili
0,2 t-BHP	0,24 AIMS	760	150	72
0,076 H_2O_2	0,24 AIMS	780	160	77
0,53 NaPS	0,24 AIMS	1 000	190	100
0,2 t-BHP	0,48 AIMS	220	90	12
0,076 H_2O_2	0,48 AIMS	520	120	40
0,53 NaPS	0,48 AIMS	690	150	60

(Lyhenteet vastaavat taulukossa 1 käytettyjä.)

D) Vastaava kuin C, mutta lisäykset ja jälkipolymerointi tehtiin lämpötilassa 60 °C. Tulokset ja käytetyt määrät on esitetty taulukossa 3. Käytetyt lyhenteet vastaavat taulukossa 1 käytettyjä.

Taulukko 3

Hapete/ määrä	Pelkiste/ määrä	Jäännösmonomeeripitoisuus (mg/kg) dispersiota)		
		Etyyli- akrylaat- ti	Metyyli- akrylaat- ti	Akryyli- nitriili
0,2 t-BHP	0,24 AIMS	< 10	36	< 10
0,076 H ₂ O ₂	0,24 AIMS	126	10	< 10

E) Emulsiopääpolymerointi (inertti kaasukehä)

Seos, joka koostui C₁₆-parafiinisulfonaatin Na-suolan 40-painoprosenttisesta vesiliuoksesta (2,6 g) (emulgointiaineliuos 3), natriumvinyylisulfonaatista (4,2 g), FeSO₄·7H₂O:sta (15 mg), vedestä (625 g), jolle oli tehty suolanpoistokäsittely, ja syöttestä 1 (80 g), kuumennettiin lämpötilaan 85 °C. Pitäen lämpötila arvossa 70 °C lisättiin sitten yhdellä kertaa osa syöttestä 2 (58 g) ja seosta sekoitettiin 15 min. Pitäen lämpötila arvossa 85 °C ja yhtäaikaisesti aloittaen lisättiin sitten jatkuvatoimisesti loppuosa syöttestä 1 (120 min:n aikana) ja syöttestä 2 (135 min:n aikana). Syötön 2 päätyttyä sekoitusta jatkettiin vielä 60 min lämpötilassa 85 °C ja tehtiin jälkistabilointi lisäämällä emulgointiaineliuosta 3 (12 g) ja pH nostettiin vesipitoista kalsiumhydroksiditahnaa (97 g kalsiumhydroksidia 85 g:ssa vettä) lisäämällä arvoon 8,0. Tulokseksi saadun vettä sisältävän polymeeridisersion kiintoainepitoisuus oli 48,1 paino-%.

Syöte 1:

1 170 g n-butyliakrylaattia

105 g akrylinitriiliä

225 g metakryylihappoa

0,5 g natriumvinyylisulfonaattia

15 g emulgointiaineliuosta 3

510 g vettä, jolle on tehty suolanpoistokäsittely

Syöte 2:

12 g natriumperokso-disulfaattia

375 g vettä, jolle on tehty suolanpoistokäsittely

Vettä sisältävän polymeeridisersion jäännösmonomeerisisältö koostui

260 mg:sta akryylnitriiliä/kg dispersiota ja

3 800 mg:sta n-butyylimakrylaattia/kg dispersiota.

Jälkipolymerointi (inertti kaasukehä)

Kussakin tapauksessa pääpolymeroinnissa aikaansaatuu vettä sisältävään polymeeridisersion (450 g) lisättiin 0,1 paino-% t-BHP:a tai NaPS:a (lämpötilassa 25 °C). Sen jälkeen lisättiin lämpötilassa 25 °C AIMS:n 1-painoprosenttista vesiliuosta (21,6 g) ja seosta pidettiin kussakin tapauksessa 24 h lämpötilassa 25 °C, ja sitten määritettiin jäännösmonomeerisisältö. Se oli paljon alle 1 paino-% ja koostui

17 mg:sta akryylnitriiliä/kg dispersiota ja

280 mg:sta n-butyylimakrylaattia/kg dispersiota (hapetteena t-BHP) tai

60 mg:sta akryylnitriiliä/kg dispersiota ja

770 mg:sta n-butyylimakrylaattia/kg dispersiota (hapetteena NaPS).

F) Emulsiopääpolymerointi (inertti kaasukehä)

Seos, joka koostui vinyylimakrylaatista (3,5 kg), emulgointiaineliuoksesta 2 (2,5 kg), natriumvinyyli-sulfo-naatista (0,25 kg), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:sta (1 g) ja vedestä (19 kg), jolle oli tehty suolanpoistokäsittely, kuumennettiin lämpötilaan 60 °C. Pitäen lämpötila arvossa 30 °C annosteltiin sitten jatkuvatoimisesti 3 h:n aikana liuos, joka sisälsi natriumperokso-disulfaattia (0,15 kg) vedessä (5,8 kg). Polymeroitumisen alkamisen myötä aloitettiin lisäksi monomeeriemulsion jatkuva syöttö (2 h). Initiaattorin lisäyksen päätyttyä seos pidettiin vielä 1 h lämpötilassa 60 °C ja jälkistabiloitiin emulgointiaineliuoksella 1 (0,7 kg), jäädytettiin huoneenlämpötilaan ja suoda-

tettiin suodattimen läpi, jonka huokoskoko oli 120 μm . Tulokseksi saadun vettä sisältävän polymeeridisersion kiintoainepitoisuus oli 49,2 paino-%, ja dispersion väliaineen pH oli 4,7.

5 **Monomeeriemulsion koostumus:**

37,5 kg vinyyliasettaattia

7,5 kg n-butyyliaakrylaattia

3,2 kg N-metylolimetakryyliamidin 48-painoprosenttista vesiliuosta

10 1,1 kg vettä sisältävää emulgointiaineliuosta 1

1,9 kg vettä sisältävää emulgointiaineliuosta 2

17,9 kg vettä, jolle on tehty suolanpoistokäsittely

Vettä sisältävän polymeeridisersion jäännösmonomeerisisältö koostui 2 800 mg:sta vinyyliasettaattia/kg dispersiota.

15

Jälkipolymerointi (inertti kaasukehä)

Pääpolymeroinnissa aikaansaadun vettä sisältävän polymeeridisersion (600 g) pH säädettiin väkevällä ammoniakilla arvoon 7,1. Sen jälkeen lisättiin lämpötilassa 25 °C yhdellä kertaa 0,2 paino-% t-BHP:a (dispergoituneen polymeerin määrästä laskettuna) 2-painoprosenttina vesiliuoksena. Sitten lisättiin lämpötilassa 25 °C jatkuvatoimisesti 30 min:n aikana AIMS:n 2-painoprosenttinen vesiliuos (35 g). Sen jälkeen vettä sisältävä polymeeridisersion jätettiin vielä 6 vuorokaudeksi itsekseen lämpötilaan 25 °C.

20

25

Sen jälkeen määritetty vinyyliasettaattijäännösmonomeerin pitoisuus enää vain 30 mg/kg dispersiota. Kokonaisjäännösmonomeeripitoisuus oli paljon alle 1 paino-% dispergoituneen polymeerin määrästä.

30

G) Emulsiopääpolymerointi (inertti kaasukehä)

Monomeeriemulsio (45 g) sekoitettiin veteen (615 g) ja seos kuumennettiin lämpötilaan 60 °C. Sen jälkeen lisättiin 5 paino-% hapeteliuoksesta, joka sisälsi natriumperoksidisulfaattia (4 g) vedessä (100 g), ja pelkiste-

35

liuoksesta, joka sisälsi Rongalit C:tä (2,7 g) vedessä (100 g), lämpötilassa 50 °C ja seosta sekoitettiin mainitussa lämpötilassa 15 min. Sitten lisättiin lämpötilassa 60 °C, yhtäaikaisesti aloittaen, jatkuvatoimisesti loppuosa

5 monomeeriemulsiosta (120 minuutin aikana), loppuosa hape-
teliuoksesta ja loppuosa pelkisteliuoksesta (kumpikin 135 min:n aikana) ja sen jälkeen reaktioseos pidettiin vielä 60 min lämpötilassa 60 °C. Saatiin aikaan vettä sisältävä polymeeridispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli

10 43,9 paino-% ja pH-arvo 2,3.

Monomeeriemulsion koostumus:

1 200 g n-butyylimakrylaattia
135 g akryylnitriiliä
13,5 g akryylihappoa

15 90 g sulfatoidun lauryylimakrolietoksylaatin (EO-aste: 30)
30-painoprosenttista vesiliuosta (= emulgointiaineliuos 4)
68 g etoksyloidun talirasva-alkoholin (EO-aste: 30) 20-
painoprosenttista vesiliuosta
770 g vettä, jolle on tehty suolanpoistokäsittely

20 **Vettä sisältävän polymeeridisersion jäännösmono-
meerisisältö koostui**

13 000 mg:sta n-butyylimakrylaattia/kg dispersiota ja
2 700 mg:sta akryylnitriiliä/mg dispersiota.

Jälkipolymerointi (inertti kaasukehä)

25 Pääpolymeroinnissa aikaansaatu vettä sisältävä polymeeridispersio (300 g) kuumennettiin lämpötilaan 70 °C palautusjäähdytintä käyttäen. Sen jälkeen lisättiin yhdellä kertaa 0,4 paino-% NaPS:a (5-painoprosenttina vesiliuoksena), dispergoituneen polymeerin määrästä laskettuna. Sitten annosteltiin 10 min:n aika AIMS:n 1-painoprosenttista vesiliuosta (yhteensä 0,2 paino-% AIMS:a, dispergoituneen polymeerin määrästä laskettuna), ja sen jälkeen seosta sekoitettiin vielä 3 h lämpötilassa 70 °C. Vettä sisältävä dispersio sisälsi sen jälkeen vielä

35 2 000 mg n-butyylimakrylaattia/kg dispersiota,

6 mg akryylnitriiliä/kg dispersiota ja
8 mg formaldehydiä/kg dispersiota.

Kokonaisjäännösmonomeeripitoisuus oli alle 1 paino-% dispergoituneen polymeerin määrästä.

5 H) Toistettiin esimerkki G, mutta monomeeriemulsion koostumus oli seuraava:

1 000 g etyyliakrylaattia

335 g vinyyliasettaattia

13,5 g akryylihappoa

10 90 g vettä sisältävää emulgointiaineliuosta 4

68 g vettä sisältävää emulgointiaineliuosta 5

770 g vettä, jolle on tehty suolanpoistokäsittely

Saatiin aikaan vettä sisältävä polymeeridispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli 43,6 paino-% ja pH-arvo 2,2.

15 **Vettä sisältävän polymeeridisersion jäännösmonomeerisisältö koostui**

7 300 mg:sta vinyyliasettaattia/kg dispersiota ja

180 mg:sta etyyliakrylaattia/mg dispersiota.

Lisäksi vettä sisältävä polymeeridispersio sisälsi

20 86 mg formaldehydiä/kg dispersiota.

Jälkipolymerointi (inertti kaasukehä)

Pääpolymeroinnissa aikaansaatu vettä sisältävä polymeeridispersio (300 g) kuumennettiin lämpötilaan 70 °C palautusjäähdytintä käyttäen. Sen jälkeen lisättiin yhdellä kertaa 0,4 paino-% NaPS:a (5-painoprosenttina vesiliuoksena), dispergoituneen polymeerin määrästä laskettuna. Sitten annosteltiin 10 min:n aika AIMS:n 1-painoprosenttista vesiliuosta (yhteensä 0,2 paino-% AIMS:a, dispergoituneen polymeerin määrästä laskettuna), ja sen jälkeen seosta sekoitettiin vielä 3 h lämpötilassa 70 °C. Kokonaisjäännösmonomeerisisältö oli sen jälkeen alle 1 paino-% ja koostui

30 30 mg:sta vinyyliasettaattia/kg dispersiota,

< 10 mg:sta etyyliakrylaattia/kg dispersiota ja

35 8 mg:sta formaldehydiä/kg dispersiota.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vettä sisältävän polymeeridispersio-
valmistamiseksi, jossa menetelmässä muodostetaan sellaisen
5 polymeerin vettä sisältävä dispersio, joka sisältää raken-
teessaan ainakin yhtä vähintään yhden eteenityydyttymättö-
män ryhmän sisältävää monomeeria kemiallisesti sitoutu-
neessa muodossa, sinänsä tunnetulla tavalla siten, että
vapaiden, ts. kemiallisesti sitoutumattomien, vähintään
10 yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen sisältävien
monomeerien kokonaispitoisuus vettä sisältävässä polyme-
eridispersiossa on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 1 pai-
no-% (vettä sisältävän polymeeridispersio polymeerisisäl-
löstä laskettuna) ja mainittua jäännösmonomeeripitoisuutta
15 pienennetään sen jälkeen radikaaliredoksi-initiaattorisys-
teemin avulla, joka käsittää ainakin yhden hapetteen ja
ainakin yhden yhden pelkisteen, t u n n e t t u siitä,
että kyseinen redoksi-initiaattorisysteemi sisältää pel-
kisteenä aminoiminometaanisulfiinihappoa ja/tai sen suo-
20 laa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että pienennettävä jäännösmonomeeripi-
toisuus on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 0,5 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
25 t u n n e t t u siitä, että pienennettävä jäännösmonomee-
ripitoisuus on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 0,1 pai-
no-%.

4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että dispergoitunut polymeeri si-
sältää rakenteessaan vähintään kahta toisistaan poikkeaa-
vaa, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältä-
vää monomeeria kemiallisesti sitoutuneessa muodossa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että dispergoitunut polymeeri toisaalta
35 sisältää rakenteessaan vähintään kahta toisistaan poikkeaa-

vaa, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävää monomeeria kemiallisesti sitoutuneessa muodossa ja toisaalta suhteen L_A/L_B arvo on vähintään 1,1, jossa merkinnässä L_A tarkoittaa vähennyksen kohteena olevan jäännösmonomeeriseoksen sen monomeerin molaalista liukoisuutta 25 °C:n lämpötilassa ja 1 baarin paineessa, jolla on mainituissa olosuhteissa suurin molaalinen liukoisuus veteen, ja L_B tarkoittaa vähennyksen kohteena olevan jäännösmonomeeriseoksen sen monomeerin vastaavaa liukoisuutta, jolla on mainituissa olosuhteissa pienin molaalinen liukoisuus veteen.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että L_A/L_B on vähintään 1,5.

7. Patenttivaatimusten 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähennyksen kohteena oleva jäännösmonomeeriseos sisältää ainakin yhtä monomeereista styreeni, butadieeni, n-butyylimakrylaatti ja 2-etyylimakrylaatti ja ainakin yhtä monomeereista akryylihappo, metakryylihappo, akryyliamidi ja metakryyliamidi.

8. Patenttivaatimusten 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähennyksen kohteena oleva jäännösmonomeeriseos sisältää akrylinitriiliä.

9. Patenttivaatimusten 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähennyksen kohteena oleva jäännösmonomeeriseos sisältää vinyylisetaattia ja/tai vinyylipropionaattia.

10. Patenttivaatimusten 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähennyksen kohteena oleva jäännösmonomeeriseos sisältää akryylihappoa.

11. Patenttivaatimusten 1 - 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sinänsä tunnetulla tavalla aikaansaatavan, vettä sisältävän polymeeridisersion kiintoainepitoisuus on 30 - 70 til-%.

12. Patenttivaatimusten 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sinänsä tunnetulla tavalla

aikaansaataavan, vettä sisältävän polymeeridisersion valmistamiseen käytetään myös vapaan formaldehydin lähteitä muodostavia aineita.

13. Patenttivaatimusten 1 - 12 mukainen menetelmä,
5 t u n n e t t u siitä, että vaikuttaminen redoksi-initiaattorisysteemin avulla jäännösmonomeeripitoisuuteen tapahtuu dispersion vettä sisältävän väliaineen pH-arvon ollessa 6 - 10.

14. Patenttivaatimusten 1 - 13 mukainen menetelmä,
10 t u n n e t t u siitä, että vaikuttaminen redoksi-initiaattorisysteemin avulla jäännösmonomeeripitoisuuteen tapahtuu lämpötilassa 50 - 80 °C.

15. Patenttivaatimusten 1 - 14 mukainen menetelmä,
15 t u n n e t t u siitä, että redoksi-initiaattorisysteemin aineosana on molekulaarinen happi.

16. Patenttivaatimusten 1 - 15 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että vaikuttaminen redoksi-initiaattorisysteemin avulla jäännösmonomeeripitoisuuteen tapahtuu lämpötilassa, joka on korkeampi kuin muodostuvan
20 vettä sisältävän polymeeridisersion alin kalvonmuodostuslämpötila.

17. Patenttivaatimusten 1 - 15 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että vaikuttaminen redoksi-initiaattorisysteemin avulla jäännösmonomeeripitoisuuteen tapahtuu lämpötilassa, joka on korkeampi kuin dispergoituneen polymeerin staattinen lasittumislämpötila.
25

18. Patenttivaatimusten 1 - 17 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että sinänsä tunnetulla tavalla aikaansaataava, vettä sisältävä polymeeridispersio on sekundaaridispersio.
30

19. Patenttivaatimusten 1 - 18 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että sinänsä tunnetulla tavalla aikaansaataavan, vettä sisältävä polymeeridisersion sisältämä dispergoitunut polymeeri valmistetaan vähintään yhden
35 eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävistä monomeereista

radikaalipolymerointimenetelmällä vettä sisältävässä emulsiossa.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että radikaalipolymerointi vettä
5 sisältävässä emulsiossa toteutetaan syöttömenetelmällä.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 50 - 100 paino-% polymeroitavista monomeereista lisätään polymerointiastiaan heti vettä sisältävässä emulsiossa toteutettavan radikaalipolymeroinnin alussa.
10

22. Patenttivaatimusten 19 - 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään 50 paino-% polymeroitavista monomeereista aminoiminometaanisulfiinihapon olematta läsnä.
15

23. Patenttivaatimusten 19 - 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistuksessa käytettävä radikaali-initiaattorisysteemi sisältää peroksodirikkihappoa ja/tai sen alkalimetallisuoloja.
20

24. Patenttivaatimusten 19 - 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistuksessa käytetään radikaali-initiaattorisysteeminä yksinomaan peroksodirikkihappoa ja/tai sen alkalimetallisuoloja ja/tai ammoniumsuolaa.
25

25. Patenttivaatimusten 19 - 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistuksessa käytetään alueella 70 - 100 °C olevaa polymerointilämpötilaa.
30

26. Patenttivaatimusten 19 - 25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistamiseksi polymeroitava monomeerikoostumus sisältää vähintään kahta toisistaan poikkeavaa, ainakin yhden eteeni tyydyttymättömän ryhmän käsittävää monomeeria ja lisäksi
si

70 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon
1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia
estereitä ja/tai styreeniä tai

70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä tai

5 70 - 99,9 paino-% vinylylikloridia ja/tai vinylidee-
nikloridia tai

40 - 99,9 paino-% vinyyliaasettaattia, vinyylipropio-
naattia ja/tai eteeniä.

27. Patenttivaatimusten 1 - 26 mukainen menetelmä,
10 t u n n e t t u siitä, että radikaaliredoksi-initiaatto-
risysteemin hapetteena käytetään peroksidia ja/tai hydro-
peroksidia.

28. Patenttivaatimusten 1 - 27 mukainen menetelmä,
15 t u n n e t t u siitä, että hapetteena käytetään t-butyyl-
lihydroperoksidia.

29. Patenttivaatimusten 1 - 28 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että radikaaliredoksi-initiaatto-
risysteemi käsittää myös sellaisen, vettä sisältävään
reaktioväliaineeseen liukenevan metalliyhdisteen, jonka
20 metallikomponentti voi esiintyä useilla hapetusasteilla.

30. Aminoiminometaanisulfiinihappoa ja/tai sen suo-
loja pelkisteenä sisältävän radikaaliredoksi-initiaatto-
risysteemin käyttö kemiallisesti sitoutumattomien, vapai-
den, vähintään yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoks-
25 en sisältävien monomeerien pitoisuuden pienentämiseen vet-
tä sisältävässä polymeeridispersiossa, joka pienennettävä
pitoisuus on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 1 paino-%
vettä sisältävän polymeeridisersion polymeerisisällöstä
laskettuna.



Missing part