

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 902402 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **902402**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08L 57/00
C08L 51/00
C08F291/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **14.05.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **14.05.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **16.11.1990**

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

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

15.05.1989 US 352226

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Eisenhart, Eric Karl, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Lorah, Dennis Paul, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Gill, Susan Renee, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

4 • Johnson, Eric Alvin, 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

Monikerroksinen polymeerihiukkanen, jossa on hydrofobisesti modifioitu ionisesti liukoinen kerros

Polymer mångskiktspartikel med ett joniskt lösligt skikt, som är hydrofobiskt modifierat

Monivaiheinen polymeerihiukkanen, jossa on hydrofobisesti muokattu, ionisesti liukoinen vaihe

Keksintö kohdistuu polymeerihiukkasiin, joita voidaan käyttää paksuntimina. Näitä polymeerihiukkasia voidaan käyttää lukuisissa sovellutuksissa kuten painoväreissä, liimoissa, pinnoitteissa, maaleissa, pigmenttejä dispergoivissa aineissa, tekstiilien paksuntimina, kosmeettisissa valmisteissa, öljylähteen porausnesteissä, nestemäisissä detergenteissä ja veden käsittelyssä. Oheisen keksinnön mukaisilla polymeerihiukkasilla voidaan päästä viskositeetin stabiilisuuden yllättävään paranemiseen edeltäkin dispergoituja väriaineita lisättäessä ja lämmön avulla vanhennettaessa sekä varhaisen rakkuloitumislujuden, värin kelluvuuden ja synereesilujuuden paranemiseen.

Alalla tunnetaan lukuisia pH:sta riippuvia paksuntimia ja niitä käytetään vesipohjaisten koostumusten paksuntamiseen. Vleensä näissä paksuntimissa monomeerina toimiva hydrofobinen pinta-aktiivinen aine on sisällytetty hydrofiiliseen polymeerirunkoon. Näiden paksuntimien perinteinen runkokoostumus käsittää pääasiassa monomeerista happoa kuten akryyli- tai metakryylihappoa sekä alkyyliakrylaattia tai -metakrylaattia kuten etyyliakrylaattia. Hydrofodisesta pinta-aktiivisesta aineesta muodostuva komponentti on pääasiassa peräisin polyoksietoksiloidusta alkyyli-ryhmästä. Useissa patenttijulkaisuissa on kuvattu pH:sta riippuvia paksuntimia sekä niitä erilaisia sidoksia, jotka liittävät hydrofobisesta pinta-aktiivisesta aineesta muodostuvan komponentin polymeerirunkoon.

Patenttijulkaisussa US-A-4 384 096 on kuvattu nestemäisiä emulsiopolymeerejä, joita voidaan käyttää pH:sta riippuvina paksuntimina, ja jotka sisältävät akrylaatti- tai metakrylaattisidoksen. Julkaisussa US-A-4 569 965 on kuvattu krotonaattia sisältävät polymeeripaksuntimet. Julkaisussa US-A-4 464 524 on kuvattu maleaattisidoksia sisältävät polymeeripaksuntimet. Julkaisussa US-A-4 663 385 on kuvattu alkyyli-poly(oksialkyleeni)itakoni-di-estereiden kopolymeerit. Julkaisussa US-A-

4 616 074 on kuvattu akryyli-(metyleeni-meripihkaesteri)-emulsiokopolymeerit, joilla voidaan paksuntaa vesipitoisia järjestelmiä. Julkaisussa US-A-4 338 239 on kuvattu paksuntimina toimivat kopolymeerit, joissa on allyyliglysidyylietterisidoksia. Julkaisussa US-A-4 514 552 on kuvattu alkaliin liukoiset lateksipaksuntimet, jotka sisältävät uretaanisidoksia. Julkaisussa US-A-4 600 761 on kuvattu paksuntimina toimivat kopolymeerit, jotka sisältävät isosyanaatto-etyyli-metakrylaattisidoksia. Julkaisussa EP-A-0216479 on kuvattu polymeeripaksuntimet, jotka sisältävät allyylietterisidoksia.

Tekniikan nykytason mukaisiin polymeerisiin paksuntimiin liittyy lukuisia haittoja, jotka häiritsevät niiden suorituskykyä maalisovellutuksissa. Tekniikan nykytason mukaisten paksuntimien haitoista voidaan mainita viskositeetin heikkeneminen lämmön avulla vanhennettaessa ja väriainetta lisättäessä, pientynyt hankauslujuus sekä rakkuloituminen kalkkipitoisilla substraateilla. Keksinnön tavoitteena on päästä eroon tekniikan nykytason mukaisten paksuntimien yhdestä tai useammasta edellä mainitusta haitasta.

Alalla tunnetaan alkaliin liukoisten polymeerien ja alkaliin liukenemattomien polymeerien väliset seokset tai sekoitteet, joita on kuvattu esimerkiksi patenttijulkaisussa US-A-3 037 952. Lisäksi julkaisussa EP-A-0207854 on kuvattu pinnoiteteostumus, jonka käsittämät ydin-kuori-polymeerihiukkaset sisältävät (A) 95-99 paino-% vähintään yhtä C₁-C₆-alkyyliakrylaattia tai -metakrylaattia sekä (B) 1-5 paino-% vähintään yhtä vesiliukoista monomeeria. Yhdessäkään näissä viitteessä ei kuitenkaan kuvata paksuntimina käyttökelpoisia monivaiheisia polymeerihiukkasia, jotka käsittävät hydrofobisesti muokatun, ionisesti liukoisen polymeerivaiheen.

Oheisen keksinnön mukaisesti aikaan saadaan polymeerihiukkasia, joista kukin käsittää kaksi tai useampia polymeerivaiheita siten, että:

- 1) vähintään yksi näistä polymeerivaiheista on ionisesti liukoinen polymeeri, joka ionisesti liukoinen polymeeri

Mainittu ionisesti liukoinen polymeerivaihe muodostaa edullisesti noin 50-95 paino-%, edullisemmin noin 70-90 paino-%, kaikkein edullisimmin noin 80 paino-% mainitusta polymeerihiukkasesta.

Tämä ionisesti liukoinen polymeerivaihe voi olla happoliukoinen tai emäслиukoinen, sen ollessa edullisesti emäслиukoinen. Edullisemmin, keksinnön mukaiset polymeerihiukkaset käsittävät vähintään yhden emäслиukoisen polymeerivaiheen ja vähintään yhden, emäkseen liukenemattoman polymeerivaiheen siten, että mainitun emäслиukoisen polymeerin ja mainitun, emäkseen liukenemattoman polymeerin välinen painosuhte on noin 99:1 - 1:99; edullisemmin noin 95:5 - 50:50. (Samankaltaiset arvot voivat päteä suhteelle happoliukoinen polymeeri : happoon liukenematon polymeeri, polymeerihiukkaset).

Keksinnön mukaisten polymeerihiukkasten kukin polymeerivaihe polymeroidaan peräkkäin, ja ohessa käytetyllä käsitteellä "vaihe" tarkoitetaan polymeeria, joka muodostuu kussakin peräkkäisessä polymerointivaiheessa. Näin ollen määritelmän mukaan kukin vaihe on erilainen kuin sitä välittömästi edeltävä ja/tai sitä välittömästi seuraava vaihe siten, että monomeerikoostumusten välinen ero on vähintään 0,1 paino-%. Polymeerihiukkasia voidaan valmistaa monella erilaisella, alalla hyvin tunnetulla menetelmällä, joista voidaan mainita suspensio-, emulsio-, dispersio-, massa- tai liuospolymerointi. Keksinnön mukaiset monivaiheiset polymeerihiukkaset valmistetaan edullisesti emulsiopolymeroinnilla (edullisten ja erityisten prosessiolosuhteiden suhteen voidaan viitata julkaisuun US-A-4 427 836). Keksinnön mukaiset polymeerihiukkaset valmistetaan kaikkein edullisimmin peräkkäisellä emulsiopolymeroinnilla.

Polymeerihiukkanen käsittää edullisesti vähintään yhden emäkseen liukenemattoman polymeerivaiheen sekä vähintään yhden emäслиukoisen polymeerivaiheen. "Emäkseen liukenematon" tarkoittaa ohessa sitä, että polymeeri ei liukene olennaisesti vesipitoiseen väliaineeseen, jonka pH on asetettu emäksellä noin arvoon 5,0 tai sitä suuremmaksi. Emäkseen liukenemattoman

vaiheen hiukkaskoko on noin 0,1-5000 nm.

Polymeerivaiheiden koostumus, mainittua ionisesti liukoista vaihetta lukuunottamatta, ei ole kriittinen vaan polymeeri-koostumus voi olla mikä tahansa. Polymerihiukkaset käsittävät edullisesti vähintään yhden emäkseen liukenemattoman polymeerivaiheen, joka polymeroidaan monomeeriseoksesta, joka käsittää noin 1-10 paino-% monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria sekä noin 0-99 paino-% monifunktionaalisia yhdisteitä, edullisemmin noin 70-99,9 paino-% monoetyleenisesti tyydyttymättömiä monomeereja ja 0,1-30 paino-% monifunktionaalisia yhdisteitä. Mainitut monoetyleenisesti tyydyttymättömät monomeerit valitaan edullisesti ryhmästä, joka koostuu metyyliakrylaatista, etyyliakrylaatista, butyyliakrylaatista, 2-etyyliheksyyliakrylaatista, dekyyliakrylaatista, hydroksietyyliakrylaatista, hydroksi-propyyliakrylaatista, hydroksibutyyliakrylaatista, metyyylimetakrylaatista, etyyylimetakrylaatista, butyyylimetakrylaatista, hydroksietyylimetakrylaatista, hydroksipropyyylimetakrylaatista, hydroksibutyyylimetakrylaatista, akrylonitriilistä, metakrylonitriilistä, akryylihaposta, metakryylihaposta, itakonihaposta, maleiinihaposta, fumaarihaposta, krotonihaposta, akryylianhydridistä, metakryylianhydridistä, maleiinianhydridistä, itakoni-anhydridistä, fumaarianhydridistä, styreenistä, substituoituneesta styreenistä, vinyylasetaatista, vinyylibutyraatista, vinyylikaprolaatista, akryyliamidista, metakryyliamidista, butadieenistä, isopreenistä, vinyylikloridista, vinylideenikloridista, etyleenistä, propyleenistä ja muista C_1 - C_{16} -alkyyli- tai -hydroksialkyyliakrylaateista, -metakrylaateista, -fumaraateista, -maleaateista tai -krotonaateista. Emäkseen liukenematon polymeerivaihe voi sisältää noin 0-5 % (monomeerin painosta) ketjunsiiirtoaineita, jotka on valittu alkyyli-merkaptaanien kuten dodekyyli-merkaptaanin, t-dodekyyli-merkaptaanin, oktyyli-merkaptaanin, tetradekyyli-merkaptaanin, heksadekyyli-merkaptaanin ja oktadekyyli-merkaptaanin; hydroksietyyli-merkaptaanin; merkaptopropionihapon; etyyli-merkaptopropionaatin; metyyli-merkaptopropionaatin; butyyli-merkaptopropionaatin, tioglykoli- hapon; metyyli- tioglykolaatin; etyyli- tioglykolaatin ja butyyli- tioglykolaatin joukosta.

Oheessa käytetyllä käsitteellä "monifunktionaaliset yhdisteet" tarkoitetaan a) yhdisteitä, joissa on yksi tai useampia tyydyttymättömyyskohtia; b) reaktiivisia ketjunsiiirtoaineita, joissa on kaksi tai useampia erottuvia atomeita; c) hybridiyhdisteitä, joissa on yksi tai useampia tyydyttymättömyyskohtia sekä yksi tai useampia erottuvia atomeita; d) amiinifunktionaalisia monomeereja, jotka liittyvät ionisesti emäsliukoiseen vaiheeseen, tai e) yhdisteitä, joissa on yksi tai useampia tyydyttymättömyyskohtia sekä yksi tai useampia nukleofiilisiä tai elektrofiilisiä reaktiokohtia. Mainitun emäkseen liukene-mattoman polymeerivaiheen polymerointiin käytettävät monifunktionaaliset yhdisteet valitaan edullisesti ryhmästä, joka koostuu akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja diesterit), fumaarihapon (mono- ja diesterit) sekä itakoni-hapon (mono- ja diesterit) allyyli-, metallallyyli-, vinyyli- ja krotyyliestereistä; allyyli-, metallallyyli- ja krotyyli-vinyyli-eetteristä ja -tioeetteristä; akryyli- ja metakryylihappojen N- ja N,N-diallyyli-, metallallyyli-, krotyyli- ja vinyyliami-deista, N-allyyli-, metallallyyli- ja krotyylimaleimidistä; 3-buteeni- ja 4-penteenihappojen vinyyliestereistä; diallyyli-bentseenistä, diallyyliftalaatista; triallyylisyanuraatista; O-allyyli-, metallallyyli-, krotyyli-, O-alkyyli-, aryyli-, P-vinyyli-, P-allyyli-, P-krotyyli- ja P-metallallyyli-fosfonaateista; triallyyli-, trimetallallyyli- ja trikrotyyli-fosfaateis-ta; O-vinyyli-, O,O-diallyyli-, dimetallallyyli- ja dikrotyyli-fosfaateista; akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja diesterit), fumaarihapon (mono- ja diesterit) sekä itakonihapon (mono- ja diesterit) sykloalkenyyleiestereistä [joista voidaan mainita disyklopentenyylioksi-etyyli(met)akry-laatti ja disyklopentenyyli(met)akrylaatti]; sykloalkenolien ja sykloalkeenitiolien vinyylieettereistä ja vinyylitioeette-reistä; sykloalkeenikarboksylihappojen vinyliestereistä; 1,3-butadieenistä, isopreenistä ja muista konjugoituneista dieeneistä; parametyylistyreenistä; kloorimetyylistyreenistä; allyyli-, metallallyyli-, vinyyli- ja krotyylimerkaptaanista; bromitrikloorimetaanista; bromiformista; hiilitetrakloridista; hiilitetrabromidista; N,N'-metyleeni-bis-akryyliamidista; ety-leeniglykolidiakrylaatista; dietyleeniglykolidiakrylaatista;

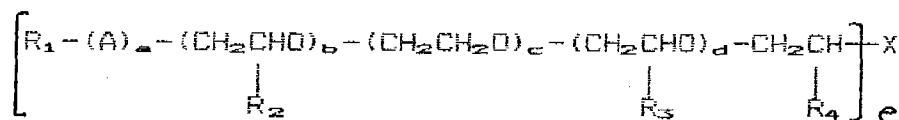
trietyleeniglykolidiakrylaatista; tetraetyleeniglykolidiakrylaatista; polyetyleeniglykolidiakrylaatista; polypropyleeniglykolidiakrylaatista; butaanidiolidiakrylaatista; heksaanidiolidiakrylaatista; pentaerytritolitriakrylaatista; trimetylolipropaanitriakrylaatista; tripropyleeniglykolidiakrylaatista; neopentyyliglykolidiakrylaatista; etyleeniglykolidimetakrylaatista; dietyleeniglykolidimetakrylaatista; trietyleeniglykolidimetakrylaatista; polyetyleeniglykolidimetakrylaatista; polypropyleeniglykolidimetakrylaatista; butaanidiolidimetakrylaatista; heksaanidiolidimetakrylaatista; trimetylolietaanitrimetakrylaatista; trimetylolipropaanitrimetakrylaatista; divinyylibentseenistä; N,N-dimetyyliaminoetyyliakrylaatista; N,N-dimetyyliaminoetyylimetakrylaatista; N,N-dietyyliaminoetyyliakrylaatista; N,N-dietyyliaminoetyylimetakrylaatista; N-t-butyyliaminoetyyliakrylaatista; N-t-butyyliaminoetyylimetakrylaatista; N,N-dimetyyliaminopropyyliakryyliamidista; N,N-dimetyyliaminopropyyylimetakryyliamidista; N,N-dietyyliaminopropyyliakryyliamidista; N,N-dietyyliaminopropyyylimetakryyliamidista; p-aminostyreenistä; N,N-sykloheksyyliallyyliamiinista; 3-N,N-dimetyyliaminoneopentyyliakrylaatista; 3-N,N-dimetyyliaminoneopentyylimetakrylaatista; diallyyliamiinista; dimetallyyliamiinista; N-etyylidimetallyyliamiinista; N-etyylimetallyyliamiinista; N-metyylidiallyyliamiinista; 2-vinyylipyridiinistä; 4-vinyylipyridiinistä; glysidyylimetakrylaatista; isosyanaattoetyylimetakrylaatista; alfa, alfa-dimetyyli-m-isopropenyylibentsyyli-isosyanaatista; kloorietyyliakrylaatista; bromietyyliakrylaatista; jodietyyliakrylaatista; kloorietyylimetakrylaatista; bromietyylimetakrylaatista ja jodietyylimetakrylaatista.

Keksinnön käytännön toteutukselle on kriittistä, että vähintään yksi monivaiheisen polymeerihiukkasen polymeerivaiheista on ionisesti liukoinen polymeeri. Ionisesti liukoinen tarkoittaa sitä, että polymeeri liukenee olennaisesti veteen, kun se on ionisoitu pH-säädöllä tai kemiallisella reaktiolla (esimerkiksi kvaternisoinnilla). Ionisesti liukoinen tarkoittaa edullisesti sitä, että polymeeri on edellä esitettyjen määritelmien mukaisesti joko happoliukoinen tai emäслиukoinen. Ohessa käyt-

tetyllä käsitteellä "happoliukoinen" tarkoitetaan sitä, että polymeeri liukenee olennaisesti vesipitoiseen väliaineeseen, jonka pH on säädetty hapolla noin arvoon 9,0 tai sen alle. Ohessa käytetyllä käsitteellä "emäслиukoinen" tarkoitetaan sitä, että polymeeri liukenee olennaisesti vesipitoiseen väliaineeseen, jonka pH on säädetty emäksellä noin arvoon 5,0 tai sen yli. Ohessa käytetyllä käsitteellä "ionisesti liukenematon" tarkoitetaan sitä, ettei polymeeri ole edellä esitetyn määritelmän mukaisesti ionisesti liukoinen.

Ionisesti liukoinen polymeerivaihe polymeroidaan monomeeriseoksesta, joka käsittää:

- a) noin 0,1-55 paino-% hydrofobista monomeeria, jolla on kaava:



missä A on -O-, -S-, -N-, -C-N-, -C-O- tai -O-C-O-;



R_1 ja R_5 ovat toisistaan riippumatta C_1 - C_{30} -alkyyli, C_1 - C_{30} -alkyyliillä mono-, di- tai trisubstituoitunut fenyylirengas tai sorbitaanirasvaesteri; R_2 , R_3 ja R_4 ovat toisistaan riippumatta -H tai C_1 - C_{10} -alkyyli, aryyli tai alkyyliaryyli; a on 0 tai 1; b on 0-50; c on 0-150; d on 0-50; e on yhtäsuuri tai suurempi kuin 1 ja X on ryhmä, joka sisältää vähintään yhden etyleenisin kaksosiidoksen;

- b) noin 10-60 paino-% etyleenisesti tyydyttymätöntä, ionisoituvaa C_3 - C_{30} -monomeeria;
- c) noin 0,1-90 paino-% ei-ionista, etyleenisesti tyydyttymätöntä C_2 - C_{30} -monomeeria (joka ei siis sisällä karboksyylihappofunktiota eikä muuta ionisoituvaa funktionaalista ryhmää); ja
- d) noin 0-10 paino-% monifunktionaalisia yhdisteitä.

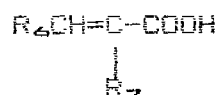
Monomeeriseos, jota käytetään ionisesti (happo- tai emäs-)liukoisin polymeerivaiheen valmistamiseen, käsittää edullisesti

noin 2-20 % mainittua hydrofobista monomeeria. Oheisessa keksinnössä käyttökelpoisen hydrofobisen monomeerin valmistus on kuvattu monissa kirjallisuusviitteissä, joista voidaan mainita US-A-4075411. Edellä olevassa kaavassa esiintyvä X voi olla mikä tahansa sellainen ryhmä, joka sisältää vähintään yhden etyleenisen kaksoissidoksen, mutta X valitaan kuitenkin edullisesti ryhmästä, joka koostuu akrylaateista, metakrylaateista, krotonaateista, maleaateista (mono- ja diesterit), fumaraateista (mono- ja diesterit), itakonaateista (mono- ja diesterit), etyleenisesti tyydyttymättömistä uretaaneista, allyyliettersistä, metallilyliettersereistä ja vinylyliettersereistä.

Kuten edellä mainittiin, ionisesti liukoinen polymeerivaihe voi olla joko happoliukoinen polymeeri tai emäслиukoinen polymeeri. Happoliukoinen polymeerivaihe käsittää noin 10-60 paino-% etyleenisesti tyydyttymättömiä, ionisoituvia C_3 - C_{30} -monomeereja, joista voidaan mainita N,N-dimetyyliaminoetyyliakrylaatti; N,N-dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti; N,N-dietyyliaminoetyyliakrylaatti; N,N-dietyyliaminoetyylimetakrylaatti; N-t-butyliaminoetyyliakrylaatti; N-t-butyliaminoetyylimetakrylaatti; N,N-dimetyyliaminopropyliakryyliamidi; N,N-dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidi; N,N-dietyyliaminopropyliakryyliamidi; N,N-dietyyliaminopropyylimetakryyliamidi; p-aminostyreeni; N,N-sykloheksyyliallyyliamiini; 3-N,N-dimetyyliamino-neopentyliakrylaatti; 3-N,N-dimetyyliaminoneopentyylimetakrylaatti; allyyliamiini; diallyyliamiini, dimetyyliallyyliamiini; N-etyylidimetallyyliamiini; N-etyylimetallyyliamiini; 2-vinyylipyridiini; 4-vinyylipyridiini; vinyyliimidatsoli; ja krotyyliamiinit.

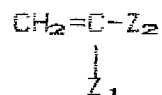
Ionisesti liukoinen polymeerivaihe on edullisesti emäслиukoinen polymeeri, jossa mainittu etyleenisesti tyydyttymätön, ionisoituva C_3 - C_{30} -monomeeri on karboksyylihappomonomeeri.

Karboksyylihappomonomeerilla, jota käytetään emäслиukoisen polymeerivaiheen polymerointiin, on edullisesti seuraava kemiallinen kaava:



missä R_4 on $-H$, $-CH_3$ tai $COOY$; R_7 on $-H$, C_1-C_4 -alkyyli tai $-CH_2COOY$; ja Y on $-H$ tai C_1-C_{10} -alkyyli. Sopivista karboksyylihappomonomeereista voidaan mainita esimerkiksi akryylihappo, metakryylihappo, itakonihappo, fumaarihappo, maleiinihappo, krotonihappo ja muut vastaavat. Kaikkein edullisin karboksyylihappomonomeeri on metakryylihappo.

Oheisessa keksinnössä käyttökelpoiset, ei-ioniset, etyleenisesti tyydyttymättömät monomeerit ovat edullisesti yhdisteitä, joilla on seuraava kemiallinen kaava:



missä Z_1 on $-H$, $-CH_3$ tai Cl ; Z_2 on $-CN$, $-Cl$, $-COOR_8$, $C_6H_4R_9$,
 $\begin{array}{ccccccc} O & & O & & O & & O \\ || & & || & & || & & || \\ COCH_2CH_2OCCH_2CH_2OCCH_3, & -CHO, & -CH=CH_2 & \text{tai} & -OCR_{10} \end{array}$
 R_8 on C_1-C_{10} -alkyyli tai C_2-C_8 -hydroksialkyyli, R_9 on $-H$, $-Cl$, $-Br$ tai C_1-C_{10} -alkyyli; ja R_{10} on C_1-C_{10} -alkyyli.

Esimerkkeinä sopivista ei-ionisista, etyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista voidaan mainita etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, metyyli-metakrylaatti, butyyli-metakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, 2-hydroksietyyliakrylaatti, styreeni, vinyylisetaatti, akrylonitriili, vinyylikloridi ja muut vastaavat.

Edulliset monifunktionaaliset yhdisteet, joita voidaan käyttää mainitun ionisesti liukoisen polymeerin polymerointiin, valitaan ryhmästä, joka koostuu akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja diesterit), fumaarihapon (mono- ja diesterit) sekä itakonihapon (mono- ja diesterit) allyyli-, metallallyyli-, vinyyli- ja krotyyliesteristä; allyyli-, metallallyyli- ja krotyyli-vinyylietteristä ja -tioetteristä; akryyli- ja metakryylihappojen N - ja N,N -diallyyli-, metallallyyli-,

krotyyli- ja vinyyliamideista, N-allyyli-, metalliyyli- ja krotyylimaleimidistä; 3-buteeni- ja 4-penteenihappojen vinyyli-estereistä; diallyylibentseenistä, diallyyliftalaatista; triallyylisyanuraatista; O-allyyli-, metalliyyli-, krotyyli-, O-alkyyli-, aryyli-, P-vinyyli-, P-allyyli-, P-krotyyli- ja P-metalliyyli-fosfonaateista; triallyyli-, trimetalliyyli- ja tri-krotyyli-fosfaateista; O-vinyyli-, O,O-diallyyli-, dimetalliyyli- ja dikrotyyli-fosfaateista; akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja diesterit), fumaarihapon (mono- ja diesterit) sekä itakonihapon (mono- ja diesterit) sykloalkeenyyliestereistä; sykloalkeenolien ja sykloalkeenitiolien vinyyli-estereistä ja vinyylitioestereistä; sykloalkeenikarboksyylihappojen vinyyliestereistä; 1,3-butadieenistä, isopreenistä ja muista konjugoituneista dieeneistä; parametyyli-tyreenistä; kloorimetyyli-tyreenistä; allyyli-, metalliyyli-, vinyyli- ja krotyylimerkaptaanista; bromitrikloorimetäänista; bromiformista; hiilitetrakloridista; hiilitetrabromidista; N,N'-metyleeni-bis-akryyliamidista; etyleeniglykolidiakrylaattista; dietyleeniglykolidiakrylaattista; trietyleeniglykolidiakrylaattista; tetraetyleeniglykolidiakrylaattista; polyetyleeniglykolidiakrylaattista; polypropyleeniglykolidiakrylaattista; butaanidiolidiakrylaattista; heksaanidiolidiakrylaattista; pentaerytritoliakrylaattista; trimetylolipropaanitriakrylaattista; tripropyleeniglykolidiakrylaattista; neopentyyliglykolidiakrylaattista; etyleeniglykolidimetakrylaattista; dietyleeniglykolidimetakrylaattista; trietyleeniglykolidimetakrylaattista; polyetyleeniglykolidimetakrylaattista; polypropyleeniglykolidimetakrylaattista; butaanidiolidimetakrylaattista; heksaanidiolidimetakrylaattista; trimetylolietaanitrimetakrylaattista; trimetylolipropaanitrimetakrylaattista; divinyylibentseenistä; glysidyylimetakrylaattista; isosyanaattoetyylimetakrylaattista; alfa, alfa-dimetyyli-m-isopropenyylibentsyyli-isosyanaatista; kloorietyyliakrylaattista; bromietyyliakrylaattista; jodietyyliakrylaattista; kloorietyylimetakrylaattista; bromietyylimetakrylaattista ja jodietyylimetakrylaattista.

Monomeeriseos, jota käytetään ionisesti liukoisen polymeerin polymerointiin, voi sisältää 0 tai korkeintaan noin 5 % (mai-

nitun monomeeriseoksen painosta laskien) ketjunsiiirtoaineita, jotka on valittu alkyylimerkaptaanien kuten dodekyylimerkaptaanin, t-dodekyylimerkaptaanin, oktyylimerkaptaanin, oktyylikyylimerkaptaanin, tetradekyylimerkaptaanin ja heksadekyylimerkaptaanin; merkaptopropionihapon; metyylimerkaptopropionaatin; etyylimerkaptopropionaatin; butyylimerkaptopropionaatin; metyyliitioglykolaatin; tioglykolihiapon; etyylitioglykolaatin ja butyyliitioglykolaatin joukosta.

Keksinnön mukaisia monivaiheisia polymeerihiukkasia valmistettaessa ionisesti liukenematon polymeerivaihe voidaan polymeroida, minkä jälkeen ionisesti liukoinen polymeerivaihe polymeroidaan ionisesti liukenemattoman polymeerivaiheen läsnäollessa. Vaihtoehtoisesti, ionisesti liukoinen polymeerivaihe voidaan polymeroida, minkä jälkeen ionisesti liukenematon polymeerivaihe polymeroidaan ionisesti liukoisen polymeerivaiheen läsnäollessa (eli käänteinen polymerointi). Ionisesti liukenemattoman polymeerin hydrofobisuuden johdosta se muodostaa yhden tai useamman alueen ionisesti liukoisessa polymeerissa. Muu tekniikka monivaiheisten polymeerihiukkasten valmistamiseksi käsittää ionisesti liukenemattoman polymeerivaiheen polymeroinnin, monifunktionaalisten yhdisteiden lisäämisen, joiden yhdisteiden annetaan tunkeutua tähän ionisesti liukenemattomaan polymeeriin, mainittujen monifunktionaalisten yhdisteiden polymeroinnin ja sitten mainitun ionisesti liukoisen polymeerivaiheen polymeroinnin. Esimerkiksi polymeerihiukkaset, jotka käsittävät emäkseen liukenematonta polymeeria ja emäслиukoista polymeeria, voidaan valmistaa emulsiopolymeroinnilla. Joko mainittu emäkseen liukenematon polymeerivaihe polymeroidaan, minkä jälkeen mainittu emäслиukoinen polymeerivaihe polymeroidaan tämän emäkseen liukenemattoman polymeerivaiheen läsnäollessa; tai mainittu emäслиukoinen polymeerivaihe polymeroidaan tämän emäслиukoisen polymeerivaiheen läsnäollessa, ja mainitun emäkseen liukenemattoman polymeerin hydrofobisuuden johdosta se muodostaa yhden tai useamman alueen emäслиukoisessa polymeerissa.

Ionisesti liukoinen polymeeri kiinnittyy polymeerihiukkaseen fysikaalisesti tai kemiallisesti siten, että kun tämä ionisesti liukoinen polymeeri neutraloidaan (joko emäksellä emäслиukoisen polymeerin tapauksessa tai hapolla happoliukoisen polymeerin tapauksessa), niin merkittävä osa (eli noin 0,5 paino-% tai enemmän) tästä ionisesti liukoisesta polymeeristä pysyy kiinnittyneenä polymeerihiukkasen loppuosaan. Fysikaalisella tai kemiallisella kiinnittymisellä tarkoitetaan ohessa kiinnittymistä Van der Waals:in tai London:in voimien, ionisidoksen, kovalenttisen sidoksen, vetysidoksen tai ketjujen kietoutumisen avulla tai millä muulla vastaavalla tavalla tahansa. Ionisesti liukoinen polymeeri on edullisesti oksastettu kemiallisesti polymeerihiukkaseen käyttäen yhtä tai useampaa alla kuvattua monifunktionaalista yhdistettä. Kemiallinen oksastaminen johtaa siihen, että ionisesti liukoisen polymeerin osa kiinnittyy pysyvästi polymeerihiukkaseen, minkä seurauksena kyky sietää alkoholeja/liuottimia, väriaineita ja muita lisäaineita paranee.

Seuraavien monifunktionaalisten yhdisteiden avulla mainittu ionisesti liukoinen polymeerivaihe voidaan oksastaa mainittuun ionisesti liukenemattomaan polymeerivaiheeseen siten, että ensin polymeroidaan ionisesti liukenematon polymeerivaihe, minkä jälkeen polymeroidaan mainittu ionisesti liukoinen polymeerivaihe; akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja diesterit), fumaarihapon (mono- ja diesterit) sekä itakoni- hapon (mono- ja diesterit) allyyli-, metallallyyli-, vinyyli- ja krotyyliesterit; allyyli-, metallallyyli- ja krotyyli-vinyyliesterit ja -tioetterit; akryyli- ja metakryylihappojen N- ja N,N-diallyyli-, metallallyyli-, krotyyli- ja vinyylimidit; N-allyyli-, metallallyyli- ja krotyylimaleimidi; 3-buteeni- ja 4-penteenihappojen vinyyliesterit; diallyylibentseenit, diallyyli-
talaatti; triallyylisyanuraatti; O-allyyli-, metallallyyli-, krotyyli-, O-alkyyli-, aryyli-, P-vinyyli-, P-allyyli-, P-krotyyli- ja P-metallallyyli-fosfonaatit; triallyyli-, trimetallallyyli- ja trikrotyyli-fosfaatit; O-vinyyli-, O,O-diallyyli-, dimetallyyli- ja dikrotyyli-fosfaatit; akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja diesterit), fumaarihapon (mono-

ja diesterit) sekä itakonihiapon (mono- ja diesterit) sykloalkeenyyliesterit; sykloalkeenolien ja sykloalkeenitiolien vinyyli-eetterit ja vinyylitioeetterit; sykloalkeenikarboksyyliliappojen vinyyliesterit; 1,3-butadieeni, isopreeni ja muut konjugoituneet dieenit; parametyylistyreeni; kloorimetyylistyreeni; allyyli-, metallyyli-, vinyyli- ja krotyylimerkaptaani; bromitrikloorimetaani; bromiformi; hiilitetrakloridi; hiilitetrabromidi; glysidyylietakrylaatti; isosyanaattoetyylimetakrylaatti; alfa, alfa-dimetyyli-m-isopropenyylimibentsyyli-isosyanaatti; kloorietyyliakrylaatti; bromietyyliakrylaatti; jodietyyliakrylaatti; kloorietyylietakrylaatti; bromietyylietakrylaatti ja jodietyylietakrylaatti. Edellä mainitut monifunktionaaliset yhdisteet polymeroituvat mainitun ionisesti liukenemattoman polymeerivaiheen osana ja sen polymeroinnin aikana.

Seuraavia monifunktionaalisia yhdisteitä voidaan käyttää oksaamiseen siten, että ensin polymeroidaan mainittu ionisesti liukenematon polymeerivaihe, mitä seuraa monifunktionaalisten yhdisteiden lisääminen, joiden yhdisteiden annetaan tunkeutua tähän ionisesti liukenemattomaan polymeeriin, minkä jälkeen toteutetaan näiden monifunktionaalisten yhdisteiden ja mainitun ionisesti liukoisen polymeerivaiheen peräkkäiset polymeroinnit, vastaavasti: N,N-metyleeni-bis-akryyliamidi; etyleeniglykolidiakrylaatti; dietyleeniglykolidiakrylaatti; trietyleeniglykolidiakrylaatti; tetraetyleeniglykolidiakrylaatti; polyetyleeniglykolidiakrylaatti; polypropyleeniglykolidiakrylaatti; butaanidiolidiakrylaatti; heksaanidiolidiakrylaatti; pentaeryttritolitriakrylaatti; trimetylolipropaanitriakrylaatti; tripropyleeniglykolidiakrylaatti; neopentyyliglykolidiakrylaatti; etyleeniglykolidimetakrylaatti; dietyleeniglykolidimetakrylaatti; trietyleeniglykolidimetakrylaatti; polyetyleeniglykolidimetakrylaatti; polypropyleeniglykolidimetakrylaatti; butaanidolidimetakrylaatti; heksaanidolidimetakrylaatti; trimetyolietaanitrimetakrylaatti; trimetylolipropaanitrimetakrylaatti; divinyylimibentseeni; akryylihiapon, metakryylihiapon, maleiinihiapon (mono- ja diesterit), fumaarihiapon (mono- ja diesterit) sekä itakonihiapon (mono- ja diesterit) allyyli-, metallyyli-,

vinyyli- ja krotyyliesterit; allyyli-, metallyyli- ja krotyyli-vinyylieetterit ja -tioetterit; akryyli- ja metakryylihappojen N- ja N,N-diallyyli-, metallyyli-, krotyyli- ja vinyyliamidit; N-allyyli-, metallyyli- ja krotyylimaleimidi; 3-buteeni- ja 4-penteenihappojen vinyyliesterit; diallyylibentseenit, diallyyliftalaatti; triallyylisyanuraatti; O-allyyli-, metallyyli-, krotyyli-, O-alkyyli-, aryyli-, P-vinyyli-, P-allyyli-, P-krotyyli- ja P-metallyyli-fosfonaatit; triallyyli-, trimetallyyli- ja trikrotyyli-fosfaatit; O-vinyyli-, O,O-diallyyli-, dimetallyyli- ja dikrotyyli-fosfaatit; akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja diesterit), fumaarihapon (mono- ja diesterit) sekä itakonihapon (mono- ja diesterit) sykloalkenyyliesterit; sykloalkenolien ja sykloalkeenitiolien vinyylieetterit ja vinyylitioetterit; sykloalkeenikarboksylihappojen vinyyliesterit; 1,3-butadieeni, isopreeni ja muut konjugoituneet dieenit; glysidyylimetakrylaatti; isosyanaattoetyylimetakrylaatti; alfa, alfa-dimetyyli-m-isopropenyylibent-syyli-isosyanaatti; kloorietyyliakrylaatti; bromietyyliakrylaatti; jodietyyliakrylaatti; kloorietyylimetakrylaatti; bromietyylimetakrylaatti ja jodietyylimetakrylaatti.

Seuraavia monifunktionaalisia yhdisteitä voidaan käyttää oksas-tamiseen siten, että ensin polymeroidaan ionisesti liukoinen polymeerivaihe yhdessä mainittujen monifunktinaalisten yhdis-teiden kanssa, minkä jälkeen polymeroidaan mainittu ionisesti liukenematon polymeerivaihe (käänteinen polymerointi): akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja dieste-rit), fumaarihapon (mono- ja diesterit) sekä itakonihapon (mono- ja diesterit) allyyli-, metallyyli-, vinyyli- ja kro-tyyliesterit; allyyli-, metallyyli- ja krotyyli-vinyylieetterit ja -tioetterit; akryyli- ja metakryylihappojen N- ja N,N-di-allyyli-, metallyyli-, krotyyli- ja vinyyliamidit; N-allyyli-, metallyyli- ja krotyylimaleimidi; 3-buteeni- ja 4-penteeni-happojen vinyyliesterit; diallyylibentseenit, diallyylifta-laatti; triallyylisyanuraatti; O-allyyli-, metallyyli-, kro-tyyli-, O-alkyyli-, aryyli-, P-vinyyli-, P-allyyli-, P-kro-tyyli- ja P-metallyyli-fosfonaatit; triallyyli-, trimetallyyli- ja trikrotyyli-fosfaatit; O-vinyyli-, O,O-diallyyli-, dimet-

allyyli- ja dikrotyyli-fosfaatit; akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja diesterit), fumaarihapon (mono- ja diesterit) sekä itakonihapon (mono- ja diesterit) sykloalkenyyliesterit; sykloalkenolien ja sykloalkeenitiolien vinyylieetterit ja vinyylitioeetterit; sykloalkeenikarboksyylihappojen vinyyliesterit; 1,3-butadieeni, isopreeni ja muut konjugoituneet dieenit; parametyylistyreeni; kloorimetyylistyreeni; allyyli-, metalliallyyli-, vinyyli- ja krotyylimerkaptaani; bromitrikloorimetaani; bromiformi; hiilitetrakloridi; hiilitetrabromidi.

Seuraavia monifunktionaalisia yhdisteitä voidaan käyttää oksastamiseen siten, että ensin polymeroidaan mainittu ionisesti liukoinen vaihe ja sen jälkeen polymeroidaan mainittu ionisesti liukenematon vaihe yhdessä mainittujen monifunktionaalisten yhdisteiden kanssa (käänteinen polymerointi): N,N-dimetyyliaminoetyyliakrylaatti; N,N-dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti; N,N-dietyyliaminoetyyliakrylaatti; N,N-dietyyliaminoetyylimetakrylaatti; N-t-butyyliminoetyyliakrylaatti; N-t-butyyliminoetyylimetakrylaatti; N,N-dimetyyliaminopropyyliakryyliamidi; N,N-dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidi; N,N-dietyyliaminopropyyliakryyliamidi; N,N-dietyyliaminopropyylimetakryyliamidi; p-aminostyreeni; N,N-sykloheksyyliallyyliamiini; 3-N,N-dimetyyliaminoneopentyyliakrylaatti; 3-N,N-dimetyyliaminoneopentyylimetakrylaatti; diallyyliamiini, dimetyyliallyyliamiini; N-etyylidimetallyyliamiini; N-etyylimetallyyliamiini; 2-vinyylipyridiini; 4-vinyylipyridiini.

Alla lueteltuja monifunktionaalisia yhdisteitä voidaan käyttää oksastamiseen siten, että ensin polymeroidaan mainittu ionisesti liukoinen vaihe, minkä jälkeen polymeroidaan mainittu ionisesti liukenematon vaihe (käänteinen polymerointi). Nämä monifunktionaaliset yhdisteet voidaan polymeroida joko mainitussa ionisesti liukoisessa tai ionisesti liukenemattomassa vaiheessa: glysidyylimetakrylaatti; isosyanaattoetyylimetakrylaatti; alfa, alfa-dimetyyli-m-isopropenyylibentsyyli-isosyanaatti; kloorietyyliakrylaatti; bromietyyliakrylaatti; jodietyyliakrylaatti; kloorietyylimetakrylaatti; bromietyylimet-

akrylaatti ja jodietyylietakrylaatti.

Käänteisillä polymerointitekniikoilla oksastamisen kannalta kaikkein edullisimmat monifunktionaaliset yhdisteet ovat akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja diesterit), fumaarihapon (mono- ja diesterit) sekä itakonihapon (mono- ja diesterit) krotyyliesterit (kuten krotyylietakrylaatti); krotyyli-vinyylietteri ja -tioetteri; akryyli- ja metakryylihappojen N-di-krotyyli-amidit; N-krotyylimaleimidi; O-krotyyli-, P-krotyyli-fosfonaatit; trikrotyyli-fosfaatit; di-krotyylifosfaatit; akryylihapon, metakryylihapon, maleiinihapon (mono- ja diesterit), fumaarihapon (mono- ja diesterit) sekä itakonihapon (mono- ja diesterit) sykloalkenyliesterit (kuten disyklopentenyylioksietylietakrylaatti, disyklopentenyyliakrylaatti, disyklopentenyylietakrylaatti); sykloalkenolien ja sykloalkeenitiolien vinyylietterit ja vinyylitioetterit; sykloalkeenikarboksyylhappojen vinyyliesterit; sekä krotyyli-merkaptani. Edellä mainitut monifunktionaaliset yhdisteet polymeroituvat mainitun ionisesti liukoisen polymeerivaiheen osana ja sen polymeroitumisen aikana.

Keksinnön mukaisia polymeerihiukkasia voidaan käyttää monissa erilaisissa edellä kuvatuissa sovellutuksissa. Näitä polymeerihiukkasia voidaan käyttää joko kuivassa muodossa tai polymeerihiukkasten emulsiona vesipitoisessa väliaineessa. Polymeerihiukkasia käytetään edullisesti vesipitoisena emulsio-koostumuksena tai ne lisätään vettä sisältäviin koostumuksiin siten, että kummassakin tapauksessa ionisesti liukoinen polymeeri neutraloidaan ja liuotetaan olennaisesti joko emäksellä tai hapolla; paitsi että osa mainitusta ionisesti liukoisesta polymeeristä pysyy kiinnittyneenä tai liittyneenä liukenemattomaan polymeerivaiheeseen (-vaiheisiin). Emäслиukoisessa polymeerissa läsnäolevien karboksyylihappoekvivalenttien perusteella laskien noin 0,8-1,5 ekvivalenttia emästä sisällytetään näihin koostumuksiin emäслиukoisen polymeerin neutraloimiseksi. Neutraloitu emäслиukoinen polymeeri liukenee vesipitoiseen väliaineeseen, mutta merkittävä osa pysyy kiinnittyneenä polymeerihiukkasen loppuosaan.

Emäs, jota käytetään emäслиukoisen polymeerin neutraloimiseen, voi olla mikä tahansa, mutta se valitaan edullisesti ammoniumhydroksidin, kaliumhydroksidin, natriumhydroksidin, litiumhydroksidin, trietyyliamiinin, trietanoliamiinin, monoetanoli-amiinin, 2-amino-2-metyyli-1-propanolin ja dimetyyliaminoetanolin joukosta.

Polymeerihiukkasia voidaan käyttää vettä sisältävien koostumusten (jotka sisältävät vettä 20 % tai sitä enemmän) paksuntamiseen sisällyttämällä polymeerihiukkasia siihen ja neutraloimalla. Emäслиukoinen polymeeri neutraloidaan emäksellä siten, että koostumusten pH säädetään noin arvoon 5,0 tai sen yli. Happoliukoinen polymeeri neutraloidaan hapolla siten, että koostumuksen pH säädetään noin arvoon 9,0 tai sen alle. Paksuntimena käytettävien polymeerihiukkasten määrä riippuu erityisestä sovellutuksesta, mutta yleensä niitä käytetään määränä, joka on noin 0,1-20 % koko koostumuksen painosta. Oheisen keksinnön mukaisilla polymeerihiukkasilla paksunnettavat koostumukset voivat sisältää monia muita aineosia kuten pigmenttejä, täyteaineita, jatkoaineita, pinta-aktiivisia aineita, stabilisaattoreita, biosideja ja muita vastaavia.

Oheisen keksinnön mukaisia monivaiheisiä polymeerihiukkasia voidaan käyttää lukuisissa sovellutuksissa kuten painoväreissä, liima-aineissa, pinnoitteissa, maaleissa, pigmenttejä dispersioivissa aineissa, tekstiilien paksuntimissa, kosmeettisissa valmisteissa, öljylähteiden porausnesteissä, nestemäisissä detergenteissa ja veden käsittelyssä. Tällaiset koostumukset voivat sisältää yhden tai useamman muun aineosan, jotka on valittu nestemäisten kantajien kuten esimerkiksi veden, pigmenttien, täyteaineiden, jatkoaineiden, pinta-aktiivisten aineiden, stabilisaattoreiden ja biosidien joukosta.

Seuraavat esimerkit esitetään tämän keksinnön havainnollistamiseksi. Esimerkkien tarkoituksena on selittää keksintöä sitä kuitenkaan rajoittamatta. Kaikki osuudet ja prosentiset osuudet on laskettu painosta, mikäli toisin ei olla mainittu.

Esimerkeissä käytetään seuraavia lyhenteitä:

BA	= butyyliakrylaatti
MMA	= metyyliimetakrylaatti
ALMA	= allyyliimetakrylaatti
MMA	= metakryylihapo
EA	= etyyliakrylaatti
MA-20	= metakrylaattiesteri, joka on saatu 20 moolista setyylistearyylialkoholin etoksilaattia
A-103	= sulfomeripihkahapon dinatrium-(etoksiloitu nonyyli-fenoli)-puoliesteri
BMP	= butyylimerkaptopropionaatti
IV-vesi	= ioninvaihdettu vesi
CrMA	= krotyyliimetakrylaatti
CPS	= centipoise
DPH	= diallyyliiftalaatti
Q-1	= disyklopentenyylioksietyyli-metakrylaatti
BMA	= butyyliimetakrylaatti
ST	= styreeni
Q-2	= metakrylaattiesteri, joka on saatu 23 moolista lauryylialkoholin etoksilaattia
LMA	= lauryyliimetakrylaatti
TMI-970	= alfa, alfa-dimetyyli-m-isopropenyylibentsyyli-isosyanaatti-addukti, joka käsittää 50 mol nonyyli-fenolikrotyyliesterin etoksilaattia 20 moolista setyyli-stearyylialkoholin etoksilaattia
Al-20	= allyyliesteri, joka on saatu 20 moolista setyyli-stearyylialkoholin etoksilaattia
TMI-20	= alfa, alfa-dimetyyli-m-isopropenyylibentsyyli-isosyanaatti-addukti, joka käsittää 20 moolia setyyli-stearyylialkoholin etoksilaattia.

Esimerkki 1

Oheisen keksinnön mukaisten polymeerihiukkasten emulsio valmistettiin seuraavasti:

Sekoitettu reaktori, joka sisälsi 1532 g ioninvaihdettua vettä ja 9 g natriumlauryylisulfaatin 28 paino-% vesiliuosta, kuumennettiin 80 °C:n lämpötilaan typpi-ilmakehässä. Sitten reaktoriin lisättiin 42 g alla kuvattua monomeeriemulsiota (ME) no. 1 ja sen jälkeen 0,95 g ammoniumpersulfaattia, joka oli liuotettu 35 g:aan IV-vettä, sekä 24 g huuhteluun käytettyä IV-vettä. 10 minuutin kuluttua loput monomeeriemulsiosta 1 ja alla kuvattu lisäsyöttö 1 lisättiin reaktoriin 30 minuutin pituisen ajanjakson aikana pitäen samalla reaktorin lämpötila 80 °C:ssa. Syöttölinjojen huuhteluun käytettiin 47 g ioninvaihdettua vettä, joka lisättiin reaktoriin. Reaktoria pidettiin

10 minuuttia 80 °C:ssa, minkä jälkeen siihen lisättiin 10 minuutin aikana liuos, joka sisälsi 0,45 g ammoniumpersulfaattia, 1,9 g A-103:n 33 paino-% vesiliuosta sekä 70 g IV-vettä. Sitten reaktoriin lisättiin 210 minuutin aikana ME 2 (kuvattu jäljempänä) sekä lisäsyöttö 2. Lämpötila pidettiin arvossa 80 °C kaikkien lisäysten ajan. Syöttöjen päätyttyä monomeeriemulsion syöttölinjat huuhdottiin 48 g:lla IV-vettä ja tämä vesi lisättiin reaktoriin. Sen jälkeen, kun reaktoria oli pidetty 30 minuuttia 80 °C:ssa, dispersio jäähdytettiin.

Lopullisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 32,5 %, Brookfield-viskositeetti 7 cps (0,7 Pa·s) ja pH 3,1. Kun 6,2 g tätä materiaalia sekoitettiin 0,7 g:aan 50 paino-% NaOH-liuosta ja 193,1 g:aan IV-vettä, niin tuloksena saadun seoksen viskositeetti oli 102 cps (10,2 Pa·s) (Brookfield-viskometri, 30 rpm). Kun 12,3 g tätä materiaalia sekoitettiin 1,4 g:aan 50 paino-% NaOH-liuosta ja 186,3 g:aan IV-vettä, niin tuloksena saadun seoksen Brookfield-viskositeetti oli 4620 cps (462 Pa·s) (30 rpm).

	(Emäkseen liukene- maton vaihe)	(Emäkseen liukoi- nen vaihe)
	ME 1	ME 2
IV-vesi	91,0 g	495,0 g
Natriumlauryylisulfaatti (28 p-%)	10,8 g	—
A-103 (33 paino-% vedessä)	—	33,3 g
BA	142,5 g	—
MMA	95,0 g	—
ALMA	7,5 g	—
MAA	5,0 g	428,0 g
EA	—	500,0 g
MA-20 (70 p-% liuos MAA:ssa)	—	71,5 g
BMP	—	0,6 g
	<u>Lisäsyöttö 1</u>	<u>Lisäsyöttö 2</u>
IV-vesi	35,0 g	150,0 g
Ammoniumpersulfaatti	0,2 g	1,1 g

Esimerkit 2A-BEsim. 2A

Keksinnön mukaisten polymeerihiukkasten emulsio valmistettiin seuraavasti:

Sekoitettu reaktori, joka sisälsi 650 g ioninvaihdettua vettä ja 3,8 g natriumlauryylisulfaatin 28 paino-% vesiliuosta, kuumennettiin 83 °C:n lämpötilaan typpi-ilmakehässä. Sitten reaktoriin lisättiin 18 g alla kuvattua monomeeriemulsiota (ME) 1 ja sen jälkeen 0,4 g ammoniumpersulfaattia, joka oli liuotettu 15 g:aan IV-vettä, sekä 10 g huuhteluun käytettyä IV-vettä. 5 minuutin kuluttua loput monomeeriemulsiosta 1 ja alla kuvattu lisäsyöttö 1 lisättiin reaktoriin 40 minuutin pituisen ajanjakson aikana pitäen samalla reaktorin lämpötila 83 °C:ssa. Syöttölinjojen huuhteluun käytettiin 20 g IV-vettä, joka lisättiin reaktoriin. Reaktoria pidettiin 10 minuuttia 83 °C:ssa, minkä jälkeen se jäähdytettiin 81 °C:n lämpötilaan ja siihen lisättiin 5 minuutin aikana liuos, joka sisälsi 0,2 g ammoniumpersulfaattia, 0,8 g A-103:n 33 paino-% vesiliuosta sekä 30 g IV-vettä. Sitten reaktoriin lisättiin 200 minuutin aikana ME 2 (kuvattu jäljempänä) sekä lisäsyöttö 2. Lämpötila pidettiin arvossa 81 °C kaikkien lisäysten ajan. Syöttöjen päätyttyä monomeeriemulsion syöttölinjat huuhdottiin 20 g:lla IV-vettä ja tämä vesi lisättiin reaktoriin. Sen jälkeen, kun reaktoria oli pidetty 30 minuuttia 81 °C:ssa, dispersio jäähdytettiin.

Lopullisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 32,4 %, Brookfield-viskositeetti 11 cps (1,1 Pa·s) ja pH 3,0. Kun 12,4 g tätä materiaalia sekoitettiin 1,4 g:aan 50 paino-% NaOH-liuosta ja 186,3 g:aan IV-vettä, niin tuloksena saadun seoksen viskositeetti oli 72 cps (7,2 Pa·s) (Brookfield-viskometri, 30 rpm).

	<u>ME1</u>	<u>ME2</u>
IV-vesi	38,5 g	195,0
g		
Natriumlauryylisulfaatti	4,5 g	--
(28 p-%)		
A-103 (33 paino-% vedessä)	--	14,1
g		
BA	70,5 g	--
MMA	30,2 g	--
MAA	2,1 g	181,9
g		
ALMA	3,2 g	--
EA	--	211,8
g		
MA-20 (70 p-% liuos MAA:ssa)	--	22,7
g		
D-2 (70 p-% liuos MAA:ssa)	--	7,6
g		
BMP	--	0,3
g		

	<u>Lisäsyöttö 1</u>	<u>Lisäsyöttö 2</u>
IV-vesi	20,0 g	78,0 g
Ammoniumpersulfaatti	0,1 g	0,5 g

Esim. 2B

Keksinnön mukaisten polymeerihiukkasten emulsio valmistettiin edellä esimerkissä 2A kuvatulla tavalla, paitsi että monomeeri-emulsiossa 1 yhdisteiden BA, MMA ja ALMA määrät olivat 62,3 g, 41,6 g ja 0,0 g, vastaavasti. Lopullisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 32,0 %, Brookfield-viskositeetti 9 cps (0,9 Pa·s) ja pH 3,0. Kun 3,1 g tätä materiaalia sekoitettiin 0,7 g:aan 50 paino-% NaOH-liuosta ja 96,3 g:aan IV-vettä, niin tuloksena olleen seoksen Brookfield-viskositeetti (30 rpm) oli 380 cps (38 Pa·s).

Esimerkki 3 A-B (vertailu)

Polymeerihiukkasten, jotka eivät olleet tämän keksinnön mukaisia, emulsiot valmistettiin käyttäen tavanomaisia emulsiopolymerointitekniikoita sekä seuraavia valmistusohjeita:

Esimerkki 3A

	<u>Monomeeriemulsio</u>
IV-vesi	650,0 g
Natriumlauryylisulfaatti (28 % liuos)	35,0 g
EA	625,0 g
A-20 (70 p-% liuos MAA:ssa)	89,3 g
MAA	535,7 g
BMP	0,8 g
	<u>Lisäsyöttö</u>
IV-vesi	150,0 g
Ammoniumpersulfaatti	1,0 g

Esimerkki 3B

	<u>Monomeeriemulsio</u>
IV-vesi	600,0 g
A-103 (33 paino-% vedessä)	35,2 g
MA-20 (70 p-% liuos MAA:ssa)	56,8 g
Q-2 70 p-% liuos MAA:ssa)	18,9 g
MAA	454,3 g
BMP	0,7 g
EA	530,0 g
	<u>Lisäsyöttö</u>
IV-vesi	88,0 g
Ammoniumpersulfaatti	0,9 g

Esimerkistä 3A saadun lopullisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 32,0 %, Brookfield-viskositeetti (30 rpm) 11 cps (1,1 Pa·s) ja pH 2,8. Esimerkistä 3B saadun lopullisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 33,1 %, Brookfield-viskositeetti (30 rpm) 12 cps (1,2 Pa·s) ja pH 3,7.

Esimerkki 4 (vertailu)

Polymerihiukkasten, jotka eivät olleet tämän keksinnön mukaisia, emulsiot valmistettiin käyttäen tavanomaisia emulsiopolymerointitekniikoita sekä seuraavaa valmistusohjetta:

	<u>Monomeeriemulsio</u>
IV-vesi	192,3 g
Natriumlauryylisulfaatti (28 p-%)	22,7 g
BA	302,1 g
MMA	201,4 g
MAA	10,6 g
ALMA	15,9 g

	<u>Lisäsyöttö</u>
IV-vesi	98,0 g
Ammoniumpersulfaatti	0,4 g

Lopullisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 39,1 %, Brookfield-viskositeetti 24 cps (2,4 Pa·s) ja pH 2,5.

Esimerkki 5 (vertailu)

Koostumus, joka ei ollut oheisen keksinnön mukainen, valmistettiin sekoittamalla 1000 g esimerkissä 3B valmistettua näytettä ja 211 g esimerkissä 4 valmistettua näytettä. Tuloksena saadun seoksen kiintoainepitoisuus oli 34,4 %, Brookfield-viskositeetti 13 cps (1,3 Pa·s) ja pH 3,65. Kun 5,8 g tätä tuotetta sekoitettiin 1,4 g:aan 50 paino-% NaOH-liuosta ja 192,8 g:aan IV-vettä, niin tuloksena saadun seoksen viskositeetti oli 58 cps (5,8 Pa·s) (Brookfield-viskometri, rpm).

Esimerkit 6-10

Erilaisia keksinnön mukaisia koostumuksia valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Nämä kaikki koostumukset käsittivät polymeerihiukkasia, joissa oli emäслиukoinen 2. vaiheen polymeeri, joka käsitti 50 % etyyliakrylaattia, 45 % metakryylihappoa, 5 % yhdistettä MA-20 ja 0,063 % butyylimerkaptopropionaattia 2. vaiheen monomeerien painosta laskien. 1. vaiheen polymeerin koostumukset on esitetty alla olevassa taulukossa 1. 2. vaiheen polymeerin ja 1. vaiheen polymeerin välinen painosuhte oli 80:20.

Taulukko I

Esimerkki	1. vaiheen polymeerin koostumus, (%)			
	BA	MMA	ALMA	MAA
6	58	39	3	0
7	52	35	3	10
8	46	31	3	20
9	28	19	3	50
10	22	15	3	60

Esimerkit 11-14

Erilaisia keksinnön mukaisia koostumuksia valmistettiin esimerkkien 6-10 mukaisesti, paitsi että polymeerihiukkasten 1. vaiheen polymeerilla oli taulukon II mukainen koostumus.

Taulukko II

Esimerkki	1. vaiheen polymeerin koostumus, (%)			
	BA	MMA	ALMA	MAA
11	59	39	0	2
12	53	35	10	2
13	47	31	20	2
14	41	27	30	2

Esimerkit 15-23

Erilaisia keksinnön mukaisia koostumuksia valmistettiin esimerkkien 6-10 mukaisesti, paitsi että polymeerihiukkasten 1. vaiheen polymeerilla oli taulukon III mukainen koostumus.

Taulukko III

Esimerkki	1. vaiheen polymeerin koostumus, (%)					
	BA	MMA	CRMA	Q-1	DPH	MAA
15	58	39	1	-	-	2
16	57	38	3	-	-	2
17	56	37	5	-	-	2
18	53	35	10	-	-	2
19	47	31	20	-	-	2
20	57	38	-	3	-	2
21	53	35	-	10	-	2
22	57	38	-	-	3	2
23	53	35	-	-	10	2

Esimerkit 24-30

Keksinnön mukaisia erilaisia koostumuksia valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Polymeerihiukkasen 2. vaiheen polymeeri käsitti 50 % etyyliakrylaattia, 45 % metakryylihappoa, 5 % yhdistettä MA-20 ja 0,063 % yhdistettä BMP 2. vaiheen monomeerin painosta laskien. 1. vaiheen polymeerin koostumus on esitetty alla olevassa taulukossa IV. 2. vaiheen polymeerin ja 1. vaiheen polymeerin välinen painosuhte oli 80:20.

Taulukko IVEsimerkki 1. vaiheen polymeerin koostumus (%)

24	95 etyyliheksyyliakrylaatti/3 allyylimetakrylaatti/2 metakryylihappo
25	95 styreeni/3 allyylimetakrylaatti/2 metakryylihappo
26	95 etyyliakrylaatti/3 allyylimetakrylaatti/2 metakryylihappo
27	95 butyylimetakrylaatti/3 allyylimetakrylaatti/2 metakryylihappo
28	48 hydroksietyylimetakrylaatti/47 butyyliakrylaatti/3 allyylimetakrylaatti/2 metakryylihappo
29	57,2 butyyliakrylaatti/38,1 metyylimetakrylaatti/3 allyylimetakrylaatti/1,7 akryylihappo
30	56,4 butyyliakrylaatti/37,6 metyylimetakrylaatti/3 allyylimetakrylaatti/3,0 itakonihappo

Esimerkit 31-42

Keksinnön mukaisia erilaisia koostumuksia valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti, paitsi että 1. vaiheen polymeeri käsitti 57 % butyyliakrylaattia, 38 % metyylimetakrylaattia, 3 % allyylimetakrylaattia ja 2 % metakryylihappoa. 2. vaiheen polymeerilla oli seuraavan taulukon V mukainen koostumus. 2. vaiheen polymeerin ja 1. vaiheen polymeerin välinen painosuhte oli 80:20. 2. vaiheen polymeeri sisälsi myös 0,063 % butyyli-merkaptopropionaattia, lukuunottamatta esimerkkiä 34, jossa 2. vaiheen polymeeri sisälsi 0,047 % metyyli-merkaptopropionaattia.

Taulukko V

Esimerkki	2. vaiheen polymeerin koostumus (%)						
	EA	MAA	MMA	BA	BMA	ST	MA-20
31	85	10	-	-	-	-	5
32	75	20	-	-	-	-	5
33	65	30	-	-	-	-	5
34	50	45	-	-	-	-	5
35	35	60	-	-	-	-	5
36	52	45	-	-	-	-	3
37	45	45	-	-	-	-	10
38	15	45	-	-	-	-	40
39	25	45	25	-	-	-	5
40	25	45	-	25	-	-	5
41	25	45	-	-	25	-	5
42	25	45	-	-	-	-	5

Esimerkit 43-48

Keksinnön mukaisia erilaisia koostumuksia valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, paitsi että 1. vaiheen polymeeri käsitti 57 % butyyliakrylaattia, 38 % metyylietakrylaattia, 3 % allylietakrylaattia ja 2 % metakryylihappoa. 2. vaiheen polymeerillä oli alla olevan taulukon VI mukainen koostumus. 2. vaiheen polymeeri sisälsi myös 0,063 % butyylimerkaptopropionaattia. 2. vaiheen polymeerin ja 1. vaiheen polymeerin välinen painosuhde oli 80:20.

Taulukko VI

Esimerkki	2. vaiheen polymeerin koostumus (%)							
	EA	MAA	LMA	Q-2	TMI-970	Cr-20	Al-20	TMI-20
44	49,7	45	-	5,3	-	-	-	-
44	44,0	45	-	-	11	-	-	-
45	53,9	45	1,1	-	-	-	-	-
46	50	45	-	-	-	5	-	-
47	50,1	45	-	-	-	-	4,9	-
48	49,4	45	-	-	-	-	-	5,6

Esimerkit 48-54

Keksinnön mukaisia koostumuksia valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, paitsi että 1. vaiheen polymeerin ja 2. vaiheen polymeerin välinen painosuhde muutettiin alla olevan taulukon VII mukaiseksi.

Taulukko VII

Esimerkki	Painosuhte	
	1. vaiheen polymeeri	2. vaiheen polymeeri
49	1	99
50	5	95
51	10	90
52	30	70
53	70	30
54	90	10

Esimerkki 55

Keksinnön mukaisten polymeerihiuukkasten emulsio valmistettiin seuraavasti:

Sekoitettu reaktori, joka sisälsi 1533 g ioninvaihdettua vettä ja 28 g natriumlauryylisulfaatin 28 paino-% vesiliuosta, kuumennettiin 80 °C:n lämpötilaan typpi-ilmakehässä. Sitten reaktoriin lisättiin 42 g alla kuvattua monomeeriemulsiota (ME) no. 1 ja sen jälkeen 0,95 g ammoniumpersulfaattia, joka oli liuotettu 35 g:aan IV-vettä, sekä 25 g huuhteluun käytettyä IV-vettä. 10 minuutin kuluttua loput monomeeriemulsiosta 1 ja alla kuvattu lisäsyöttö 1 lisättiin reaktoriin 210 minuutin pituisen ajanjakson aikana pitäen samalla reaktorin lämpötila 80 °C:ssa. Syöttölinjojen huuhteluun käytettiin 48 g ioninvaihdettua vettä, joka lisättiin reaktoriin. Reaktoria pidettiin 10 minuuttia 80 °C:ssa, minkä jälkeen siihen lisättiin 10 minuutin aikana liuos, joka sisälsi 0,45 g ammoniumpersulfaattia, 1,9 g A-103:n 33 paino-% vesiliuosta sekä 70 g IV-vettä. Sitten reaktoriin lisättiin 30 minuutin aikana ME 2 (kuvattu jäljempänä) sekä lisäsyöttö 2. Lämpötila pidettiin arvossa 80 °C kaikkien lisäysten ajan. Syöttöjen päätyttyä monomeeriemulsion syöttölinjat huuhdottiin 47 g:lla IV-vettä ja tämä vesi lisättiin reaktoriin. Sen jälkeen, kun reaktoria oli pidetty 30 minuuttia 80 °C:ssa, dispersio jäähdytettiin.

Lopullisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 33,8 %, viskositeetti 10 cps (1 Pa·s) ja pH 2,5. Kun 5,9 g tätä materiaalia sekoitettiin 0,7 g:aan 50 paino-% NaOH-liuosta ja 193,4 g:aan IV-vettä, niin tuloksena saadun seoksen viskositeetti oli 824

cps (82,4 Pa·s) (Brookfield-viskometri, 30 rpm). Kun 11,8 g tätä materiaalia sekoitettiin 1,4 g:aan 50 paino-% NaOH-liuosta ja 186,3 g:aan IV-vettä, niin tuloksena saadun seoksen Brookfield-viskositeetti oli 10840 cps (1084 Pa·s) (30 rpm).

	(Emäkseen liukene- maton vaihe)	(Emäkseen liukoi- nen vaihe)
	ME 1	ME 2
IV-vesi	495,0 g	90,0 g
Natriumlauryylisulfaatti (28 p-%)	28,0 g	10,8 g
EA	497,5 g	-
MA-20 (70 p-% liuos MAA:ssa)	71,4 g	-
MAA	428,6 g	-
CrMA	2,5 g	-
BMP	0,6 g	-
BA	-	150,0 g
MMA	-	100,0 g
	<u>Lisäsyöttö 1</u>	<u>Lisäsyöttö 2</u>
IV-vesi	150,0 g	48,0 g
Ammoniumpersulfaatti	1,1 g	0,2 g

Esimerkki 56

Keksinnön mukaisten polymeerihiukkasten emulsio valmistettiin seuraavasti:

1. vaiheen polymeeri valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla käyttäen kuitenkin alla kuvattua monomeeriemulsiota 1. Sitten reaktori jäähdytettiin 60 °C:n lämpötilaan ja siihen lisättiin 30 g 1,3-butyleenidimetakrylaattia. Noin 10 minuuttia kestäneen sekoittamisen jälkeen reaktoriin lisättiin liuokset, jotka sisälsivät 0,53 g t-butyylhydroperoksidia 7 g:ssa IV-vettä, 0,27 g natriumsulfokсилаatti-formaldehydiä 8 g:ssa IV-vettä ja 2 g 0,15 p-% rauta(II)sulfaatti-heptahydraattia. Lämpötila nousi 60 °C:sta 61 °C:hen. 30 minuutin kuluttua reaktori kuumennettiin 80 °C:n lämpötilaan ja siihen lisättiin 10 minuutin aikana liuos, joka sisälsi 0,45 g ammoniumpersulfaattia, 1,9 g yhdisteen A-103 33 paino-% vesiliuosta ja 70 g IV-vettä. Sitten reaktoriin lisättiin 210 minuutin pituisen ajanjakson aikana alla kuvattu ME 2 sekä alla kuvattu lisäsyöttö 2. Lämpötila pidettiin 80 °C:ssa lisäysten aikana. Syöttöjen päätyttyä

monomeeriemulsioiden syöttölinjat huuhdottiin 48 g:lla IV-vettä ja tämä vesi lisättiin reaktoriin. Lämpötila pidettiin 30 minuutin ajan 80 °C:ssa, minkä jälkeen dispersio jäähdytettiin.

Lopullisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 32,7 % ja Brookfield-viskositeetti 7 cps (0,7 Pa·s). Kun 6,1 g tätä materiaalia sekoitettiin 0,7 g:aan 50 paino-% NaOH-liuosta ja 193,2 g:aan IV-vettä, niin tuloksena saadun seoksen viskositeetti oli 680 cps (68 Pa·s) (Brookfield-viskometri, 30 rpm). Kun 12,2 g tätä materiaalia sekoitettiin 1,3 g:aan 50 paino-% NaOH-liuosta ja 186,5 g IV-vettä, niin tuloksena saadun seoksen Brookfield-viskositeetti oli 11360 cps (1136 Pa·s) (30 rpm).

	(Emäkseen liukene- maton vaihe)	(Emäkseen liukoi- nen vaihe)
	ME 1	ME 2
IV-vesi	91,0 g	495,0 g
Natriumlayryylisulfaatti (28 paino-%)	10,8 g	-
A-103 (33 paino-% vedessä)	-	33,3 g
BA	147,5 g	-
MMA	97,5 g	-
MAA	5,0 g	428,6 g
EA	-	500,0 g
MA-20 (70 paino-% MAA:ssa)	-	71,4 g
	Lisäsyöttö 1	Lisäsyöttö 2
IV-vesi	48,0 g	150,0 g
Ammoniumpersulfaatti	0,2 g	1,1 g

Esimerkit 57-60 (vertailu)

Yksivaiheisten polymeerihiuukkasten, jotka eivät olleet oikeiden keksinnön mukaisia, erilaisia emulsioita valmistettiin esimerkin 3 mukaisesti, hiukkasten koostumuksen ollessa kuitenkin seuraava:

Esimerkki	Koostumus (%)							
	EA	MAA	MMA	MA-20	MMP	BMP	CrMA	TMI-970
57	25	45	25	5	-	0,063	-	-
58	44	45	-	-	-	0,063	-	11,0
59	49,75	45	-	5	-	0,063	0,25	-
60	50	45	-	5	0,047	-	-	-

Esimerkki 61

Kutakin keksinnön mukaisten polymeerihiukkasten emulsiota sisällytettiin maalikoostumukseen paksuntimena seuraavan valmistusohjeen mukaisesti:

Jauhe

<u>Aineosa</u>	<u>Määrä (paino-osia)</u>
Propyleeniglykoli	70,00
Dispergoiva hydrofiilinen akryyli	12,00
Vaahdonestoaine	1,0
Vesi	45,0
Titaanidioksidi	210,0
Savi	88,0

Vetelöittäjä

Vesi	50,0
Akryylisideaine	378,0
Yhteensulauttava esterialkoholi	11,4
Vaahdonestoaine	3,0
Biosidi	2,0
Ammoniumhydroksidi	1,8
Paksunnin/vesi	201,0

Kukin maalikoostumus paksunnettiin käyttämällä riittävää määrää polymeerihiukkasia (kuivapainona laskien) siten, että alkuviskositeetiksi saatiin noin 85 Kneb-yksikköä (KU) noin 9,5 olevassa pH-arvossa, joka oli säädetty ammoniumhydroksidilla. 3-5 vuorokautta kestäneen seisotuksen jälkeen maalikoostumus leikattiin sekoittamalla sitä 5 minuuttia ja tasapainoviskositeetti mitattiin. Vertailukoostumukset valmistettiin käyttäen samaa koostumusta kuin edellä mutta sisällyttäen paksuntimiksi emulsioita, jotka oli valmistettu vertailuesimerkkien 3B ja 5 mukaisesti. Koostumusten viskositeetin stabiilisuus lämmön avulla vanhentamisen ja väriaineen lisäämisen jälkeen sekä varhainen rakkuloitumislujuus arvioitiin.

Viskositeetin stabiilisuus lämmön avulla vanhentamisen jälkeen mitattiin siten, että noin 250 g maalikoostumusta varastoitiin 1/2 pinttiin (noin 0,24 l) maalipurkissa 60 °C:ssa 10 vuorokautta. Sitten maalinäytteiden annettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan, niitä sekoitettiin 5 minuuttia ja viskositeetti mitattiin. Lämmön avulla vanhennetun näytteen viskositeetin ja

tasapainoviskositeetin väliset erot on esitetty alla olevassa taulukossa VIII.

Viskositeetin stabiilisuus väriainetta lisättäessä arvioitiin mittaamalla viskositeetin pieneneminen, joka todettiin sen jälkeen, kun yhteen gallonaan kutakin maalikoostumusta oli lisätty 8 unssin (noin 226,8 g) ekvivalentti ptałosininen-väriainetta. Saadut tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa VIII.

Varhainen rakkuloitumislujuus arvioitiin menetelmien ASTM D659-86 ja D-714 mukaisesti siten, että kutakin maalikoostumusta levitettiin kahdeksi kerrokseksi liitumaisen akryylisubstraatin pinnalle. Ensimmäistä kerrosta kuivattiin 6 tunnin ajan 25 °C:ssa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa ennen toisen kerroksen levittämistä. Koko yön kestäneen kuivaamisen jälkeen substraatteihin kohdistettiin ioninvaihdetusta vedestä muodostettua sumua ja rakkulamaisten vaurioiden syntymistä ajan mittaan seurattiin. Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa VIII (O=huonoin, 10=paras, F=muutama, M=keskimääräinen, MD=keskinkertaisen tiheä, D=tiheä).

Taulukko VIII

Näyte	Paksunnin/ määrä (kg/l)	<u>Viskositeetin stabiilisuus</u>		Varhainen rakkuloitumislujuus		
		Lämmöllä vanhentaminen (KU)	Väriaineen lisäys (KU)	0,5h	1,0h	2,0h
A	Esim. 2A/0,42	-7	-7	7D	6M	3M
B	Esim. 2B/0,34	-9	-9	8F	6M	4M
C*	Esim. 3B/0,32	-16	-12	7D	6D	3D
D*	Esim. 5 /0,37	-14	-13	7MD	6D	6D

Edellä esitetyistä tuloksista todetaan, että keksinnön mukaisien näytteiden A ja B viskositeetin stabiilisuus lämmöllä vanhentamisen ja väriaineen lisäämisen jälkeen oli parempi verrattuna yksivaiheiseen paksuntimeen (näyte C) sekä sekoitteeseen, joka sisälsi yksivaiheista paksunninta ja akryyliemulsiopolymeria (näyte D). Vertailunäytteiden C ja D tapauksessa visko-

siteetin pieneneminen oli lähes kaksinkertainen näytteisiin A ja B verrattuna. Tuloksista nähdään samoin, että näytteiden A ja B varhainen rakkuloitumislujuus oli yhtä hyvä kuin vertailunäytteillä huolimatta näytteissä A ja B käytetystä suuremmasta paksunninpitoisuudesta. Alalla on yleisesti tunnettua, että vedelle herkkien materiaalien, kuten paksuntimien, pitoisuuden lisääminen voi vaikuttaa haitallisesti varhaiseen rakkuloitumislujuuteen.

Esimerkki 62

Keksinnön mukaisten polymeerihiukkasten emulsioita sisällytettiin maalikoostumuksiin ja ne arvioitiin esimerkissä 61 kuvatulla tavalla. Samoin valmistettiin vastaavia vertailukoostumuksia käyttäen yksivaiheisten polymeerihiukkasten, jotka eivät olleen oheisen keksinnön mukaisia, emulsioita. Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa IX.

Taulukko IX

Näyte	Paksunnin/ määrä (kg/l)	<u>Viskositeetin stabiilisuus</u>		Varhainen		
		<u>Lämmöllä</u> vanhentaminen	<u>Väriaineen</u> lisäys	<u>rakkuloitumis-</u> <u>lujuus</u>		
		(KU)	(KU)	0,5h	1,0h	2,0h
E	Esim. 1/0,42	-2	-8	7MD	6MD	4MD
F*	Esim. 3A/0,24	-16	-15	7MD	6M	4MD
G	Esim. 39/0,45	-8	-14	6D	5D	3D
H*	Esim. 57/0,26	-11	-14	7D	6D	5D
I	Esim. 34/0,35	+1	-9	7MD	6D	5D
J*	Esim. 60/0,25	-14	-11	7MD	6D	5D
K	Esim. 44/0,36	+5	-11	6MD	5D	3D
L*	Esim. 58/0,25	-13	-14	7MD	6D	5D
M	Esim. 55/0,30	+2	-8	8MD	7MD	6MD
N*	Esim. 59/0,23	-12	-12	8MD	8MD	7D

*vertailu

Esimerkki 63

Oheisen keksinnön mukaisten polymeerihiukkasten emulsio valmistettiin seuraavasti:

Sekoitettu reaktori, joka sisälsi 600 g ioninvaihdettua vettä ja 5,2 g amfoteerisen pinta-aktiivisen aineen (Abex-1404) 42 paino-% vesiliuosta, kuumennettiin 60 °C:n lämpötilaan typpi-ilmakammissa. Sitten reaktoriin lisättiin 3,44 g 1 paino-% verseeniliuosta ja 3,44 g rauta(II)sulfaatti-heptahydraatin 0,15 paino-% liuosta. Sitten reaktoriin lisättiin 16,8 g suuruinen panos alla kuvattua monomeeriemulsiota 1 (ME 1) ja tämän jälkeen 0,4 g ammoniumpersulfaattia, joka oli liuotettu 40 g:aan IV-vettä, sekä 10 g huuhteluun käytettyä IV-vettä. 25 minuutin kuluttua loput monomeeriemulsiosta 1, lisäsyötön käynnistäjä 1 sekä lisäsyötön reductantti 1 (kuvattu jäljempänä) lisättiin reaktoriin 210 minuutin pituisen ajanjakson aikana pitäen samalla reaktorin lämpötila 60 °C:ssa. Syöttölinjojen huuhteluun käytettiin 19 g ioninvaihdettua vettä, joka lisättiin reaktoriin. Reaktoria pidettiin 30 minuuttia 60 °C:ssa, minkä jälkeen siihen lisättiin liuos, joka sisälsi 0,12 g natriumsulfoksyalaatti-formaldehydiä 8 g:ssa IV-vettä, minkä jälkeen lämpötila nostettiin 80 °C:een. Sitten reaktoriin lisättiin 30 minuutin aikana ME 2 (kuvattu jäljempänä) sekä lisäsyöttö 2. Lämpötila pidettiin arvossa 80 °C kaikkien lisäysten ajan. Syöttöjen päätyttyä monomeeriemulsioiden syöttölinjat huuhdottiin 19 g:lla IV-vettä ja tämä vesi lisättiin reaktoriin. Sen jälkeen, kun reaktoria oli pidetty 30 minuuttia 80 °C:ssa, dispersio jäähdytettiin.

Lopullisen tuotteen kiintoainepitoisuus oli 28,4 % ja Brookfield-viskositeetti 516 cps (51,6 Pa-s). Kun 35,2 g tätä materiaalia sekoitettiin 2,5 g:aan väkevää kloorivetyhappoa ja 162,3 g:aan IV-vettä, niin tuloksena saadun seoksen Brookfield-viskositeetti oli 728 cps (72,8 Pa-s) (30 rpm).

	<u>ME1</u>	<u>ME2</u>
IV-vesi	198,0 g	36,0 g
Amfoteerinen pinta-aktiivinen aine (Abex-1404, 42 p-% vedessä)%	10,0 g	1,16 g
EA	119,6 g	-
TMI-	2020,0 g	-
Dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti	160,0 g	-
CrMA	0,4 g	-
BA	-	60,0 g
MMA	100,0 g	40,0 g

	<u>Lisäsyötön käynnistäjä 1</u>	<u>Lisäsyöttö 2</u>
IV-vesi	80,0 g	20,0 g
Ammoniumpersulfaatti	0,4 g	0,2 g

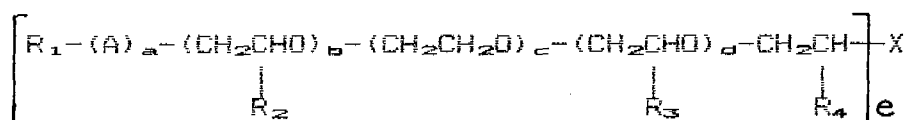
	<u>Lisäsyötön reduktantti 1</u>
IV-vesi	40,0 g
Natriumsulfoksyalaatti-formaldehydi	0,2 g

* Abex on yhtiön Alcolac, Inc., tavaramerkki.

Patenttivaatimukset

1. Kaksi tai useampia polymeerivaiheita käsittävä polymeerihiukkanen, tunnettu siitä, että

- 1) vähintään yksi näistä polymeerivaiheista on ionisesti liukoinen polymeeri, joka ionisesti liukoinen polymeeri on polymeroitu monomeeriseoksesta, joka käsittää:
- a) noin 0,1-55 % a):n, b):n ja c):n painosta hydrofobista monomeeria, jolla on kaava:



missä A on $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}-$, $-\text{C}-\text{N}-$, $-\text{C}-\text{O}-$ tai $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$;
 $\begin{array}{c} | \qquad \qquad \qquad || \qquad | \qquad \qquad \qquad || \qquad \qquad \qquad || \\ R_5 \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad R_6 \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$

R_1 ja R_5 ovat toisistaan riippumatta C_1 - C_{30} -alkyyli, C_1 - C_{30} -alkyyllillä mono-, di- tai trisubstituoitunut fenyylirengas tai sorbitaanirasvaesteri; R_2 , R_3 ja R_4 ovat toisistaan riippumatta $-\text{H}$ tai C_1 - C_{10} -alkyyli, aryyli tai alkyyliariyyli; a on 0 tai 1; b on 0-50; c on 0-150; d on 0-50; e on yhtäsuuri tai suurempi kuin 1 ja X on ryhmä, joka sisältää vähintään yhden etyleenisen kaksoissidoksen;

- b) noin 10-60 % a):n, b):n ja c):n painosta etyleenisesti tyydyttymätöntä, ionisoituvaa C_3 - C_{30} -monomeeria;
- c) noin 0,1-70 % a):n, b):n ja c):n painosta ei-ionista, etyleenisesti tyydyttymätöntä C_2 - C_{30} -monomeeria; ja
- d) noin 0-10 % a):n, b):n ja c):n painosta monifunktionaalisia yhdisteitä;

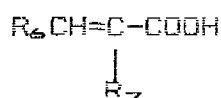
- 2) mainittu ionisesti liukoinen polymeeri on kiinnittynyt fysikaalisesti tai kemiallisesti mainittuun polymeerihiukkaseen siten, että kun mainittu ionisesti liukoinen polymeeri neutraloidaan emäksellä tai hapolla, niin vähintään osa mainitusta ionisesti liukoisesta polymeeristä pysyy kiinnittyneenä mainitun polymeerihiukkasen loppuosaan; ja
- 3) mainittu polymeerihiukkanen käsittää 1-99 paino-% mainittua

ionisesti liukoista polymeeria, kun se on neutraloimattomassa muodossa, tai vähintään 0,5 paino-% tätä ionisesti liukoista polymeeria, kun se on neutraloidussa muodossa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeerihiukkanen, tunnetaan siitä, että mainittu ionisesti liukoinen polymeerivaihe on olennaisesti liukoinen vesipitoiseen väliaineeseen, jonka pH on 5 tai sitä suurempi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen polymeerihiukkanen, tunnetaan siitä, että vähintään yksi mainituista polymeerivaiheista on olennaisesti liukenematonta vesipitoiseen väliaineeseen, jonka pH on 5 tai sitä suurempi, ja että mainitun liukenemattoman polymeerin ja mainitun liukoisen polymeerin välinen painosuhte on 1:99 - 99:1.

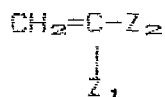
4. Jonkin patenttivaatimuksen 2-4 mukainen polymeerihiukkanen, tunnetaan siitä, että mainittu ionisoituva monomeeri on karboksyylihappomonomeeri, jolla on edullisesti seuraava kemiallinen kaava:



missä R_6 on $-H$, $-CH_3$ tai $COOY$; R_7 on $-H$, C_1-C_4 -alkyyli tai $-CH_2COOY$; ja Y on $-H$ tai C_1-C_{10} -alkyyli.

5. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen polymeerihiukkanen, tunnetaan siitä, että X on valittu akrylaattien, metakrylaattien, krotonaattien, maleaattien, fumaattien, itakonaattien, etyleenisesti tyydyttymättömien uretaanien, allyylieettereiden, metallylieettereiden ja vinyylieettereiden joukosta.

6. Jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen polymeerihiukkanen, tunnetaan siitä, että mainitulla ei-ionisella, etyleenisesti tyydyttymättömällä monomeerillä on seuraava kemiallinen kaava:



missä Z_1 on $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ tai Cl ; Z_2 on $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOR}_9$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_9$,
 O O O O
 $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ tai $-\text{OOCR}_{10}$; R_9 on C_1 - C_{10} -alkyylitai C_2 - C_9 -hydroksialkyylitai, R_9 on $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ tai C_1 - C_{10} -alkyylitai; ja R_{10} on C_1 - C_{10} -alkyylitai.

7. Koostumus, joka käsittää jonkin edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukaisia polymeerihiukkasia sekä vaihtoehtoisesti yhden tai useamman muun aineosan, joka voi olla esimerkiksi nestemäinen kantaja, pigmentti, täyteaine, jatkoaine, pintaaktiivinen aine, stabilisaattori ja biosidi.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukaisten polymeerihiukkasten tai patenttivaatimuksen 7 mukaisen koostumuksen käyttö painoväripigmentissä, liima-aineessa, pinnoitteessa, maalissa, pigmenttiä dispergoivassa aineessa, tekstiilin paksuntimessa, kosmetiikassa valmistuksessa, öljynporaustuksessa tai nestemäisessä detergentissä tai jonain tällaisena aineena tai veden käsittelyssä.