



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 29 478 T2 2007.03.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 246 855 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 29 478.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/12264**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 928 857.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/036505**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.05.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.10.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 220/06 (2006.01)**

C08F 222/02 (2006.01)

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 265/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

441578 17.11.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,
US**

(72) Erfinder:

**YOUNG, I., Chung, Saint Paul, MN 55133-3427, US;
ENGEL, R., Michael, Saint Paul, MN 55133-3427,
US; TSENG, Chi-Ming, Saint Paul, MN 55133-3427,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IONOMEREN TEILCHEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ionomeren Teilchenzusammensetzungen, die hilfreich dabei sind, die Rheologie, Funktionalität und physikalischen Eigenschaften einer Polymermatrix zu verändern, um so die Matrix für Anwendungen, bei denen adhäsive Eigenschaften benötigt werden, brauchbar zu machen.

[0002] Suspensionspolymerisation wird dazu benutzt, Polymerkugeln herzustellen. Zum Beispiel werden in der US-Patentschrift Nr. 4,833,179 (Young et al.) und 4,952,650 (Young et al.) Verfahren mit wässriger Suspensionspolymerisation beschrieben, um druckempfindliche Acrylatcopolymerkugeln zu bilden. Diese Verfahren umfassen im Allgemeinen das Herstellen einer monomeren Vormischung, welche Arylsäureester eines nicht-tertiären Alkohols, ein Säuremonomer, welches mit einem Acrylsäureester copolymerisierbar ist, ein Kettenübertragungsmittel, einen Freien-Radikal-Initiator und einen Modifizieranteil umfasst. Die monomere Vormischung ist mit einer Wasserphase kombiniert, welche eine ausreichende Menge an Suspensionsmittel enthält, um eine Suspension zu bilden. Polymerisation tritt ein durch Mischen der vorgemischten Phase mit der Wasserphase, bis sich die Polymerkugeln bilden. Die Polymerkugeln können vor dem Überziehen im Wasser verbleiben, da sie während dieser Zeit vorzugsweise lagerungsstabil sind, und nicht zusammenfließen oder zusammenklumpen. Wenn ein Zusammenfließen auftritt, neigen die Kugeln dazu, aufeinander zuzuwandern und können so große Massen bilden. Das Zusammenfließen der Kugeln beeinträchtigt ihre Handhabung und ihren Transport und ist unerwünscht.

[0003] US-Patentschrift Nr. 5,952,420 (Senkus et al.) offenbart permeable, selbsttragende, geformte Strukturen, welche in Anwendungen benutzt werden als Filter, Masken oder Respiratoren. Die Struktur umfasst eine Masse von aktiven Teilchen (z.B. Sorptionsmittel wie beispielsweise Aktivkohle, Silicagel oder Aluminiumgranulat), welche mit druckempfindlichen adhäsiven Polymerteilchen (auch bezeichnet als „PSA Suspensionskugeln“) verbunden sind, die in der Masse der aktiven Teilchen verteilt sind. PSA Suspensionskugeln von etwa 10 bis 100 Mikrometer können unter Benutzung einer Kombination von oberflächenaktiven Mitteln und unter Benutzung von Styrolsulfonatsalz, wie beispielsweise Natriumsalz, als anderem Comonomer, hergestellt werden, um die Teilchengröße in der Suspensionspolymerisation zu kontrollieren. PSA Suspensionskugeln von etwa 1 bis 10 Mikrometer können erhalten werden durch Homogenisieren der Polymerisationsreaktionsmischung, welche (1) das Styrolsulfonatsalz und (2) eine Menge an oberflächenaktivem Mittel oberhalb der kritischen Micellkonzentration umfasst, die vor der Suspensionspolymerisation zur Wasserphase zugegeben wird. Siehe Spalte 9, Zeilen 39–44 und Zeilen 57–61. Senkus offenbart auch, dass das PSA Polymer im Wesentlichen ein beliebiges Polymer, Copolymer oder Mischung von Copolymer sein kann, das druckempfindliche Eigenschaften hat. Ein ähnlicher Fall findet sich in US-Patentschrift Nr. 5,696,199 (Senkus et al.).

[0004] Die polymeren Teilchen und Kugeln, die bislang diskutiert wurden, benutzen typischerweise Kettenübertragungsmittel, die zugegeben werden. Kettenübertragung bezieht sich auf das Beenden einer wachsenden und den Beginn einer neuen Polymerkette, wodurch das Molekulargewicht des Polymers kontrolliert wird. Das Verfahren kann beeinflusst werden durch Benutzen eines Kettenübertragungsmittels, welches in den meisten Fällen von einer Art ist, die dem Polymerisationsverfahren zugegeben wird, um die Kettenübertragung zu bewirken (benannt als ein „zugegebenes Kettenübertragungsmittel“). Kettenübertragungsmittel werden in der Polymerisationsverarbeitung breit eingesetzt, um das Molekulargewicht des Polymers zu verringern, infolgedessen dem Polymer eines der Merkmale verliehen wird, welches für die Haftklebrigkeit erforderlich ist. Bei der Suspensionspolymerisation werden die Kettenübertragungsmittel typischerweise zu der Ölphase hinzugegeben, welche die Monomere enthält. Wenn es sich bei den Monomeren um Acrylatester eines nicht-tertiären Alkohols handelt, der 1 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, enthalten übliche Kettenübertragungsmittel Mercaptane, Alkohole und Kohlenstofftetraabromid, wobei Isooctylthioglycolat bevorzugt ist. Siehe US-Patentschrift 4,833,179, Spalte 4, Zeilen 37–42. Die Kugeln, die bislang diskutiert wurden, besitzen typischerweise bei Raumtemperatur eine Klebrigkeit und sind somit als ein druckempfindliches Adhäsiv gut geeignet.

[0005] Um die Teilchengröße der Kugeln zu kontrollieren, werden oberflächenaktive Mittel in einer bestimmten Menge, oberflächenaktive Mittel in Kombination mit einem anderen Comonomer und Homogenisierungstechniken benutzt. Homogenisation, welche im Allgemeinen die Verringerung eines Materials zu Teilchen und Dispersion der Teilchen in einer Flüssigkeit betrifft, kann durch geeignete Rührbewegung erreicht werden. Typischerweise wird für Chargen im Labormaßstab (d.h. in der Größenordnung von ein paar Litern), ein Waring™ Blender zur Homogenisation benutzt. Auf dem Gebiet der Suspensionspolymerisation ist gut bekannt, dass die Rührbewegung wichtig sein kann, um die gewünschte Teilchengrößenverteilung im Endprodukt zu erhalten.

[0006] Während die vorhergehenden Verfahren mit wässriger Suspensionspolymerisation und die sich erge-

benden druckempfindlichen adhäsiven Acrylatkugeln sich als hilfreich erwiesen haben, werden andere Suspensionspolymerisationsverfahren und Zusammensetzungen daraus in Betracht gezogen.

[0007] Diese Erfindung stellt ein neues Verfahren bereit zur Herstellung ionomerer Teilchenzusammensetzungen, wobei sich das Verfahren nicht auf die Benutzung eines zugegebenen Kettenübertragungsmittels für die Kontrolle des Molekulargewichts der sich ergebenden Teilchen stützt. Da das Erfindungsverfahren kein zugegebenes Kettenübertragungsmittel benutzt, neigen die sich ergebenden Teilchen dazu, ein hohes Molekulargewicht zu haben, und sie neigen auch dazu, nur wenig oder gar keine Haftklebrigkeit aufzuweisen. Durch das Erfindungsverfahren werden ionomere Teilchen hergestellt, die leicht als ein verstärkendes Mittel für eine Polymermatrix wirken, deren Festigkeit dadurch erhöht wird. Auch beruht die Erfindung nicht auf der Praxis der Homogenisation, um die Teilchengröße zu kontrollieren. Stattdessen kann die Teilchengröße der ionomeren Teilchen durch die Benutzung von oberflächenaktiven Mitteln kontrolliert werden, wovon eines ein monomeres oberflächenaktives Mittel ist.

[0008] Das Verfahren zur Herstellung von ionomeren Teilchen der Erfindung umfasst oder besteht in Kurzdarstellung im Wesentlichen aus: (a) Bilden einer wässrigen Phase, welche ein Säuremonomer, ein Metalloxid und mindestens ein erstes und ein zweites oberflächenaktives Mittel umfasst, wobei das erste ein monomeres oberflächenaktives Mittel ist; (b) Bilden einer Ölphase, die mindestens ein Vinylmonomer und einen Initiator umfasst, und (c) Suspensionspolymerisieren der Ölphase, wobei das Verfahren nicht die Benutzung eines Kettenübertragungsmittels enthält und wobei die Teilchen keine Haftklebrigkeit haben.

[0009] Das vorliegende Erfindungsverfahren bietet neue ionomere Teilchen, welche in einer Polymermatrix dispergiert werden können, um die Rheologie, Funktionalität und physikalischen Eigenschaften (z.B. Kohäsionskraft, Adhäsion, Zähigkeit Elastizität, Flexibilität) der Polymermatrix zu verändern, um so ein hilfreiches organisches mit Teilchen gefülltes Adhäsiv zu erhalten. Ein Hauptvorteil der vorliegenden Erfindung besteht in der Fähigkeit, das ionomere Teilchen so anzupassen, dass, wenn das ionomere Teilchen mit einer Polymermatrix kombiniert wird, die sich ergebenden organischen mit Teilchen gefüllten Adhäsive die gewünschten Eigenschaften zeigen.

[0010] Die ionomeren Teilchen können dazu benutzt werden, eine beliebige Polymermatrix zu verändern, die kompatibel ist, um ein organisches mit Teilchen gefülltes Adhäsiv zu erhalten, welches hilfreich bei einer Vielzahl von verschiedenen Anwendungen ist. Das Adhäsiv kann so formuliert werden, dass es druckempfindliche adhäsive Eigenschaften aufweist, indem die geeignete ionomere Teilchenzusammensetzung, Polymermatrix und verschiedene andere Bestandteile, wie beispielsweise Weichmacher und Klebrigmacher, ausgewählt werden. Zum Beispiel wurde festgestellt, dass erfundene ionomere Teilchen hilfreich sind als Teil eines repulpierbaren Adhäsivs. Die Repulpierbarkeit erfordert, dass die Adhäsivbestandteile wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar sind. Wenn die Komponenten in Wasser dispergierbar sind, handelt es sich vorzugsweise um eine ausreichend kleine Teilchengröße, um durch Repulping-Equipments hindurchzupassieren. Die erfundenen ionomeren Teilchen sind auch hilfreich als ein Teil eines Adhäsivs, welches auf Säugetierhaut aufgegeben wird, um unerwünschtes Material (z.B. Mitesser, unerwünschte Haarfollikel, Schmutz, Öl, Hautablagerungen, abgestorbene Hautzellen) zu entfernen.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt verschiedene Verfahrensvorteile bereit für die Kontrolle der ionomeren Teilcheneigenschaften, wie beispielsweise Molekulargewicht und durchschnittlicher Durchmesser. Zum Ersten wird sich nicht auf die Benutzung eines zugegebenen Kettenübertragungsmittels für die Kontrolle des Molekulargewichts verlassen. Zum Zweiten vermeidet das Erfindungsverfahren einen Homogenisierungsschritt als ein Mittel zur Kontrolle der Teilchengröße. Homogenisierung im Herstellungsgrößenmaßstab, d.h. für Chargengröße in einer Größenordnung von ein paar hundert Pfund oder mehr, kann und wird auch gewöhnlich eines speziellen Equipments und oftmals sorgfältiger Überwachung des Verfahrens bedürfen. Vermeiden des Homogenisierungsschritts ist ein Verfahrensvorteil, welcher nicht nur ein benutzerfreundliches Verfahren, sondern auch die Kosten für Labor und Maschinerie senkt.

[0012] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Fähigkeit, ein ionomeres Teilchen herzustellen, das wenige bis gar keine säurefunktionelle Gruppen aufweist. Das ionomere Teilchen hat jedoch eine Fläche, welche reich an anorganischen Salzgruppen ist, die an eine Polymerkette gebunden sind. Diese Art von Anpassung kann erreicht werden, indem eine ausreichende Menge an Metalloxid benutzt wird, um das Säuremonomer fast vollständig zu neutralisieren. Bei manchen Anwendungen ist es wünschenswert, ein organisches mit Teilchen gefülltes Adhäsiv zu haben, welches wenig bis gar keine säurefunktionelle Gruppen aufweist.

[0013] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung betrifft die nachträgliche Zugabe von Dimethylamino-

thylmethacrylat (DMAEMA) während einer zweiten Stufe von Suspensionspolymerisation, wie weiter unten ferner beschrieben. Anwender haben entdeckt, dass, wenn DMAEMA während des Suspensionspolymerisationsverfahrens zugegeben wird, die Teilchen in einen nicht verarbeitbaren Zustand zusammenfließen. Überraschenderweise jedoch führt die Zugabe von DMAEMA während der zweiten Stufe von Suspensionspolymerisation nicht dazu, dass die Teilchen zusammenfließen.

[0014] Der Begriff „Organisches mit Teilchen gefülltes Adhäsiv“, wie hierin benutzt, manchmal aus Bequemlichkeit auch nur als „Adhäsiv“ bezeichnet, bezieht sich auf ein Adhäsivsystem mit ionomeren Teilchen, die so in einer Polymermatrix dispergiert sind, dass sie die physikalischen Eigenschaften der Matrix verändern.

[0015] Der Begriff „Ionomeres Teilchen“ bedeutet ein Polymerteilchen (typischerweise in Kugelform), welches einen stark oleophilen Kern und eine Fläche aufweist, die reich an anorganischen Salzgruppen (wie beispielsweise Zinksalz) ist, welche an eine Polymerkette gebunden sind.

[0016] „Monomere oberflächenaktive Mittel“ wirken als ein oberflächenaktives Mittel derart, dass es bei der initialen Bildung der Polymerkugeln während der Suspensionspolymerisation hilft, jedoch wird angenommen, dass mindestens ein Anteil des oberflächenaktiven Mittels polymerisiert und zu einem Teil des ionomeren Teilchens wird. Auch polymerisiert mindestens ein Teil des oberflächenaktiven Mittels in der Wasserphase.

[0017] Der Begriff „druckempfindliches Adhäsiv“ bedeutet, das Adhäsiv hat Eigenschaften, zu denen genügend eigene Klebrigkeit, genügend Verlustmodul und eine ausreichend niedrige Glasübergangstemperatur gehören, um bei Kontakt unter leichtem Druck eine feste Bindung mit einem Substrat zu bilden, z.B. Fingerdruck bei der Gebrauchstemperatur, z.B. Raumtemperatur von etwa 23°C (73°F).

[0018] Die ionomeren Teilchen werden typischerweise durch Suspensionspolymerisieren einer Ölphase in einer Wasserphase (oft bezeichnet als das „Dispersionsmedium“) hergestellt. Bulkpolymerisation kann in suspendierten Tröpfchen durchgeführt werden. Typischerweise ist es wünschenswert, zu verhindern, dass die Tröpfchen zusammenfließen, während sie aufgrund mehrerer Techniken, wie beispielsweise Benutzung von Suspensionsmitteln und oberflächenaktiven Mitteln, vom Flüssig- zum Festzustand übergehen. Die Ölphase, welche in Wasser unlöslich ist, enthält typischerweise das Vinylmonomer und einen Initiator. Die Wasserphase enthält typischerweise deionisiertes Wasser, Säuremonomer, Metalloxid, oberflächenaktive Mittel und wahlweise Polyacrylamid und Suspensionsmittel.

[0019] Das Erfindungsverfahren führt zur Gewinnung von ionomeren Teilchen, welche einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa 1 bis 200 Mikrometer haben, insbesondere etwa 1 bis 100 Mikrometer und am bevorzugtesten von etwa 1 bis 10 Mikrometer. Die ionomeren Teilchen sind in der wässrigen Lösung stabil. Auf Wunsch können die Teilchen jedoch gesammelt, getrocknet und gelagert werden, wie in der US-Patentschrift 4,952,650 (Young et al.) beschrieben.

[0020] Anders als in der US-Patentschrift 5,952,420 (Senkus et al.) werden mit dem Erfindungsverfahren ionomere Teilchen hergestellt, die nur eine geringe bis fast gar keine Haftklebrigkeit aufweisen. Der Begriff „Haftklebrigkeit“, wie hierin benutzt, beschreibt die Eigenschaften, die es für ein Adhäsiv ermöglichen, eine Bindung mit der Fläche eines anderen Materials bei kurzzeitigem Kontakt und unter leichtem Druck, wie durch ASTM D 2979-71 (1980) definiert, einzugehen. Ebenso erfordert gemäß ASTM D 907-82 (1985) der Begriff „Haftklebrigkeit“, dass die eingegangene Bindung von messbarer Stärke ist.

[0021] Die Vinylmonomere liegen vorzugsweise in einer Menge von mindestens 80 Teilen, insbesondere etwa 85 bis 95 Teilen vor, basierend auf 100 Teilen an Gesamtmonomergehalt. Vinylmonomere können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein. Eine Klasse von Vinylmonomeren, die hilfreich bei der vorliegenden Erfindung ist, enthält monofunktionelle ungesättigte Acrylatestermonomere, von denen eine bevorzugte Klasse Acrylsäureester von nicht-tertiärem Alkohol mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen enthält. Auch enthalten in der bevorzugten Klasse der Acrylatmonomere sind z.B. Isooctylacrylat (IOA), Isononylacrylat, 2-ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, n-butyl Acrylat, Hexylacrylat, Hydroxyethylacrylat (HEA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Kombinationen davon. Andere bevorzugte Vinylmonomere enthalten Vinylacetat, Styrol, Octylacrylamid und N-vinylactame, wie beispielsweise N-vinylpyrrolidon und N-vinylcaprolactam. Diese zuletzt genannten Vinylmonomere können in Kombination mit den oben beschriebenen Acrylatmonomeren beschrieben werden.

[0022] Der Initiator liegt vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,05 bis 1 Teil vor, basierend auf 100 Teilen Gesamtmonomergewicht. Hilfreiche Initiatoren für das Polymerisieren der Vinylmonomere enthalten diejenigen, welche für Freie-Radikal-Polymerisation der Vinylmonomere geeignet sind. Die Initiatoren sind vorzugs-

weise öllöslich und haben eine geringe Löslichkeit in Wasser. Erläuternde Beispiele für hilfreiche Initiatoren enthalten organische Peroxide, wie beispielsweise Benzoylperoxid, Laurylperoxid und verschiedene thermale Initiatoren, wie beispielsweise 2,2'-Azobisisobutyronitril. Ein bevorzugter thermaler Initiator ist 2,2'-azobis(2-methylbutyronitril) kommerziell erhältlich von E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, unter dem Handelsnamen VAZTM 67.

[0023] Das Säuremonomer liegt bevorzugt in einer Menge bis zu etwa 20 Teilen vor, basierend auf dem Gesamtmonomergehalt. Säuremonomere, die hilfreich für diese Erfindung sind, enthalten bevorzugt eine Carbonsäuregruppe. Säuremonomere, die hilfreich für die Praxis dieser Erfindung sind, enthalten Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Citraconsäure. Bevorzugte Säuremonomere enthalten Acrylsäure und Methacrylsäure.

[0024] Das Metalloxid liegt höchstens in einer Menge vor, die notwendig ist, um die Säurefunktionalität des Säuremonomers vollständig zu neutralisieren. Zum Beispiel ist in einer Erfindungszusammensetzung das Metalloxid Zinkoxid und das Säuremonomer Methacrylsäure. Um "vollständig neutralisierte" Teilchen zu haben, werden bis zu ein (1) Mol Zinkoxid pro zwei (2) Mol Methacrylsäure benötigt.

[0025] Ein vollständig neutralisiertes ionomeres Teilchen kann benutzt werden, um die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und der Polymermatrix anzupassen, wenn ein organisches mit Teilchen gefülltes Adhäsiv hergestellt wird. Auch wird in manchen Anwendungen ein vollständig neutralisiertes ionomeres Teilchen als ein Bestandteil in einem organischen mit Teilchen gefüllten Adhäsiv benutzt, welches wünschenswerterweise geringe bis gar keine Wechselwirkung mit dem Substrat eingeht, auf welches das Adhäsiv aufgebracht wird. Diese Situation ist besonders wichtig, wenn das Substrat säureempfindliche Gruppen auf seiner Fläche enthält. Wenn andererseits das organische mit Teilchen gefüllte Adhäsiv ein ionomeres Teilchen enthält, welches säurefunktionelle Gruppen hat, kann es zu einigen Wechselwirkungen zwischen dem Adhäsiv und dem Substrat, das die säureempfindlichen Gruppen enthält, kommen. Diese Wechselwirkung könnte dazu führen, dass ein Adhäsivrest auf dem Substrat verbleibt, was ein unerwünschtes Ergebnis ist, wenn ein gewünschtes Merkmal im sauberen Entfernen des Adhäsivs besteht.

[0026] Bei manchen Anwendungen kann das ionomere Teilchen Säurefunktionalität haben, welche entsteht, wenn das Säuremonomer nicht vollständig neutralisiert ist. Somit kann das Metalloxid für die Anpassung der Funktionalität des ionomeren Teilchens benutzt werden. Angesichts der unterschiedlichen Funktionalität des ionomeren Teilchens sollte ein Fachmann eine geeignete Polymermatrix aussuchen, wenn das organische mit Teilchen gefüllte Adhäsiv hergestellt wird. Anders ausgedrückt kann eine Polymermatrix, die für ein vollständig neutralisiertes ionomeres Teilchen geeignet ist, ungeeignet sein, wenn das ionomere Teilchen Säurefunktionalität hat.

[0027] Obwohl Zinkoxid (ZnO) bevorzugt ist, enthalten andere hilfreiche Metalloxide Calciumoxid (CaO) und Magnesiumoxid (MgO). Es wird angenommen, dass die Metalloxide mit dem Säuremonomer reagieren, um Metallionensalze des Säuremonomers zu bilden.

[0028] Oberflächenaktive Mittel liegen vorzugsweise in einer Menge von etwa 3 bis 10 Teilen vor, basierend auf dem Gesamtmonomergehalt. Es gibt mindestens zwei Typen von oberflächenaktiven Mitteln, die in dieser Erfindung hilfreich sind. Der erste Typ kann als ein monomeres oberflächenaktives Mittel bezeichnet werden. Der zweite Typ kann als konventionelle oberflächenaktive Mittel bezeichnet werden, welche diejenigen enthalten, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die ein nicht ionisches oberflächenaktives Mittel, anionisches oberflächenaktives Mittel und Mischungen davon enthalten.

[0029] Beispiele für das monomere oberflächenaktive Mittel enthalten Natriumstyrolsulfonat. Monomere oberflächenaktive Mittel wirken nicht nur wie konventionelle oberflächenaktive Mittel bei Suspensionspolymerisation, indem sie die Bildung von Suspensionskugeln unterstützen und das Zusammenfließen der Kugeln minimieren, sondern es wird angenommen, dass mindestens ein Anteil des oberflächenaktiven Mittels polymerisieren kann und zu einem Teil des ionomeren Teilchens wird. Da monomere oberflächenaktive Mittel polymerisiert sein können, kann ein kleiner Rest dieser oberflächenaktiven Mittel in der wässrigen Phase bleiben. In dieser Hinsicht unterscheiden sich monomere oberflächenaktive Mittel von konventionellen oberflächenaktiven Mitteln.

[0030] Hilfreiche konventionelle oberflächenaktive Mittel, welche nicht-ionisch sind, haben ein HLB (Hydrophillipophiles Gleichgewicht) von etwa 1 bis 15. Der HLB-Wert beschreibt das Gleichgewicht der Größe und Stärke der hydrophilen (wasserliebenden oder polaren) Gruppen und lipophilen (ölliebenden oder nicht-pola-

ren) Gruppen des oberflächenaktiven Mittels. Veranschaulichende hilfreiche nicht-ionische oberflächenaktive Mittel enthalten (1) Polyether, z.B. Ethylenoxid- und Propylenoxidkondensate, welche gerade und verzweigte auf C₂ bis C₁₈ Alkyl, Alkylaryl und Alkenylalkohol basierte Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid enthalten, wie beispielsweise diejenigen von Union Carbide Company, Danbury, CT, unter dem Handelsnamen der Serien TERGITOL, (2) Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, wie beispielsweise solche erhältlich von BASF Company, Mt. Olive, NJ, unter den Handelsnamen PLURONIC und TETRONIC. Weitere geeignete nicht-ionische oberflächenaktive Mittel sind TWEEN und SPANS, Handelsmarkenzusammensetzungen von ICI Inc., welche Polyoxyalkylenderivate von Sorbitan und Fettsäureestern sind.

[0031] Hilfreiche konventionelle oberflächenaktive Mittel, die anionisch sind, enthalten Sulfate oder Sulfonate, wie beispielsweise Natriumalkylarylsulfonate und Poly(alkylenoxy)sulfate oder -sulfonate. Ein bevorzugtes Natriumalkylarylsulfonat ist Natriumdodecylbenzolsulfonat, welches kommerziell von Rhone-Poulenc als Rodacal™ DS-10 erhältlich ist. Die Poly(alkylenoxy)-Verbindungen sind Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid-Kondensate, die gerade und verzweigte C₂ bis C₁₈ Alkyl, Alkylaryl und Alkenylalkohol basierte Copolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid enthalten. Dieses anionische oberflächenaktive Mittel ist verfügbar von BASF unter dem Handelsnamen MAZON SAM™ 211, welches ein Alkylenpolyalkoxysulfat ist.

[0032] Suspensionsmittel liegen vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,005 bis 5 Teilen vor, basierend auf dem Gesamtmonomergehalt. Im Allgemeinen werden diese Agenzien bei Suspensionspolymerisation benutzt, um das Zusammenfließen der Teilchen zu verhindern. Sie können minimal wasserlösliche anorganische Salze sein, wie beispielsweise tribasisches Calciumphosphat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Bariumphosphat, hydrophile Silicas und Magnesiumcarbonat. Ein bevorzugtes anorganisches Suspensionsmittel ist kolloidales Silica, wie beispielsweise Nalc™ 1042, verfügbar von Nalco Chemical Company.

[0033] In einigen Ausführungsformen enthält das erfundene ionomere Teilchen Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA). Die Anwesenheit von DMAEMA wirkt sich dann vorteilhaft aus, wenn Aminofunktionalität gewünscht ist. Da Aminogruppen von Natur aus basisch sind, könnten ionomere Teilchen, die sie enthalten, hilfreich für bestimmte Substrate sein. Die zuvor diskutierten Vorteile, ein vollständig neutralisiertes ionomeres Teilchen zu haben, kämen hier zur Anwendung.

[0034] Bei Benutzung liegt das DMAEMA vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,01 bis 30 Teilen vor, basierend auf dem Gesamtmonomergehalt. Für das Verfahren zur Herstellung eines ionomeren Teilchens, das DMAEMA enthält, wird ein Zwei-Schritt-Suspensionspolymerisationsverfahren benötigt. In dem ersten Schritt werden die Ölphase und die Wasserphase polymerisieren gelassen, um stabile Teilchen zu bilden. Vorzugsweise sind die suspendierten Öltröpfchen etwa zu 60% polymerisiert, bevor der zweite Schritt gestartet wird, welcher die Zugabe von DMAEMA mit sich bringt.

BEISPIELE

[0035] Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen ferner verschiedene spezifische Merkmale, Vorteile und andere Details der Erfindung.

[0036] In jedem Durchgang wurde die Suspensionspolymerisationsreaktion in einem 2-Liter-Split-Kolben, der mit einem Kondensator, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlass, einem motorgetriebenen Rührwerk und einem Heizmantel mit Temperaturkontrolle ausgestattet war, durchgeführt. Der Reaktionskolben wurde zuerst mit den Inhaltsstoffen der Wasserphase gefüllt, die in den jeweiligen Tabellen aufgeführt sind, und auf 58°C erhitzt. Die Wasserphase wurde auf dieser Temperatur unter Rühren und Stickstoffdurchspülung für etwa 1 Stunde gehalten, um Sauerstoff aus dem Kolben zu entfernen. Danach wurde eine vorgemischte Charge der Ölphase, die in den jeweiligen Tabellen gelistet ist, unter weiterem kräftigem Rühren (700 U/min) in den Kolben gegeben, um eine gute Suspension zu erhalten. Die sich ergebende Suspensionspolymerisationsreaktion wurde mit Stickstoffdurchspülung weitergeführt. Nach Exotherm wurde die Reaktion bei 75°C für etwa weitere 2 Stunden fortgesetzt und dann die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die annähernde volumendurchschnittliche Teilchengröße des sich ergebenden ionomeren Teilchens ist angegeben. Das sich ergebende ionomere Teilchen wurde in der Wasserphase aufbewahrt.

BEISPIELE 1 BIS 3

[0037] Beispiele 1 bis 3, deren Bestandteile in Tabelle 1 aufgeführt sind, zeigen die verschiedenen Acrylates-termonomere eines nicht-tertiären Alkohols mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, welche benutzt werden können,

um eine ionomere Teilchenzusammensetzung herzustellen. Der volumendurchschnittliche Durchmesser des sich ergebenden Teilchens betrug weniger als etwa 10 Mikrometer (μm).

TABELLE 1

	BEISPIELE		
	1	2	3
Inhaltsstoffe, Gramm:			
Wasserphase:			
Wasser (deionisiert)	600	600	600
Methacrylsäure	20	20	20
Zinkoxid	2	2	2
Kolloidales Silica ^a	2	2	2
Natriumstyrolsulfonat	20	20	20
Natriumdodecylbenzolsulfonat ^b	4,3	4,3	4,3
Ölphase:			

Isooctylacrylat	380	0	0
2-Ethylhexylacrylat	0	380	190
Butylacrylat	0	0	190
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) ^c	1,6	1,6	1,6
Volumendurchschnittliche Teilchengröße, μm	8	6	6

^aNalcoTM 1042 kolloidales Silica, von Nalco Chemical Company, Naperville, IL

^bRodacal DS-10 oberflächenaktives Mittel, von Rhone-Poulenc, Cranbury, NJ

^cVazTM 67 Initiator, von du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE

BEISPIELE 4 BIS 10

[0038] Beispiele 4 bis 10, deren Bestandteile unten in Tabelle 2 aufgeführt sind, zeigten ionomere Teilchen, die bei verschiedenen Zinkoxidkonzentrationen hergestellt wurden. Auch, MgO, ein Metalloxid, wurde benutzt (Beispiel 10). In den meisten Fällen lag der volumendurchschnittliche Durchmesser des sich ergebenden Teilchens unter etwa 10 Mikrometer (μm).

TABELLE 2

	BEISPIELE						
Inhaltsstoffe, Gramm:	4	5	6	7	8	9	10
Wasserphase:							
Wasser (deionisiert)	310	610	610	600	600	600	600
Methacrylsäure	25	25	25	20	20	20	20
Zinkoxid	10,0	7,5	5,0	2,0	1,0	0,5	0
Magnesiumoxid	0	0	0	0	0	0	1,0
Kolloidales Silica ^a	0	0	0	2	2	2	2
Natriumstyrol-sulfonat	25	25	25	20	20	20	20
Natriumdodecylbenzol-sulfonat ^b	3,23	3,23	3,23	4,4	4,4	4,4	4,4

Ölphase:							
Isooctylacrylat	0	0	0	380	380	380	380
2-Ethylhexylacrylat	475	475	475	0	0	0	0
2,2'-azobis(2-methylbutyronitril) ^c	2,0	2,0	2,0	1,6	1,6	1,6	1,6
Volumendurchschnittliche Teilchengröße, μm	9,5	6,7	5,0	8	6	6	>25

^aNalco™ 1042 kolloidales Silica, von Nalco Chemical Company, Naperville, IL

^bRodacal™ DS-10 oberflächenaktives Mittel von Rhone-Poulenc, Cranbury, NJ

^cVazo™ 67 Initiator, von du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE

BEISPIELE 11 BIS 15

[0039] Beispiele 11 bis 15, deren Bestandteile unten in Tabelle 3 aufgeführt sind, zeigten ionomere Teilchen, die mit verschiedenen Vinyl- und Acrylatmonomeren hergestellt wurden. Beispiel 16 zeigte eine vollständig neutralisierte ionomere Teilchenzusammensetzung, d.h. die Menge an Zinkoxid, die benutzt wurde, lag in so ausreichender Menge vor, dass das Säuremonomer nahezu vollständig neutralisiert wurde.

TABELLE 3

	BEISPIELE				
	11	12	13	14	15
Inhaltsstoffe, Gramm:					
Wasserphase:					
Wasser (deionisiert)	610	610	610	610	576
Methacrylsäure	25	25	25	25	4
Zinkoxid	2,5	2,5	2,5	5,0	1,9
Kolloidales Silica ^a	2,5	2,5	2,5	0	0
Natriumstyrolsulfonat	25	25	25	25	19,2
Natriumdodecylbenzol-sulfonat ^b	5,38	5,38	0	0	4,2

Alkylenpolyalkoxysulfat ^c	0	0	2,2	2,2	0
Ölphase:					
Styrol	0	0	0	0	300
2-Ethylhexylacrylat	470	470	442,5	444	0
Vinylacetat	0	0	30	30	0
Hydroxyethylmethacrylat	20	5	0	1,25	0
Hydroxyethylacrylat	0	0	2,5	0	0
2,2'-azobis-methylbutyronitril) ^d	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5
Volumendurchschnittliche Teilchengröße, µm	3,8	7,0	70	31/222 ^e	0,5/2,3 ^e

^aNalco™ 1042 kolloidales Silica, von Nalco Chemical Company, Naperville, IL

^bRodacal™ DS-10 von Rhone-Poulenc, Cranbury, NJ

^cMazon SAM™ 211, von BASF, Mt. Olive, NJ

^dVazo™ 67 Initiator, von du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE

^ebimodale Verteilung

Beispiel 16

[0040] Dieses Beispiel zeigte ein Zwei-Schritt-Suspensionspolymerisationsverfahren zur Herstellung ionomerer Teilchen mit DMAEMA. Der erste Schritt wurde wie folgt ausgeführt. Ein 2-Liter Split-Kolben war ausgestattet mit einem Kondensator, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlass, einem motorgetriebenen Rührwerk und einem Heizmantel mit Temperaturkontrolle. Der Reaktionskolben wurde mit den Inhaltsstoffen der Wasserphase befüllt, welche enthielt: etwa 610 Gramm deionisiertes Wasser, etwa 4,7 Gramm Methacrylsäure, etwa 2,5 Gramm Zinkoxid, etwa 2,5 Gramm Nalco™ 1042 kolloidales Silica, etwa 25 Gramm Natriumstyrolsulfonat und etwa 3,23 Gramm Natriumdodecylbenzolsulfonat (Rodocal™ DS-10). Die Wasserphase wurde erhitzt auf etwa 59°C. Die Wasserphase wurde unter Rühren und Stickstoffdurchspülung für etwa 1 Stunde auf dieser Temperatur gehalten, um Sauerstoff aus dem Kolben zu entfernen.

[0041] Danach wurde eine vorgemischte Charge der Ölphase unter kräftigem Rühren (700 U/min) in den Kolben gegeben, um eine gute Suspension zu erhalten. Die Ölphase enthielt etwa 490 Gramm 2-Ethylhexylacrylat und etwa 2 Gramm Vazo™ 67 Initiator. Die sich ergebende Suspensionspolymerisationsreaktion wurde mit

Stickstoffdurchspülung weitergeführt.

[0042] Der zweite Schritt der Suspensionspolymerisation wurde wie folgt ausgeführt. Nach einer Stunde bei etwa 59°C und einer Stunde bei etwa 70°C wurden etwa 10 Gramm einer Mischung mit einem Gewichtsverhältnis 50:50 von DMAEMA und deionisiertem Wasser über einen Zeitraum von 40 Minuten in den Kolben gegeben. Mischen wurde beibehalten. Nach einer zusätzlichen Stunde bei 70°C wurde die Reaktion als vollständig angesehen und die sich ergebenden ionomeren Teilchen enthielten DMAEMA.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer ionomeren Teilchenzusammensetzung, umfassend die Schritte:
 - (a) Bilden einer wässrigen Phase, die ein Säuremonomer, ein Metalloxid und mindestens ein erstes und ein zweites oberflächenaktives Mittel umfasst, wobei das erste ein Monomer enthaltendes oberflächenaktives Mittel ist;
 - (b) Bilden einer Ölphase, die mindestens ein Vinylmonomer und einen Initiator umfasst, und
 - (c) Suspensionspolymerisieren der Ölphase, wobei das Verfahren nicht die Verwendung eines Kettenübertragungsmittels einschließt und wobei die Teilchen keine Haftklebrigkeit haben.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Säuremonomer durch das Metalloxid partiell neutralisiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Säuremonomer durch das Metalloxid vollständig neutralisiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei das Metalloxid aus der Gruppe bestehend aus ZnO, MgO und CaO ausgewählt ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Vinylmonomer aus der Gruppe bestehend aus Vinylacetat, Styrol und Acrylsäureestermonomer eines nicht-tertiären Alkohols mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, und Kombinationen davon ausgewählt ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Acrylsäureestermonomer aus der Gruppe bestehend aus Isooctylacrylat, Isononylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, n-Butylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Kombinationen davon ausgewählt ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Säuremonomer aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure und Kombinationen davon ausgewählt ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das zweite oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe von nichtionischen, anionischen oberflächenaktiven Mitteln und Kombinationen davon ausgewählt ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das anionische oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe bestehend aus Natriumalkylarylsulfonat, Poly(alkylenoxy)sulfat und Poly(alkylenoxy)sulfonaten ausgewählt ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Natriumalkylarylsulfonat Natriumdodecylbenzolsulfonat ist.
11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Monomer enthaltende oberflächenaktive Mittel Natriumstyrolsulfonat ist.
12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Teilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa 1 bis 10 Mikrometern hat.
13. Verfahren zur Herstellung einer ionomeren Teilchenzusammensetzung, umfassend die Schritte:
 - (a) Bilden einer wässrigen Phase, die ein Säuremonomer, ein Metalloxid und mindestens ein erstes und ein zweites oberflächenaktives Mittel umfasst, wobei das erste ein Monomer enthaltendes oberflächenaktives Mittel ist;
 - (b) Bilden einer Ölphase, die mindestens ein Vinylmonomer umfasst;
 - (c) Suspensionspolymerisieren der Ölphase, bis die suspendierten Öltröpfchen etwa 60% polymerisiert sind; danach
 - (d) Zugabe von Dimethylaminoethylmethacrylat und

(e) Suspensionspolymerisieren der Ölphase bis nahezu zur Vollständigkeit.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen