

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) FI 925377 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **925377**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F 2/22
C08F 18/02
C08F 20/02
C08J 7/16
C09D133/02
C09D133/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.11.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.11.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.05.1993**

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

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

27.11.1991 US 799600

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Spada, Lonnie Thomas, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä lateksin laajenevuuden alentamiseksi

Förfarande för minskning av dilatans av latex

Menetelmä lateksin laajenevuuden alentamiseksi - Förfarande
för minskning av dilatans av latex

- 5 Tämä keksintö koskee emulsiopolymerointimenetelmiä lateksien valmistamiseksi, joilla on alhainen laajenevuus, emulsiopolymerointireaktioväliaineita, latekseja, päällystyskoostumuksia, päällystettyjä pintoja, ja tarttuneita pintoja.
- 10 Eräs ongelma erilaisilla latekseilla on niiden suuri laajenevuus. Pyrkimykset laajenevuuden kontrolloimiseksi aiheuttavat usein yhden tai usean toivottavan lateksiominaispiirteen menetyksen.
- 15 Tämä keksintö antaa käyttöön emulsiopolymerointimenetelmän lateksien valmistamiseksi, joilla on alhainen laajenevuus vaikuttamatta oleellisen haitallisesti toivottaviin lateksiominaisuuksiin. Menetelmässä polymeroidaan ainakin yksi monomeeri, joka on vinyylasetaattia, akryylihappoesteriä,
- 20 metakryylihappoesteriä ja/tai olefiinistä karboksyylihaptoa, kun läsnä on (a) ainakin yhtä vesiliukoista polymeeriä ja (b) ainakin yhtä ei-polymeroituvaa yhdistettä, jossa on ainakin yksi hydroksyyli-, amiini- ja/tai tioliryhmä. Emulsiopolymerointimenetelmässä käytettyjen ei-polymeroituvien
- 25 yhdisteiden kokonaismäärä on ainakin noin 0,01 ekvivalenttia/100 osaa emulsiopolymerointimenetelmässä käytettyjen polymeerien, kopolymeerien ja kopolymeroituvien monomeerien kokonaiskuivapainosta (kutsutaan tämän jälkeen "ekvivalenttia/100 osaa pcc"). Selityksessä ja patenttivaatimuksissa
- 30 käytettäessä käsite "vesiliukoinen polymeeri" tarkoittaa polymeeriä, joka on liuotettavissa konsentraatiossa ainakin noin 25 g/100 g vettä veteen, jonka lämpötila on noin 25 °C.
- Keksintö ottaa myös huomioon emulsiopolymerointireaktioväli-
- 35 aineen, menetelmällä muodostetun lateksin, pinnan päällystykseen tarkoitettun koostumuksen, päällystettyjä pintoja ja tarttuneita pintoja. Koostumus käsittää lateksin ja ainakin

yhtä muuta valmistusainetta; päällystetty pinta käsittää alustaa, jonka pinta on ainakin osaksi päällystetty lateksilla; ja tarttuneet pinnat käsittävät suuren joukon alustoja, joilla on vastakkain olevat pinnat, jotka on liitetty
5 yhteeseen lateksilla.

Emulsiopolymeroinnin reaktioväliaine käsittää (a) ainakin yhtä monomeeriä, joka on vinyyliasetaattia, akryylihappoesteriä, metakryylihapon esteriä ja/tai olefiinista karboksyylihappoa; (b) ainakin yhtä vesiliukoista polymeeriä; ja (c)
10 ainakin yhtä ei-polymeroituvaa yhdistettä, jossa on ainakin yksi hydroksyyli-, amiini- ja/tai tioliryhmä. Reaktioväliaineeseen lisättyjen ei-polymeroituvien yhdisteiden kokonaismäärä on ainakin noin 0,01 ekvivalenttia/100 osaa pcc.

15

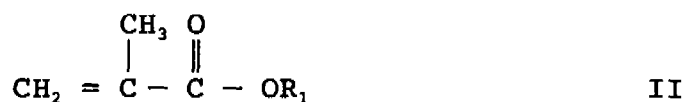
Keksinnön mukaisessa emulsiopolymerointimenetelmässä käytetyt monomeerit ovat vinyyliasetaattia, akryylihappoestereitä, metakryylihapon estereitä ja/tai olefiinisia karboksyylihappoja. Esimerkinomaisia akryylihappoestereitä ovat kaavan I mukaiset
20 van I mukaiset



25

ja tyypilliset metakryylihapon esterit ovat kaavan II mukaisia

30



jossa R_1 on alkyyliryhmä, substituoitu alkyyliryhmä, aryyli-
ryhmä, substituoitu aryyli-ryhmä, alkaryyliryhmä ja aralkyyli-
35 liryhmä, jossa on 1 - noin 15 hiiliatomia. Selityksessä ja patenttivaatimuksissa käytettäessä käsite "alkyyli" tarkoittaa syklisiä (monosyklisiä samoin kuin polysyklisiä) ja asyklisiä tyydyttyneitä hiilivetyryhmiä, jotka voivat olla joko haaroittuneita tai suoraketjuisia; käsite "substituoitu

alkyyli" tarkoittaa alkyyliiryhmää, jossa on ainakin yksi hydroksyyli-, amiini- tai tiolisubstituentti, tai näiden seoksia; käsite "aryyli" tarkoittaa tyydyttymättömiä sykli-
 5 lisesti konjugoitujen kaksoissidosten järjestelmään; käsite "substituoitu ariyli" tarkoittaa ariyliiryhmiä, jossa on ainakin yksi hydroksyyli-, amiini-, tiolisubstituentti, tai näiden seoksia; käsite "alkariyli" tarkoittaa ariyliiryhmää, jossa on alkyyliisubstituentti; ja käsite "aralkyyli" tar-
 10 koittaa alkyyliiryhmää, jossa on ariyliisubstituentti.

Tavallisia akryylihappoestereitä ovat ei-rajoittavasti mm. iso-bornyyliakrylaatti, iso-butyliakrylaatti, n-butyliakrylaatti, tert-butyliakrylaatti, sykloheksyyliakrylaatti,
 15 dodekyyliakrylaatti, 2-etoksietyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, 2-hydroksietyyliakrylaatti, 2-hydroksipropyliakrylaatti, metyyliakrylaatti, n-oktyyliakrylaatti, fenetyliakrylaatti, fenyyliakrylaatti, iso-propyyliakrylaatti ja n-tetradekyyliakrylaatti.

20

Joitain paremmin tunnetuista metakryylihapon estereistä ovat iso-bornyyliimetakrylaatti, iso-butyliimetakrylaatti, n-butyliimetakrylaatti, tert-butyliimetakrylaatti, tert-butyliaminoetyliimetakrylaatti, iso-dekyyliimetakrylaatti, dime-
 25 tyliaminoetyliimetakrylaatti, etyyliimetakrylaatti, 2-hydroksietyliimetakrylaatti, 2-hydroksipropyliimetakrylaatti, lauryliimetakrylaatti, metyyliimetakrylaatti, n-oktyyliimetakrylaatti, iso-propyyliimetakrylaatti ja tridekyyliimetakrylaatti.

30

Olefiinisiin karboksyylihappomonomeereihin luetaan mukaan sekä olefiiniset monokarboksyylihappomonomeerit että olefiiniset dikarboksyylihappomonomeerit. Esimerkinomaisia olefiinisiä monokarboksyylihappoja ovat ei-rajoittavasti mm.
 35 akryylihapo ja metakryylihapo. Fumaarihapo, itakonihapo ja maleiinihapo ovat esimerkkejä tyypillisistä olefiinisisistä dikarboksyylihapoista. Voidaan käyttää myös olefiinisten

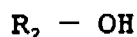
karboksyylihapponen seoksia.

Edullisesti ainakin noin 30 g, edullisemmin ainakin noin 35 g, ja edullisimmin ainakin noin 40 g vesiliukoista polymeeriä voidaan liuottaa noin 100 g:aan vettä lämpötilassa noin 25 °C. Vaihtoehtoisesti keksinnön mukaisessa emulsiopolymeroointimenetelmässä käytetty vesiliukoisen polymeerin määrä voi liueta yhtä suureen vesitilavuuteen (noin 25 °C:ssa) kuin vesimäärä, joka on läsnä keksinnön mukaisella emulsiopolymeroointimenetelmällä tuotetussa lateksissa. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty vesiliukoisen polymeerin määrä voi edullisesti liueta vesitilavuuteen (noin 25 °C:ssa), joka on noin 90 % (edullisemmin noin 75 % ja edullisimmin noin 50 %) keksinnön mukaisella menetelmällä tuotetussa lateksissa läsnä olevasta vesimäärästä.

Esimerkinomaisia vesiliukoisia polymeerejä ovat ei-rajoittavasti mm. polyvinyylialkoholi, polyvinyylipyrrolidoni, polyakryyliamidi, polyakrylonitriili, polyakryylihapponen, tärkkelykset, ksantaanikumi, hydroksialkyyliiselluloosat (esimerkiksi hydroksietyyliiselluloosa, hydroksipropyliiselluloosa), polyetyleenioksidin, ja kopolymerit, joissa on ainakin kaksi kokonaisuutta vinyyliasetatti, vinyylialkoholi, vinyylipyrrolidoni, akryyliamidi, akrylonitriili, akryylihapponen, metaakryylihapponen, styreeni, akryylihapponesterit, metakryylihapponesterit, tai näiden seokset.

Edustavia ei-polymeroituvia yhdisteitä ovat ei-rajoittavasti mm. alkoholit, amiinit ja tiolit. Edullisesti keksinnön mukaisesti käytetty/käytetyt polymeroituva(t) yhdiste(et) on/ovat alkoholeja ja/tai amiineja.

Alkoholit ovat monohydriisiä alkoholeja, dihydriisiä alkoholeja ja polyoleja. Selityksessä ja patenttivaatimuksissa käytettäessä käsite "polyolit" tarkoittaa alkoholeja, joissa on ainakin kolme hydroksyyliiryhmää. Esimerkinomaiset monohydriiset alkoholit ovat kaavan III mukaisia



III

jossa R_2 on alkyyli-ryhmä, substituoitu alkyyli-ryhmä, jossa on amiini- tai tiolisubstituentti, aryyli-ryhmä, substituoitu aryyli-ryhmä, jossa on amiini- tai tiolisubstituentti, aralkyyli-ryhmä, alkaryyli-ryhmä, heterosyklinen ryhmä, jossa on 1 - noin 15 hiiliatomia ja ainakin yksi heteroatomi kuten happi, typpi, rikki tai fosfori, tai hetero-ei-syklinen ryhmä, jossa on 1 - noin 15 hiiliatomia ja ainakin yksi heteroatomi kuten happi, typpi, rikki tai fosfori. Tavallisia monohydriisiä alkoholeja ovat ei-rajoittavasti mm. metanoli, etanoli, n-propanoli, isopropanoli, sek-butanoli, n-butanoli, tert-butanoli, neopentanoli, bentsyylialkoholi, n-amyylialkoholi, syklopropanoli, sykloheksanoli, sterolit, fenoli, bentsyylialkoholi ja furfuryylialkoholi.

Yleensä dihydriiset alkoholit ja polyolit ovat vastaavien kaavojen IV ja V mukaisia



IV



V

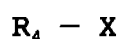
jossa R_3 on alkyleeni-ryhmä, jossa on noin 2 - noin 15 hiiliatomia, substituoitu alkyleeni-ryhmä, jossa on amiini- ja/tai tiolisubstituentti, sykloalkyleeni-ryhmä, jossa on noin 5 - noin 12 hiiliatomia, aryyli-ryhmä, jossa on noin 6 - noin 12 hiiliatomia, substituoitu aryyli-ryhmä, jossa on amiini- ja/tai tiolisubstituentti, heterosyklinen ryhmä, jossa on 1 - noin 15 hiiliatomia ja ainakin yksi heteroatomi kuten happi, typpi, rikki tai fosfori, tai hetero-ei-syklinen ryhmä, jossa on 1 - noin 15 hiiliatomia ja ainakin yksi heteroatomi kuten happi, typpi, rikki tai fosfori; ja m on kokonaisluku 1 - noin 5. Tyypillisiä dihydriisiä alkoholeja ovat ei-rajoittavasti mm. etyleeniglykoli, 1,2-propyleeniglykoli, 1,3-propyleeniglykoli, 1,3-butyleeniglykoli, 1,4-butyleeniglykoli, 2,3-butyleeniglykoli, cis-1,2-syklopen-

taanidioli, trans-1,2-syklopentaanidioli, cis-1,2-sykloheksaanidioli, trans-1,2-sykloheksaanidioli, m-hydroksifenoli, o-hydroksifenoli, p-hydroksifenoli ja 9,10-dihydroksiant-raseeni. Tavallinen polyoli on glyseroli.

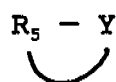
5

Amiinit ovat monoamiineja, polyamiineja tai näiden seoksia. Esimerkinomaisia monoamiineja ovat kaavojen VI ja VII mukaiset

10



VI



VII

15 ja esimerkinomaiset polyamiinit ovat kaavan VIII mukaisia



VIII

jossa R_4 on alkyyliryhmä, aryyliiryhmä, aralkyyliryhmä, alka-
 20 ryyliiryhmä, heterosyklinen ryhmä, jossa on 1 - noin 15 hiiliatomia ja ainakin yksi heteroatomi kuten happi, typpi, rikki tai fosfori, tai hetero-ei-syklinen ryhmä, jossa on 1 - noin 15 hiiliatomia ja ainakin yksi heteroatomi kuten happi, typpi, rikki tai fosfori, R_5 on alkyleeniryhmä, jossa
 25 on noin 2 - noin 15 hiiliatomia, sykloalkyleeniryhmä, jossa on noin 5 - noin 12 hiiliatomia, aryyliiryhmä, jossa on noin 6 - noin 12 hiiliatomia, heterosyklinen ryhmä, jossa on 1 - noin 15 hiiliatomia ja ainakin yksi heteroatomi kuten happi, typpi, rikki tai fosfori, tai hetero-ei-syklinen ryhmä,
 30 jossa on 1 - noin 15 hiiliatomia ja ainakin yksi heteroatomi kuten happi, typpi, rikki tai fosfori, R_6 on alkyleeniryhmä, jossa on noin 2 - noin 15 hiiliatomia, sykloalkyleeniryhmä, jossa on noin 5 - noin 12 hiiliatomia, aryyliiryhmä, jossa on noin 6 - noin 12 hiiliatomia, heterosyklinen ryhmä, jossa on
 35 1 - noin 15 hiiliatomia, tai ainakin yksi heteroatomi kuten happi, typpi, rikki tai fosfori, tai hetero-ei-syklinen ryhmä, jossa on 1 - noin 15 hiiliatomia ja ainakin yksi

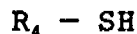
heteroatomi kuten happi, typpi, rikki tai fosfori, X on amino, primäärinen amiini tai sekundäärinen amiini, Y on -NH-, ja n on luku suurempi kuin 1. X on edullisesti primäärinen tai sekundäärinen amiini. Tyypillisiä monoamiineja

5 ovat rajoittumatta mm. metyyliamiini, tert-butyliamiini, dimetyyliamiini, isopropyylimetyyliamiini, trimetyyliamiini, etyylimetyyli-n-propyyliamiini, aniliini, N-metyylianiiliini, N,N-dimetyylianiiliini, ja N,N,3,5-tetrametyylianiiliini.

Tavallisia polyamiineja ovat rajoittumatta mm. ety-
 10 leenidiamiini, dietyleenitriamiini, trietyleenitetramiini, tetraetyleenipentamiini, pentaetyleeniheksamiini, aminoetyylipiperatsiini, piperatsiini, propyleenidiamiini, 1,3-diaminopropaani, iminobispropyyliamiini, dimetyyliaminopropyyliamiini, mentaanidiamiini ja heksametyleenidiamiini.

15

Tiolit ovat monotioleja tai polytioleja. Esimerkinomaisia monotioleja ovat kaavan IX mukaiset



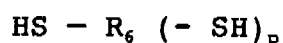
IX

20

jossa R_4 on edellä määritelty. Edustavia monotioleja ovat ei-rajoittavasti mm. metyylimerkaptani, etyylimerkaptani, n-propyylimerkaptani, isopropylimerkaptani, sec-butylimerkaptani, n-butylimerkaptani, tert-butylimerkaptani,
 25 neopentylimerkaptani, bentsyylimerkaptani, n-amylimerkaptani, syklopropyylimerkaptani ja fenyylimerkaptani.

Yleensä polytiolit ovat kaavan X mukaisia

30



X

jossa R_6 on edellä määritelty ja p on luku suurempi tai yhtä suuri kuin 1. Esimerkinomaisia polytioleja ovat ei-rajoittavasti mm. 1,2-etaaniditioli, 1,2-propaaniditioli, 1,3-pro-
 35 paaniditioli, 1,3-butaaniditioli, 1,4-butaaniditioli, 2,3-butaaniditioli ja 1,2,3-propaanitritioli.

Keksinnön mukaisessa emulsiopolymerointimenetelmässä käytetty ei-polymeroituvien yhdisteiden kokonaismäärä on edullisesti noin 0,01 - noin 0,1, edullisemmin noin 0,02 - noin 0,08, ja edullisimmin noin 0,03 - noin 0,05 ekvivalenttia/100 osaa pcc.

Keksinnön mukaisessa emulsiopolymerointimenetelmässä käytetään mahdollisesti myös aktiivista tai latenttia ristiliittämisreagenssia. Selityksessä ja patenttivaatimuksissa käytettäessä käsite "aktiivinen ristiliittämisreagenssi" tarkoittaa funktionaalista monomeeriä, joka aikaansaa välittömästi polymeerin ristiliittymisen emulsiopolymeerin alkumuo-

10 dostuksen aikana (ts. polymeroitumisvaiheen aikana) emulsiopolymeerin molekyylipainon lisäämiseksi. Emulsiopolymeerin ristiliittämiseen aktiivisella ristiliittämisreagenssilla ei vaadita seuraavia kuivaus- tai muita kovetustekniikoita. Tämän tyyppiset monomeerit käsittävät yleensä yhdisteitä, jotka sisältävät noin 2 - noin 5 etyleenisesti tyydyttymätöntä ryhmää yhdessä molekyylissä, jossa tyydyttymätön

15 ryhmät voivat ottaa osaa additiopolymerointiin vapaaradikaalisesti. Tyypillisiä aktiivisia ristiliittämisreagensseja ovat ei-rajoittavasti mm. alkyleeniglykolidiakrylaatit ja -metakrylaatit kuten etyleeniglykolidiakrylaatti, 1,3-butyleeniglykolidiakrylaatti, propyleeniglykolidiakrylaatti, trietyleeniglykolidimetakrylaatti, 1,3-glyserolidimetakrylaatti, 1,1,1-trimetylolipropaanidimetakrylaatti, 1,1,1-trimetylolietaanidiakrylaatti, pentaerytritolitrimetakrylaatti, sorbitolipentametakrylaatti, metyleenibismetakryyliamidi, divinyylibentseeni, vinyylimetakrylaatti, vinyyl-

25 krotonaatti, vinyyliakrylaatti, divinyyliadipaatti; di- ja tri-allyyliyhdisteet kuten triallyylisyanuraatti, triallyyli-isosyanuraatti, diallyyliftalaatti, allyylimetakrylaatti, allyyliakrylaatti, diallyylimaleaatti, diallyylifumaraatti, diallyyli-itakonaatti, diallyylimalonaatti, diallyylikarbonaatti, triallyylisitraatti, triallyyliakonitaatti; di-

30 vinyylieetteri ja etyleeniglykolidivinylieetteri.

Selityksessä ja patenttivaatimuksissa käytettynä käsite "latentti ristiliittämisreagenssi" tarkoittaa polyfunktio-
naalista monomeeriä, jossa osa funktionaalisuudesta tulee
polymerointiin muiden monomeerien kanssa polymeeriemulsios-
sa, jäännösfunktionaalisuuden aiheuttaessa polymeerin risti-
liittymisen seuraavalla energianlisäyksellä yleensä lämmöl-
lä, esimerkiksi kuivaamalla tai kovettamalla lateksihiukka-
set, usein katalysaattorin läsnä ollessa, tai säteilyä käyt-
tämällä. Seuraavan energialisäyksen yhteydessä latentti
ristiliittämisreagenssi muodostaa veteenliukenemattoman
ristiliittymisverkoston, jolloin ristiliittyminen laukais-
taan yleensä lämmöllä tai säteilyllä sen jälkeen kun poly-
meeriemulsio on muodostettu ja lisätty. Esimerkkejä laten-
teista ristiliittämisreagensseista ovat ei-rajoittavasti mm.
N-alkyloamidit α, β -etyleenisesti tyydyttymättömistä karbok-
syylihapoista, joissa on noin 3 - noin 10 hiiliatomia, kuten
N-metyliakryyliamidi, N-etanoliakryyliamidi, N-propanoli-
akryyliamidi, N-metylolimetakryyliamidi, N-etanolimetakryy-
liamidi, N-metylolimaleamidi, N-etanolimaleamidi, N-metylo-
li-maleiinihappopuoliamidi, N-metyloli-maleiinihappopuoli-
amidiesterit; vinyylaromaattisten happojen N-alkyloliami-
dit, kuten N-metyloli-p-vinyylibentsamidi; N-(alkoksimetyy-
li)akrylaatit ja -metakrylaatit, jossa alkyyliryhmässä on
1 - noin 8 hiiliatomia, kuten N-(metoksimetyyli)akryyliami-
di, N-(butoksimetyyli)akryyliamidi, N-(metoksimetyyli)meta-
kryyliamidi; N-metyloli allyylikarbamaatti ja sen N-alkoksi-
metyyli johdannaiset kuten N-(butyylioksimetyyli)allyylikar-
bamaatti ja N-(metoksimetyyli)allyylikarbamaatti, samoin
kuin näiden monomeerien seokset allyylikarbamaatin, akryy-
liamidin tai metakryyliamidin kanssa.

Keksinnön mukaisessa emulsiopolymerointimenetelmässä käyte-
tään mahdollisesti myös pinta-aktiivisia aineita, siemeniä,
ketjunsiiirtoreagensseja, katalysaattoreita, samoin kuin
 muita valmistusaineita.

Keksinnön mukaisessa emulsiopolymerointimenetelmässä käyte-

tään ammattimiesten tuntemia emulsiopolymerointitekniikkoja. Esiitys tällaisista tekniikoista esiintyy Rohm and Haas-julkaisussa CM-104A/cf otsikolla Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers, joka julkaisu liitetään tähän kokonaisuudessaan viitteeksi. Keksinnön mukaisessa emulsiopolymerointimenetelmässä käytetään oleellisesti samoja monomeerien, vesiliukoisten polymeerien, ristiliittämisreagenssien, pinta-aktiivisten aineiden, siementen, ketjunsuureagenssien, katalysaattorien ja muiden valmistusaineiden määriä kuin tekniikan tason menetelmässä samaan loppukäyttöön tarkoitettujen lateksien valmistamiseksi. Keksinnön mukaiselle polymerointimenetelmälle on tunnusomaista, että ainakin osa prosessista tapahtuu ainakin yhden ei-kopolymeroituvan yhdisteen läsnä ollessa ja että menetelmässä käytetään ainakin noin 0,01 ekvivalenttia ei-polymeroituvia yhdisteitä/100 osaa emulsiopolymerointimenetelmässä käytettyjen polymeerien, kopolymerien ja kopolymeroituvien monomeerien kokonaiskuivapainoa. Ei-polymeroituvat yhdisteet lisätään aluksi reaktoriin ja/tai lisätään viiveellä synteessin aikana. Edullisesti ei-polymeroituvat yhdisteet lisätään aluksi reaktoriin.

Emulsiopolymerointimenetelmän katsotaan edenneen loppuun kun initiaattorin lopullinen määrä lisätään reaktioväliaineeseen varmistamaan, että oleellisesti kaikki lisätty monomeeri on polymeroitunut. Edullisesti emulsiopolymerointimenetelmän katsotaan päättyneen, kun monomeeriä sisältävän esiemulsion lisäys on suoritettu loppuun.

Keksinnön mukaista emulsiopolymerointimenetelmää käyttämällä muodostetut lateksit säilyttävät toivottavat ominaispiirteensä samalla, kun ne eivät laajene käytännössä lainkaan. Laajenevalla lateksilla on ei-lineaarinen viskositeetin kasvu kasvavalla leikkausnopeudella. (Vastakohtana newtonilaisella lateksilla on oleellisen lineaarinen viskositeetin kasvu leikkausnopeuden kasvaessa, kun taas pseudoplastisella lateksilla on ei-lineaarinen viskositeetin aleneminen

leikkauksen kasvaessa.)

Edullisessa suoritusmuodossa lateksi on puuliimaa. Keksinnön tässä versiossa, synteessissä käytetyt monomeerit ovat tyypil-
 5 lisesti vinyyliasetaattia, metakryylihappoa, butyyliakrylaattia ja/tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia; vesiliukoinen polymeeri on yleensä polyvinyylialkoholia ja/tai hydroksietyyliselluloosaa; ei-polymeroituva yhdiste on tavallisesti glykolia; ristiliittämisreagenssi on tavallisesti N-mety-
 10 loliakryyliamidia, triallyylisyanuraattia ja/tai N-(isobutoksimetyyli)akryyliamidia; ja pinta-aktiivinen aine on usein anionisia pinta-aktiivisia aineita (esimerkiksi alkyyli-
 lifenyylisulfaatteja ja sulfonaatteja ja alkyylisulfosuk-
 kinaatteja), ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita (esimerkik-
 15 si alkylaryylipolyeetterialkoholeja, alkyyliolenolietoksy-
 laatteja, alkyylietoksy-laatteja ja/tai etyleenioksidi/propy-
 leenioksidi-blokkipolymeerejä). Näiden materiaalien edulliset ja edullisemmat konsentraatiot, joita käytetään keksinnön mukaista puuliimalateksia syntetisoitaessa esitetään
 20 alla taulukossa I.

Taulukko I

		<u>Konsentraatio</u>	
		<u>Edullinen</u>	<u>Edullisempi</u>
25	<u>Valmistusaine</u>		
	Monomeeri, paino-% ^a	noin 80 - noin 98	noin 85 - noin 96
30	Vesiliukoinen polymeeri, paino-%	noin 1,5 - noin 10	noin 2 - noin 5
	Ei-polymeroituva yhdiste ^b	noin 0,01 - noin 0,1	noin 0,02 - noin 0,08
35	Ristiliittymis- reagenssi, paino-%	noin 1 - noin 8	noin 2 - noin 6

Pinta-aktiivinen	noin 0,1 -	noin 0,25 -
aine, paino-%	noin 2	noin 1

a. Selityksessä ja patenttivaatimuksissa käytettäessä käsite
 5 "paino-%" tarkoittaa emulsiokopolymerointimenetelmän aikana
 lateksin valmistuksessa käytetyn vastaavan polymeerisen,
 kopolymeerisen tai monomeerisen valmistusaineen kokonais-
 kuivapainoa jaettuna emulsiokopolymerointimenetelmän aikana
 10 lateksin valmistuksessa käytettyjen vastaavien polymeeris-
 ten, kopolymeeristen tai monomeeristen valmistusaineiden
 kokonaispainolla, kertoen tämän osamäärän 100 %:lla. Esi-
 merkkejä tällaisista polymeerisistä, kopolymeerisistä ja
 monomeerisistä valmistusaineista ovat monomeerit, vesi-
 liukoinen polymeeri, monomeeriset ristiliittämisreagenssit
 15 ja kopolymeroituvat pinta-aktiiviset aineet.

b. Ei-polymeroituvan yhdisteen konsentraatio ilmaistaan
 yksikössä ekvivalenttia/100 osaa pcc.

20 Monomeerisestä valmistusaineesta. Monomeerinen komponentti
 käsittää edullisesti noin 0,1 - noin 2 paino-% metakryyli-
 happoa, ainakin noin 60 paino-% vinyylasetaattia, ja alle
 noin 20 paino-% butyyliakrylaattia ja/tai 2-etyyliheksyy-
 liakrylaattia. Edullisemmin monomeerinen komponentti käsit-
 25 tää noin 0,25 - noin 1 paino-% metakryylihappoa, ainakin
 noin 75 paino-% vinyylasetaattia ja alle noin 10 paino-%
 butyyliakrylaattia ja/tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia.

Keksinnön mukaiset puuliimalateksit valmistetaan esimerkiksi
 30 viivästyneellä lisäysemulsiopolymerointimenetelmällä. Erääs-
 sä edullisessa puuliimalateksisynteesimenetelmässä vettä,
 hydroksietyyliiselluloosaa, puskuria (jonka puskurointika-
 pasiteetti on yleensä pH-alueella noin 5,5 - noin 7 ja edul-
 lisesti pH-alueella noin 6 - noin 7), vaahtoamisenestoainet-
 35 ta ja ei-polymeroituva yhdiste lisätään anti-laajenevuus-
 reaktoriin. Sitten reaktori kuumennetaan yleensä noin 65 -
 82 °C:seen edullisesti huuhtoen reaktoria inertillä kaasulla

kuten typellä oleellisesti kaiken hapen poistamiseksi reaktorista. Reaktoriin lisätään osa esiemulsiosta, joka käsittää vettä, polyvinyylialkoholia, pinta-aktiivisen aineen, monomeerit ja ristiliittämisreagenssia) samalla kun reaktorin lämpötila on yleensä välillä suunnilleen huoneenlämpötila ja noin 82 °C, ja edullisesti reaktorin lämpötilan ollessa välillä suunnilleen huoneenlämpötila ja 71 °C. Reaktoriin lisätty esiemulsion osuus käsittää tavallisesti noin 1 - noin 10 (ja edullisesti noin 3 - noin 7) paino-% emulsiopolymerointimenetelmän aikana käytetyn esiemulsion koko painomäärästä. Kun reaktoriin on lisätty osa esiemulsiosta ja reaktori saavuttaa lämpötilan ainakin noin 38 °C ja edullisesti ainakin noin 60 °C, reaktoriin lisätään initiaattoria ja aktivaattoria. Initiaattorin ja aktivaattorin lisäämisen jälkeen aloitetaan esiemulsion loppuosan viivytetty lisäys. Reaktoriin lisätyt nimikkeet muodostavat tilapäisen emulsiopolymerointireaktioväliaineen. Tulokseksi saatu reaktio emulsiopolymerointireaktioväliaineen kanssa muodostaa keksinnön mukaisen lateksin. Esiemulsion viivästynyt lisäys kestää tyypillisesti jopa noin 3 tuntia. Tyypillisesti reaktoriin lisätään esiemulsion viivästyneen lisäyksen aikana myös lisää initiaattoria.

Esiemulsion viivästyneen lisäyksen loppuun saattamisen jälkeen lisätään tavallisesti vielä initiaattoria pitäen lateksin samalla korotetussa reaktiolämpötilassa varmistamaan, että oleellisesti kaikki monomeerit polymeroituvat. Yleensä käytetään samaa initiaattoria milloin hyvänsä initiaattoria käytetään. Esimerkinomaisia initiaattoreita ovat ei-rajoitavasti mm. ammoniumpersulfaatti, kaliumpersulfaatti, natriumpersulfaatti, t-butyylivetyperoksidi, vetyperioksidi ja näiden seokset. Tyypillisiä aktivaattoreita ovat natriumformaldehydisulfoksyylaatti, natriummetabisulfiitti ja näiden seokset.

35

Lateksi, jonka kiintoainepitoisuus on yleensä noin 40 - noin 60 paino-% lateksin kokonaispainosta, saa kaiken esiemulsion

ja initiaattorin lisäyksen jälkeen jäähtyä ympäristön - tai huoneenlämpötilaan.

Keksinnön mukaisia laajenemattomia puuliimalatekseja käytetään ammattimiesten hyvin tuntemia tekniikkoja käyttäen.

Esimerkit

Seuraavissa esimerkeissä osoitetaan keksinnön mukaisen emulsiopolymerointimenetelmän kyky tuottaa latekseja, joilla on oleellisesti samat toivottavat ominaispiirteet mutta drastisesti alentunut laajenevuus mikäli lainkaan. Esimerkissä 1, joka on tarkoitettu kuvaamaan keksintöä ei-rajoittavasti (keksintö määritellään patenttivaatimuksilla), esitetään puuliimalateksin synteesi keksinnön mukaisella menetelmällä. Esimerkissä 1 valmistetulla lateksilla on erinomaiset tarttumisominaisuudet, eikä laajenevuutta. Esimerkissä 2, joka on vertailuesimerkki, esitetään puuliimalateksin synteesi, jolla lateksilla on erinomaiset tarttumisominaispiirteet mutta ei-hyväksyttävä laajenevuus. Ainoa oleellinen ero esimerkkien 1 ja 2 emulsiopolymerointimenetelmän välillä on propyleeniglykolin käyttö esimerkissä 1.

Esimerkki 1

A. Puuliimalateksin synteesi

Valmistettiin hydroksietyyliselluloosaliuos liuottamalla Cellosize QP09-tavaramerkin hydroksietyyliselluloosaa (noin 13,5 g; saatavissa yhtiöstä Union Carbide) noin 123 g:aan vettä. Valmistettiin polyvinyylialkoholiliuos liuottamalla Airvol 205-tavaramerkin polyvinyylialkoholia (noin 9,6 g; saatavissa yhtiöstä Air Products) noin 86 g:aan tislattua vettä. Esiemulsio muodostettiin sekoittamalla vettä (noin 165 g), polyvinyylialkoholiliuos (noin 87 g), Triton X 405-tavaramerkin ei-ionista pinta-aktiivista ainetta (noin 3,8 g; noin 100 % aktiivista; saatavissa yhtiöstä Union Carbide), metakryylihappoa (noin 3,9 g), N-metylooliakryyliamidi-liuosta (noin 56,1 g; noin 48 % aktiivista), Aerosol OT75-tavaramerkin anionista pinta-aktiivista ainetta (noin 0,5 g;

noin 75 % aktiivista; saatavissa yhtiöstä American Cyanamide) ja vinyyliasettaattia (noin 612 g). Seuraavaksi valmistettiin initiaattoriliuos sekoittamalla vettä (noin 100 g) ja ammoniumpersulfaattia (noin 4 g), ja aktivaattoriliuos
 5 muodostettiin sekoittamalla vettä (noin 9,1 g) ja natriumformaldehydisulfoksylaattia (noin 0,5 g), lisäten natriumformaldehydisulfoksylaatin aktivaattoriliuoksen valmistamiseksi juuri ennen reaktiota.

10 Reaktoriin lisättiin vettä (noin 113 g), hydroksietyylliseluloosaliuos (noin 124 g), natriumasettaattia (noin 2,5 g), Foamaster VF-tavaramerkin vaahtoamisenestoainetta (noin 0,93 g; saatavissa yhtiöstä Henkel), ja propyleeniglykolia (noin 10 g).

15

Sitten reaktori puhallettiin typellä, kuumennettiin, ja lisättiin noin 46 g esiemulsiota. Kun reaktori saavutti lämpötilan noin 66 °C, reaktoriin lisättiin noin 0,45 g ammoniumpersulfaattia noin 4 ml:ssa vettä, ja noin 2 ml
 20 aktivaattoriliuosta. Kun lämpötila reaktorin sisällä tasoitui, reaktoriin lisättiin lämpöä. Kun reaktorin lämpötila saavutti noin 77 °C, käynnistettiin initiaattoriliuoksen syöttö nopeudella noin 1,2 ml/15 min. Kun reaktorin lämpötila saavutti noin 82 °C, käynnistettiin esiemulsiosyöttö
 25 nopeudella noin 10 ml/15 min. Noin tunnin kuluttua esiemulsion viivästyneen syötön aloituksesta esiemulsion syöttönopeus nostettiin noin 24 ml:aan/15 min, ja initiaattoriliuoksen syöttönopeus nostettiin noin 2 ml:aan/15 min. Noin kahden tunnin kuluttua esiemulsiosyötön aloittamisesta esiemulsion syöttönopeus nostettiin edelleen noin 50 ml:aan/15
 30 min. Lämpötila pidettiin reaktorin sisällä koko esiemulsion viivästyneen syötön ajan noin 82 °C:ssa.

Viivästyneiden syöttöjen loppuun saattamisen jälkeen lämpötila reaktorin sisällä nostettiin noin 88 °C:seen ja pidettiin siinä noin 30 min ajan. Seuraavaksi reaktori sai jäähtyä, ja reaktoriin lisättiin noin 4 ml aktivaattoriliuosta.

Kun lämpötila reaktorin sisällä putosi alle 38 °C:seen, lateksipuuliima poistettiin reaktorista.

B. Lateksi tarttumisen arviointi

- 5 Lateksipuuliimalla testattiin laajenevuus, siveltevyys ja tarttumislujuus, ja tulokset esitetään seuraavassa taulukossa II:

Taulukko II

10

	Propy- leeni- <u>Esim. glykoli^a</u>	Laajenevuus ^b , 0 - alhainen -> <u>10 - suuri</u>	Sivel- <u>tävyys^c</u>	Tarttumislui- juus ^d , kuidun <u>repeämis-%</u>	
	1	0,04	0	erinomainen	100
15	2	0	10	huono	100

- a. Propyleeniglykolikonsentraatio on yksikössä ekvivalenttia/100 osaa emulsiopolymerointimenetelmässä käytettyjen polymeerien, kopolymeerien ja kopolymeroituvien monomeerien kokonaiskuivapainosta.

- b. Laajenevuus testattiin hankaamalla lateksia peukalon ja etusormen välillä.

- c. Siveltevyys testattiin lisäämällä noin 10 g lateksia koivupaneliin, jonka koko oli 15,24 cm x 15,24 cm x 0,48 cm ja käyttämällä 2,54-cm sivellintä lateksin levittämiseksi. Jos lateksia levitettäessä ei havaittu siveltimen vetojälkeä, siveltevyys arvosteltiin erinomaiseksi. Kun lateksin levityksessä havaittiin äärimmäinen siveltimen vetojälki, siveltevyys arvosteltiin huonoksi.

- 30 d. Tarttumislujuus testattiin käyttämällä laitoksen the American Plywood Association testimenettelytapaa PS5171.

Esimerkki 2

Vertailutesti

- 35 Valmistettiin toinen lateksipuuliima käyttämällä esimerkin 1 synteesimenettelytapaa yhdellä perusmodifikaatiolla. Ainoa merkittävä modifikaatio oli, ettei synteesissä käytetty

propyleeniglykolia. Tulokseksi saadulla puuliimalateksilla arvioitiin laajenevuus, siveltävyys ja tarttumislujuus, ja tulokset esitetään myös taulukossa II edellä.

- 5 Kuten taulukosta II voidaan nähdä, laajenevuus poistui esi-
merkin 1 emulsiopolymerointimenetelmässä samalla kun säily-
tettiin lateksin erinomaiset puuliimaominaispiirteet käyttä-
en noin 0,04 ekvivalenttia propyleeniglykolia/noin 100 osaa
emulsiopolymerointimenetelmässä käytettyjen polymeerien,
10 kopolymeerien ja kopolymeroituvien monomeerien kokonais-
kuivapainoa.

- Vaikka tämä keksintö on kuvattu yksityiskohtaisesti sen
määrättyihin edullisiin versioihin viitaten, ovat muut ver-
15 siot mahdollisia. Sen vuoksi oheisten patenttivaatimusten
henkeä ja suoja-alaa ei välttämättä rajoitu tähän sisällyte-
tyn edullisten suoritusmuotojen kuvaukseen.

Patenttivaatimukset

1. Emulsiopolymerointimenetelmä lateksin muodostamiseksi, jossa menetelmässä emulsiopolymeroidaan ainakin yhtä monomeeriä, joka on vinyyliasetaatia, akryylihappestereitä, metakryylihapon estereitä ja/tai olefiinisiä karboksyylihap-
5 poja, kun läsnä on:
(a) ainakin yhtä vesiliukoista polymeeriä ja
(b) ainakin yhtä ei-polymeroituvaa yhdistettä, jossa on ainakin yksi hydroksyyli-, amiini- ja/tai tioliryhmä,
10 t u n n e t t u siitä, että menetelmässä käytettyjen ei-polymeroituvien yhdisteiden kokonaismäärä on ainakin noin 0,01 ekvivalenttia/100 osaa emulsiopolymerointimenetelmässä käytettyjen polymeerien, kopolymeerien ja kopolymeroituvien monomeerien kokonaiskuivapainosta.
- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä käytettyjen ei-polymeroituvien yhdisteiden kokonaismäärä on noin 0,01 - noin 0,1 ekvivalenttia/100 osaa emulsiopolymerointimenetelmässä käytettyjen
20 polymeerien, kopolymeerien ja kopolymeroituvien monomeerien kokonaiskuivapainosta.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä käytettyjen ei-polymeroituvien
25 yhdisteiden kokonaismäärä on noin 0,02 - noin 0,08 ekvivalenttia/100 osaa emulsiopolymerointimenetelmässä käytettyjen polymeerien, kopolymeerien ja kopolymeroituvien monomeerien kokonaiskuivapainosta.
- 30 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, menetelmässä käytettyjen ei-polymeroituvien yhdisteiden kokonaismäärä on noin 0,03 - noin 0,05 ekvivalenttia/100 osaa emulsiopolymerointimenetelmässä käytettyjen polymeerien, kopolymeerien ja kopolymeroituvien monomeerien
35 kuivapainosta.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että monomeeri on akryylihappoa, iso-bornyyliak-
rylaattia, iso-bornyylimetakrylaattia, iso-butyylimetakrylaat-
tia, iso-butyylimetakrylaattia, n-butyylimetakrylaattia, n-
5 butyylimetakrylaattia, tert-butyylimetakrylaattia, tert-butyylimetakrylaattia, tert-butyyliminoetyylimetakrylaattia, sykloheksyyliakrylaattia, iso-dekyylimetakrylaattia, dime-
tyyliminoetyylimetakrylaattia, dodekyylimetakrylaattia, 2-
etoksietyylimetakrylaattia, etyylimetakry-
10 laattia, 2-etyyliheksyyliakrylaattia, fumaarihappoa, 2-hyd-
roksietyylimetakrylaattia, 2-hydroksietyylimetakrylaattia, 2-
hydroksipropyylimetakrylaattia, 2-hydroksipropyylimetakrylaat-
tia, itakonihappoa, lauryylimetakrylaattia, maleiinihappoa,
metakryylihappoa, metyylimetakrylaattia, metyylimetakrylaattia,
15 n-oktyylimetakrylaattia, n-oktyylimetakrylaattia, fenetyylimetakrylaattia, fenetyylimetakrylaattia, iso-propyylimetakrylaattia, iso-
propyylimetakrylaattia, n-tetradekyylimetakrylaattia, tridekyylimetakrylaattia ja/tai vinyylisetaattia.
- 20 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että monomeeri on metakryylihappoa ja/tai vinyylisetaattia.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
25 t u siitä, että menetelmässä käytetty vesiliukoinen poly-
meeri on liuotettavissa vesitilavuuteen lämpötilassa noin
25 °C, jolloin vesitilavuus on yhtä suuri kuin muodostunees-
sa lateksissa läsnä oleva vesimäärä.
- 30 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että vesiliukoinen polymeeri on polyvinyylialko-
holia, polyvinyylipyrrolidonia, polyakryyliamidia, polyakry-
lonitriiliä, polyakryylihappoa, tärkkelystä, ksantaanikumia,
hydroksialkyyliselluloosia, polyetyleenioksidia ja/tai kopo-
35 lymeerejä, jossa on ainakin kaksi vinyylisetaatti-, vinyylialkoholi-, vinyylipyrrolidoni-, akryyliamidi-, akrylonitriili-, akryylihappo-, metakryylihappo-, styreeni-, akryyli-

happoesterien ja/tai metakryylihappokokonaisuutta.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että ei-polymeroituva yhdiste on alkoholeja,
5 amiineja ja/tai tioleja.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että ei-polymeroituva yhdiste on monohydrisiä
alkoholeja, dihydrisiä alkoholeja, polyoleja, monoamiineja
10 ja/tai polyamiineja.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että ei-polymeroituva yhdiste on ainakin yhtä
dihydristä alkoholia.

15

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että monomeeri on akryylihappoa, iso-bornyyliak-
rylaattia, iso-bornyyylimetakrylaattia, iso-butyylimetakrylaat-
tia, iso-butyylimetakrylaattia, n-butyylimetakrylaattia, n-
20 butyylimetakrylaattia, tert-butyylimetakrylaattia, tert-butyylimetakrylaattia, tert-butyyliminoetyylimetakrylaattia, sykloheksyylimetakrylaattia, iso-dekyylimetakrylaattia, dime-
tyyliminoetyylimetakrylaattia, dodekyylimetakrylaattia, 2-
etoksietyylimetakrylaattia, etyylimetakry-
25 laattia, 2-etyyliheksyylimetakrylaattia, fumaarihappoa, 2-hyd-
roksietyylimetakrylaattia, 2-hydroksietyylimetakrylaattia, 2-
hydroksipropyylimetakrylaattia, 2-hydroksipropyylimetakrylaat-
tia, itakonihappoa, lauryylimetakrylaattia, maleiinihappoa,
metakryylihappoa, metyylimetakrylaattia, metyylimetakrylaattia,
30 n-oktyylimetakrylaattia, n-oktyylimetakrylaattia, fenetyylimetakrylaattia, fenetyylimetakrylaattia, iso-propyylimetakrylaattia, iso-propyylimetakrylaattia, n-tetradekyylimetakrylaattia, tridekyylimetakrylaattia ja/tai vinyyliaasetaattia; vesiliukoinen polymeeri on polyvinyylialkoholia, polyvinyylipyrrolidonia,
35 polyakryyliamidia, polyakrylonitriiliä, polyakryylihappoa, tärkkelyksiä, ksantaanikumia, hydroksialkyyliselluloosia, polyetyleenioksideja ja/tai kopolymeerejä, joissa kopolyme-

reissä on ainakin kaksi vinyyliasetatti-, vinyylialkoholi-, vinyylipyrrolidoni-, akryyliamidi-, akrylonitriili-, akryylihap-
 5 roituva yhdiste on alkoholeja, amiineja ja/tai tioleja.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että monomeeri on metakryylihappoa ja/tai vinyy-
 10 liasetattia; vesiliukoinen polymeeri on polyvinyylialkoho-
 lia ja/tai hydroksialkyyliiselluloosia; ja ei-polymeroituva
 yhdiste on alkoholeja ja/tai amiineja.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että monomeeri on metakryylihappoa ja/tai vinyy-
 15 liasetattia; vesiliukoinen polymeeri on polyvinyylialkoho-
 lia ja/tai hydroksietyyliiselluloosaa; ja ei-polymeroituva
 yhdiste on ainakin yhtä dihydristä alkoholia.

15. Emulsiopolymerointireaktioväliaine, joka sisältää:
 20 (a) ainakin yhtä monomeeriä, joka on vinyyliasetattia,
 akryylihappestereitä, metakryylihappestereitä ja/tai ole-
 fiinisä karboksyylihappoja;
 (b) ainakin yhtä vesiliukoista polymeeriä; ja
 (c) ainakin yhtä ei-polymeroituvaa yhdistettä, jossa on
 25 ainakin yksi hydroksyyli-, amiini- ja/tai tioliryhmä,
 t u n n e t t u siitä, että reaktioväliaineessa läsnä ole-
 vien ei-polymeroituvien yhdisteiden kokonaismäärä on ainakin
 noin 0,01 ekvivalenttia/100 osaa reaktioväliaineeseen lisät-
 30 tyjen polymeerien, kopolymeerien ja kopolymeroituvien mono-
 meerien kokonaiskuivapainosta.

16. Lateksi, t u n n e t t u siitä, että se on muodostettu
 patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä.

35 17. Pinnan päällystämiseen tarkoitettu koostumus, t u n -
 n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 16
 mukaista lateksia ja ainakin yhtä muuta valmistusainetta.

18. Emulsiopolymerointimenetelmä lateksin muodostamiseksi, jossa menetelmässä emulsiopolymeroidaan ainakin yhtä vinyyliasetaatti-, akryylihappoesterien, metakryylihappoesterien ja/tai olefiinisten karboksyylihappojen monomeeriä kun läsnä on ainakin yhtä vesiliukoista polymeeriä, t u n n e t t u siitä, että parannus käsittää monomeerin emulsiopolymeroinnin kun läsnä on vesiliukoinen polymeeri ja riittävä määrä ainakin yhtä ei-polymeroituvaa yhdistettä lateksin laajenevuuden vähentämiseksi, jolloin ei-polymeroituvassa yhdisteessä on ainakin yksi hydroksyyli-, amiini- ja/tai tioliryhmä.
19. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä käytetty ei-polymeroituvien yhdisteiden kokonaismäärä on ainakin noin 0,01 ekvivalenttia/100 osaa menetelmässä käytettyjen polymeerien, kopolymerien ja kopolymeroituvien monomeerien kokonaiskuivapainoa.
20. Artikkel, tunnettu siitä, että se sisältää alustaa, jonka pinnasta ainakin osa on peitetty patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä muodostetulla lateksilla.
21. Artikkel, joka sisältää useita alustoja, t u n n e t t u siitä, että vastakkaiset alustapinnat on sidottu yhteen patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä muodostetulla lateksilla.