

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 901471 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **901471**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F 2/10
C08F283/06
C08F 2/16
C09D151/08**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.03.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.03.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.09.1990**

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

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

23.03.1989 AU 3391

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •ICI Australia Operations Proprietary, 1 Nicholson Street Melbourne 3001, Victoria, Australia, AUSTRALIA, (AU)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Anderson, Geoffrey Bruce, Australia, AUSTRALIA, (AU)
2 •Bignell, David Scott, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)
3 •Cook, Iain Bruce, Australia, AUSTRALIA, (AU)
4 •Leary, Bruce, Australia, AUSTRALIA, (AU)
5 •Lyons, Christopher John, Australia, AUSTRALIA, (AU)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

**Additiopolymeerihiukkasia
Additionpolymerpartiklar**

Additiopolymeerihiukkasia

Tämä keksintö koskee hyvin pieniä additiopolymeerihiukkasia, joilla on ydin-vaipparakenne.

5 Yksi keino stabiloida dispergoituneet hiukkaset jatkuvissa nesteväliaineissa, joiden kanssa hiukkasten materiaali ei ole sekoitettavissa, on steerinen stabilointi. Tässä tekniikassa dispergoituneiden hiukkasten pinnalla on sellaisia kemiallisia osia, jotka jatkuva faasi
10 voi solvatoida ja jotka siis muodostavat solvatoituneen stabiloivan vaipan hiukkasten ympärille. Steeristä stabilointia voidaan käyttää joko vettä sisältävissä tai vedettömissä väliaineissa. Steeristä stabilointia käytettiin ensimmäisen kerran laajasti dispersiopolymeroinnissa
15 vedettömissä väliaineissa, ja sen yksityiskohtia kuvataan hyvin arvovaltaisessa teoksessa Dispersion Polymerization in Organic Media (K. E. J. Barrett, toim., Wiley-Interscience, 1975). Tämän teoksen sivulla 39 Barrett kuvaa sellaisen systeemin stabiilisuuden olevan seurausta "liu-
20 koisten polymeeriketjujen vaipasta", mistä syystä steerisen stabilaation mekanismilla stabiloituja hiukkasia kuvataan "ydin-vaippa" -hiukkasiksi.

 Toinen arvovaltainen lähde tällä alalla on Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions (D. H. Napper,
25 Academic Press, 1983). Sivulla 14 Napper kuvaa kaavion avulla steeristä stabilaatiota, mikä osoittaa selvästi hiukkasten ydin-vaipparakenteen. On merkille pantavaa, että toinen yleinen menetelmä hiukkasten stabiloimiseksi, ioninen stabilointi, ei sisällä sellaisten vaipan muodostusta.
30

 Alalla on tehty paljon työtä vedettömien dispersioiden kanssa, mutta viime aikoina on herännyt kiinnostus steerisen stabiloinnin käyttämiseen vesiväliaineissa. Steerisellä stabiloinnilla vesiväliaineissa on huomattavia etuja; steerisesti stabiloidut dispersiot eivät ole
35

juurikaan herkkiä pH:n muutoksille eivätkä elektrolyyttien läsnäololle. Yksi käytännön etu, joka on pintojen päällysteiden alueella saavutettavissa, on parantunut jäätymissulamisstabiilisuus.

5 Monista eri syistä on oltu hyvin kiinnostuneita valmistamaan hyvin pieniä disperssejä polymeerihiukkasia, jotka ovat kooltaan alle 100 nanometriä (nm, 0,1 μ m). Esimerkiksi pintojen päällysteiden alueella, mitä pienempi kalvonmuodostajan hiukkaskoko on, sitä parempi on tunkeu-

10 tuminen huokoisten alustojen sisään ja sitä lähempänä tuloksena olevan kalvon kiillon taso on päällystyskoostumusten kiiltoa, kun kalvo muodostetaan liuoksesta. Erityistä mielenkiintoa on tunnettu veteen tehtyihin päällystyskoostumuksiin, joilla on korkea kiillon taso ja hyvät reo-

15 logiset ominaisuudet. Eräs esimerkki sellaisesta systeemistä löytyy US-patenttijulkaisusta 3 740 367, jossa mainitaan, että yli 95 %:lla hiukkasista läpimitta on alle 100 nm. Tässä julkaisussa esitetyt koostumukset, jotka eivät ole ydin-vaippahiukkasia, turvaavat kuitenkin ioni-

20 stabilaatioon, joka ei luonnollisesti tarjoa steerisellä stabiloinnilla saavutettavissa olevia etuja. Tämä on saatanut olla ollut syynä kaupallisen menestyksen puuttumiseen US-patenttijulkaisuun 3 740 367 pohjautuvilta koostumuksilta.

25 Nyt on todettu, että on mahdollista valmistaa hyvin pieniä additiopolymeerihiukkasia, joilla on ydin-vaipparakenne ja jotka muodostavat stabiileja vesidispersioita. Tämän keksinnön mukaisesti saadaan siis aikaan polymeerihiukkasia, joiden keskimääräinen maksimiläpimitta on

30 100 nm ja joilla on ydin-vaipparakenne ytimen koostuessa additiopolymeerista ja vaipan koostuessa polyoksialkyleeniketjuista, joiden pituus on 6 - 40 oksialkyleeniyksikköä/ketju ja joista ainakin osa on sitoutunut kovalenttisesti ytimeen, ja kuhunkin ytimeen on liittynyt riittävästi ket-

35 juja, niin että ytimen ja vaipan massasuhde on 98:2 - 60:40.

Tämän keksinnön mukaiset hiukkaset sisältävät veteen liukenemattoman ytimen, joka koostuu additiopolymerista, so. polymeerista, joka valmistetaan etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin polymeroimisella ketjua kasvattaen. Voidaan käyttää useimpia niistä monomeereista, joita sellaisissa polymeroinneissa tavallisesti käytetään, esimerkiksi C_{1-12} -alkyyliakrylaatteja ja -metakrylaatteja), styreeniä, (met)allyyliakrylaatteja ja -metakrylaatteja, glysidyylietakrylaattia ja vinyyliaasettaattia.

Lisäksi voidaan käyttää huomattavia määriä vesiliukoisia monomeerejä sillä edellytyksellä, että ydin säilyy veteen liukenemattomana. Tyypillinen esimerkki sellaisesta monomeerista on hydroksipropyliakrylaatti. Myös monomeerit, jotka sidotaan polyoksiakyleeniketjuihin, ovat käyttökelpoisia. Polymeerihiukkasten välille on mahdollista muodostaa ristisidoksia käyttämällä monomeeria, joka sisältää vähintään kaksi kaksoissidosta molekyyliä kohden - eräs sopiva monomeeri on trimetylolipropaanitriakrylaatti. Koska tämän keksinnön mukaisten hiukkasten vesidispersioilla on luonnostaan hyvä stabiilisuus ionisten ryhmien ollessa läsnä, pienet ionisoituvien monomeerien, kuten akryyli- ja metakryylihapon, osuudet ovat siedettävissä. Sellaiset monomeerit muodostavat tyypillisesti korkeintaan 5 % ydinpolymeerin massasta.

Tämän keksinnön mukaisten hiukkasten vaipat sisältävät polyoksiakyleeniketjuja, so. ketjuja, jotka koostuvat oksiakyleeniyksiköistä, joiden yleinen kaava on $-(CR_1R_2-CH_2-O)-$, jossa R_1 ja R_2 ovat itsenäisesti vetyjä tai C_{1-4} -alkyyli-ryhmiä. Vaatimus, että hiukkasten tulee olla stabiileja vesidispersiossa, määrää sen, että polyoksiakyleeniketjut ovat kokonaisuutena tarkasteltuina hydrofobisia. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että pääosan oksiakyleeniyksiköistä on oltava oksietyleeniyksiköitä ja oksipropyleeni- ja oksibutyleeniyksiköiden osuus on pienempi; kahta viimeksi mainittua käytetään ketjujen hydrofobisuusasteen säätämiseen. Oksipropyleeni-

ja oksibutyleeniyksiköt sijoitetaan edullisesti ketjun toiseen päähän tai molempiin päihin. Ketjujen pituus voi vaihdella 6 oksialkyleeniyksiköstä 40 yksikköön, ja niitä on läsnä sellainen määrä, että ytimen ja vaipan massasuhde on 98:2 - 60:40. Edullinen ketjun pituus on 8 - 25, vielä edullisempi 10 - 25, oksialkyleeniyksikköä ja edullinen massasuhde on 95:5 - 85:15. Hiukkaset ovat läpimitaltaan keskimäärin alle 100 nm, edullisesti 20 - 80 nm ja vielä edullisemmin 30 - 65 nm.

10 Tulisi huomata tässä vaiheessa, että ytimen massa-
katsotaan sisältyvän kaikkien niiden veteen liukenematto-
mien komponenttien massa, jotka voivat olla liittyneinä
polyoksiaalkyleeniketjuihin. Sellaiset komponentit käsit-
tävät tyypillisesti reaktiivisia ryhmiä ja hydrofobisia
15 osia; niitä käsitellään tarkemmin seuraavissa kappaleissa.

Eräs tämän keksinnön vaatimus on, että ainakin
osa polyoksiaalkyleeniketjuista on sitoutunut kemiallises-
ti ytimeen. Tämä voidaan toteuttaa millä tahansa sopival-
la keinolla, kuten esimerkiksi niin, että ytimen pinnal-
la on reaktiivisia ryhmiä ja näiden ryhmien annetaan sit-
20 ten reagoida polyoksiaalkyleeniketjujen kanssa, joihin lii-
tetään sopivia komplementaarisia reaktiivisia ryhmiä. Yk-
si erikoisen arvostettu vaihtoehto on varustaa ketjut
hydrofobisilla osilla, jotka sisältävät etyleenisitä kak-
soissidoksia, jotka kykenevät reagoimaan ytimen monomee-
25 rin kanssa hiukkasten muodostuksen aikana. Esimerkkejä
erityisen sopivista tämän tyyppisistä ketjuista ovat al-
koksyloidut, etyleenisesti dityydyttämättömät rasva-
alkoholit, erityisesti sellaiset, joita on esitetty rin-
30 nakkaisessa, avoinna olevassa AU-hakemusjulkaisussa
1 459, mutta on olemassa monia muita tyydyttämättömien
ionittomien yhdisteiden tyyppisiä, joilla saavutettaisiin
samanlaisia tuloksia, esimerkiksi etoksyloitu hydroksi-
butyyliakrylaatti ja AU-patenttijulkaisun 564 046 mukai-
35 set pinta-aktiiviset aineet. Kolmas tapa sellaisten ket-
jujen liittämiseksi on käyttää monomeeriseoksessa alkoksy-

loitua additiomonomeeria, kuten etoksyloitua metakryylihappoa.

Hiukkasten vaipan on sallittua sisältää myös tietty osuus polyoksoalkyleeniketjuja, joita ei ole sidottu kemiallisesti ydinpolymeeriin. Näin voi tapahtua luonnostaan, koska tavallisesti on olemassa jokin osuus edellä mainittuja kaksoissidoksen sisältäviä ketjuja, jotka eivät reagoi vaan adsorboituvat fysikaalisesti. Voidaan kuitenkin myös käyttää polyoksoalkyleeniketjuja, jotka eivät sisällä tyydyttämättömyyttä. Tyypillisiä esimerkkejä ovat polyoksoalkyleeniketjut, jotka sisältävät toisessa päässä hydrofobisen osan, josta etyleeninen tyydyttämättömyys puuttuu. Tyypillisiä esimerkkejä sopivista yhdisteistä ovat polyoksibutyleenin ja polyoksietyleenin sekä nonyyli-fenolietoksyylaattien muodostamat segmenttikopolymeerit. Tämän tyyppisiä yhdisteitä on yleisesti saatavissa, esimerkiksi joukko ionittomia pinta-aktiivisia aineita, joita ICI Australia myy kauppanimellä Teric. Se polyoksoalkyleeniketjujen osuus, jonka on oltava ytimeen sitoutunut, vaihtelee huomattavasti sellaisten seikkojen mukaan kuin ytimen ja vaipan koostumus ja niiden suhteellinen osuus. Joissakin tapauksissa vain pienen osan tarvitsee olla sitoutunut, toisissa tapauksissa huomattavan enemmistön.

On havaittu, että yleisenä sääntönä vähintään 20 % polyoksoalkyleeniketjuista tulisi olla ytimeen sitoutuneena. Vielä edullisemmin 50 % ketjuista ja edullisimmin mahdollisimamn monta ketjua sidotaan ytimeen; 100-%:inen sitoutuneiden ketjujen osuus on teoriassa mahdollinen mutta käytännössä vaikea saavuttaa.

Tämän keksinnön mukaisten hiukkasten vesidisersiot ovat lujia ionisesti stabiloituihin hiukkasiin verrattuina, mitä tulee ionisten komponenttien esiintymiseen, eikä mitään ongelmia kohdata sen seurauksena, että läsnä on ionisten katalysaattoreiden tähteinä sellaisia komponentteja. Sitä paitsi dispersiot kestävät ionisten aineiden lisäyksen sellaisina määrinä, jotka ovat alalla tavanomaisia.

Esimerkiksi maalikoostumusten formuloinnissa on taval-
 lista, että käytetään ionisia pinta-aktiivisia aineita,
 esimerkiksi pigmentin dispergoivina aineina. Sellaisten
 aineosien läsnäolo alalla yleisesti hyväksyttyinä määri-
 5 nä ei vaikuta haitallisesti dispersioiden stabiilisuuteen
 tai ominaisuuksiin.

Prosessi tämän keksinnön mukaisten hiukkasten val-
 mistamiseksi toteutetaan vettä sisältävissä väliaineissa.
 Keksintö tarjoaa siis menetelmän ydin-vaippa-additiopoly-
 10 meerihiuukkasten valmistamiseksi polymeroimalla etyleeni-
 sestä tyydyttämätöntä monomeeria vesiväliaineessa solva-
 toituneiden, hydrofobisia osia sisältävien polyoksiaalky-
 leeniketjujen ollessa läsnä, joista hydrofobisista osista
 ainakin osa sisältää vähintään yhden etyleenisen kaksois-
 15 sidoksen niin, että yhden etyleenikaksoissidoksen sisältä-
 vien osien sidos on sivuhaarassa tai pääteasemassa, ja
 joiden polyoksiaalkyleeniketjujen pituus on 6 - 40 oksial-
 kyleeniyksikköä ytimen ja vaipan massasuhteen ollessa
 98:2 - 60:40, ja käynnistäen polymerointi alle 40°C:ssa.

20 Polymeroinnin initiointi epätavallisen matalassa,
 alle 40°C:n, lämpötilassa on havaittu välttämättömäksi
 tämän keksinnön tarkoituksia ajatellen. Samoin on todettu
 välttämättömäksi, että käytetään solvatoitunutta polyoksi-
 alkyleeniketjua, jossa on yhden ainoan etyleenikaksois-
 25 sidoksen sisältävä hydrofobinen osa, joka sidos on pääte-
 asemassa tai sivuhaarassa eikä ole ei-terminaalinen yh-
 dysside jatkuvassa hiili-hiilisisidosten ketjussa, kuten
 esimerkiksi öljyhapossa, tavanomaisessa pinta-aktiivises-
 sa aineosassa, on asia. Jos hydrofobinen osa sattuisi si-
 30 sältämään useampia kuin yhden etyleenikaksoissidoksen,
 kyseisten sidosten ei tarvitse olla sivuhaarassa tai ter-
 minaalisia, joskin ne saavat olla sellaisia.

Eräässä tyypillisessä prosessissa monomeeri, poly-
 oksialkyleeniketjun ja hydrofobisen osan sisältävä yhdiste
 35 (tästädes "amfifiili"), vesi ja peroksiyhdiste sekoite-
 taan keskenään, jolloin muodostuu maitomainen emulsio.

Emulsion lämpötila lasketaan sitten 40°C :n alapuolelle, edullisesti 20°C :n alapuolelle ja edullisimmin 0°C :n ja 10°C :n välille, ja polymeroituminen käynnistetään lisäämällä peroksiyhdisteen pelkistävää ainetta. Tuloksena olevaa lämmön kehitystä säädelään ulkopuolista jäähdytystä käyttäen niin, että lämpötila pysyy 50°C :n, edullisesti 30°C :n, alapuolella. Seoksen alkuperäinen maitomaisuus vähenee reaktion edetessä, niin että polymeroitumisjakson (1 - 2 tuntia) lopussa muodostuu läpikuultava tuote. Seoksen pitämiseen homogeenisena ja lämpötilan alhaisena ja tasaisena käytetään riittävää sekoitusta.

Tässä menetelmässä käytettävät ainemäärät ovat tyypillisesti sellaisia, että monomeerin massan suhde amfifiilin massaan on arvojen 50:50 ja 92:8 välillä ja monomeerin ja amfifiilin yhteisen massan ja veden massan suhde on 20:80 - 60:40.

Eräässä erikoisen edullisessa tämän keksinnön mukaisessa suoritusmuodossa edellä kuvattu prosessi voidaan toteuttaa pikemminkin siemenenmuodostus-syöttöprosessina kuin yksivaiheisena prosessina. Keksintö tarjoaa siis edellä määritellyn menetelmän, jossa hiukkaset muodostetaan kahdessa vaiheessa, siemenenmuodostusvaiheessa ja syöttövaiheessa ja jolle menetelmälle on tunnusomaista, että

i) siemenenmuodostusvaiheessa monomeerin ja amfifiilin massasuhde on 80:20 - 20:80 ja monomeerin ja amfifiilin yhteen lasketun massan suhde veden massaan on 20:80 - 40:60;

ii) syöttövaiheessa monomeerin suhde amfifiiliin on syötössä 75:25 - 99:1 ja monomeerin ja amfifiilin summan suhde veteen on syötössä 40:60 - 90:10; ja

iii) siemenenmuodostusvaiheen monomeerin massan suhde syöttövaiheen monomeerin massaan on korkeintaan 1:20.

Siemenenmuodostus-syöttöprosessi toteutetaan yleensä jommalla kummalla kahdesta menetelmästä. Ensimmä-

mäisessä menetelmässä muodostetaan siemenenpolymeerihiuk-
 kasia, joihin lisätään syöttömonomeeriemulsio. Toisessa
 menetelmässä muodostetaan polymeroimattoman monomeerin
 siemenemulsio, johon lisätään syöttömonomeeriemulsio ja
 5 polymeraatio käynnistetään tätä syöttömateriaalia lisät-
 täessä - edullinen menettelytapa tässä tapauksessa on si-
 sällyttää yksi polymeraation initiaattorin komponentti
 siemenemulsioon ja toiset syöttömateriaaliin.

Eräässä edullisessa tämän keksinnön mukaisessa suo-
 10 ritusmuodossa, kun monomeeriin sisällytetään monomeeria,
 johon on liittynyt polyoksialkyleeniketjuja (kuten metak-
 ryylihapoetoksylaattia), tämän keksinnön mukaiset hiuk-
 kaset valmistetaan siemenenmuodostus-syöttömenetelmällä.
 Vielä edullisemmassa suoritussuodossa tätä monomeeria li-
 15 sätään vain syöttövaiheessa.

Tämän keksinnön mukaisia hiukkasia voidaan käyttää
 esimerkiksi vesidispersioissa, jotka ovat käyttökelpoisia
 kalvonmuodostajina päällystyskoostumuksissa. Tämä keksintö
 kuvaa myös päällystyskoostumusta, jossa kalvonmuodostaja
 20 on edellä kuvattujen hiukkasten vesidispersio. Päällystys-
 koostumukset voidaan valmistaa sekoittamalla tavanomaiset
 aineosat, kuten pigmentit, jatkeaineet, vaahdonestoaineet,
 sakeutusaineet ja fungisidit, dispersioon alla yleisesti
 hyväksyttyinä määrinä tunnettujen menetelmiä käyttäen. Vesi-
 25 dispersioiden kiintoainepitoisuus on korkea ja dispersi-
 oiden erinomainen reologia varmistaa sen, että kiintoaine-
 pitoisuutta ei tarvitse alentaa, mikä tekee tarpeettomak-
 si lisätä niitä tavanomaisia määriä reologisia ominaisuuks-
 sia muuntavia lisäaineita, joita käytetään yleisesti tun-
 30 netuissa päällystyskoostumuksissa. Tulokseksi saatavien
 päällystekalvojen kalvon muodostus ja ominaisuudet ovat
 hyvät.

Keksintöä valaistaan tarkemmin seuraavin esimerkein,
 joissa kaikki osuudet ilmaistaan massaan perustuen.

Esimerkki 1

Sellaisten hiukkasten valmistus, joiden läpimitta on noin 50 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhte on 88:12 polyoksiakyleeniketjujen sisältäessä
 5 keskimäärin noin 10 oksietyleeniyksikköä. Menetelmä on yksivaiheinen.

Seuraavat aineosat punnittiin reaktioastiaan:

	Deionisoitu vesi	44,38	osaa
	Metyyylimetakrylaatti	27,95	"
10	Butyyliakrylaatti	9,55	"
	t-butyyliiperbentsoaatti	0,75	"
	Ocenol 110 - 130, etoksyloitu	12,50	"
	10 moolilla etyleenioksidia		
	moolia kohden Ocenolia		

15 (Ocenol 110 - 130 (Henkel KGaA:lta) on kaupallisesti saatavissa oleva suoraketjuisten, tyydyttämättömien C₁₈-alkoholien seos, jotka alkoholit sisältävät keskimäärin noin 1,6 etyleenikaksoissidosta molekyyliä kohden. Ocenol on tavaramerkki.)

20 Seosta sekoitettiin ja siihen lisättiin 30 paino-%:ista suolahappoa, kunnes pH laski alle 4:n (tarvittiin 4 osaa). Seos jäähdytettiin jäähauteen avulla 6°C:n alapuolelle, ja siihen lisättiin 4,13 osaa natriumerytorbaatin 10-paino-%:ista vesiliuosta ja sen jälkeen 0,75 osaa
 25 rauta(II)sulfaattiheptahydraatin 1-paino-%:ista vesiliuosta. Sekoitusta ja ulkopuolista jäähdytystä jatkettiin, jotta estettiin lämpötilan kohoaminen lämmön kehittymisen vaikutuksesta 35°C:n yläpuolelle. Lämpötilahuippu saavutettiin noin 15 minuutin kuluttua erytorbaatin ja rauta-
 30 (II)sulfaatin lisäyksestä, ja sekoitusta jatkettiin vielä 2 lisätuntia.

Tuote oli läpikuultava dispersio, jonka kiintoainesisältö oli 50 paino-%. Elektronimikroskooppitutkimus paljasti hiukkasia, joiden läpimitta oli melko tasaisesti
 35 noin 50 nm. Nanosizer-hiukkaskokomittarilla (Nanosizer on tavaramerkki) tehdyt hiukkaskoon mittaukset antoivat läpimitaksi 57 nm polydispersiivisyyden ollessa 4.

Hiukkasiin reagoimalla liittyneiden polyoksyalkyleeniketjujen osuudeksi määritettiin 25 % reagoimattomien (kovalenttisesti sitoutumattomien) ketjujen retentioaikaa vastaavan GPC-analyysipiikin korkeuden perusteella.

- 5 Dispersion reologiset ominaisuudet ja kiintoainepitoisuus tekevät siitä ihanteellisen päällystyskoostumuksessa käytettäväksi - havaittiin, että mitään tavanomaisia reologisia ominaisuuksia muuntavia aineita ei tarvittu. Viskositeetit todettiin seuraaviksi:
- 10 Viskositeetti (ICI -kartio-levyviskosimetri)
 kierrosnopeudella $10\,000\text{ s}^{-1}$ 1,1 (poisi)
 Viskositeetti (Haake RV100 -viskosimetri)
 kierrosnopeudella $10 - 100\text{ s}^{-1}$ 10 P
- 15 Tämä osoittaa, että dispersion reologiset ominaisuudet olivat lähes newtonilliset matalalla ja keskikertaisella leikkausnopeusalueella. Maalissa, joka käytettiin kalvonmuodostajana tätä dispersiota, tämä sai aikaan erittäin edullisen siveltimen mukaan tarttumisen, ulkonäön purkissa ja erinomaisen ulosvalumisen, mikä johti siihen, että lopullisesta kalvosta puuttuivat kokonaan tai lähes kokonaan siveltimen jäljet. Dispersio oheni leikkausvoimien vaikutuksesta noin 1 P:iin suurilla leikkausnopeuksilla (joita tyypillisesti kohdataan sivellinmaalauksessa), ja tämä antoi maalille erinomaiset sivelyominaisuudet.
- 20 Maalikoostumuksilla, jotka formuloitiin käyttäen kalvon muodostajana kyseistä dispersiota, oli nämä erinomaiset ominaisuudet tarvitsematta käyttäen mitään reologisia ominaisuuksia muuntavia lisäaineita. Tällä oli lisäksi se vaikutus, että kiintoainepitoisuus pysyi korkeana ja
- 30 saatiin varmistetuksi hyvä kalvon muodostuminen levityksessä.

Esimerkki 2

- Sellaisten hiukkasten valmistus, joiden läpimitta on noin 45 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhde on 90:10 polyoksyalkyleeniketjujen sisältäessä
- 35 keskimäärin noin 10 oksietyleeniyksikköä. Menetelmä on

siemenenmuodostus-syöttömenetelmä, jossa polymeroitumista ei käynnistetä, ennen kuin syöttö on alkanut (tästädes menetelmää kutsutaan "tyypiksi A").

Käytettiin seuraavia aineita ja suhteita:

5		Siemenenmuostus-	Syöttö-
		vaihe	vaihe
	"Ocenol" 110 - 130, etoksyloitu	5,172	3,000
	kuten esimerkissä 1		
	Metyyylimetakrylaatti	4,724	21,348
10	Butyyliakrylaatti	3,036	13,720
	t-butyyliperbentsoaatti	0,856	-
	Liuos A ¹	-	4,708
	Liuos B ²	0,856	-
	Deionisoitu vesi	28,460	14,120
15	¹ Liuos, joka sisältää yhden osan natriumetoksylaattia 10 osassa deionisoitua vettä.		
	² Liuos, joka sisältää 1 osan rauta(II)sulfaattiheptahydraattia 99 osassa deionisoitua vettä.		

Siemenenmuodostusvaiheen aineet sekoitettiin keskenään, seosta sekoitettiin ja sen pH säädettiin 30-paino-%:isella suolahapolla arvoon 4. Sen jälkeen seos jäähdytettiin 7°C:seen ja syöttövaiheen aineet lisättiin 1 tunnin aikana. Tämän jakson aikana seos kehitti lämpöä, mutta lämpötila pidettiin 30°C:n alapuolella ulkopuolisella jäähdytyksellä.

Tuote oli läpikuultava polymeeridispersio. Dispersiion kiintoainepitoisuus oli 51 paino-%, ja hiukkasten läpimitta oli pienikulmaisen röntgensäteilysiirron (SAXS) avulla mitattuna 45 nm ja Nanosizer-laitteella mitattuna 65 nm, polydispersiivisyys 5.

Esimerkki 3

Sellaisten hiukkasten valmistus, joiden läpimitta on noin 50 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhte on 89:11 polyoksi-alkyleeniketjujen sisältäessä keskimäärin noin 9,3 oksietyleeniyksikköä. Tämä esimerkki oli tyyppiä A oleva siemenenmuodostus-syöttöprosessi (ks. esi-

merkki 2), ja etoksyloitu metakryylihappo muodosti osan vaipasta.

Esimerkki 2 toistettiin, paitsi että etoksyloitu Ocenol 110 -130 korvattiin seuraavilla aineilla:

5		Siemenen muo-	Syöttö-
		dostusvaihe	vaihe
	"Ocenol" 110 - 130, etoksyloitu	5,172	0,548
	kuten esimerkissä 1		
	Etoksyloitu metakryylihappo ¹	-	2,452
10	¹ Käytettiin yhtiöltä Nippon Oils and Fats Co. Ltd. saatavaa Blemmer (tavaramerkki) PE350:tä.		
	ja seoksen lämpötila pidettiin 30°C:n alapuolella.		

Tuote oli läpikuultava polymeerihiukkasten dispersio. Dispersion kiintoainepitoisuus oli 51 paino-%, ja hiukkasten läpimitta oli SAXS:n avulla mitattuna 50 nm ja Nanosizer-laitteella mitattuna 85 nm polydispersiivisyyden ollessa 3.

Esimerkki 4

Sellaisten hiukkasten valmistus, joiden läpimitta on noin 43 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhde on 88:12 polyoksyalkyleeniketjujen sisältäessä keskimäärin noin 13 oksietyleeniyksikköä. Tämä esimerkki oli tyyppiä A oleva siemenenmuodostus-syöttöprosessi (ks. esimerkki 2), ja kovalenttisesti sitoutunut vaippa oli siinä kokonaan peräisin etoksyloidusta metakryylihaposta.

Esimerkki 3 toistettiin, paitsi että etoksyloitu Ocenol 110 - 130 korvattiin vaiheissa samoilla määrillä pinta-aktiivista ainetta, joka oli valmistettu nonyylifenolista ja etyleenioksidista (15 mol/mol fenolia) (varsinaisesti käytetty pinta-aktiivinen aine oli Teric (tavaramerkki) N15, jota myy ICI Australia Ltd):

Tuote oli läpikuultava polymeerihiukkasten dispersio. Dispersion kiintoainepitoisuus oli 51 paino-%, ja hiukkasten läpimitta oli 43 nm (elektronimikroskoopilla mitattuna) ja 52 nm (Nanosizer-laitteella mitattuna), polydispersiivisyys 2. GPC-tutkimukset osoittivat, että 32 % polyoksyalkyleeniketjuista oli sitoutunut pintaan.

Esimerkki 5

Sellaisten hiukkasten valmistus, joiden läpimitta on noin 57 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhte on 92:8 polyoksyalkyleeniketjujen sisältäessä
 5 keskimäärin noin 10 etyleenioksidiyksikköä. Tässä esimerkissä käytetään tyyppiä A olevaa siemenenmuodostus-syöttömenetelmää (ks. esimerkki 2).

Käytettiin seuraavia aineita ja määriä:

	Siemenenmuodostusvaihe	Syöttövaihe
10		
"Ocenol 110 - 130, etoksyloitu	2,028	4,348
10 moolilla etyleenioksidia		
Mettyylimetakrylaatti	1,760	23,060
Butyyliakrylaatti	1,280	17,526
15 t-butyyliperbentsoaatti	0,892	-
Liuos A ¹	-	4,906
Liuos B ¹	0,892	-
Deionisoitu vesi	10,004	33,304

¹Nämä ovat samoja, joita käytettiin esimerkissä 2

20 Käytetty menetelmä oli esimerkin 2 mukainen.

Tuloksena oli läpikuultava polymeerihiukkasten dispersio. Dispersion kiintoainepitoisuus oli 5l paino-%, ja hiukkasten läpimitta oli 57 nm (elektronimikroskoopilla mitattuna) ja 70 nm (polydispersiivisyys 3; Nanosizer-laitteella mitattuna). NMR-tutkimukset osoittivat, että 45 polyoksyalkyleeniketjuista oli sitoutunut kovalenttisesti
 25 hiukkasiin.

Esimerkki 6

Sellaisten polymeerihiukkasten valmistus, joiden
 30 läpimitta on noin 68 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhte on 90:10 polyoksyalkyleeniketjujen sisältäessä keskimäärin noin 10 etyleenioksidiyksikköä. Tässä esimerkissä käytetään siemenenmuodostussyöttömenetelmää, jossa siemenaste polymeroidaan ennen syöttövaiheen materiaalien
 35 lisäystä. Tätä kutsutaan tästedes "menetelmätyypiksi B".

Käytettiin esimerkin 2 mukaisia aineita ja kokonaismääriä eräin poikkeuksin, mitä tulee prosessin eri vaiheissa käytettyihin määriin, jotka selviävät seuraavasta prosessin kuvauksesta.

- 5 Esimerkin 2 mukainen siemenaste, josta t-butyyliperbentsoaatti oli jätetty pois, jäädytettiin 7°C:seen ja sen pH säädettiin arvoon 3. Tähän jäädytettyyn siemenasteeseen lisättiin 0,155 osaa t-butyyliperbentsoaattia, 1,555 osaa liuosta A ja 0,155 osaa liuosta B. Polymeroituminen alkoi tämän lisäyksen myötä, ja seoksen annettiin kehittää lämpöä ja jäähtyä sitten huoneen lämpötilaan.
- 10 Loppuliuos ja T-butyyliperbentsoaatti lisättiin siemenasteeseen, ja loppuosa liuoksesta A lisättiin syöttövaiheen materiaaliin, joka lisättiin 1 tunnin jakson aikana.
- 15 Tulokseksi saadun läpikuultavan polymeerihiukkasten dispersion kiintoainepitoisuus oli 51 paino-% ja hiukkasten läpimitta Nanosizer-laitteella mitattuna 68 nm (polydispersiivisyys 3).

Esimerkki 7

- 20 Sellaisten polymeerihiukkasten valmistus, joiden läpimitta on noin 62 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhde on 87:13 polyoksiakyleeniketjujen sisältäessä keskimäärin noin 15 etyleenioksidiyksikköä. Tämä esimerkki oli tyyppiä A oleva siemenenmuodostus-syöttöprosessi (ks. esimerkki 2) ja vaippamateriaalin muodostivat etoksyloitu undekeenihappo ja etoksyloitu metakryylihappo.
- 25 Tämä esimerkki oli identtinen esimerkin 3 kanssa seuraavia muutoksia lukuunottamatta:

- a) Etoksyloitu Ocenol 110 - 130 korvattiin samalla määrällä etoksyloitua undekeenihappoa, joka sisälsi keskimäärin 17,5 etyleenioksidiyksikköä undekeenihappomolekyyliä kohden; ja
- 30 b) käytetyt metyylietakrylaatin ja butyyliakrylaatin määrät olivat seuraavat:

	<u>Siemenenmuo-</u> <u>dostusvaihe</u>	<u>Syöttö-</u> <u>vaihe</u>
Metyylietakrylaatti	4,491	20,298
Butyyliakrylaatti	3,368	14,771

- 5 Valmistus toteutettiin esimerkissä 2 kuvatulla tavalla, ja tuote oli läpikuultava dispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli 51 paino-%. Hiukkasten koko oli Nanosizer-laitteella mitattuna 62 nm (polydispersiivisyys 5).

10 Esimerkki 8

- Sellaisten polymeerihiukkasten valmistus, joiden läpimitta on noin 65 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhde on 87,5:12,5 polyoksiaalkyleeniketjujen sisältäessä keskimäärin noin 10 etyleenioksidiyksikköä.
- 15 Tässä esimerkissä käytetään tyyppiä A olevaa siemenenmuodostus-syöttöprosessia (ks. esimerkki 2) ja yhtä ainoata monomeeria (styreeniä).

Käytetyt aineet ja määrät olivat seuraavat:

	<u>Siemenenmuo-</u> <u>dostusvaihe</u>	<u>Syöttö-</u> <u>vaihe</u>
20 Samanlainen "Ocenol" 110 - 130 -etoksyylaatti kuin esimerkissä 1 käytetty	5,172	5,028
Styreeni	7,759	33,041
25 t-butyyliperbentsoaatti	0,816	-
Liuos A ¹	-	4,488
Liuos B ¹	0,816	-
Deionisoitu vesi	28,540	14,340

¹ Samoja, joita käytettiin esimerkissä 2.

- 30 Valmistus toteutettiin esimerkissä 3 kuvatulla tavalla, ja tuote oli läpinäkyvä polymeerihiukkasten dispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli 51 paino-%. Hiukkasten koko on Nanosizer-laitteella määritettynä 65 nm (polydispersiivisyys 3).

Esimerkki 9

Sellaisten polymeerihiukkasten valmistus, joiden läpimitta on noin 47 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhde on 84:16 polyoksoalkyleeniketjujen sisältäessä keskimäärin noin 10 etyleenioksidiyksikköä. Tässä esimerkissä käytetään tyyppiä A olevaa siemenenmuodostus-syöttöprosessia (ks. esimerkki 2) ja yhtä ainoata monomeeria (butyyliakrylaattia).

Käytetyt aienet ja määrät olivat seuraavat:

10		Siemenen-	Syöttö-
		muodostus-	vaihe
		<u>vaihe</u>	<u></u>
	Samanlainen Ocenol 110 - 130	5,172	6,078
	-etoksylaatti kuin esimerkissä		
15	1 käytetty		
	Butyyliakrylaatti	7,759	25,991
	t-butyyliperbentsoaatti	0,675	-
	Liuos A ¹	-	3,713
	Liuos B ¹	0,675	-
20	Deionisoitu vesi	28,822	12,115

¹Samoja joita käytettiin esimerkissä 2.

Valmistus toteutettiin esimerkissä 3 kuvatulla tavalla, ja tuote oli läpikuultava polymeerihiukkasten dispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli 45 paino-%. Hiukkas-
25 koko oli Nanosizer-laitteella määritettynä 47 nm (polydispersiivisyys 4).

Esimerkki 10

Sellaisten polymeerihiukkasten valmistus, joiden läpimitta on noin 82 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhde on 90:10 polyoksoalkyleeniketjujen sisäl-
30 täessä keskimäärin noin 10 etyleenioksidiyksikköä. Tämä esimerkki on tyyppiä A oleva siemenenmuodostus-syöttöprosessi, ja siinä käytetään adheesiota lisäävää monomeeria.

Käytetyt aineet ja määrät olivat seuraavat:

	<u>Siemenenmuo-</u> <u>dostusvaihe</u>	<u>Syöttö-</u> <u>vaihe</u>
	Samanlainen Ocenol 110 - 130 -etoksy- laatti kuin esimerkissä 1 käytetty	5,172 3,161
5	Metyylimetakrylaatti	3,917 18,129
	Butyyliakrylaatti	3,687 17,061
	t-butyyliperbentsoaatti	0,873 -
	Liuos A ¹	- 4,804
	Liuos B ¹	0,873 -
10	Deionisoitu vesi	28,426 13,024
	Adheesiota lisäävä monomeeri ²	- 0,873

¹Samoja, joita käytettiin esimerkissä 2.

²Käytettiin "Sipomer" (tavaramerkki) WAM:ä, jota valmistaa Alcolac Inc.

- 15 Tässä valmistuksessa käytettiin esimerkin 3 mukais-
ta menetelmää. Tuloksena oli läpikuultava polymeerihiuk-
kasten dispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli 52 paino-%.
Hiukkaskoko oli Nanosizer-laitteella mitattuna 82 nm
(polydispersiivisyys 4).

20 Esimerkki 11

Sellaisten polyvinyyliasetaattihiukkasten valmistus,
joiden läpimitat on noin 72 nm ja joissa formuloituna yti-
men ja vaipan massasuhde on 87:13 polyoksyalkyleeniketju-
jen sisältäessä keskimäärin noin 22 etyleenioksidiyksikköä.

- 25 Tässä esimerkissä käytetään tyyppiä A olevaa siemenenmuo-
dostus-syöttöprosessia (ks. esimerkki 2).

Käytetyt aineet ja määrät olivat seuraavat:

		<u>Siemenenmuo-</u> <u>dostusvaihe</u>	<u>Syöttö-</u> <u>vaihe</u>
	Undekeenihappoetoksyylaatti	3,150	3,684
	(sama, jota käytettiin esimerkissä 7)		
5	Pinta-aktiivinen aine ¹	0,408	1,092
	Vinyylasetaatti	4,055	39,611
	Butyylihydroperoksidin 70-%:inen		
	vesiliuos	0,579	-
	Liuos B ²	0,873	-
10	10-%:inen natriumformaldehydisulfoksy-	-	2,99
	laatti		
	Booraksiliuos (1 osa 10 osassa deioni-	2,75	-
	soitua vettä)		
	Deionisoitu vesi	14,710	26,026
15	¹ Käytettiin Teric N40:ä (ICI Australia).		
	² Sama, jota käytettiin esimerkissä 2.		

Valmistus toteutettiin esimerkissä 3 kuvatulla tavalla, paitsi että syöttövaiheen materiaalit lisättiin 20 2 tunnin aikana ja niistä puolet ensimmäisten 30 minuutin aikana.

Tuote oli läpikuultava polymeerihiukkasdispersio, jonka kiintoainepitoisuus oli 52 paino-%. Hiukkasten läpimitta oli Nanosizer-laitteella mitattuna 72 nm (polydispersiivisyys 3).

Esimerkki 12

Sellaisten polymeerihiukkasten valmistus, joiden läpimitta on noin 47 nm ja joissa formuloituna ytimen ja vaipan massasuhde on 75:25 polyoksyalkyleeniketjujen sisäl- 30 täessä keskimäärin noin 10,3 etyleenioksidiyksikköä. Tässä esimerkissä käytetään yksivaiheista menetelmää.

Käytetyt aineet ja määrät olivat seuraavat:

	PETAE-etoksyylaatti ¹	17,854
	Metyyylimetakrylaatti	27,322
	TMPTA ²	4,822
	t-butyyliperbentsoaatti	0,664
5	Liuos A ³	8,845
	Liuos B ³	0,644
	Deionisoitu vesi	45,178

¹Pentaerytritolin triallyylieetterin (1 mol), buty-
leenioksidin (2 mol) ja etyleenioksidin (10,3 mol) välinen
10 reaktiotuote

²Trimetylolipropaanitriakrylaatti

³Samoja, joita käytettiin esimerkissä 2.

Tähän valmistukseen käytetty menetelmä oli identti-
nen esimerkin 1 mukaisen menetelmän kanssa. Tuloksena oli
15 läpikuultava polymeerihiukkasdispersio, jonka kiintoaine-
pitoisuus oli 50 paino-%. Hiukkasten läpimitta oli Nano-
sizer-laitteella mitattuna 47 nm (polydispersiivisyys 3).

Esimerkki 13

Sellaisten polymeerihiukkasten valmistus, joiden
20 läpimitta on noin 59 nm ja joissa formuloituna ytimen ja
vaipan massasuhde on 90:10 polyoksiaalkyleeniketjujen si-
sältäessä keskimäärin noin 10 etyleenioksidiyksikköä. Täs-
sä esimerkissä käytettiin ionista initiointisysteemiä.

Toistettiin esimerkki 2, mutta kyseisen esimerkin
25 t-butyyliperbentsoaatti ja liuos A korvattiin, vastaavas-
ti, samoilla määrillä ammoniumpersulfaattia ja liuosta,
joka sisälsi 1 osan natriummetabisulfiittia 5 osaa kohden
deionisoitua vettä.

Tuote oli läpikuultava polymeeridispersio. Disper-
30 sion kiintoainepitoisuus oli 51 paino-%, ja hiukkasten
läpimitta oli Nanosizer-laitteella mitattuna 59 nm (poly-
dispersiivisyys 4).

Esimerkki 14

Puolikiiltävän päällystyskoostumuksen valmistus
35 käyttämällä tämän keksinnön mukaisten polymeerihiukkasten
vesidispersiota.

Käytettiin seuraavia aineita ja määriä:

		<u>Osaa</u>
	A. Propyleeniglykoli	9,167
	Läpikuultamattomat polymeerihiukkaset ²	12,488
5	Ammoniakkiliuos	0,500
	Vaahdonestoaine ²	0,300
	Dispergoiva aine ³	0,117
	Dispergoiva aine ⁴	0,167
	B. Titaanidioksidipigmentti ⁵	25,439
10	Silikajatkoaine ⁶	1,000
	C. Vesidispersio (esimerkistä 3)	49,291
	Fungisidi ⁷	0,080
	Sakeutusaine ⁸	1,450
15	¹ Käytettiin Ropaque (tavaramerkki) OP62:ta, jota valmistaa Rohm and Haas Co.	
	² Käytettiin Bevaloid (tavaramerkki) 4226:ta, jota valmistaa Bevaloid Australia.	
	³ Käytettiin Orotan (tavaramerkki) 731:tä, jota valmistaa Rohm and Haas Co.	
20	⁴ Käytettiin Triton (tavaramerkki) X405:tä, jota valmistaa Rohm and Haas Co.	
	⁵ Käytettiin Tioxide (tavaramerkki) RHD2:ta, jota valmistaa Tioxide Australia.	
25	⁶ Käytettiin Celatom (tavaramerkki) MW27:ä, jota valmistaa Eagle Picher.	
	⁷ Käytettiin Proxel (tavaramerkki) GXL:ä, jota valmistaa ICI Australia.	
	⁸ Käytettiin QR708:a, jota valmistaa Rohm and Haas Co.	
30	Vaiheen A materiaalit sekoitettiin keskenään, ja seokseen lisättiin vaiheen B materiaalit. Seosta sekoitettiin 15 minuuttia suurella nopeudella, ja sen jälkeen siihen lisättiin vaiheen C materiaalit kohtuullisesti sekoittaen.	
35	Maalilla on levitetettynä hyvä vedenvarhaiskestävyys, suuri kuivumisnopeus, erinomainen pestävyys tavanomaisilla	

kotitalouspuhdistusaineilla, parempi peittokyky kuin konventionaalisilla systeemeillä, hyvä tarttuvuus vanhentuneisiin alkydimaaleihin ja vähäinen haju.

- 5 Levitettynä päällysteellä oli pintakäsittely runsaampaa ja täyteläisempää konventionaalisiiin systeemeihin verrattuna seurauksena sen suuremmasta kiintoainepitoisuudesta. Päällysteen levitettävyyys siveltimellä, telalla ja ruiskulla oli hyvä, ja vikojen, kuten siveltimen jälkien poistuvuus, oli hyvä.

Patenttivaatimukset:

1. Polymeerihiukkaset, joiden keskimääräinen läpimitta on korkeintaan 100 nm ja joilla on ydin-vaipparakenne, tunnetaan siitä, että ydin koostuu additio-
5 polymeerista ja vaippa polyoksyalkyleeniketjuista, joiden pituus on 6 - 40 oksialkyleeniyksikköä/ketju ja joista ainakin osa on sitoutunut kovalenttisesti ytimeen, ja että kuhunkin ytimeen on liittynyt riittävästi ketjuja, niin
10 että ytimen ja vaipan massasuhte on 98:2 - 60:40.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset polymeerihiukkaset, tunnetaan siitä, että polyoksyalkyleeniketjujen keskimääräinen pituus on 8 - 25 alkyleenioksidiyksikköä, edullisesti 10 - 25 alkyleenioksidiyksikköä.

15 3. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset polymeerihiukkaset, tunnetaan siitä, että ytimen massan suhte vaipan massa on 95:5 - 85:15.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset polymeerihiukkaset, tunnetaan siitä, että hiukkasten keskimääräinen läpimitta on 20 - 80 nm, vielä edullisemmin 30 - 65 nm.
20

5. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset polymeerihiukkaset, tunnetaan siitä, että polyoksyalkyleeniketjut koostuvat pääasiallisesti oksietyleeniyksiköistä pienen osan koostuessa oksipropyleeni ja/tai oksibutyleeniyksiköistä.
25

6. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset polymeerihiukkaset, tunnetaan siitä, että polyoksyalkyleeniketjut koostuvat kokonaan oksietyleeniyksiköistä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset polymeerihiukkaset, tunnetaan siitä, että vähintään 20 %, vielä edullisemmin vähintään 50 % ja edullisimmin mahdollisimman suuri osa, polyoksyalkyleeniketjuista on sitoutunut ytimeen.
30

8. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset polymeerihiukkaset, tunnetaan siitä, että polyoksyalkyleeniketjut
35

muodostetaan ainakin yhden alkoksyloidun, etyleenisesti dityydyttämättömän rasva-alkoholin avulla.

5 9. Menetelmä ydin-vaippa-additiopolymeerihiukkasten valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria polymeroidaan vesiväliaineessa solvatoituneiden, hydrofobisia osia sisältävien polyoksiaalkyleeniketjujen ("amfifiilin) ollessa läsnä, joista hydrofobisista osista ainakin osa sisältää vähintään yhden etyleenisen kaksoissidoksen niin, että yhden
10 etyleenikaksoissidoksen sisältävien osien sidos on sivuhaarassa tai pääteasemassa, ja joiden polyoksiaalkyleeniketjujen pituus on 6 - 40 oksiaalkyleeniyksikköä ytimen ja vaipan massasuhteen ollessa 98:2 - 60:40, käynnistäen polymerointi alle 40°C:ssa.

15 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeroituminen käynnistetään 20°C:n alapuolella, edullisesti 0°C:n ja 10°C:n välillä.

20 11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeerin ja amfifiilin massasuhte on 50:50 - 92:8 ja monomeerin ja amfifiilin yhteen lasketun massan suhde veden massa on 20:80 - 60:40.

25 12. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, jossa hiukkaset muodostetaan kahdessa vaiheessa, siemenmuodostusvaiheessa ja syöttövaiheessa, t u n n e t t u siitä, että

30 i) siemenmuodostusvaiheessa monomeerin ja amfifiilin massasuhte on 80:20 - 20:80 ja monomeerin ja amfifiilin yhteen lasketun massan suhde veden massa on 20:80 - 40:60;

 ii) syöttövaiheessa monomeerin suhde amfifiiliin on syötössä 75:25 - 99:1 ja monomeerin ja amfifiilin summan suhde veteen on syötössä 40:60 - 90:10; ja

35 iii) siemenmuodostusvaiheen monomeerin massan suhde syöttövaiheen monomeerin massa on korkeintaan 1:20.

13. Päällystyskoostumus, t u n n e t t u siitä, että siinä on kalvonmuodostajana jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukaisten hiukkasten vesidispersio.