(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 956274 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 956274

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F220/04
C08F283/00
C09D 7/12
C09D133/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.06.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **27.12.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.02.1996**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **20.06.1994 PCT/US1994/006998**

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

28.06.1993 US 083896

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Union Carbide Chemical & Plastics,** 39 Old Ridgebury Road Danbury, Conn. 06817-0001, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Jenkins, Richard Duane,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Bassett, Savid Robinson,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Sterlen, Jr., Ralph Andrew,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Daniels, Wendy Batts,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Menetelmä vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistamiseksi
Förfarande för framställning av vattenhaltiga polymeremulsioner

Menetelmä vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistamiseksi
Förfarande för framställning av vattenhaltiga polymeremulsioner

Esillä oleva keksintö kohdistuu menetelmiin vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistamiseksi, joita emulsioita voidaan käyttää paksuntavina aineina vesipitoisissa koostumuksissa, ja joissa menetelmissä levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostuminen on vähentynyt. Tämän keksinnön kohteena ovat myös menetelmät levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumisen vähentämiseksi menetelmissä vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistamiseksi, joita emulsioita voidaan käyttää paksuntavina aineina vesipitoisissa koostumuksissa. Keksinnön kohteena ovat edelleen vesipitoiseen alkaliseen väliaineeseen liukoiset tai tällaisen väliaineen vaikutuksesta turpoavat polymeerit vesipitoisissa pinnoittavissa koostumuksissa, erityisesti lateksimaaleissa käyttökelpoisten paksuntimien aikaansaamiseksi.

Alalla tunnetaan menetelmiä paksuntavina aineina käyttökelpoisten, alkaliin liukoisten vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistamiseksi. Koska tällaiset paksuntavina aineina käyttökelpoiset, alkaliin liukoiset vesipitoiset polymeeriemulsiot sisältävät suuria määriä karboksyylifunktionaalista monomeeria sekä sellaista monomeeria, jolla on pinta-aktiivisia tunnusomaisia piirteitä, niin niiden valmistus on osoittautunut vaikeaksi. Erityisesti polymerointimenetelmän aikana osa polymeerista muodostaa levyjä reaktorin seinämillä ja muilla reaktoripinnoilla ja vesipitoiseen polymeeriemulsiotuotteeseen muodostuu kovia hiukkasia.

Vaikka joissakin tekniikan nykytason mukaisissa menetelmissä onkin kiinnitetty huomiota tähän ongelmaan, katso esimerkiksi US-patenttijulkaisu 4 801 671, joka esittää aromaattisen sulfonihapon suolan käyttämistä, niin tällaiset menetelmät eivät ole kuitenkaan osoittautuneet tyydyttäviksi kaupalliselta kannalta. US patenttijulkaisu 5 292 843 esittää polymeerejä, jotka käsittävät:

(a) noin 1-99,9 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa, tyypillisesti metakryylihappoa;
(b) noin 0-98,9 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, tyypillisesti etyyliakrylaattia;
(c) noin 0,1-99 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria; ja
(d) noin 0-20 paino-% tai enemmän yhtä tai useampaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria. Tämän patenttijulkaisun selityksessä ei ole minkäänlaista ehdotusta levynmuodostumisen tai kovien hiukkasten muodostumisen vähentämiseksi eikä myöskään minkään muun komponentin lisäämiseksi tätä tarkoitusta varten.

Toiveena on jo kauan ollut saada aikaan menetelmä paksuntavina aineina käyttökelpoisten, alkaliin liukoisten vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistamiseksi, jonka menetelmän aikana levyn ja kovien hiukkasten muodostuminen on saatu minimoiduksi tai eliminoiduksi.

Esillä olevan keksinnön kohteena on osittain menetelmä vesipitoisissa koostumuksissa paksuntavana aineena käyttökelpoisen, vesipitoisen polymeeriemulsion valmistamiseksi, jossa menetelmässä levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostuminen on saatu vähäisemmäksi, ja jonka menetelmän mukaisesti vesiemulsiossa sekapolymeroidaan:

(a) noin 1-99,8 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa;
(b) noin 0-98,8 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentti (a);
(c) noin 0,1-98,9 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria, joka on eri kuin komponentit (a) ja (b);
(d) noin 0-20 paino-% tai enemmän yhtä tai usempaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentit (a), (b) ja (c); sekä

(e) yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, jo(t)ka on johdettu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, ja joka tai jotka ovat erilaiset kuin komponentit (a), (b), (c) ja (d) sellaisena määränä, joka riittää vähentämään levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumista tässä menetelmässä, tämän määrän ollessa edullisesti noin 0,1-25 paino-%.

Esillä olevan keksinnön toisena osittaisena kohteena on menetelmä levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumisen vähentämiksi menetelmässä vesipitoisissa koostumuksissa paksuntavana aineena käyttökelpoisen, vesipitoisen polymeeriemulsioin valmistamiseksi, jossa menetelmässä vesiemulsiossa sekapolymeroidaan:

(a) noin 1-99,8 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa;
(b) noin 0-98,8 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentti (a);
(c) noin 0,1-98,9 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria, joka on eri kuin komponentit (a) ja (b);
(d) noin 0-20 paino-% tai enemmän yhtä tai usempaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentit (a), (b) ja (c); sekä
(e) yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, jo(t)ka on johdettu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, ja joka tai jotka ovat erilaiset kuin komponentit (a), (b), (c) ja (d) sellaisena määränä, joka riittää vähentämään levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumista tässä menetelmässä, tämän määrän ollessa edullisesti noin 0,1-25 paino-%.

Tämän keksinnön muuna osittaisena kohteena ovat polymeerit, jotka käsittävät seuraavien komponenttien välisen reaktiotuotteen:

(a) noin 1-99,8 paino-%, edullisesti noin 10-70 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa, joka on tyypillisesti metakryylihappo;

(b) noin 0-98,8 paino-%, edullisesti noin 30-85 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentti (a), ja joka on tyypillisesti etyyliakrylaatti;

(c) noin 0,1-98,9 paino-%, edullisesti noin 5-60 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria, joka on eri kuin komponentit (a) ja (b);

(d) noin 0-20 paino-%, edullisesti noin 0-10 paino-% tai enemmän yhtä tai usempaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentit (a), (b) ja (c), ja joka on tyypillisesti trimetylolipropaani-triakrylaatti; sekä

(e) noin 0,1-25 paino-%, edullisesti noin 0,1-2 paino-% yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, jo(t)ka on johdettu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, ja joka tai jotka ovat erilaiset kuin komponentit (a), (b), (c) ja (d), tyypillisesti 2-sulfoetyyli-metakrylaattia.

Tämä keksintö kohdistuu myös osittain emulsioon, joka sisältää edellä kuvattua polymeeria vedessä, jota emulsiota voidaan käyttää paksuntimena vettä sisältävissä koostumuksissa. Paksuntavan vaikutuksen aikaansaamiseksi polymeeri liuotetaan paksunnettavaan vesipitoiseen koostumukseen.

Keksintö kohdistuu myös osittain vesipitoiseen koostumukseen ja erityisemmin parannettuun lateksimaalikoostumukseen, joka sisältää edellä määriteltyä polymeeria.

Keksinnön kohteena on vielä osittain menetelmä vesipitoisen koostumuksen paksuntamiseksi, jossa menetelmässä edellä mainittua polymeeria lisätään vesipitoiseen koostumukseen ja tämä polymeeri liuotetaan tähän vesipitoiseen koostumukseen.

Keksinnön mukaisissa polymeereissa voi olla läsnä suuria osuuksia yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymä-

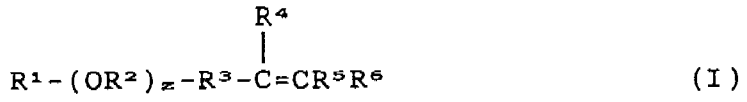
töntä karboksyylihappomonomeeria. Käyttökelpoisia ovat erilaiset karboksyylihappomonomeerit kuten akryylihappo, metakryylihappo, etakryylihappo, alfa-klooriakryylihappo, krotonihappo, fumaarihappo, sitrakonihappo, mesakonihappo, itakonihappo, maleiinihappo, niiden seokset mukaan lukien. Edullinen on metakryylihappo. Karboksyylihappomonomeerin suuri osuus on olennainen sellaisen polymeerirakenteen aikaansaamiseksi, joka rakenne liukenee ja joka toimii paksuntimena reagoituaan alkalin kuten natriumhydroksidin kanssa.

Esillä olevan keksinnön mukaiset polymeerit voivat myös sisältää merkittävän osuuden yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria. Edullisilla monomeereilla saadaan aikaan veteen liukenemattomia polymeereja, kun ne homopolymeroidaan, ja niitä voidaan havainnollistaa akrylaatti- ja metakrylaattiestereillä, joista voidaan mainita etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti tai vastaava metakrylaatti. Muita käyttökelpoisia monomeereja ovat styreeni, alkyylistyreenit, vinyylitolueeni, akrylonitriili tai vinylideenikloridi. Edullisia ovat ei-reagoivat monomeerit, näiden monomeerien ollessa sellaisia, että niiden ainoa etyleeniryhmä on ainoa polymerointiolosuhteissa reaktiivinen ryhmä. Kuitenkin eräissä tilanteissa voidaan käyttää sellaisia monomeereja, joissa on lämpökäsittelyn olosuhteissa tai kaksiarvoisten metalli-ionien kuten sinkkioksidin kanssa reaktiivisia ryhmiä, ja joista voidaan mainita hydroksietyyliakrylaatti.

Esimerkkeinä muista tässä keksinnössä käyttökelpoisista, monoetyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista voidaan mainita esimerkiksi propyylimetakrylaatti, isopropyylimetakrylaatti, butyylimetakrylaatti, n-amyylimetakrylaatti, sek.-amyylimetakrylaatti, heksyyli-metakrylaatti, lauryyli-metakrylaatti, stearyyli-metakrylaatti, etyyli-heksyyli-metakrylaatti, krotyylimetakrylaatti, sinnamyyli-metakrylaatti, oleyyli-metakrylaatti, risinoleyyli-metakrylaatti, hydroksi-etyyli-metakrylaatti, hydroksipropyylimetakrylaatti, metakryonitriili, akryyliamidi, metakryyliamidi, N-alkyyli-akryyliamidit, N-aryyli-akryyliami-

dit ja N-vinyyli-pyrrolidoni, näiden yhdisteiden seokset mukaan lukien.

Tässä keksinnössä käyttökelpoiset makromonomeerit voidaan esittää kaavalla:



$$R^1-(OR^2)_z-R^3-\overset{R^4}{\underset{|}{C}}=CR^5R^6 \qquad (I)$$

missä:
R^1 on substituoituneen tai substituoitumattoman hydrofobisen yhdisteen tai kompleksisen hydrofobisen yhdisteen yksiarvoinen jäännös;

kukin R^2 on samanlainen tai erilainen ja on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös;

R^3 on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös;

R^4, R^5 ja R^6 ovat samanlaisia tai erilaisia ja ne ovat vety tai substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös; ja

z on luku, jonka arvo on 0 tai enemmän.

Tässä keksinnössä käyttökelpoiset makromonomeeriyhdisteet voidaan valmistaa lukuisilla tavanomaisilla menetelmillä. Havainnollistavia menetelmiä on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 4 514 552, 4 600 761, 4 569 965, 4 384 096, 4 268 641, 4 138 381, 3 894 980, 3 896 161, 3 652 497, 4 509 949, 4 226 754, 3 915 921, 3 940 351, 3 035 004, 4 429 097, 4 421 902, 4 167 502, 4 764 554, 4 616 074, 4 464 524, 3 657 175, 4 008 202, 3 190 925, 3 794 608, 4 338 239, 4 939 283 ja 3 499 876.

Esimerkkeinä edellä esitetyssä kaavassa (I) symbolin R^2 esittämistä substituoituneista ja substituoitumattomista kaksiarvoisista hiilivetyjäännöksistä voidaan mainita ne, jotka on ku-

vattu jäljempänä esitettävien kaavojen (i) ja (ii) yhteydessä samantyyppisinä substituentteina. Esimerkkeinä edellä esitetyssä kaavassa (I) symbolien R^4, R^5 ja R^6 esittämistä substituoituneista ja substituoitumattomista yksiarvoisista hiilivetyjäännöksistä voidaan mainita ne, jotka on kuvattu jäljempänä esitettävien kaavojen (i) ja (ii) yhteydessä samantyyppisinä substituentteina.

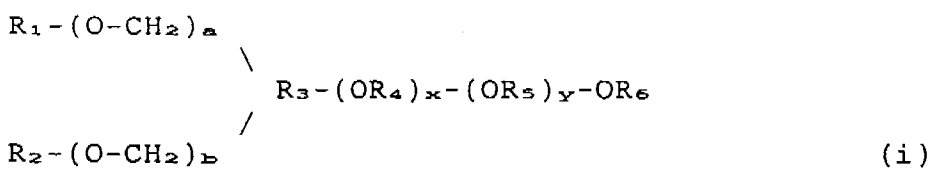
Havainnollistavina esimerkkeinä R^3-substituenteista voidaan mainita eettereiden, estereiden, uretaanien, amidien, ureoiden, uretaanien ja anhydridien orgaaninen jäännös, niiden seokset mukaan lukien. R^3-substituentti voidaan kuvata yleisesti tämän makromonomeeriyhdisteen kompleksisen hydrofobin käsittävän pinta-aktiivisen aineen tai alkoholin ja yhdisteen tyydyttymättömän osan väliseksi "kytkijäksi". Edullisista kytkijöistä voidaan mainita seuraavat: isosyanaatin ja ei-ionisen pinta-aktiivisen aineen välisestä reaktiosta peräisin olevat uretaanikytkijät; isosyanaatin ja amiinin käsittävän pinta-aktiivisen aineen välisestä reaktiosta peräisin olevat ureakytkijät; pinta-aktiivisten aineiden tyydyttymättömät esterit kuten sellainen esteröintituote, joka on saatu esteröimällä pinta-aktiivinen aine tyydyttymättömällä karboksyylihapolla tai tyydyttymättömällä anhydridillä; alkoholien tyydyttymättömät esterit; etyyliakrylaattioligomeerien, akryylihappo-oligomeerien ja allyylipitoisten oligomeerien esterit; pinta-aktiivisten aineiden puoliesterit kuten esimerkiksi ne, jotka on tehty pinta-aktiivisen aineen ja maleiinihapon anhydridin välisellä reaktiolla; tyydyttymättömät eetterit, jotka on valmistettu antamalla vinyylibentsyylikloridin reagoida pinta-aktiivisen aineen kanssa tai antamalla allyyliglysidyylieetterin reagoida pinta-aktiivisen aineen, alkoholin tai karboksyylihapon kanssa.

Kaavan (I) mukaisissa makromonomeeriyhdisteissä läsnä olevat oksialkyleeniosat voivat olla suora- tai haaraketjuisten alkeenioksidien homopolymeereja tai lohko- tai satunnaisskapolymeereja. Käyttökelpoisia ovat alkeenioksidien kuten eteeniok-

sidin ja propeenioksidin seokset. On selvää, että kaikilla positiivisilla z-arvoilla kukin erityisen substituentin R^2-ryhmä voi olla samanlainen tai erilainen.

Havainnollistavina esimerkkeinä kaavassa (I) symbolin R^1 esittämistä substituoituneiden ja substituoitumattomien hydrofobisten yhdisteiden yksiarvoisista jäännöksistä voidaan mainita ne substituoituneet ja substituoitumattomat yksiarvoiset hiilivetyjäännökset, jotka on kuvattu jäljempänä esitettävien kaavojen (i) ja (ii) yhteydessä samantyyppisinä substituentteina.

Havainnollistavina esimerkkeinä kaavassa (I) symbolin R^1 esittämistä, substituoituneiden ja substituoitumattomien kompleksisten hydrofobiyhdisteiden yksiarvoisista jäännöksistä voidaan mainita ne, jotka on saatu substituoituneista ja substituoitumattomista kompleksisista hydrofobisista yhdisteistä, joilla on kaava:

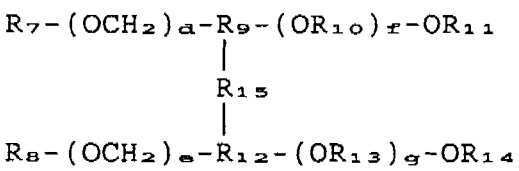


(i)

missä R_1 ja R_2 ovat samanlaisia tai erilaisia ja ne ovat vety tai substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös, R_3 on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen tai kolmiarvoinen hiilivetyjäännös, kukin R_4 on samanlainen tai erilainen ja on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös, kukin R_5 on samanlainen tai erilainen ja on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös, R_6 on vety, substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös tai ioninen substituentti, a ja b ovat sama tai eri luku ja niiden arvo on 0 tai 1, ja x ja y ovat sama tai eri luku ja niiden arvo on 0 tai suurempi; edellyttäen, että vähintään kaksi ryhmistä R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 ja R_6 on hiilivetyjäännös, jossa on enemmän kuin 2 hiiliatomia ryhmien R_1, R_2 ja R_6 tapaukses-

sa, tai enemmän kuin 2 sivuryhmän muodostavaa hiiliatomia ryhmien R_3, R_4 ja R_5 tapauksessa.

Esimerkkeinä muista kaavassa (I) symbolin R^1 esittämistä substituoituneiden ja substituoitumattomien kompleksisten hydrofobisten yhdisteiden yksiarvoisista jäännöksistä voidaan mainita ne, jotka on saatu substituoituneista ja substituoitumattomista kompleksisista hydrofobisista yhdisteistä, joilla on kaava:



(ii)

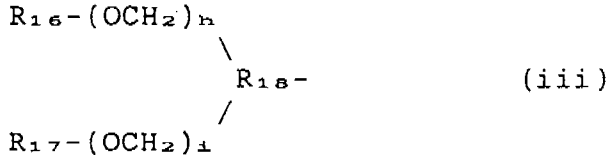
missä R_7 ja R_8 ovat samanlaisia tai erilaisia ja ne ovat vety tai substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös, R_{11} ja R_{14} ovat samanlaisia tai erilaisia ja ne ovat vety tai substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös tai ioninen substituentti, R_9 ja R_{12} ovat samanlaisia tai erilaisia ja ne ovat substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen tai kolmiarvoinen hiilivetyjäännös, kukin R_{10} on samanlainen tai erilainen ja on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös, kukin R_{13} on samanlainen tai erilainen ja on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös, R_{15} on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös, d ja e ovat sama tai eri luku, ja niiden arvo on 0 tai 1, ja f ja g ovat sama tai eri luku, ja niiden arvo on 0 tai enemmän; edellyttäen, että vähintään kaksi ryhmistä R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14} ja R_{15} ovat hiilivetyjäännös, joissa on enemmän kuin 2 hiiliatomia ryhmien R_7, R_8, R_{11} ja R_{14} tapauksessa, tai joissa on enemmän kuin 2 sivuryhmiä muodostavaa hiiliatomia ryhmien R_9, R_{10}, R_{12}, R_{13} ja R_{15} tapauksessa.

Havainnollistavat substituoituneet ja substituoitumattomat yksiarvoiset hiilivetyjäännökset sisältävät noin 1-50 hiili-

atomia tai enemmän ja ne on valittu alkyyliradikaalien joukosta, joista radikaaleista voidaan mainita suora- tai haaraketjuiset primäärit, sekundääriset tai tertiääriset alkyyliradikaalit kuten metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, amyyli, sek.-amyyli, t-amyyli tai 2-etyyliheksyyli; aryyliradikaalit kuten fenyyli tai naftyyli; aryylialkyyliradikaalit kuten bentsyyli, fenyylietyyli tai trifenyylimetyylietaani; alkyyliaryyliradikaalit kuten oktyylifenyyli, nonyylifenyyli, dodekyylifenyyli, tolyyli tai ksylyyli; sekä sykloalkyyliradikaalit kuten syklopentyyli, sykloheksyyli tai sykloheksyylietyyli. Mahdolliset hiilivetyjäännökset voivat sisältää fluoria, piitä tai muita ei-hiiliatomeja.

Substituoituneet ja substituoitumattomat hiilivetyjäännökset valitaan edullisesti alkyyli- ja aryyliradikaaleista, jotka sisältävät noin 1-30 hiiliatomia tai enemmän. Edullisemmin, nämä alkyyliradikaalit sisältävät 1-18 hiiliatomia, kun taas aryyli-, aryylialkyyli-, alkyyliaryyli- ja sykloalkyyliradikaalit sisältävät edullisesti 6-18 hiiliatomia tai enemmän.

Tämän keksinnön edullisessa suoritusmuodossa R_1, R_2, R_7 ja R_8 voivat olla toisistaan riippumatta hiilivetyradikaali, joka voidaan esittää kaavalla:



(iii)

missä R_{16} ja R_{17} ovat edellä ryhmille R_1, R_2, R_7 ja R_8 esitettyjen määritelmien mukaisia, h ja i ovat sama tai eri luku ja niiden arvo on 0 tai 1, ja R_{18} on edellä ryhmälle R_3 esitetyn määritelmän mukainen. Kaavojen (i) ja (ii) mukaisten yhdisteiden kohdalla on selvää, että kukin kaavan (iii) mukainen radikaali tietyssä yhdisteessä voi olla samanlainen tai erilainen ja R_{16}- ja/tai R_{17}-ryhmät voivat itse olla kaavan (iii) mukaisia radikaaleja, jolloin saadaan aikaan luonteeltaan dendriittimäisiä tai kaskadimaisia kompleksisia hydrofobeja jäljempänä

kuvatulla tavalla. Edelleen, R_4, R_5, R_{10} ja R_{13} voivat olla toisistaan riippumatta hiilivetyradikaali, joka voidaan esittää kaavalla:

$$-CH[(OR_{19})_jOR_{20}]- \qquad (iv)$$

missä R_{19} on edellä ryhmille R_4, R_5, R_{10} ja R_{13} esitettyjen määritelmien mukainen, R_{20} on edellä ryhmille R_6, R_{11} ja R_{14} esitettyjen määritelmien mukainen ja luvun j arvo on 0 tai enemmän.

Esimerkkeinä ryhmien R_6, R_{11}, R_{14} ja R_{20} ionisista substituenteista voidaan mainita kationiset ja anioniset substituentit kuten sulfaatit, sulfonaatit tai fosfaatit. R_6, R_{11}, R_{14} ja R_{20} voi olla edullisesti orgaaninen jäännös, joka sisältää yhden tai enemmän hydroksyyliä tai typpijohdannaisia tai epoksideja tai muita reaktiivisia ryhmiä, joissa voi olla, ei kuitenkaan välttämättä, tyydyttymätön sidos.

Esimerkkeinä muista havainnollistavista, symbolien R_6, R_{11}, R_{14} ja R_{20} esittämistä päättävistä ryhmistä voidaan mainita esimerkiksi hiilivetyjäännökset, jotka voivat sisältää allyylisen tai vinyylisen tyydyttymättömän sidoksen, funktionaalisen akryyli- tai metakryyliryhmän, funktionaalisen styryyli- tai alfa-metyylistyryyli-ryhmän, kuten reaktiotuote, joka on muodostunut päättävän alkoholin (R_6, R_{11}, R_{14} ja R_{20} = H) ja glysidyylimetakrylaatin, isosyanaattoetyylimetakrylaatin tai alfa,alfa-dimetyyli-m-isopropenyyli-bentsyyli-isosyanaatin (m-TMI) välillä, ja muut vastaavat. Muina esimerkkeinä päättävistä ryhmistä voidaan mainita alkyyli-, aryyli-, aralkyyli-, alkaryyli- ja sykloalkyyliradikaalien hiilivetyradikaalit, joissa voi olla substituenttina, ei kuitenkaan välttämättä, yksi tai useampi seuraavista: hydroksyyli, karboksyyli, isosyanaatto, amino, mono- tai disubstituoitunut amino, kvaternäärinen ammonium, sulfaatti, sulfonaatti, fosfaatti tai epoksi, ja ne voivat sisältää, ei kuitenkaan välttämättä, muita ei-hiiliatomeja kuten piitä tai fluoria. Mahdollisia ovat myös kaksiarvoiset siloksiradikaalit. Muista päättävistä ryhmistä, jotka

eivät ole hiilivetyryhmiä, voidaan mainita sulfaatit tai fosfaatit.

Esimerkkeinä edellä olevissa kaavoissa symbolien R_3, R_4, R_5, R_9, R_{10}, R_{12}, R_{13}, R_{15}, R_{18} ja R_{19} esittämistä havainnollistavista kaksiarvoisista hiilivetyjäännöksistä voidaan mainita substituoituneet ja substituoitumattomat radikaalit, jotka on valittu alkeeni-, -alkeeni-oksi-alkeeni-, -aryleeni-oksi-aryleeni-, aryleeni-, alisyklisten radikaalien, fenyleenin, naftyleenin, -fenyleeni-$(CH_2)_m(Q)_n(CH_2)_m$-fenyleeni- ja -naftyleeni-$(CH_2)_m(Q)_n(CH_2)_m$-naftyleeni-radikaalien joukosta, joissa radikaaleissa Q esittää kulloinkin substituoitunutta tai substituoitumatonta kaksiarvoista silloittavaa ryhmää, joka on valittu ryhmien $-CR_{21}R_{22}-$, -O-, -S-, $-NR_{23}-$, $-SiR_{24}R_{24}-$ ja -CO- joukosta, joissa kaavoissa R_{21} ja R_{22} esittävät toisistaan riippumatta radikaalia, joka on valittu vedyn, 1-12 hiiliatomia käsittävän alkyylin, fenyylin, tolyylin ja anisyylin joukosta; R_{23}, R_{24} ja R_{25} esittävät toisistaan riippumatta vedyn ja metyylin joukosta valittua radikaalia, ja sekä luvulla m että luvulla n on toisistaan riippumatta arvo 0 tai 1. Erityisempinä havainnollistavina esimerkkeinä symbolien R_3, R_4, R_5, R_9, R_{10}, R_{12}, R_{13}, R_{15}, R_{18} ja R_{19} esittämistä kaksiarvoisista radikaaleista voidaan mainita 1,1-metyleeni, 1,2-etyleeni, 1,3-propyleeni, 1,6-heksyleeni, 1,8-oktyleeni, 1,12-dodekyleeni, 1,4-fenyleeni, 1,8-naftyleeni, 1,1'-bifenyyli-2,2'-diyyli, 1,1'-binaftyyli-2,2'-diyyli tai 2,2'-binaftyyli-1,1'-diyyli. Alkyleeniradikaalit voivat sisältää 2-12 hiiliatomia tai enemmän, kun taas aryleeniradikaalit voivat sisältää 6-18 hiiliatomia tai enemmän. R_3, R_4, R_5, R_9, R_{10}, R_{12}, R_{13}, R_{15}, R_{18} ja R_{19} ovat alkyleeni- tai aryleeniradikaali. Kysymykseen tulevat kaksiarvoiset hiilivetyjäännökset voivat sisältää fluoria, piitä tai muita ei-hiiliatomeja.

Havainnollistavina esimerkkeinä edellä esitetyissä kaavoissa symbolien R_3, R_9, R_{12} ja R_{18} esittämistä kolmiarvoisista hiilivetyjäännöksistä voidaan mainita substituoituneet ja substituoitumattomat radikaalit, jotka on valittu ryhmien >CH-,

$>C(R_{26})-$ tai $>CR_{27}-$ joukosta, symbolin R_{26} ollessa ohessa kuvattu substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös ja R_{27} ollessa ohessa kuvattu substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös.

Selvää on edelleen luonnollisestikin se, että edellä mainituissa kaavoissa nämä hiilivetyjäännökset voivat myös olla substituoituneita millä tahansa sallitulla substituentilla. Näitä substituentteja voidaan havainnollistaa esimerkiksi radikaaleilla, jotka sisältävät 1-18 hiiliatomia, kuten alkyyli-, aryyli-, aralkyyli-, alkaryyli- ja sykloalkyyliradikaalit; alkoksiradikaalit; silyyliradikaalit kuten $-Si(R_{28})_3$ ja $-Si(OR_{28})_3$, aminoradikaalit kuten $-N(R_{28})_2$; asyyliradikaalit kuten $-C(O)R_{28}$; asyylioksiradikaalit kuten $-OC(O)R_{28}$; karbonyylioksiradikaalit kuten $-COOR_{28}$; amidoradikaalit kuten $-C(O)N(R_{28})_2$ sekä $-N(R_{28})COR_{28}$; sulfonyyliradikaalit kuten $-SO_2R_{28}$; sulfonyyliradikaalit kuten $-SO(R_{28})_2$; tionyyliradikaalit kuten SR_{28}; fosfonyyliradikaalit kuten $-P(O)(R_{28})_2$; sekä halogeeni-, nitro-, syano-, trifluorimetyyli- ja hydroksiradikaalit, joissa kukin R_{28} voi olla yksiarvoinen hiilivetyradikaali kuten alkyyli-, aryyli-, alkaryyli-, aralkyyli- ja sykloalkyyliradikaali, edellyttäen, että aminosubstituenteissa kuten $-N(R_{28})_2$ kumpikin R_{28} yhdessä otettuna voi myös muodostaa kaksiarvoisen siltaryhmän, joka muodostaa heterosyklisen radikaalin typpiatomin kanssa, amidosubstituenteissa kuten $-C(O)N(R_{28})_2$ ja $-N(R_{28})COR_{28}$, kukin N-atomiin sitoutunut R_{28} voi olla myös vety, ja fosfonyylisubstituenteissa kuten $-P(O)(R_{28})_2$ yksi R_{28} voi olla vety. Selvää on, että kukin R_{28}-ryhmä jossakin erityisessä substituentissa voi olla samanlainen tai erilainen. Tällaiset hiilivetysubstituenttiradikaalit voivat puolestaan olla mahdollisesti substituoituneet jollakin sallitulla substituentilla, jollaisia on jo kuvattu edellä.

Edullisista alkyleenioksideista, joiden avulla voidaan saada aikaan satunnais- tai lohko-oksialkyleeniyksiköitä kaavojen (i) ja (ii) esittämissä kompleksisissa hydrofobisissa yhdisteissä, voidaan mainita sellaiset alkyleenioksidit kuten ety-

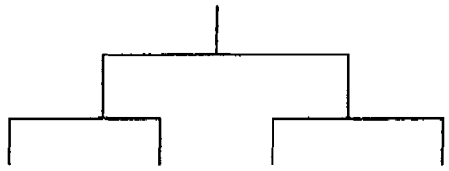
leenioksidi, propyleenioksidi, 1,2-butyleenioksidi, 2,3-butyleenioksidi, 1,2- ja 2,3-pentyleenioksidi, sykloheksyleenioksidi, 1,2-heksyleenioksidi, 1,2-oktyleenioksidi, 1,2-dekyleenioksidi sekä korkeammat alfa-olefiini-epoksidit; epoksidoidut rasva-alkoholit kuten epoksidoidut soijapavun rasva-alkoholit ja epoksidoidut pellavansiemenen rasva-alkoholit; aromaattiset epoksidit kuten styreenioksidi ja 2-metyylistyreenioksidi; sekä hydroksi- ja halogeenisubstituoituneet alkyleenioksidit kuten glysidoli, epikloorihydriini ja epibromihydriini. Edullisia alkyleenioksideja ovat eteenioksidi ja propeenioksidi. Mahdollisia ovat myös sellaiset hiilivetyjäännökset, jotka ovat peräisin substituoituneista tai substituoitumattomista syklisistä estereistä tai eettereistä kuten oksetaanista ja tetrahydrofuraanista. On selvää, että oheisten kaavojen (i) ja (ii) esittämät yhdisteet voivat sisältää satunnais- ja/tai lohko-oksialkyleeniyksiköitä sekä oksialkyleeniyksiköiden seoksia. Edelleen selvää on, että erityisessä substituentissa kunkin ryhmä R_4, R_5, R_{10}, R_{13} ja R_{19} voi olla vastaavasti lukujen x, y, f, g ja j kaikilla positiivisilla arvoilla samanlainen tai erilainen.

Lukujen x, y, z, f, g ja j arvot eivät ole hyvin kriittiset, vaan ne voivat vaihdella laajalla alueella. Lukujen x, y, z, f, g ja j arvot voivat esimerkiksi vaihdella alueella 0-200 tai sen yli, edullisesti noin alueella 0-100 tai sen yli, ja edullisemmin noin alueella 0-50 tai sen yli. Mitä tahansa toivottua määrää alkyleenioksidia voidaan käyttää, esimerkiksi 0-90 paino-% tai enemmän kompleksisen hydrofobisen yhdisteen painosta laskien.

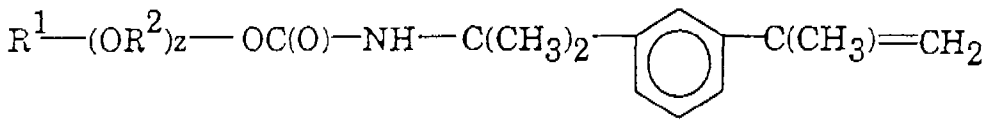
Edellä esitettyihin yleisiin kaavoihin (i) ja (ii) viitaten, selvää on, että kun R_1, R_2, R_7 ja/tai R_8 ovat edellä kuvattujen kaavojen (iii) mukainen hiilivetyjäännös, niin tuloksena oleva yhdiste voi sisältää minä tahansa sallittuna lukumääränä ja yhdistelmänä dendriittimäisiä tai kaskadimaisia hydrofobisia ryhmiä. Tällaiset edellä esitettyjen yleisten kaavojen kattamat yhdisteet ovat helposti alan asiantuntijan todettavissa. Havainnollistavia, tässä keksinnössä käyttökelpoisia

kompleksisia hydrofobisia yhdisteitä, joissa on vähintään yksi aktiivinen vety, sekä menetelmiä niiden valmistamiseksi on kuvattu samanaikaisesti vireillä olevassa US-patenttihakemuksessa, jonka sarjanumero on 07/887 648, joka on jätetty 29. toukokuuta 1992.

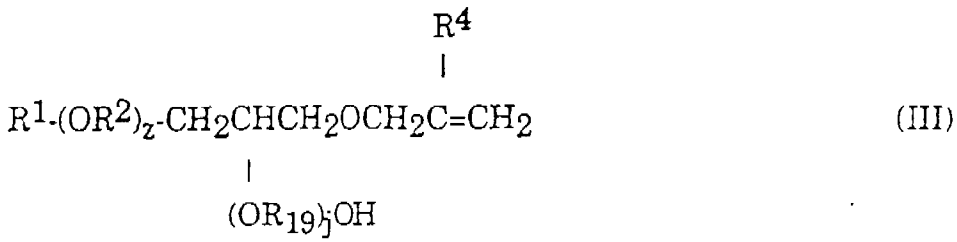
Tämän keksinnön edullisessa suoritusmuodossa kaavan (iii) esittämä rakenne voi olla epikloorihydriinin ja alkoholin, mukaan lukien ne alkoholit, joiden jäännökset voidaan kuvata kaavalla (iii), tai fenolin välisestä reaktiosta saadun tuotteen jäännös tai niiden seos. Tuloksena olevat rakenteet voidaan kuvata luonteeltaan dendriittimäisiksi tai kaskadimaisiksi kompleksisiksi hydrofobeiksi. Ne voidaan esittää kuvallisesti seuraavalla tavalla:



Edullisiin, tässä keksinnössä käyttökelpoisiin makromonomeeriyhdisteisiin kuuluvat ne, joilla on kaava:



(II)



(III)



(IV)

missä R^1, R^2, R^4, R_{19}, z ja j ovat edellä esitettyjen määritelmien mukaisia.

Tässä keksinnössä käyttökelpoiset makromonomeeriyhdisteet voivat reagoida vielä muulla tavalla niiden toivottujen johdannaisten saamiseksi. Tällaisia sallittuja reaktioita johdannaisten saamiseksi voidaan toteuttaa alalla tunnettujen tavanomaisten menettelytapojen mukaisesti. Havainnollistavina esimerkkeinä tällaisista reaktioista johdannaisten valmistamiseksi voidaan mainita esteröinti, eetteröinti, alkylointi, aminointi, alkylointi, hydraus, dehydraus, pelkistys, asylointi, kondensaatio, karboksylaatio, hapetus tai silylointi, näiden reaktioiden sallitut yhdistelmät mukaan lukien. Sallittujen johdannaisten muodostamiseksi käytettyjen reaktioiden tai makromonomeeriyhdisteiden sallittujen johdannaisten ei ole tarkoitus rajoittaa millään tavalla tätä keksintöä.

Erityisemmin, tämän keksinnön mukaiset, hydroksyylipäätteiset makromonomeeriyhdisteet voivat osallistua mihin tahansa tunnettuun hydroksyyliryhmien reaktioon, joista esimerkkeinä voidaan mainita reaktiot asyylihalogenidien kanssa estereiden muodostamiseksi; ammoniakin, nitriilin tai syaanivedyn kanssa amiinien muodostamiseksi; alkyylihapposulfaattien kanssa disulfaattien muodostamiseksi; karboksyylihappojen ja happoanhydridien kanssa estereiden ja polyestereiden muodostamiseksi; alkalimetallien kanssa suolojen muodostamiseksi; keteenien kanssa estereiden muodostamiseksi; happoanhydridien kanssa karboksyylihappojen muodostamiseksi; hapen kanssa aldehydien ja karboksyylihappojen muodostamiseksi; renkaan aukaisevat reaktiot laktonien, tetrahydrofuraanin kanssa; dehydraus aldehydien muodostamiseksi tai isosyanaattien kanssa uretaanien muodostamiseksi.

Tämä monoetyleenisesti tyydyttymätön makromonomeeriyhdiste voi vaihdella huomattavasti edellä esitetyn kaavan puitteissa. Tämän makromonomeerin olennainen osa on hydrofobi tai kompleksinen hydrofobi, joka käsittää polyetoksylaattiketjun (joka voi sisältää joitakin polypropoksylaattiryhmiä), ja joka päät-

tyy vähintään yhteen hydroksiryhmään. Kun ohessa käytettävä hydroksipäätteinen polyetoksylaatti-hydrofobi tai kompleksinen hydrofobi saatetaan reagoimaan esimerkiksi monoetyleenisesti tyydyttymättömän monoisosyanaatin kanssa, niin tuloksena on monoetyleenisesti tyydyttymätön uretaani, jossa hydrofobinen tai kompleksinen hydrofobinen polyetoksylaattirakenne on liittynyt sekapolymeroituvaan monoetyleeniseen ryhmään uretaanisidoksella.

Tämä monoetyleenisesti tyydyttymätön yhdiste, jota käytetään monoetyleenisesti tyydyttymättömän makromonomeerin aikaansaamiseksi, voi vaihdella huomattavasti. Käyttökelpoinen on mikä tahansa sekapolymeroituva tyydyttymätön yhdiste kuten tyydyttymätön akrylaatti- ja metakrylaattiyhdiste. Tässä yhteydessä voidaan myös käyttää tyydyttymätöntä allyyliyhdistettä, jollainen on esimerkiksi allyylialkoholi. Nämä yhdisteet, jotka ovat edullisesti hydroksifunktionaalisena johdannaisena, jollainen saadaan saattamalla C_2-C_4-monoepoksidi, kuten etyleenioksidi, propyleenioksidi tai butyleenioksidi reagoimaan akryyli- tai metakryylihapon kanssa hydroksiesterin muodostamiseksi, saatetaan reagoimaan ekvimolaarisina osuuksina orgaanisen yhdisteen kuten tolueeni-di-isosyanaatin tai isoforonidi-isosyanaatin kanssa. Edulliset monoetyleeniset monoisosyanaatit ovat styryyli, kuten asianlaita on alfa,alfa-dimetyyli-m-isopropenyyli-bentsyyli-isosyanaatissa (m-TMI) ja metakryloli-isosyanaatissa. Muita sopivia orgaanisia yhdisteitä ovat esimerkiksi monoetyleenisesti tyydyttymättömät esterit, eetterit, amidit, ureat, anhydridit tai muut uretaanit.

Tämän keksinnön mukaisia polymeereja voidaan muokata edelleen sisällyttämällä eräs määrä komponenttia (d) eli yhtä tai useampaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä sekapolymeroituvaa, tehokkaasti silloittavaa monomeeria, kuten diallyyliftalaattia, divinyylibentseeniä, allyylimetakrylaattia, trimetyloli-propaani-triakrylaattia, etyleeniglykoli-diakrylaattia tai -dimetakrylaattia, 1,6-heksaanidioli-diakrylaattia tai -dimetyyliakrylaattia tai diallyylibentseeniä. Täten, polymeerin muodostavaan koostumukseen voidaan sisällyttää noin 0,05 %:sta

tai vähemmän noin 20 %:iin tai enemmän tällaista polyetyleenisesti tyydyttymätöntä yhdistettä, monomeerin kokonaispainosta laskien. Tuloksena olevat polymeerit ovat joko hyvin voimakkaasti haarautuneita tai ne ovat kolmiulotteisina verkkoina. Kun nämä verkot ovat neutraloituina suoloina, ne turpoavat vesipitoisessa järjestelmässä ja toimivat hyvin tehokkaina paksuntimina.

Esimerkkeinä muista havainnollistavista, esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoisista, polyetyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista voidaan mainita mikä tahansa sekapolymeroituva yhdiste, joka sisältää kaksi tai useampia konjugoitumattomia etyleenisiä tyydyttymättömyyspisteitä tai kaksi tai useampia konjugoitumattomia vinylideeniryhmiä, joilla on rakenne $CH_2=C=$, ja joista voidaan mainita trivinyylitolueeni, trivinyylibentseeni, divinyylinaftaleeni, trimetyleeniglykolidiakrylaatti tai -dimetakrylaatti, 2-etyyliheksaani-1,3-dimetyyliakrylaatti, divinyyliksyleeni, divinyylietyylibentseeni, divinyylieetteri, divinyylisulfoni, polyhydristen yhdisteiden allyylieetterit kuten glyseroli, pentaerytritoli, sorbitoli, sakkaroosi ja resorsinoli, divinyyliketoni, divinyylisulfidi, allyyliakrylaatti, diallyylimaleaatti, diallyylifumaraatti, diallyyliftalaatti, diallyylisukkinaatti, diallyylikarbonaatti, diallyylimalonaatti, diallyylioksalaatti, diallyyliadipaatti, diallyylisebakaatti, diallyylitartraatti, diallyylisilikaatti, triallyylitrikarballylaatti, triallyyliakonitaatti, triallyylisitraatti, triallyylifosfaatti, N,N-metyleenidiakryyliamidi, N,N'-metyleenidimetakryyliamidi, N,N'etylideenidiakryyliamidi ja 1,2-di-(a-metyylimetyleenisulfonamidi)-etyleeni.

Keksinnön mukaiset polymeerit sisältävät myös erään määrän komponenttia (e), eli yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, joka on saatu (johdettu) vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta. Ohessa käytetyllä käsitteellä "vahva(t) happo (hapot)" tarkoitetaan niitä happoja, jotka dissosioituvat täydellisesti pH-arvossa 2, ja niistä voidaan mainita esimerkiksi sulfonihappo. Havainnollistavina esimerkkeinä akrylaateista ja metakrylaateista, jotka on saatu vahvasta haposta

tai vahvan hapon suolasta, voidaan mainita 2-sulfoetyylimetakrylaatti, 3-sulfopropyylimetakrylaatti ja 3-sulfopropyyliakrylaatti. Sopivia suoloja ovat esimerkiksi tällaisen vahvan hapon natrium-, kalium- tai ammoniumsuola. Näitä akrylaatteja ja/tai metakrylaatteja, jotka on saatu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, käytetään emulsiopolymerointimenetelmässä sellaisena määränä, joka riittää vähentämään levyn muodostumista ja/tai kovien hiukkasten muodostumista tässä prosessissa, edullisesti noin 0,1-25 paino-%, edullisemmin noin 0,1-10 paino-% ja kaikkein edullisimmin noin 0,1-2,0 paino-%.

Akrylaattien ja/tai metakrylaattien, jotka on saatu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, käyttö menetelmässä sellaisen vesipitoisen polymeeriemulsion valmistamiseksi, jota emulsiota voidaan käyttää paksuntimena vesipitoisissa koostumuksissa, vähentää merkittävällä tavalla sekä reaktorijäännöksen muodossa ("levyinä") olevan jätepolymeerin ("jätteiden") että suurikokoisina hiukkasina suspendoituneiden aggregaattien ("kovien hiukkasten") muodostumista vesipitoisissa polymeeriemulsiotuotteissa. Tällainen levyjen ja kovien hiukkasten muodostuminen voi vaarantaa mnetelmän tai tuotteen kaupallista ja taloudellista kannattavuutta. Tässä keksinnössä saadaan aikaan taloudelliset, runsaasti kiintoainetta käsittävät menetelmät, ja se parantaa suuresti lateksien mekaanista stabiilisuutta, lämmön aiheuttamaan vanhenemiseen liittyvää stabiilisuutta ja varastointistabiilisuutta vaikuttamatta haitallisesti näitä paksuntimia sisältävien maalien kalvo-ominaisuuksiin. Vaikka ohessa ei halutakaan rajoittua mihinkään erityiseen teoriaan, niin kuitenkin oletetaan, että vahvoista hapoista tai vahvojen happojen suoloista saaduilla akrylaateilla ja/tai metakrylaateilla saadaan aikaan ionisoituneita tai ionisoituvia ryhmiä polymeerihiukkasen pinnalle, jolloin polymeerihiukkanen vastustaa paremmin leikkausvoimista ja lisätyistä ionisista aineista, esimerkiksi käynnistäjistä ja pinta-aktiivisista aineista, johtuvaa hiutaloitumista tai agglomeroitumista, mikä vähentää levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumista. Keksinnön mukaisissa vesipitoisissa polymeeriemulsioissa poly-

meerihiukkasten väliset sähköstaattiset hylkivät voimat ovat niin suuret, että emulsion mekaaninen stabiilisuus saadaan paremmaksi ja reaktorin likaantuminen saadaan vähenemään, eli polymeerijätteen määrä saadaan pienemmäksi.

Keksinnön mukaiset polymeerit voidaan valmistaa erilaisilla alan asiantuntijalle tutuilla polymerointitekniikoilla, kunhan vain tällaisilla polymerointitekniikoilla saadaan aikaan (i) kolloidaalista stabiilisuutta polymeerihiukkasiin ja (ii) väliaine, jossa voi tapahtua polymeerihiukkasten sähköstaattista vuorovaikutusta. Polymerointitekniikka vaikuttaa mikrorakenteeseen, monomeerisekvenssin jakautumiseen polymeerirungossa ja sen molekyylipainoon, tällä tavalla polymeerin suorituskykyyn vaikuttaen. Havainnollistavina esimerkkeinä polymerointitekniikoista voidaan mainita esimerkiksi tavanomainen ja vaiheittain toteutettava polymerointi vesipitoisena emulsiona panostyyppisiä, puolijatkuvia tai jatkuvia prosesseja käyttäen, miniemulsio- ja mikroemulsiopolymerointi, polymerointi vesipitoisena dispersiona, rajapintapolymerointi tai polymerointi vesipitoisena suspensiona.

Esillä olevan keksinnön tavoitteita ajatellen käsitteiden "vesipitoinen emulsio" ja "polymerointi vesipitoisena emulsiona" on tarkoitus kattaa ne kaikki polymeroinnit, joissa saadaan aikaan (i) polymeerihiukkasten kolloidaalista stabiilisuutta ja (ii) väliaine, jossa voi tapahtua polymeerihiukkasten sähköstaattista vuorovaikutusta. Ohessa käytetyn käsitteen "vesipitoiset polymeeriemulsiot" on tarkoitus kattaa kaikki ne polymeerituotteet, jotka on valmistettu vesipitoisena emulsiona tai polymeroimalla vesipitoisena emulsiona.

Keksinnön mukaiseen paksuntimeen liittyy kahden täysin erityyppisen paksuntimen (paksuntimien, jotka paksuuntuvat liuotettaessa alkaliin kokonaisuuksia, joilla on suuri molekyylipaino, sekä paksuntimien, jotka paksuuntuvat assosoitumisen seurauksena) rakenteellisia ominaisuuksia, mikä voi selittää ohessa saavutettavat paremmat paksuntavat ominaisuudet.

Paksuntavan tehon arvioimiseksi tuote voidaan laimentaa vedellä siten, että sen kiintoainepitoisuus on noin 1 %, ja sitten se voidaan neutraloida alkalilla. Tavallinen alkali on ammoniumhydroksidi, mutta neutralointiin voidaan myös käyttää natrium- ja kaliumhydroksidia ja jopa amiineja, kuten trietyyliamiinia. Tämä neutraloitu tuote liukenee veteen viskositeettia suurentaen. Normaalilla tavalla lisättäessä neutraloimatonta paksunninta lisätään maaliin, minkä jälkeen toteutetaan neutralointi. Tämä helpottaa paksuntimen käsittelyä, koska sillä on pienempi viskositeetti ennen neutralointia. Tällä tavalla meneteltäessä saadaan myös enemmän vettä maalivalmisteen käyttöön.

Keksinnön mukaiset polymeerit valmistetaan edullisesti tavanomaisella, vesipitoisena emulsiona toteutettavalla polymerointitekniikalla, käyttäen sopivia emulgaattoreita monomeerien emulgoimiseksi ja saadun polymeerin pitämiseksi sopivassa dispergoituneessa tilassa. Emulgaattoreina voidaan käyttää tavallisesti käytettäviä anionisia pinta-aktiivisia aineita kuten natriumlauryylisulfaattia, dodekyylibentseenisulfonaattia ja etoksiloitua rasva-alkoholisulfaattia. Emulgaattoria voidaan käyttää osuutena, joka on 1/2-6 % monomeerien painosta laskien.

Edullisesti käytetään vesiliukoisia käynnistäjiä kuten alkalimetalli- tai ammoniumpersulfaattia määränä, joka on 0,01-1,0 % monomeerien painosta. Vähitellen tapahtuvaan lisäykseen perustuvaa, alueella 60-100 °C olevissa lämpötiloissa toteutettavaa lämpöprosessia käytetään mielluumin kuin redox-järjestelmiä.

Polymerointijärjestelmä voi sisältää pieniä määriä (0,01-5 % monomeerin painosta laskien) ketjunsiirtoaineina toimivia merkaptaaneja kuten hydroksietyylimerkaptaania, B-merkaptopropionihappoa ja alkyylimerkaptaaneja, jotka sisältävät noin 4-22 hiiliatomia. Merkaptaanimuokkaajan käyttö pienentää polymeerin molekyylipainoa.

Tämän keksinnön eräässä suoritusmuodossa emulsiopolymerointi toteutetaan yhden tai useamman puskurin läsnäollessa. Havainnollistavina esimerkkeinä keksinnössä käyttökelpoisista puskureista voidaan mainita esimerkiksi natriumasetaatti, natriumbikarbonaatti tai kaliumkarbonaatti. Näitä puskureita käytetään tässä emulsiopolymerointiprosessissa sellaisena määränä, joka riittää vähentämään levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumista tässä menetelmässä, edullisesti noin 0,01-1,0 paino-%, edullisemmin noin 0,1-0,5 paino-%.

Tätä polymeeria voidaan käyttää monella eri tavalla siten, että saadaan aikaan keksinnön mukaiset paksunninkoostumukset tai paksunnetut koostumukset. Esimerkiksi vesidispersiona tai kuivassa muodossa oleva polymeeri voidaan sekoittaa paksunnettavaan vesipitoiseen järjestelmään, minkä jälkeen lisätään neutraloivaa ainetta. Vaihtoehtoisesti, polymeeri voidaan ensin neutraloida vesidispersiona, minkä jälkeen se sekoitetaan vesipitoiseen järjestelmään. Edullisesti, mikäli samanaikainen paksuntaminen pinta-aktiivisella aineella on toivottavaa, niin tällöin komponentit sekoitetaan erikseen (kuivina komponentteina tai dispersioina tai lietteinä) paksunnettavaan vesipitoiseen dispersioon, mitä seuraa neutralointivaihe. Vaikka happamassa muodossa olevasta polymeerista ja pinta-aktiivisesta aineesta voidaankin muodostaa vesipitoisia tiivisteitä, joita voidaan lisätä paksunnettavaan vesidispersioon tarpeen mukaan, mitä seuraa neutralointi, niin kuitenkin tällaiset tiivisteet pyrkivät olemaan liian viskooseja niiden vaivatonta käsittelyä ajatellen. Mahdolllista on kuitenkin valmistaa joko kuiva sekoite tai vesipitoinen, runsaasti kiintoainetta sisältävä koostumus, jonka viskositeetti on niin pieni, että seos on pumpattavaa tai kaadettavaa, minkä jälkeen tämä seos paksunnetaan lisäämällä siihen alkalista materiaalia.

Polymeeripaksunnin voidaan saada kuivaan tilaan monella eri tavalla. Esimerkiksi neutraloimaton polymeeri voidaan sumutus- tai rumpukuivata ja siihen voidaan toivottaessa lisätä pinta-aktiivista oheispaksunninta. Mahdollista on kuitenkin myös se, että tämä neutraloitu polymeeripaksunnin sumutuskuivataan

tai että siitä poistetaan vesi muulla tavalla, minkä jälkeen vesipitoinen paksunnindispersio tehdään myöhemmin tulevaisuudessa ja se lisätään sekoittamalla vesipitoiseen väliaineeseen, kunhan vain dispersion pH pidetään arvossa 7 tai suurempana.

Tavallisempi menetelmä keksinnön mukaisen dispersion käyttämiseksi vesipitoisen järjestelmän paksuntamiseen on lisätä polymeerin vesidispersiota paksunnettavaan väliaineeseen, johon lisätään sekoittamisen jälkeen alkalista ainetta hapon neutraloimiseksi. Suurin osa paksuntavasta vaikutuksesta saavutetaan muutamassa minuutissa neutraloinnin jälkeen. Elektrolyyttien suurten pitoisuuksien läsnäollessa viskositeetin kehittyminen voi kestää kauemmin. Tämä menetelmä polymeerin lisäämiseksi vesipitoiseen järjestelmään ennen neutralointia tekee mahdolliseksi sen, että voidaan käsitellä runsaasti kiintoainetta sisältävää paksunninta ei-viskoosissa tilassa tasaisen sekoitteen saamiseksi, minkä jälkeen siirrytään hyvin viskoosiin tilaan yksinkertaisesti lisäämällä alkalista materiaalia järjestelmän pH-arvon saamiseksi arvoon 7 tai suuremmaksi.

Keksinnön mukaisilla neutraloiduilla polymeereilla paksunnettujen vesipitoisten liuosten viskositeetti on hyvin stabiili jopa niinkin suurissa kuin 13 olevissa pH-arvoissa.

Polymeeria voidaan käyttää koostumusten paksuntamiseksi happamissa olosuhteissa, pinta-aktiivisten aineiden suhteellisen suuren määrän läsnäollessa, paksunnettavan koostumuksen, joka on esimerkiksi vesipitoinen järjestelmä, pH-arvon ollessa alle 7, ja jopa niinkin pieni kuin 1.

Tuloksena voi olla paksuntavan vaikutuksen paraneminen (jota kutsutaan ohessa "samanaikaiseksi paksuuntumiseksi"), kun pinta-aktiivista ainetta lisätään keksinnön mukaista polymeeria sisältävään vesipitoiseen järjestelmään, ja kun polymeeri neutraloidaan. Eräissä tapauksissa paksuuntuminen voi parantua jopa siten, että pelkällä neutraloidulla polymeerilla saavutettu viskositeetti suurenee noin 40-kertaiseksi. Käyttökel-

poisia ovat monet erilaiset pinta-aktiiviset aineet. Vaikka hyvin pieniä pinta-aktiivisen aineen määriä voikin olla läsnä jäännöksinä tämän polymeerin muodostavien monomeerien polymeroinnista (esimerkiksi määrä, joka jää jäljelle noin 1,5 %:sta pinta-aktiivista ainetta, monomeerin painosta laskien), niin kuitenkin oletetaan, etteivät tällaiset pinta-aktiivisen aineen määrät johda minkäänlaiseen samanaikaiseen paksuuntumiseen.

Noin 0,1-5 paino-% polymeerikiintoainetta sisältävän vesipitoisen järjestelmän perusteella optimaalista samanaikaista paksuntamista ajatellen pinta-aktiivisen aineen käyttökelpoinen määrä on noin 0,1-1,0 % koko järjestelmän painosta laskien. Kuten on esitetty, polymeerin ja pinta-aktiivisen oheispaksuntimen määrät voivat vaihdella laajasti, jopa näiden alueiden ulkopuolella, riippuen polymeerin ja pinta-aktiivisen aineen tyypistä sekä tämän paksunnettavan vesipitoisen järjestelmän muista komponenteista. Kuitenkin tämä samanaikainen paksuuntuminen voi saavuttaa suurimman arvonsa pinta-aktiivista ainetta lisättäessä, minkä jälkeen paksuuntuminen heikkenee, kun pinta-aktiivista ainetta lisätään edelleen. Täten saattaa olla epätaloudellista käyttää pinta-aktiivista ainetta mainituista pitoisuuksista ja polymeerin ja pinta-aktiivisen aineen välisistä suhteista poikkeavina määrinä, mutta tämä voidaan todeta rutiininomaisesti kussakin tapauksessa.

Edullinen menetelmä polymeerin ja pinta-aktiivisen aineen käyttämiseksi vesipitoisen järjestelmän paksuntamiseksi on lisätä missä tahansa järjestyksessä polymeeria ja pinta-aktiivista ainetta paksunnettavaan väliaineeseen, ja lisätä sitten sekoittamisen jälkeen alkalista ainetta hapon neutraloimiseksi. Tämä menetelmä polymeerin ja pinta-aktiivisen aineen käyttämiseksi vesipitoisessa järjestelmässä ennen neutralointia tekee mahdolliseksi runsaasti kiintoainetta sisältävän, eiviskoosissa tilassa olevan paksuntimen käsittelemisen tasaisen sekoitteen saamiseksi, minkä jälkeen järjestelmä muunnetaan

hyvin viskoosiin tilaan yksinkertaisesti lisäämällä alkalista materiaalia siten, että järjestelmän pH saadaan arvoon 7 tai sitä suuremmaksi. Vesipitoisessa järjestelmässä oleva polymeeri voidaan kuitenkin myös neutraloida ennen pinta-aktiivisen aineen lisäämistä.

Käyttökelpoisista pinta-aktiivisista aineista voidaan mainita ei-ioniset ja anioniset pinta-aktiiviset aineet joko yksinään tai yhdistelminä, ja niiden valinta riippuu välttämättä niiden yhteensopivuudesta keksinnön mukaisissa paksunnetuissa tai paksuuntuvissa dispersioissa läsnä olevien muiden aineosien kanssa. Käyttökelpoisia ovat myös kationiset ja amfoteeriset pinta-aktiiviset aineet, edellyttäen, että ne ovat yhteensopivia polymeerin ja tämän vesipitoisen järjestelmän muiden aineosien kanssa, tai että niitä käytetään niin pieninä määrinä, etteivät ne aiheuta yhteensopimattomuutta.

Sopivista käyttökelpoisista anionisista pinta-aktiivisista aineista voidaan mainita korkeammat rasva-alkoholisulfaatit kuten 8-18 hiiliatomia käsittävien alkoholien sulfaattien natrium- tai kaliumsuolat, 8-18 hiiliatomia käsittävän korkean rasvahapon alkalimetallisuolat tai amiinisuolat sekä sulfonoidut alkyyliaryyliyhdisteet, kuten natriumdodekyylibentseenisulfonaatti. Esimerkkeinä ei-ionisista pinta-aktiivisista aineista voidaan mainita alkyylifenoksipolyetoksietanolit, joissa on noin 7-18 hiiliatomia käsittäviä alkyyliryhmiä sekä noin 9-40 tai enemmän oksietyleeniyksiköitä, kuten esimerkiksi oktyylifenoksipolyetoksietanolit, dodekyylifenoksipolyetoksietanolit; pitkäketjuisten karboksyylihappojen kuten lauriini-, myristiini-, palmitiini- ja öljyhapon etyleenioksidijohdannaiset; pitkäketjuisten alkoholien kuten lauryyli- tai setyylialkoholin etyleenioksidikondensaatit.

Esimerkkeinä kationisista pinta-aktiivisista aineista voidaan mainita lauryylipyridiniumkloridi, oktyylibentsyylitrimetyyliammoniumkloridi ja primäärien rasva-amiinien ja etyleenioksidin väliset dodekyylitrimetyyliammoniumkloridikondensaatit.

Edellä mainitut ja lukuisia muita käyttökelpoisia ei-ionisia, anionisia, kationisia ja amfoteerisia pinta-aktiivisia aineita on kuvattu kirjallisuudessa, josta voidaan mainita McCutcheon's Detergents & Emulsifiers 1981 Annual, North America Edition, MC Publishing Company, Glen Rock, NJ 07452, USA.

Yleisesti, liuottimia ja ei-liuottimia (tai liuottimien, ei-liuottimien, muiden orgaanisten aineiden ja haihtuvien aineiden seoksia) voidaan käyttää polymeeria sisältävien järjestelmien viskositeetin manipuloimiseksi. Lakkabensiinit voivat toimia samanaikaisina (oheis-) paksuntimina, ja muiden liuottimien vesiliukoisuudella on vaikutusta siihen, kuinka paljon lakkabensiinejä voidaan lisätä, ennenkuin liuos erottuu kaksi faasia käsittäväksi järjestelmäksi. Samanaikainen paksuntaminen lakkabensiinillä on käyttökelpoista tekstiilien painatukseen tarkoitetuissa tahnoissa ja autojen vesipohjaisissa pohjustuksissa. Nämä järjestelmät sisältävät tavallisesti lakkabensiiniä (johtuen niissä käytetyistä pigmenteistä), joten lakkabensiinit ovat taloudellinen tapa suurentaa viskositeettia ja parantaa paksuntimen tehokkuutta.

Polymeerin määrä, joka voidaan liuottaa mihin tahansa vesipitoiseen koostumukseen, voi vaihdella laajalla alueella erityisesti toivotusta viskositeetista riippuen.

Niinpä, vaikka mitä tahansa tehokasta polymeerimäärää voidaan käyttää liuottamiseen, niin kuitenkin tavallisesti käytetty määrä on noin 0,05-20 %, edullisesti noin 0,1-5 %, ja kaikkein edullisimmin noin 0,1-3 %, laskien lopullisen vesipitoisen koostumuksen painosta, polymeeri mukaan lukien.

Lateksimaalikoostumuksissa polymeeria voidaan liuottaa siihen määränä, joka on noin 0,05-5 % ja edullisesti noin 0,1-3 %, laskien koko koostumuksen painosta, polymeeri mukaan lukien.

Keksinnön mukaisia polymeereja voidaan käyttää paksuntimina minkä tahansa vesipohjaisen koostumuksen viskositeetin säätämiseksi. Vesipohjainen koostumus on sellainen ohessa määritel-

ty vesipitoinen koostumus, jossa vesi muodostaa vähintään 10 paino-% koko koostumuksesta (100 % vesi mukaan lukien).

Esimerkiksi vesidispersioita, -emulsioita, -suspensioita, -liuoksia ja -lietteitä voidaan paksuntaa keksinnön mukaisilla polymeereilla.

Tyypillisistä vesipitoisista koostumuksista voidaan mainita tekstiileissä käytettävät koostumukset kuten lateksiliimat, loimiliimat, mattojen ja muiden nukkaneulostekstiilien taustat. Polymeeria voidaan käyttää myös silloin, kun paksuntaminen on toivottavaa raakaveden puhdistuksessa, esimerkiksi puhdistettaessa suolaista vettä, jota käytetään öljyn talteenottamiseksi ehtyneistä öljylähteistä vesihuuhtelutekniikkaa käyttäen. Muista vesipitoisista pinnoitekoostumuksista, joihin voidaan lisätä polymeeria paksuntamista varten, voidaan mainita porauslietteet, tiivisteet, liimat, pinnoitekoostumukset kuten paperipäällysteet, koostumukset huonekalujen viimeistelemiseksi, mustekoostumukset, lateksimaalit, valimoissa valukeernan huuhtelunesteet.

Polymeeria käytetään edullisesti vesipitoisten pinnoitekoostumusten paksuntamiseksi ja edullisemmin lateksimaalikoostumusten paksuntamiseksi.

Esimerkkeinä sopivista lateksimaalikoostumuksista, joita voidaan valmistaa tämän keksinnön mukaisesti, voidaan mainita ne, joiden perustana olevat hartsit tai sideaineet on saatu akrylonitriilistä, akrylonitriilin sekapolymeereista, joissa komonomeerinä on dieeni kuten isopreeni, butadieeni tai kloropreeni, styrenin homopolymeereista, vinyylihalogenidihartsien kuten vinyylikloridin, vinylideenikloridin tai vinyyliesterei-den kuten vinyyliasetaatin homopolymeereista ja sekapolymeereista, vinyyliasetaatin homopolymeereista ja sekapolymeereista, styreenin ja tyydyttymättömien happoanhydridien kuten maleiinihappoanhydridien välisistä sekapolymeereista, akryyli- ja metakryylihapon ja niiden estereiden ja johdannaisten homopolymeereista ja sekapolymeereista, polybutadieenistä, polyiso-

preenista, butyylikumista, luonnonkumista, eteeni-propeeni-sekapolymeereista, olefiinihartseista kuten polyeteenistä ja polypropeenista, polyvinyylialkoholista, karboksiloiduista luonnollisista ja synteettisistä latekseista, reaktiivisista latekseista kuten sellaisista, joissa oleva etyleeninen tyydyttymättömyys liittyy polymeeriin taipuisten tai irrallisten sivuketjujen välityksellä, epokseista, epoksiestereistä ja samankaltaisista polymeerisista lateksimateriaaleista.

Lateksimaalikoostumukset ovat alalla hyvin tunnettuja ja ne käsittävät tyypillisesti erillisten hartsisideainehiukkasten ja pigmenttihiukkasten vesiemulsion, -dispersion tai -suspension. Valinnaisia aineosia ovat tyypillisesti paksuntimet, vaahdonestoaineet, pehmentimet, pinta-aktiiviset aineet ja yhteensulautumista edistävät aineet. Runsaasti kiintoainetta sisältävät lateksikoostumukset, eli koostumukset, jotka sisältävät korkeintaan noin 50 paino-% kiintoainetta, voidaan valmistaa esillä olevan keksinnön mukaisesti.

Ohessa kuvattuja polymeereja voidaan käyttää monissa erilaisissa vesipitoisissa järjestelmissä kuten tekstiilien (kudottujen ja ei-kudottujen tekstiilien) pinnoitteissa, lateksimaalivalmisteissa, kosmeettisissa valmisteissa, pigmenttidispersioissa ja -lietteissä, hampaidenpuhdistusaineissa, käsivoiteissa, nestemäisissä pesuaineissa, sammutusaineissa, maatalouskemikaaleissa, betonin lisäaineissa, siirtofluideissa, jäteveden käsittelyssä (höytälöittämiseen), pyörrevastuksen vähentämisessä, lentokoneiden jäänpoistossa, autojen pinnoitteissa (OEM ja viimeistelyssä), arkkitehtonisissa pinnoitteissa ja teollisuuspinnoitteissa. Selvää on, että tämän keksinnön mukaiset vesipitoiset polymeeriemulsiot voivat sisältää mitä tahansa muita sallittuja tavanomaisia lisäaineita, joita käytetään tavanomaisina määrinä erityisissä lopullisissa sovellutuksissa.

Ohessa käytetyn käsitteen "kompleksinen hydrofobi" on tarkoitus kattaa kaikki ne sallitut hiilivety-yhdisteet, joissa on kaksi tai useampia hydrofobisia ryhmiä kuten esimerkiksi bis-

dodekyylifenyyli, bis-nonyylifenyyli tai bis-oktyylifenyyli.

Esillä olevan keksinnön tavoitteita ajatellen käsitteen "hiilivety" on tarkoitus kattaa kaikki ne sallitut yhdisteet, joissa on vähintään yksi vetyatomi ja vähintään yksi hiiliatomi. Laajasti ottaen sallittuja hiilivetyjä ovat asykliset ja sykliset, haaroittuneet ja haaroittumattomat, hiilisykliset ja heterosykliset, aromaattiset ja ei-aromaattiset orgaaniset yhdisteet, jotka voivat olla substituoituneita tai substituoitumattomia.

Ohessa käytetyn käsitteen "substituoitunut" on tarkoitus kattaa kaikki orgaanisissa yhdisteissä sallitut substituentit, mikäli toisin ei ole mainittu. Laajasti ottaen, sallittuja substituentteja ovat orgaanisten yhdisteiden asykliset ja sykliset, haaroittuneet ja haaroittumattomat, hiilisykliset ja heterosykliset, aromaattiset ja ei-aromaattiset substituentit. Havainnollistavina esimerkkeinä substituenteista voidaan mainita alkyyli, alkoksi, aryyli, aryylioksi, hydroksi, hydroksialkyyli, amino, aminoalkyyli ja halogeeni, joissa hiilien lukumäärä voi vaihdella noin alueella 1-20 tai enemmän, edullisesti noin alueella 1-12. Sallittuja substituentteja voi olla yksi tai useampi ja ne voivat olla samanlaisia tai erilaisia asianmukaisissa orgaanisissa yhdisteissä. Näiden orgaanisissa yhdisteissä olevien sallittujen substituenttien ei ole tarkoitus rajoittaa tätä keksintöä millään tavalla.

Keksintöä havainnollistetaan tietyillä seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanolin valmistus

Viisikaulaiseen pyöreäpohjaiseen kahden litran pulloon, joka oli varustettu lisäyssuppilolla, lämpömittarilla, typen dispergointiputkella, mekaanisella sekoittimella ja vesijäähdytteisen lauhduttajan käsittävällä dekantointiliitoksella, lisättiin 220 grammaa (1,00 mol) nonyylifenolia ja 250 ml syklo-

heksaania. Sitten liuos kuumennettiin palautusjäähdytyksen lämpötilaan ja pulloon lisättiin hitaasti 2,8 g (1,3 paino-% nonyylifenolista laskien) kaliumhydroksidia 10 ml:ssa vettä. Sen jälkeen, kun olennaisesti kaikki vesi oli saatu talteen dekantointiliitokseen (10 ml + 1 ml muodostunutta vettä), pulloon lisättiin pisaroittain 250,7 g (0,91 mol) nonyylifenyyliglysidyylieetteriä. Glysidyylieetterin lisäyksen jälkeen reaktiolämpötila pidettiin alueella 60-80 °C. Sen jälkeen, kun tämä lisäys oli suoritettu, liuosta palautusjäähdytettiin neljä tuntia. Sitten pullon sisältö pestiin fosforihapon 5 %:lla vesiliuoksella ja orgaaninen kerros erotettiin vesikerroksesta ja se pestiin kahteen kertaan ionittomaksi tehdyllä vedellä. Sitten reaktioseos laitettiin yhden litran pyöreäpohjaiseen pulloon ja jäljellä oleva sykloheksaani ja reagoimatta jäänyt nonyylifenoli otettiin talteen tislaamalla, ensin ilmakehän paineessa, sitten tyhjössä, 0,2 mmHg:n paineessa. Astian lämpötilan ei annettu ylittää arvoa 180 °C tislauksen aikana tuotteen värin muuttumisen estämiseksi. Sitten tämä väkevöity liuos suodatettiin uudestaan, jolloin saatiin 425 g vaaleankeltaista nestettä. Loppuryhmien mp.-analyysi tuotti molekyylipainoksi 506,8 (teoreettinen mp. = 496,8). Ir- ja nmr-spektrit olivat samanlaiset kuin tällä yhdisteellä aikaisemmin saadut spektrit.

Esimerkki 2

1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanolin valmistus

Viisikaulaiseen pyöreäpohjaiseen kahden litran pulloon, joka oli varustettu lisäyssuppilolla, lämpömittarilla, typen dispergointiputkella, mekaanisella sekoittimella ja vesijäähdytteisen lauhduttajan käsittävällä dekantointiliitoksella, lisättiin 300 ml sykloheksaania ja 451,7 g (2,05 mol) nonyylifenolia. Sitten liuos kuumennettiin palautusjäähdytyksen lämpötilaaan ja siihen lisättiin hitaasti lisäyssuppilon kautta 58,9 g (1,05 mol) kaliumhydroksidia 60 ml:ssa vettä. Sen jälkeen kun olennaisesti kaikki vesi oli saau talteen dekantointiliitokseen (60 ml + 19 ml muodostunutta vettä), reaktio jäähdytettiin 40 °C:n lämpötilaan ja 92,5 g (1,00 mol) epi-

kloorihydriiniä lisättiin hitaasti. Tämän lisäyksen aikana reaktion lämpötila pidettiin alle 60 °C:ssa säätelemällä epikloorihydriinin lisäysnopeutta. Sen jälkeen, kun kaikki epikloorihydriini oli lisätty, liuosta sekoitettiin yhden tunnin ajan ja sitten sitä palautusjäähdytettiin vielä kolme tuntia. Sitten reaktioseos suodatettiin tyhjössä höyryvaipan käsittävän Buchner-suppilon läpi sivutuotteena muodostuneen kaliumkloridin poistamiseksi. Suodatusprosessi toteutettiin yhteensä kolme kertaa suolojen poistamiseksi suurimmaksi osaksi. Tämän jälkeen reaktioseos laitettiin yhden litran pyöreäpohjaiseen pulloon ja jäljellä ollut sykloheksaani ja reagoimatta jäänyt nonyylifenoli otettiin talteen tislaamalla, ensin ilmakehän paineessa, sitten tyhjössä, 0,2 mm Hg:n paineessa. Astian lämpötilan ei annettu nousta 180 °C:ta suuremmaksi tislauksen aikana tuotteen värin muuttumisen estämiseksi. Sitten tämä väkevöity liuos suodatettiin uudestaan, jolloin saatiin 275 g vaaleankeltaista nestettä. Loppuryhmien mp.-analyysi tuotti molekyylipainoksi 459,7 (teoreettinen mp. = 496,8). Ir- ja nmr-spektrit olivat samanlaiset kuin tällä yhdisteellä aikaisemmin saadut spektrit.

Esimerkki 3

1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanolin 5-moolietoksilaatin valmistus

Ruostumatonta terästä olevaan, 500 ml:n suurpaineautoklaaviin laitettiin 200 g (0,40 mol) 1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanolia, joka sisälsi katalyyttisen määrän esimerkissä 1 kuvatun alkoholin kaliumsuolaa. Sen jälkeen, kun reaktori oli huuhdottu typellä, alkoholi kuumennettiin 130 °C:n lämpötilaan samalla sekoittaen, ja 86,9 g (2,0 mol) etyleenioksidia lisättiin kahden tunnin aikana. Reaktion lämpötila ja paine pidettiin vastaavasti alueella 130-140 °C ja arvossa 413,4 kPa (60 psig) reaktion aikana. Sen jälkeen, kun etyleenioksidin lisäys oli suoritettu, reaktioseosta pidettiin 140 °C:n lämpötilassa vielä tunnin ajan siten, että kaikki etyleenioksidi ehti kiehua pois. Reaktioseos kaadettiin kuumana typpi-ilmakehässä ja

se neutraloitiin etikkahapolla, jolloin saatiin 285 g vaaleankeltaista nestettä.

Esimerkki 4

Nonyylifenyyliglysidyylieetterin ja 1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanolin 5-mooli etoksilaatin välisen additiotuotteen valmistus

Viisikaulaiseen yhden litran pulloon, joka on varustettu samalla tavalla kuin esimerkissä 1, lisättiin 119,8 g (0,17 mol) 1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanolin 5-moolietoksilaattia ja 100 ml sykloheksaania. Seosta palautusjäähdytettiin (100 °C:ssa) yhden tunnin ajan jäännösveden poistamiseksi ja sitten se jäähdytettiin 50 °C:n lämpötilaan typpi-ilmakehässä, jotta voitaisiin lisätä 0,5 g seosta BF_3/Et_2O. Sitten pulloon lisättiin nonyylifenyyliglysidyylieetteriä (46,0 g, 0,17 mol) yhden tunnin pituisen ajanjakson aikana ja reaktio kuumennettiin palautusjäähdytyksen lämpötilaan. Kolme tuntia kestäneen palautusjäähdytyksen jälkeen reaktioseos siirrettiin kuumana erotussuppiloon ja se pestiin natriumbikarbonaatin kylläisellä vesiliuoksella. Orgaaninen kerros erotettiin vesikerroksesta ja pestiin kahdesti kuumalla ionittomaksi tehdyllä vedellä. Pesut toteutettiin 50 °C:ssa näiden kahden kerroksen erottamisen helpottamiseksi. Sitten vesi ja sykloheksaani haihdutettiin orgaanisesta kerroksesta tyhjössä, jolloin saatiin 145 g vaaleankeltaista viskoosia nestettä. Loppuryhmien molekyylipainoanalyysi tuotti molekyylipainoksi 880 (teoreettinen molekyylipaino = 993).

Esimerkki 5

Poly(nonyylifenoli-glysidyylieetterin) valmistus

Pyöreäpohjaiseen 500 ml:n pulloon, joka oli varustettu lakisekoittimella, typen sisäänmenolla, palautusjäähdyttäjällä, lisäyssuppilolla ja lämpötilan säätölaitteella, lisättiin 1,9 g etanolia (22 mmol) ja 200 g sykloheksaania. Tämän liuoksen lämpötila asetettiin arvoon 50 °C. Liuoksen kuumentamisen jälkeen siihen lisättiin 0,5 ml (4 mmol) BF_3/Et_2O:ta 2 ml:n

ruiskun avulla. Sen jälkeen, kun happo oli lisätty, seokseen lisättiin pisaroittain 100,0 g nonyylifenoliglysidyylieetteriä (362 mmol) siten, että reaktion lämpötila säilyi alueella 45-55 °C. Glysidyylieetterin lisäämisen jälkeen liuosta palautusjäähdytettiin 3 tuntia ja sitten se jäähdytettiin noin 50 °C:n lämpötilaan.

Seoksen ollessa vielä kuumaa (<60 °C) orgaaninen aines siirrettiin erotussuppiloon ja se pestiin kertaalleen 100 ml:lla 5 % natriumbikarbonaattiliuosta. Vesikerros valutettiin pois ja orgaaninen kerros pestiin vielä kahdesti 100 ml:n annoksilla ionittomaksi tehtyä vettä. Vesikerros dekantoitiin ja orgaanista kerrosta kuivattiin vähintään 1 tunnin ajan magnesiumsulfaatilla. Sen jälkeen, kun orgaaninen kerros oli kuiva, magnesiumsulfaatti erotettiin suodattamalla orgaanisesta kerroksesta, josta poistettiin liuotin käyttäen pyöröhaihduttajaa. Viskoosin polymeerin lopullinen saanto oli 100 g. GPC-molekyylipaino mp. = 2600 ja Mn = 1700 monodisperssien polystyreenistandardien perusteella.

Esimerkki 6

Poly(nonyylifenoli-glysidyylieetterin) etoksilointi

Ruostumatonta terästä olevaan 500 ml:n Zipperclave-astiaan laitettiin 60,0 g (0,035 mol perustuen 1700 g/mol olevaan molekyylipainon arvioon) esimerkissä 5 valmistettu hartsia sekä 0,5 g kaliumhydroksidia. Astia kiinnitettiin automaattiseen etoksilointiyksikköön ja se kuumennettiin 50 °C:n lämpötilaan. Astiaa huuhdottiin jatkuvasti typellä 15 minuuttia ja sitten se kuumennettiin 100 °C:n lämpötilaan, jossa sitä jälleen huuhdottiin jatkuvasti typellä vielä 15 minuuttia. Sitten astia kuumennettiin 140 °C:n lämpötilaan ja siihen johdettiin peräkkäin kuusi kaasuhuuhtelua paineistamalla astia korkeintaan 80 psi:n (noin 5,5 bar) paineeseen ja tuulettamalla sen jälkeen. Tuuletustoimenpiteen jälkeen astia paineistettiin 137,8 kPa:n (20 psi) paineeseen typellä.

Moottoriventtiileihin johtavat etyleenioksidilinjat avattiin yhdessä Zipperclave-astian varsinaisen syöttölinjan kanssa. Syöttöä jatkettiin ja astian paine säädettiin arvoon 55 psi (noin 3,8 bar) ja lämpötila säädettiin arvoon 140 °C. Automaatio oli toteutettu siten, että lämpötila ja paine saatiin pysymään turvallisissa toimintarajoissa, samalla kun etyleenioksidia lisättiin kahden moottorikäyttöisen säätöventtiilin läpi. Syöttöä jatkettiin niin kauan, että 60,0 g etyleenioksidia (1,362 mol) saatiin lisätyksi, syöttösylinterin painoerona laskien. Syötön päättymisen jälkeen reaktion annettiin jatkua 1 tunnin ajan, minkä jälkeen astia jäähdytettiin 60 °C:n lämpötilaan, huuhdottiin 4 kertaa typellä 551,2 kPa:n (80 psi) paineessa ja reaktioseos kaadettiin säiliöön. Lopullisen tuotteen saanto oli 115 g, teoreettisen saannon ollessa 120 g. Tuotteen GPC-molekyylipaino oli Mw = 3550 ja MN = 2930 monodisperssien polystyreenistandardien perusteella.

Esimerkki 7
Poly(fenyyliglysidyylieetterin) valmistus

Pyöreäpohjaiseen 500 ml:n pulloon, joka oli varustettu lakisekoittimella, typen sisäänmenolla, palautusjäähdyttäjällä, lisäyssuppilolla ja lämpötilan säätäjällä, laitettiin 47,06 g fenolia (500 mmol) ja 100 g tolueenia. Liuoksen lämpötila asetettiin arvoon 50 °C. Kuumentamisen jälkeen lisättiin 1,0 ml (8 mmol) BF_3/Et_2O:ta käyttäen 2 ml:n ruiskua. Hapon lisäämisen jälkeen lisättiin pisaroittain 68,18 g fenyyliglysidyylieetteriä (454 mmol) siten, että reaktion lämpötila pysyi alueella 45-55 °C. Glysidyylieetterin lisäämisen jälkeen liuosta palautusjäähdytettiin 3 tuntia ja sitten se jäähdytettiin noin 50 °C:n lämpötilaan.

Seoksen ollessa vielä kuumaa (<60 °C) orgaaninen aines siirrettiin erotussuppiloon ja se pestiin kertaalleen 100 ml:lla 5 % natriumbikarbonaattiliuosta. Vesikerros valutettiin pois ja orgaaninen kerros pestiin vielä kahdesti 100 ml:n annoksilla ionittomaksi tehtyä vettä. Vesikerros dekantoitiin ja orgaanista kerrosta kuivattiin vähintään 1 tunnin ajan magnesiumsulfaa-

tilla. Sen jälkeen, kun orgaaninen kerros oli kuiva, magnesiumsulfaatti erotettiin suodattamalla orgaanisesta kerroksesta, josta poistettiin liuotin käyttäen pyöröhaihduttajaa. Viskoosin polymeerin lopullinen saanto oli 90,3 g (11 % reagoimatta jäänyttä fenolia). GPC-molekyylipaino mp. = 470 ja Mn = 310 (keskimäärin trimeeri) monodisperssien polystyreenistandardien perusteella.

Esimerkki 8

1,3-bis(fenoksi)-2-propanolin valmistus käyttäen kaskadipolyolitekniikkaa

Yhden litran pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu lakisekoittimella, typen sisäänmenolla, palautusjäähdyttäjällä, lisäyssuppilolla sekä lämpötilan säätäjällä, laitettiin 94,11 g fenolia (1 mol), 12,86 g tetraetyyliammoniumjodidia (0,05 mol), 3,00 g vettä (0,17 mol), 42,08 g kaliumhydroksidia (0,75) ja 250 g tolueenia. 100 ml:n lisäyssuppiloon laitettiin 23,13 g epikloorihydriiniä (0,25 mol) ja 50 g tolueenia. Liuoksen lämpötila asetettiin arvoon 65 °C, millä hetkellä epikloorihydriiniliuos lisättiin 15 minuutin pituisen ajanjakson aikana pitäen reaktion lämpötila alueella 65 ± 5 °C. Reaktion annettiin edetä 48 tuntia.

48 tunnin kuluttua liuos jäähdytettiin huoneen lämpötilaan. Tolueeniliuos pestiin kahdella 250 ml:n annoksella ionittomaksi tehtyä vettä. Vesikerrokset valutettiin pois ja tolueeni poistettiin yhdessä reagoimatta jääneen fenolin kanssa käyttäen pyöröhaihdutinta. Tuotteen lopullinen saanto oli 64,5 g, joka oli 106 % teoreettisesta (loput on fenolia). Lopullisen tuotteen puhtaus oli noin 95 % GPC-menetelmän perusteella.

Esimerkki 9

1,3-bis(fenoksi)-2-propanolin dimerointi käyttäen kaskadipolyolitekniikkaa

250 ml:n pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu lakisekoittimella, typen sisäänmenolla, palautusjäähdyttäjällä,

lisäyssuppilolla ja lämpötilan säätäjällä, laitettiin 20,03 g esimerkissä 8 valmistettua 1,3-bis(fenoksi)-2-propanolia (82 mmol), 2,06 g tetraetyyliammoniumjodidia (8 mmol), 0,49 g vettä (27 mmol), 6,51 g kaliumhydroksidia (116 mmol) ja 125 g tolueenia. 100 ml:n erotussuppiloon laitettiin 3,61 g epikloorihydriiniä (39 mmol) ja 25 g tolueenia. Liuoksen lämpötila asetettiin arvoon 65 °C, millä hetkellä lisättiin epikloorihydriiniliuos 15 minuutin pituisen ajanjakson aikana, pitäen samalla reaktion lämpötila alueella 65 ± 5 °C. Reaktion annettiin edetä 48 tuntia.

48 tunnin kuluttua liuos jäähdytettiin huoneen lämpötilaan. Tolueeniliuos pestiin kahdella 250 ml:n annoksella ionittomaksi tehtyä vettä. Vesikerrokset valutettiin pois ja tolueeni poistettiin käyttäen pyöröhaihduttajaa. Tuotteen lopullinen saanto oli 21,6 g, joka oli 101 % teoreettisesta. GPC osoitti tuotteen kaksi suurta komponenttia. Ensimmäinen oli lähtömateriaali, jota oli noin 41 % (Mn = 220) ja toinen oli kytkeytynyt tuote, jota oli noin 59 % (Mn = 520).

Esimerkki 10

1,3-bis(heksadekyylioksi)-2-propanolin valmistus käyttäen kaskadipolyolitekniikkaa

500 millilitran pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu lakisekoittimella, typen sisäänmenolla, palautusjäähdyttäjällä, lisäyssuppilolla sekä lämpötilan säätäjällä, laitettiin 60,61 g heksadekanolia (0,25 mol), 6,18 g tetraetyyliammoniumjodidia (0,024 mol), 1,44 g vettä (0,082 mol), 20,20 g kaliumhydroksidia (0,36) ja 125 g tolueenia. 100 ml:n lisäyssuppiloon laitettiin 11,10 g epikloorihydriiniä (0,12 mol) ja 25 g tolueenia. Liuoksen lämpötila asetettiin arvoon 65 °C, millä hetkellä epikloorihydriiniliuos lisättiin 15 minuutin pituisen ajanjakson aikana pitäen reaktion lämpötila alueella 65 ± 5 °C. Reaktion annettiin edetä 48 tuntia.

48 tunnin kuluttua liuos jäähdytettiin huoneen lämpötilaan. Tolueeniliuos pestiin kahdella 250 ml:n annoksella ionittomak-

si tehtyä vettä. Vesikerrokset valutettiin pois ja tolueeni poistettiin pyöröhaihduttimella. Tuotteen lopullinen saanto oli 70,9 g, joka oli 109 % teoreettisesta (loput on heksadekanolia).

Esimerkki 11

1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanoli-lohko-$(propyleenioksidi)_{10}$-lohko-$(etyleenioksidi)_{10}$:n sulfatointi

250 millilitran pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu lakisekoittimella, lämpötilan säätimellä sekä tyhjöliitoksella, lisättiin 75,0 g esimerkissä 13 saatua materiaalia (49 mmol). Sitten astian paine alennettiin arvoon <20 mmHg ja se kuumennettiin 100 °C:n lämpötilaan mahdollisen veden poistamiseksi. Yhden tunnin kuluttua astia jäähdytettiin 60 °C:n lämpötilaan tyhjössä. Kun lämpötila oli saavuttanut arvon 60 °C, tyhjö laukaistiin typellä ja 5,3 g sulfaamihappoa (54 mmol) lisättiin. Sulfaamihapon lisäämisen jälkeen astia kuumennettiin 110 °C:n lämpötilaan ja sen paine alennettiin arvoon <20 mm Hg. Reaktion annettiin edetä 3 tuntia.

Tämän seisotusjakson jälkeen astia jäähdytettiin 85 °C:n lämpötilaan ja tyhjö laukaistiin typellä. 1,2 g dietanoliamiinia (11 mmol) lisättiin hitaasti typpikerroksen suojassa. Liuosta sekoitettiin 30 minuuttia. Astiaan lisättiin 10 g etanolia ja lämpötila säädettiin arvoon 55 °C. Liuosta sekoitettiin 30 minuuttia. Lämmitys poistettiin astiasta ja siihen lisättiin 30 g vettä sekä 20 g etanolia samalla hyvin sekoittaen. Liuosta sekoitettiin 15 minuuttia tai niin kauan, että se oli jäähtynyt huoneen lämpötilaan (<35 °C).

pH tarkastettiin liuottamalla 2 g tuoteliuosta 18 g:aan ionittomaksi tehtyä vettä. Mikäli pH oli vähemmän kuin 6,5, niin tällöin liuokseen lisättiin dietanoliamiinia 0,2 g:n annoksina, kunnes pH saatiin alueelle 6,5-7,5.

Esimerkki 12

1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanoli-lohko-(propyleenioksidi)$_{10}$:n valmistus

Ruostumatonta terästä olevaan 500 ml:n Zipperclave-astiaan lisättiin 100,0 g (0,202 mol) esimerkissä 1 valmistettua 1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanolia sekä 0,7 g kaliumhydroksidia. Astia kiinnitettiin automaattiseen yksikköön ja se kuumennettiin 50 °C:n lämpötilaan. Astiaa huuhdottiin jatkuvasti typellä 15 minuuttia ja sitten se kuumennettiin 100 °C:n lämpötilaan, jossa sitä jälleen huuhdottiin jatkuvasti typellä vielä 15 minuuttia. Sitten astia kuumennettiin 140 °C:n lämpötilaan ja siihen johdettiin peräkkäin kuusi kaasuhuuhtelua paineistamalla astia korkeintaan 551,2 kPa:n (80 psi) paineeseen ja tuulettamalla sen jälkeen. Tuuletustoimenpiteen jälkeen astia paineistettiin 137,8 kPa:n (20 psi) paineeseen typellä.

Moottoriventtiileihin johtavat linjat, jotka oli liitetty sylinteriin, johon oli laitettu edeltäkäsin 117,0 g propyleenioksidia (2,02 mol) avattiin yhdessä Zipperclave-astian varsinaisen syöttölinjan kanssa. Syöttöä jatkettiin ja astian paine säädettiin arvoon 378,95 kPa (55 psi) ja lämpötila säädettiin arvoon 140 °C. Automaatio oli toteutettu siten, että lämpötila ja paine saatiin pysymään turvallisissa toimintarajoissa, samalla kun etyleenioksidia lisättiin kahden moottorikäyttöisen säätöventtiilin läpi. Syöttöä jatkettiin niin kauan, kunnes kaikki propyleenioksidi saatiin syötetyksi. Syötön päättymisen jälkeen reaktion annettiin jatkua 1 tunnin ajan, minkä jälkeen astia jäähdytettiin 60 °C:n lämpötilaan, huuhdottiin 4 kertaa typellä 551,2 kPa:n (80 psi) paineessa ja reaktioseos kaadettiin säiliöön. Lopullisen tuotteen saanto oli 211 g, teoreettisen saannon ollessa 277 g. Tuotteen GPC-molekyylipaino oli Mw = 650 ja MN = 490 monodisperssien polystyreenistandardien perusteella.

Esimerkki 13

1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanoli-lohko-(propyleenioksidi)$_{10}$-lohko-(etyleenioksidi)$_{10}$:n valmistus

Ruostumatonta terästä olevaan 500 ml:n Zipperclave-astiaan lisättiin 75,0 g esimerkissä 12 valmistettua propoksilaattia (0,070 mol) sekä 0,3 g kaliumhydroksidia. Astia oli kiinnitetty automaattiseen etoksilointiyksikköön ja se kuumennettiin 50 °C:n lämpötilaan. Astiaa huuhdottiin jatkuvasti typellä 15 minuuttia ja sitten se kuumennettiin 100 °C:n lämpötilaan, jossa sitä jälleen huuhdottiin jatkuvasti typellä vielä 15 minuuttia. Sitten astia kuumennettiin 140 °C:n lämpötilaan ja siihen johdettiin peräkkäin kuusi kaasuhuuhtelua paineistamalla astia korkeintaan 551,2 kPa:n (80 psi) paineeseen ja tuuletttamalla sen jälkeen. Tuuletustoimenpiteen jälkeen astia paineistettiin 138,8 kPa:n (20 psi) paineeseen typellä.

Moottoriventtiileihin johtavat etyleenioksidilinjat avattiin yhdessä Zipperclave-astian varsinaisen syöttölinjan kanssa. Syöttöä jatkettiin ja astian paine säädettiin arvoon 378,95 kPa (55 psi) ja lämpötila säädettiin arvoon 140 °C. Automatio oli toteutettu siten, että lämpötila ja paine saatiin pysymään turvallisissa toimintarajoissa, samalla kun etyleenioksidia lisättiin kahden moottorikäyttöisen säätöventtiilin läpi. Syöttöä jatkettiin niin kauan, että 30,7 g etyleenioksidia (0,696 mol) saatiin lisätyksi, syöttösylinterin painoerona laskien. Syötön päättymisen jälkeen reaktion annettiin jatkua 1 tunnin ajan, minkä jälkeen astia jäähdytettiin 60 °C:n lämpötilaan, huuhdottiin 4 kertaa typellä 551,2 kPa:n (80 psi) paineessa ja reaktioseos kaadettiin säiliöön. Lopullisen tuotteen saanto oli 99 g, teoreettisen saannon ollessa 106 g.

Esimerkki 14

1,4-butaanidioli-diglysidyylieetterin bis(nonyylifenoksi)additiootuotteen valmistus

Viisikaulaiseen pyöreäpohjaiseen kahden litran pulloon, joka oli varustettu lisäyssuppilolla, lämpömittarilla, typen dispergointiputkella, mekaanisella sekoittimella ja vesijäähdytteisen lauhduttajan käsittävällä dekantointiliitoksella, lisättiin 506,8 grammaa (2,30 mol) nonyylifenolia ja 350 ml syk-

loheksaania. Sitten liuos kuumennettiin palautusjäähdytyksen lämpötilaan ja tähän pyöreäpohjaiseen pulloon lisättiin hitaasti 6,5 g (1,3 paino-% nonyylifenolista laskien) kaliumhydroksidia 15 ml:ssa vettä. Sen jälkeen, kun kaikki vesi oli saatu talteen dekantointiliitokseen (15 ml + 2 ml muodostunutta vettä), pulloon lisättiin pisaroittain 220 g (1,09 mol) 1,4-butaanidiolidiglysidyylieetteriä alueella 60-80 °C olevassa lämpötilassa. Sen jälkeen, kun tämä lisäys oli suoritettu, liuosta palautusjäähdytettiin neljä tuntia. Sitten pullon sisältö pestiin fosforihapon 5 %:lla vesiliuoksella ja orgaaninen kerros erotettiin vesikerroksesta ja se pestiin kahteen kertaan ionittomaksi tehdyllä vedellä. Sitten reaktioseos laitettiin yhden litran pyöreäpohjaiseen pulloon ja jäljellä oleva sykloheksaani ja reagoimatta jäänyt nonyylifenoli otettiin talteen tislaamalla, ensin ilmakehän paineessa, sitten tyhjössä, 26,7 kPa:n (0,2 mmHg) paineessa. Astian lämpötilan ei annettu ylittää arvoa 180 °C tislauksen aikana tuotteen värin muuttumisen estämiseksi. Sitten tämä väkevöity liuos suodatettiin uudestaan, jolloin saatiin 710 g vaaleankeltaista nestettä. Loppuryhmien mp.-analyysi tuotti molekyylipainoksi 689,9 (teoreettinen mp. = 643,0). Ir- ja nmr-spektrit olivat yhtäpitävät tuotteelle odotetun rakenteen kanssa.

Esimerkki 15

1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanolin 3-moolietoksilaatin valmistus

500 ml:n Zipperclave-reaktoriin laitettiin typpi-ilmakehässä 200,1 g (0,43 mol) esimerkissä 2 valmistettua 1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanolia ja 0,20 grammaa (0,1 paino-%) BF_3/Et_2O-:ta. Reaktioseos kuumennettiin 80 °C:n lämpötilaan ja reaktoriin syötettiin 55,1 g (1,25 mol) etyleenioksidia kahden tunnin pituisen ajanjakson aikana. Sen jälkeen, kun kaikki etyleenioksidi oli syötetty, reaktioseoksen annettiin kiehua vielä tunnin ajan ja sitten se kaadettiin kuumana typpi-ilmakehässä astiaan, joka sisälsi 160 ml natriumhydroksidin 1 % vesiliuosta. Orgaaninen kerros erotettiin vesikerroksesta ja se pestiin kahdesti ionittomaksi tehdyllä vedellä. Pesut toteutet-

tiin 90 °C:ssa näiden kahden kerroksen erottamisen helpottamiseksi. Sitten tuote kuivattiin poistamalla vesi atseotrooppisesti käyttäen sykloheksaania (300 ml) atseotroopin muodostamiseen. Sykloheksaani poistettiin tyhjössä, jolloin saatiin vaaleankeltaista nestettä, jonka molekyylipainoksi saatiin loppuryhmien mp.-analyysillä 601,7 (teoreettinen mp. = 629). Ir- ja nmr-spektrit olivat yhtäpitävät tuotteelle odotetun rakenteen kanssa.

Esimerkki 16

1,4-butaanidioli-diglysidyylieetterin bis(nonyylifenoksi)additiotuotteen 8-moolietoksilaatin valmistus

500 ml:n Zipperclave-reaktoriin laitettiin typpi-ilmakehässä 150,2 g (0,22 mol) esimerkissä 14 valmistettua 1,4-butaanidioli-diglysidyylieetterin bis(nonyylifenoksi)additiotuotetta ja 0,30 grammaa (0,2 paino-%) BF_3/Et_2O:ta. Reaktioseos kuumennettiin 80 °C:n lämpötilaan ja reaktoriin syötettiin 77,5 g (1,76 mol) etyleenioksidia kahden tunnin pituisen ajanjakson aikana. Sen jälkeen, kun kaikki etyleenioksidi oli syötetty, reaktioseoksen annettiin kiehua vielä tunnin ajan ja sitten se kaadettiin kuumana typpi-ilmakehässä astiaan, joka sisälsi 160 ml natriumhydroksidin 1 % vesiliuosta. Orgaaninen kerros erotettiin vesikerroksesta ja se pestiin kahdesti ionittomaksi tehdyllä vedellä. Pesut toteutettiin 90 °C:ssa näiden kahden kerroksen erottamisen helpottamiseksi. Sitten tuote kuivattiin poistamalla vesi atseotrooppisesti käyttäen sykloheksaania (300 ml) atseotroopin muodostamiseen. Sykloheksaani poistettiin tyhjössä, jolloin saatiin vaaleankeltaista nestettä, jonka molekyylipainoksi saatiin loppuryhmien mp.-analyysillä 1047 (teoreettinen mp. = 995). Ir- ja nmr-spektrit olivat yhtäpitävät tuotteelle odotetun rakenteen kanssa.

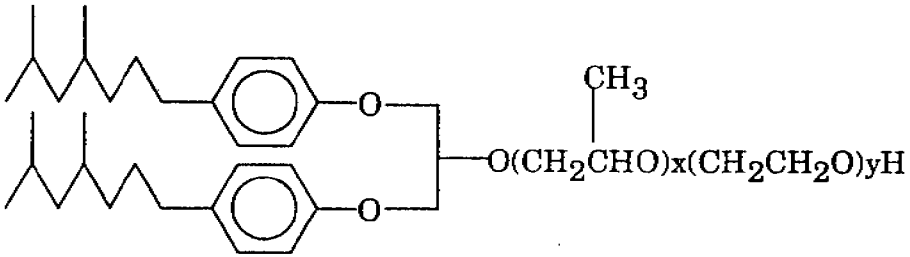
Esimerkit 17-21

1,3-bis(nonyylifenoksi)-2-propanolin propyleenioksidi- ja etyleenioksidi/propyleenioksidi-sekapolymeerien valmistus

Ruostumatonta terästä olevaan, 500 ml:n autoklaaviin laitet-

tiin alla olevassa taulukossa A esitetty määrä kaliumhydroksidia ja käynnistintä. Astia kuumennettiin 50 °C:n lämpötilaan. Astiaa huuhdottiin jatkuvasti typellä 15 minuutin ajan ja sitten se kuumennettiin 100 °C:n lämpötilaan, jossa sitä huuhdottiin jälleen jatkuvasti typellä toiset 15 minuuttia. Sitten astia kuumennettiin 140 °C:n lämpötilaan ja siihen johdettiin peräkkäin kuusi kaasuhuuhtelua paineistamalla astia korkeintaan 551,2 kPa:n (80 psi) paineeseen ja tuulettamalla sen jälkeen. Tuuletustoimenpiteen jälkeen astia paineistettiin 137,8 kPa:n (20 psi) paineeseen typellä. Oksidin syöttösylinteristä (jotka sisälsivät etyleenioksidipanoksen tai propyleenioksidipanoksen taulukossa A esitetyllä tavalla) alkavat ja autoklaaviin johtavat syöttölinjat avattiin. Säätöjärjestelmä syötti oksidia sellaisella nopeudella, että astian paine saatiin asettumaan arvoon 378,95 kPa (55 psi) ja lämpötila arvoon 140 °C. Reaktion annettiin jatkua 1 tunnin ajan oksidisyötön päättymisen jälkeen. Astia jäähdytettiin 60 °C:n lämpötilaan, se huuhdottiin 4 kertaa typellä 551,2 kPa:n (80 psi) paineessa ja reaktioseos kaadettiin taarattuun säiliöön. Tuotteen lopullinen teoreettinen ja todellinen saanto sekä geelipermeaatiokromatografisesti määritetyt molekyylipainot on esitetty taulukossa A.

Taulukko A



Esim.	Tuotteen rakenne x	y	Käynnistimen rakenne x	y	Käynnistin, g	KOH, g	PO, g	EO, g	Teor. saanto	Tod. saanto	Mn	Mw	Pinta-jänn.[a]	CMC[b]
17	10	40	10	0	50	0.3	0	82	132	127	2110	2340	43.3	.005
18	10	70	10	0	50	0.3	0	145	193	188	2720	3050	47.1	.005
19	20	0	0	0	50	0.5	117	0	167	162	1270	1530	c	c
20	20	40	20	0	50	0.3	0	54	104	104	2280	2570	42.6	.04
21	20	70	20	0	50	0.3	0	99	149	145	2720	3060	44.2	.03

a- pinta-aktiivisuus dyni/cm i paino-%:sena kopolymeerinä vedessä

b- arvioitu kriittinen misellikonsentraatio

c- veteen liukenematon

Esimerkit 22-33

Poly(nonyylifenyyli-glysidyylieetterin) valmistus

Alla olevassa taulukossa B mainittu määrä etanolia ja 200 g sykloheksaania laitettiin 500 ml:n pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu lakisekoittimella, typen sisäänmenolla, palautusjäähdyttäjällä, lisäyssuppilolla ja lämpötilan säätäjällä. Tämä liuos jäähdytettiin 50 °C:n lämpötilaan, minkä jälkeen lisättiin taulukossa B esitetty määrä booritrifluoridia. Sitten reaktioseokseen lisättiin pisaroittain 100 g nonyylifenyyliglysidyylieetteriä siten, että reaktiolämpötila säilyi alueella 45-55 °C. Liuosta palautusjäähdytettiin 83 °C:ssa vielä kolme tuntia syötön päättymisen jälkeen ja sitten se jäähdytettiin 50 °C:n lämpötilaan. Vielä kuuma (<60 °C) orgaaninen materiaali siirrettiin erotussuppiloon ja se pestiin kertaalleen 100 ml:lla natriumbikarbonaatin 5 % liuosta. Vesikerros pestiin vielä kahteen kertaan 100 ml:n suuruisella annoksella ionittomaksi tehtyä vettä. Vesikerrokset dekantoitiin ja orgaanista kerrosta kuivattiin vähintään 1 tunnin ajan magnesiumsulfaatilla. Kuivaamisen jälkeen magnesiumsulfaatti suodatettiin orgaanisesta materiaalista, josta poistettiin liuotin pyöröhaihduttimella. Polymeerin molekyylipainot, jotka on määritetty geelipermeaatiokromatografisesti, on lueteltu taulukossa B.

Taulukko B

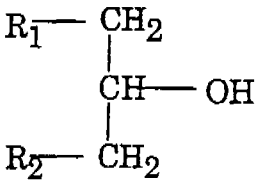
Esimerkki	BF_3/Et_2O, ml	Etanoli, g	Mn	Mw
22	0,5	1,9	1700	2600
23	1,25	10,0	410	450
24	0,5	5,5	470	560
25	1,25	5,5	870	1150
26	1,25	1,0	1580	2530
27	2,0	5,5	900	1190
28	2,0	1,0	1470	2310
29	2,0	10,0	440	500
30	0,5	10,0	580	730
31	0,5	1,0	1750	2790
32	0,5	1,0	1740	2640
33	1,6	3,32	1170	1570

Esimerkit

Epäsymmetristen bifobien valmistus

500 ml:n pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu lakisekoittimella, typen sisäänmenolla, palautusjäähdyttäjällä, lisäyssuppilolla ja lämpötilan säätäjällä, laitettiin alla olevassa taulukossa C esitetty määrä lähtöaineena toimivaa alkoholia. Tämä materiaali kuumennettiin 170 °C:n lämpötilaan typpikerroksen alla, minkä jälkeen lisättiin alla olevassa taulukossa C esitetty määrä kaliumhydroksidia. Reaktiopulloon syötettiin taulukossa C esitetty määrä epoksidia käyttäen FMI-syöttöpumppua sellaisella nopeudella, että epoksidin lisääminen saatiin toteutetuksi 6 tunnissa. Geelipermeaatiokromatografisesti todettiin, että tämän bifobisen tuotteen puhtaus oli enemmän kuin 90 %.

Taulukko C



Esim.	Alkoholi	Alkoh., g	KOH, g	Epoksidi	Epoksidi, g	R1	R2
34	nonyylifenoli	100	2	1,2-epoksiheksadekaani	108.6	nonyylifenoksi	tridekyyli
35	dodekyylifenoli	100	2	1,2-epoksiheksadekaani	91.1	dodekyylifenoksi	tridekyyli
36	dodekyylifenoli	50	1	nonyylifenyyliglysidyylieetteri	52.7	dodekyylifenoksi	nonyylifenoksi

Esimerkki 37
Poly(1,2-epoksiheksadekaanin) valmistus

Esimerkkien 34-36 mukainen menetelmä toteutettiin käyttäen 50 grammaa 1-heksadekanolia, 1 g kaliumhydroksidia ja 49,4 g 1,2-epoksiheksadekaania. Tuotteena saadun multifobin koostumus oli 10 % heksadekanolia, 55,5 % bifobia (eli 1-heksadekoksi-2-heksadekanolia), 27,7 % trifobia ja 6,5 % kvadrfobia geelipermeaatiokromatografisesti määrittäen.

Esimerkki 38
Tyydyttymättömän poly(nonyylifenyyliglysidyylieetterin) valmistus

500 ml:n pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu lakisekoittimella, typen sisäänmenolla, palautusjäähdyttäjällä, lisäyssuppilolla ja lämpötilan säätäjällä, laitettiin 10 g allyylialkoholia, 40 g tolueenia, 0,5 g kaliumhydroksidia ja 2 g ionittomaksi tehtyä vettä. Reaktioseos palautusjäähdytettiin kuiviin ja se jäähdytettiin 60 °C:n lämpötilaan. Jäähdytyksen jälkeen reaktioastiaan syötettiin 47,6 g nonyylifenyyliglysidyylieetteriä FMI-pumpulla 35 minuuttia. Reaktioseos kuumennettiin 112 °C:n lämpötilaan ja sitä palautusjäähdytettiin 3 tuntia. Liuotin poistettiin reaktioseoksesta tyhjötislauksella. Tuote jäähdytettiin ja otettiin talteen. Tuotteen koostumus oli 15 % allyylialkoholia, 43 % bifobia [esim. 1-(2-propeeni-1-oksi)-3-nonyylifenoksi-2-propanolia] ja 42 % trifobia geelipermeaatiokromatografisesti määritettynä.

Esimerkki 39
Makromonomeerin valmistus ilman liuotinta

Kolmen litran pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu lakisekoittimella, typen sisäänmenolla ja kuplitusputkella, vesijäähdytteisellä palautusjäähdyttimellä, monomeerin lisäysputkella, FMI-pumpulla ja syöttösäiliöllä sekä kuumennusvaipalla ja lämpötilan säätäjällä, laitettiin 2000 g edeltäkäsin sulatettua pinta-aktiivista ainetta S-2. Nämä materiaalit

kuumennettiin 85 °C:n lämpötilaan samalla typpeä kuplittaen ja sekoittaen, ja pidettiin tässä lämpötilassa 1 tunnin ajan jäännösveden poistamiseksi. Sitten lisättiin 0,05 g 4-metoksifenolia ja seoksen läpi kuplitettiin ilmaa 15 minuuttia inhibiittorin aktivoimiseksi. 2,4 g dibutyylitina-dilauraattia lisättiin ja 15 minuuttia kestäneen sekoittamisen jälkeen lisättiin 201,25 g TMI:tä 45 minuutin aikana. Seosta pidettiin 85 °C:ssa vielä 4 tuntia. Sitten 243 g vettä pumpattiin reaktioseokseen 25 minuutin pituisen ajanjakson aikana isosyanaatin syöttölinjojen pesemiseksi ja tuotteena saadun makromonomeerin laimentamiseksi siten, että sen kiintoainepitoisuus oli 90 %. Tuotteena saatu makromonomeeri jäähdytettiin ja se siirrettiin 1 gallonan (noin 3,8 litraa) kannuun.

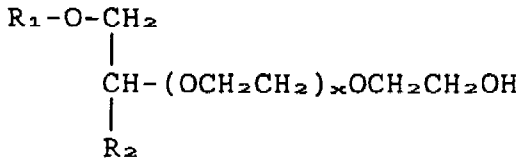
Esimerkki 40

Makromonomeeriyhdisteen valmistus

Yhden litran pyöreäpohjaiseen reaktioastiaan, joka oli varustettu kuumennusvaipalla, dean stark-pidätysvälineellä, lauhduttimella, lämpömittarilla, typen kuplitusvälineellä, typen sisäänmenolinjalla ja sekoittimella, laitettiin 300 g tolueenia ja 63 g pinta-aktiivista ainetta, joka on esitetty tuotteeksi S-1 alla olevassa taulukossa D. Tuloksena oleva liuos, jonka läpi johdettiin typpeä, kuumennettiin palautusjäähdytyksen lämpötilaan noin 110 °C:ssa ja se tislattiin atseotrooppisesti jäännösveden poistamiseksi kuivaksi saakka. Sitten liuos jäähdytettiin 90 °C:n lämpötilaan ja siihen lisättiin 1,5 g tuotetta bismuth hex chem, joka on 28 % vismuttioktoaattikatalyytti (Mooney Chemical, Inc., Cleveland, Ohio), ja seos sekoitettiin huolellisesti, minkä jälkeen lisättiin stökiometrinen määrä 95 % m-TMI alifaattista isosyanaattia (American Cyanamid, Stamford, Connecticut). Sen jälkeen, kun reaktio oli edennyt 90 °C:ssa 1,3 tuntia, tuloksena saatu tuote jäähdytettiin 70 °C:n lämpötilaan ja siihen lisättiin 0,03 g 2,6-ditert.-4-metyylifenolia (BHT), joka toimi säilytysaineena. Seos kaadettiin ruostumatonta terästä olevaan pannuun, jonka pinta-ala oli suuri kuivaamisen helpottamiseksi. Lopullinen tuote

oli vahamaista materiaalia, ja sitä kutsutaan tässä makromonomeeriksi M-1.

Taulukko D



R_2 = vety tai R_3-O-CH_2-jäännös

Pinta-aktiivinen aine	R_1	R_2/R_3	Etoksilointi, moolia
S-1	Nonyylifenoli	Vety (R_2)	40
S-2	Nonyylifenoli	Nonyylifenoli (R_3)	40
S-3	Nonyylifenoli	Nonyylifenoli (R_3)	20
S-4	Nonyylifenoli	Oktyylifenoli (R_3)	20
S-5	Nonyylifenoli	Oktyylifenoli (R_3)	40
S-6	Nonyylifenoli	Nonyylifenoli (R_3)	80
S-7	Nonyylifenoli	Nonyylifenoli (R_3)	120
S-8	Nonyylifenoli	Nonyylifenoli (R_3)	20
S-9	Dinonyylifenoli	Vety (R_2)	50
S-10	Nonyylifenoli	Vety (R_2)	50

Esimerkit 41-62

Makromonomeeriyhdisteiden valmistus

Muita makromonomeereja valmistettiin esimerkissä 40 kuvatulla tavalla käyttäen stökiometrisiä määriä alla olevassa taulukossa E mainittuja pinta-aktiivisia aineita ja tyydyttymättömiä yhdisteitä.

Taulukko E

Esim. no.	Tyydyttymätön pinta-aktiivinen aine	Makromonomeeri-yhdiste	Nimitys
41	S-2	m-TMI	M-2
42	S-3	m-TMI	M-3
43	S-4	m-TMI	M-4
44	S-5	m-TMI	M-5
45	S-6	m-TMI	M-6
46	S-7	m-TMI	M-7
47	S-2	Isosyanaatto-etyyli-metakrylaatti	M-8
48	S-5	Isosyanaatto-etyyli-metakrylaatti	M-9
49	S-1	Metakryylihappo-anhydridi	M-10
50	S-2	Metakryylihappo-anhydridi	M-11
51	S-5	Metakryylihappo-anhydridi	M-12
52	S-6	Metakryylihappo-anhydridi	M-13
53	S-2	Akryylihappo-anhydridi	M-14
54	S-5	Akryylihappo-anhydridi	M-15
55	S-6	Akryylihappo-anhydridi	M-16
56	S-2	Krotonihappo-anhydridi	M-17
57	S-5	Maleiinihappo-anhydridi	M-18
58	S-8	m-TMI	M-19
59	S-9	m-TMI	M-20
60	S-10	m-TMI	M-21
61	S-2	Metakryloli-isosyanaatti	M-22
62	S-6	Metakryloli-isosyanaatti	M-23

Esimerkki 63

Alkaliin liukoisen paksuntimen valmistus

Monomeeriseos valmistettiin laittamalla pulloon 150 g etyyli-akrylaattia (Aldrich), 120 g metakryylihappoa (Aldrich), 13 g pinta-aktiivisena aineena toimivan tuotteen Aerosol OT 75 %

liuosta (American Cyanamid), 30 g makromonomeeria M-19, 3,0 g 2-sulfoetyyli-metakrylaattia (Hampshire Chemical) sekä 50 g tislattua, ionittomaksi tehtyä vettä, ja dispergoimalla pullon sisältö ravistelemalla voimakkaasti. Kahden litran vaipalliseen hartsipulloon, joka oli varustettu ruostumatonta terästä olevalla nelilapaisella mekaanisella sekoittimella, Claisen-liitosputkella, Friedrichs-vesilauhduttimella, typen kuplitus-laitteella ja kuplien pidättimellä, lämpömittarilla sekä sisäänmenoilla monomeerien lisäämiseksi, lisättiin 872 g vettä. Reaktioseokseen kuplitettiin typpeä ja se kuumennettiin 80 °C:n lämpötilaan kierrättämällä reaktorivaipan läpi vettä, jonka lämpötila oli säädetty. Reaktoriin laitettiin käynnistimeksi 0,55 g natriumpersulfaattia (Aldrich). Viisi minuuttia myöhemmin reaktoriin lisättiin 36 g monomeeriseosta. Loput monomeeriseoksesta laitettiin monomeerisyöttöä varten tarkoitettuun yhden litran mittalasiin. Sen jälkeen, kun alustavan monomeeripanoksen oli annettu reagoida 20 minuuttia peruslateksin muodostamiseksi, loput monomeerien syöttöseoksesta lisättiin reaktioastiaan kahden tunnin pituisen ajanjakson aikana FMI-pumpuilla 1/8" (noin 3,2 mm) Teflon-putken läpi samalla kun reaktioseosta sekoitettiin jatkuvasti, pitäen reaktiolämpötila alueella 76-82 °C. Reaktion annettiin edetä vielä puoli tuntia, minkä jälkeen lateksiin lisättiin 0,1 g tert.-butyyli-hydroperoksidia (Aldrich) ja natriumformaldehydi-sulfoksilaattia (Royce) 6 grammassa vettä jäännösmonomeerin vähentämiseksi. Reaktion annettiin edetä vielä 75 minuuttia. Sitten tuote, joka oli 25 % kiintoainetta sisältävää lateksia, jäähdytettiin ja suodatettiin 100 mesh:in nailonkankaan läpi. Reaktioastiasta ja suodatuskankaalta kerätty hyytymä kuivattiin uunissa 140 °C:ssa. Taulukossa F on kuvattu kuivan hyytymän paino ilmoittaen prosentteina reaktiossa käytetyn monomeerin kokonaispainosta. Tuloksena olevan lateksin pH oli 3,8, sen hiukkasten keskimääräinen tilavuushalkaisija oli 72 nm ja polydispersiivisyyssuhde oli 1,06 valon siroamisen perusteella määritettynä. Lateksin mekaaninen stabiilisuus määritettiin sekoittamalla 200 g lateksia Waring®-sekoittimessa 10 minuut-

tia, minkä jälkeen lateksinäyte suodatettiin 100 mesh:in nailonkankaan läpi. Sekoittimesta ja suodatuskankaalta kerätty hyytymä kuivattiin uunissa 140 °C:n lämpötilassa. Taulukossa F on esitetty kuivan hyytymän määrä prosentteina koenäytteessä läsnä olevan lateksikiintoaineen kokonaispainosta laskien.

Esimerkit 64-99
Alkaliin liukoisten paksuntimien valmistus

Muita alkaliin liukoisia paksuntimia valmistettiin esimerkissä 63 kuvatulla tavalla käyttäen alla olevissa taulukoissa F-K mainittuja monomeereja taulukoissa F-K esitettyinä määrinä. Monomeeriseoksen koostumusta, lateksin kiintoainepitoisuutta sekä käynnistäjän määrää ja jakautumista prosessissa muunneltiin. Käytettäessä käynnistäjän viivästettyä syöttöä käynnistäjä liuotettiin 50 grammaan ruiskupumpussa olevaa vettä ja se 50 g vettä, jota käytettiin edellä kuvatun menetelmän monomeeriseoksessa, jätettiin pois. Tämä viivästetty katalyyttisyöttö kesti 30 minuuttia kauemmin monomeerien lisäämiseen tarvittuun ajanjaksoon verrattuna. Taulukoissa F-K kuvatut prosentuaaliset osuudet 2-sulfoetyyli-metakrylaattia, 3-sulfopropyyli-metakrylaattia ja 3-sulfopropyyli-akrylaattia, monomeeriseoksen kokonaispainosta laskien, sulfonihappoon perustuvaa (met)akrylaattimonomeeria lukuunottamatta.

2-sulfoetyyli-metakrylaatin natriumsuola valmistettiin seuraavalla tavalla. Vesi-jää-hauteeseen, jonka lämpötila oli 0 °C, laitetttuun dekantteriin lisättiin 72 g vettä ja siihen lisättiin pisaroittain 18 g 2-sulfoetyyli-metakrylaattia. 2-sulfoetyyli-metakrylaatin sekoittamisen ja liukenemisen jälkeen lisättiin pisaroittain 8,22 g 0,5-normaalista natriumhydroksidiliuosta, kunnes seoksen pH saavutti arvon 7,1. Tuloksena saatua 2-sulfoetyyli-metakrylaatin natriumsuolan 18,3-prosenttista liuosta käytettiin välittömästi emulsiopolymerointiin. Muiden rikkihappoon perustuvien (met)akrylaattimonomeerien natrium- ja kaliumsuolat valmistettiin samalla tavalla.

Taulukoissa F-K alkaliin liukoisten paksuntimien valmistuksessa käytetyn käynnistimen pitoisuus (grammaa monomeerin 300 grammaa kohden) oli seuraava (käynnistin alkuperäinen/syöttö): 0,55/0 esimerkeissä 64-76 sekä vertailuissa A ja B; 0,77/0 esimerkeissä 68-72; 0,26/0,52 esimerkeissä 73-75; 0,26/0,53 esimerkeissä 76 ja 77; 0,53/0 esimerkissä 78; 0,77/0 esimerkeissä 79-82 sekä vertailussa C; 0,26/0,51 esimerkissä 83 ja vertailussa D; sekä 0,24/0,48 esimerkeissä 84, 86 ja 87 sekä vertailussa E; ja 0,48/0,00 esimerkeissä 85, 88-99 sekä vertailuissa F, G ja H.

Alla olevissa taulukoissa F-K käytetyillä lyhenteillä on seuraavat merkitykset: MM = makromonomeeri; EA = etyyliakrylaatti; MAA = metakryylihappo; 2-SEM = 2-sulfoetyyli-metakrylaatti; 3-SPM = 3-sulfopropyyli-metakrylaatti; 3-SPA = 3-sulfopropyyli-akrylaatti; SSS = natriumstyreeni-sulfonaatti; TDM = tert.-dodekyyli-merkaptaani; ja 2-HEA = 2-hydroksi-etyyliakrylaatti.

Taulukko F
Paksuntimen koostumus painosta laskien

Esim.	Makromonomeeri	%MM	%MAA	%EA	% muita	Polymeerijäte %	Mekaaninen stabiilisuus %
63	M-19	10	40	50	1% 2-SEM	0.10	7.5
64	M-19	10	40	50	0.5% 2-SEM	0.21	12.2
65	M-19	10	40	50	1.5% 2-SEM	0.12	0.9
66	M-19	10	40	50	2.0% 2-SEM	0.06	0.7
67	M-19	10	40	50	1.0% 3-SPM (K-suola)	0.10	-
68	M-19	10	40	50	1.0% 3-SPA (K-suola)	0.71	-
69	M-19	10	40	50	1.0% 3-SPM (K-suola)	0.43	-
70	M-19	10	40	50	1.0% 2-SEM (35% kiintoaineet)	1.13	-
71	M-19	10	40	50	1.0% 2-SEM	0.51	-
72	M-19	10	40	50	1.0% 2-SEM (Na-suola)	0.88	-
73	M-19	10	40	50	1.0% 2-SEM	0.35	0.14
74	M-19	10	40	50	1.0% 3-SPM (K-suola)	1.13	0.26
75	M-19	10	40	50	1.0% 2-SEM (Na-suola)	0.65	0.22
76	M-19	10	40	50	1.0% 2-SEM (a)	0.05	0
77	M-19	10	40	50	1.0% 2-SEM (b)	0.17	0.01
78	M-19	10	40	50	1.0% 2-SEM (c)	0.09	0.003
A	M-19	10	40	50	Ei yhtään	8.67	9.74
B	M-19	10	40	50	1.0% SSS	0.98	-

(a) Syötetty 0,50 g natriumbikarbonaattia viivästettyyn käynnistinvirtaan.
(b) 0,50 g natriumbikarbonaattia reaktoripanoksessa.
(c) 0,75 g natriumbikarbonaattia reaktoripanoksessa, käsittäen yhden panoksen käynnistinprosessin.

Taulukko G
Paksuntimen koostumus painosta laskien

Esim.	Makromonomeeri	%MM	%MAA	%EA	% muita	Polymeeri-jäte %	Mekaaninen stabiilisuus %
79	M-6	12.5	35	52.5	0.5% 2-SEM	0.31	-
80	M-6	12.5	35	52.5	1.0% 2-SEM	0.31	-
81	M-6	12.5	35	52.5	2.0% 2-SEM (K-suola)	0.13	0.01
82	M-6	12.5	35	52.5	1.0% 2-SEM (K-suola)	0.08	-
C	M-6	12.5	35	52.5	Ei yhtään	0.73	96.4

Taulukko H
Paksuntimen koostumus painosta laskien

Esim.	Makromonomeeri	%MM	%MAA	%EA	% 2-HEA	% muita	Polymeeri-jäte %	Mekaaninen stabiilisuus %
83	M-2	30	40	27.5	2.5	1.0% 2-SEM	0.30	-
D	M-2	30	40	27.5	2.5	Ei yhtään	1.00	-

Taulukko I
Paksuntimen koostumus painosta laskien

Esim.	Makromonomeeri	%MM	%MAA	%EA	% TDM	% muita	Polymeeri-jäte %	Mekaaninen stabiilisuus %
84	M-20	30	40	30	0.3	1.0% 3-SPM (K-suola) (a)	0.03	0
85	M-20	30	40	30	0.3	1.0% 3-SPM (K-suola) (b)	0.05	0
86	M-20	30	40	30	0.3	1.0% 2-SEM (c)	0.06	0
87	M-20	30	40	30	0.3	1.0% 2-SEM (d)	0.01	0
88	M-20	30	40	30	0.3	0.25% 2-SEM (c)	0.38	12.0
89	M-20	30	40	30	0.3	0.25% 2-SEM (d)	0.39	40.0
90	M-20	30	40	30	0.3	0.5% 2-SEM (c)	0.46	0.22
91	M-20	30	40	30	0.3	0.5% 2-SEM (d)	0.00	0.06
92	M-20	30	40	30	0.3	0.5% 2-SEM (d) 1.0% natriumbi-karbonaatti	0.00	0.00
93	M-20	30	40	30	0.3	1.0% 2-SEM (c)	0.05	0.00
94	M-20	30	40	30	0.3	1.0% 2-SEM (c) 0,25% Na-bi-karbonaattia reaktori-panoksessa	0.02	0.00

(a) kokonaiskiintoainepitoisuus 25%
(b) kokonaiskiintoainepitoisuus 43%
(c) kokonaiskiintoainepitoisuus 25% monomeeriseoksessa
(d) kokonaiskiintoainepitoisuus 25% reaktoripanoksessa

Taulukko I (jatkoa)
Paksuntimen koostumus painosta laskien

Esim.	Makromonomeeri	%MM	%MAA	%EA	% TDM	% muita	Polymeeri-jäte %	Mekaaninen stabiilisuus %
95	M-20	30	40	30	0.3	1.0% 2-SEM (c) 0,25% Na-bikarbonaattia monomeeriseoksessa	0.01	0.00
96	M-20	30	40	30	0.3	2.0% 2-SEM (c)	0.00	0.00
97	M-20	30	40	30	0.3	2.0% 2-SEM (d)	0.00	0.00
E	M-20	30	40	30	0.3	Ei yhtään	0.79	100
F	M-20	30	40	30	0.3	Ei yhtään	0.75	100

(a) kokonaiskiintoainepitoisuus 25%
(b) kokonaiskiintoainepitoisuus 43%
(c) kokonaiskiintoainepitoisuus 25% monomeeriseoksessa
(d) kokonaiskiintoainepitoisuus 25% reaktoripanoksessa

Taulukko J
Paksuntimen koostumus painosta laskien

Esim.	Makromonomeeri	%MM	%MAA	%EA	% muita	Polymeerijäte %	Mekaaninen stabiilisuus %
98	M-20	30	40	30	1.0% 3-SPM (K-suola)	0.06	0
G	M-20	30	40	30	Ei yhtään	1.59	-

Taulukko K
Paksuntimen koostumus painosta laskien

Esim.	Makromonomeeri	%MM	%MAA	%EA	% TDM	% muita	Polymeerijäte %	Mekaaninen stabiilisuus %
99	M-21	15	35	50	0.2	1.0% 3-SPM	0.01	0
H	M-21	15	35	50	0.2	Ei yhtään	0.44	-

Vaikka tiettyjä edellä esitettyjä esimerkkejä onkin käytetty keksinnön havannollistamiseen, niin nämä esimerkit eivät kuitenkaan rajoita keksintöä millään tavalla, vaan keksinnön kohteena on koko edellä esitetty yleinen alue. Erilaiset muunnokset ja suoritusmuodot ovat mahdollisia keksinnön hengestä ja tavoitteista poikkeamatta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vesipitoisissa koostumuksissa paksuntavana aineena käyttökelpoisen, vesipitoisen polymeeriemulsion valmistamiseksi, jossa menetelmässä levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostuminen on saatu vähäisemmäksi, jossa menetelmässä vesiemulsiona sekapolymeroidaan:

(a) noin 1-99,8 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa;
(b) noin 0-98,8 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentti (a);
(c) noin 0,1-98,9 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria, joka on eri kuin komponentit (a) ja (b);
(d) noin 0-20 paino-% tai enemmän yhtä tai usempaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentit (a), (b) ja (c); sekä
(e) yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, jo(t)ka on johdettu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, ja joka tai jotka ovat erilaiset kuin komponentit (a), (b), (c) ja (d) sellaisena määränä, joka riittää vähentämään levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumista tässä menetelmässä, mainitun vahvan hapon käsittäessä hapon, joka on täydellisesti dissosioitunut pH-arvossa 2.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria esittää kaava:

$$R^1-(OR^2)_z-R^3-C(R^4)=CR^5R^6$$

missä:
R^1 on substituoituneen tai substituoitumattoman hydrofobisen yhdisteen tai kompleksisen hydrofobisen yhdisteen yksiarvoinen jäännös;

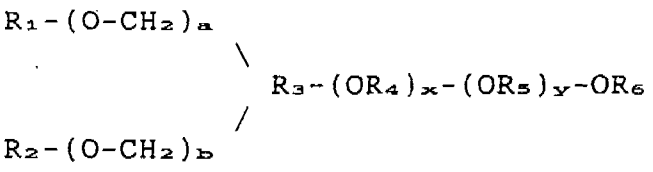
kukin R^2 on samanlainen tai erilainen ja on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös;

R^3 on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös;

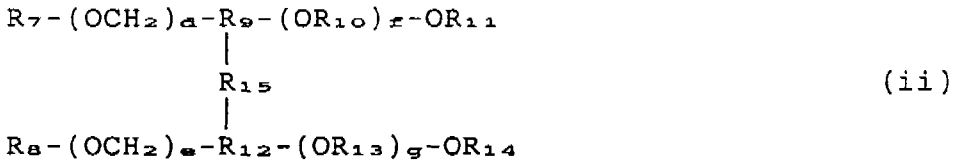
R^4, R^5 ja R^6 ovat samanlaisia tai erilaisia ja ne ovat vety tai substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös; ja

z on luku, jonka arvo on 0 tai enemmän;

ja että substituoitunutta tai substituoitumatonta kompleksista hydrofobista yhdistettä esittää joko kaava:



missä R_1 ja R_2 ovat samanlaisia tai erilaisia ja ne ovat vety tai substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös, R_3 on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen tai kolmiarvoinen hiilivetyjäännös, kukin R_4 on samanlainen tai erilainen ja on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös, kukin R_5 on samanlainen tai erilainen ja on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös, R_6 on vety, substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös tai ioninen substituentti, a ja b ovat sama tai eri luku ja niiden arvo on 0 tai 1, ja x ja y ovat sama tai eri luku ja niiden arvo on 0 tai suurempi; edellyttäen, että vähintään kaksi ryhmistä R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 ja R_6 on hiilivetyjäännös, jossa on enemmän kuin 2 hiiliatomia ryhmien R_1, R_2 ja R_6 tapauksessa, tai enemmän kuin 2 sivuryhmän muodostavaa hiiliatomia ryhmien R_3, R_4 ja R_5 tapauksessa; tai kaava



(ii)

missä R_7 ja R_8 ovat samanlaisia tai erilaisia ja ne ovat vety tai substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös, R_9 ja R_{12} ovat samanlaisia tai erilaisia ja ne ovat substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen tai kolmiarvoinen hiilivetyjäännös, kukin R_{10} on samanlainen tai erilainen ja on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös, kukin R_{13} on samanlainen tai erilainen ja on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös, R_{11} ja R_{14} ovat samanlaisia tai erilaisia ja ne ovat vety tai substituoitunut tai substituoitumaton yksiarvoinen hiilivetyjäännös tai ioninen substituentti, R_{15} on substituoitunut tai substituoitumaton kaksiarvoinen hiilivetyjäännös, d ja e ovat sama tai eri luku, ja niiden arvo on 0 tai 1, ja f ja g ovat sama tai eri luku, ja niiden arvo on 0 tai enemmän; edellyttäen, että vähintään kaksi ryhmistä R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14} ja R_{15} ovat hiilivetyjäännös, joissa on enemmän kuin 2 hiiliatomia ryhmien R_7, R_8, R_{11} ja R_{14} tapauksessa, tai joissa on enemmän kuin 2 sivuryhmiä muodostavaa hiiliatomia ryhmien R_9, R_{10}, R_{12}, R_{13} ja R_{15} tapauksessa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se toteutetaan puskurin 0,01-1,0 painoprosenttisen määrän läsnäollessa levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumisen vähentämiseksi tässä menetelmässä.

4. Menetelmä levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumisen vähentämiksi menetelmässä vesipitoisissa koostumuksissa paksuntavana aineena käyttökelpoisen, vesipitoisen polymeeriemulsioin valmistamiseksi, jossa menetelmässä vesiemulsiona sekapolymeroidaan:

(a) noin 1-99,8 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa;
(b) noin 0-98,8 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentti (a);
(c) noin 0,1-98,9 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria, joka on eri kuin komponentit (a) ja (b);
(d) noin 0-20 paino-% tai enemmän yhtä tai usempaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentit (a), (b) ja (c); sekä
(e) yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, jo(t)ka on johdettu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, ja joka tai jotka ovat erilaiset kuin komponentit (a), (b), (c) ja (d) sellaisena määränä, joka riittää vähentämään levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumista tässä menetelmässä.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se toteutetaan puskurin 0,01-1,0 painoprosenttisen määrän läsnäollessa levyjen ja/tai kovien hiukkasten muodostumisen vähentämiseksi tässä menetelmässä.

6. Polymeeri, joka käsittää seuraavien komponenttien välisen reaktiotuotteen:

(a) noin 1-99,8 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa;
(b) noin 0-98,8 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentti (a);
(c) noin 0,1-98,9 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria, joka on eri kuin komponentit (a) ja (b);
(d) noin 0-20 paino-% tai enemmän yhtä tai usempaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentit (a), (b) ja (c); sekä

(e) noin 0,1-25 paino-% yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, jo(t)ka on johdettu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, ja joka tai jotka ovat erilaiset kuin komponentit (a), (b), (c) ja (d).

7. Vesipitoinen polymeeriemulsio, jota voidaan käyttää paksuntavana aineena vesipitoisissa koostumuksissa, kun polymeeri on liuotettu siihen, t u n n e t t u siitä, että emulsio käsittää vettä ja emulgoituja polymeerihiukkasia, jotka on valmistettu monomeereista, jotka käsittävät

(a) noin 1-99,8 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa;
(b) noin 0-98,8 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentti (a);
(c) noin 0,1-98,9 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria, joka on eri kuin komponentit (a) ja (b);
(d) noin 0-20 paino-% tai enemmän yhtä tai usempaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentit (a), (b) ja (c); sekä
(e) noin 0,1-25 paino-% yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, jo(t)ka on saatu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, ja joka tai jotka ovat erilaiset kuin komponentit (a), (b), (c) ja (d).

8. Lateksimaalikoostumuksessa, joka käsittää polymeeria, vettä, pigmenttiä ja paksunninta, t u n n e t t u siitä, että vähintään osa siihen liuotetusta paksuntimesta on valmistettu monomeereista, jotka käsittävät

(a) noin 1-99,8 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa;
(b) noin 0-98,8 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentti (a);

(c) noin 0,1-98,9 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria, joka on eri kuin komponentit (a) ja (b);
(d) noin 0-20 paino-% tai enemmän yhtä tai usempaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentit (a), (b) ja (c); sekä
(e) noin 0,1-25 paino-% yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, jo(t)ka on johdettu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, ja joka tai jotka ovat erilaiset kuin komponentit (a), (b), (c) ja (d).

9. Menetelmä vesipitoisen koostumuksen paksuntamiseksi, t u n n e t t u siitä, että tässä menetelmässä

(1) vesipitoiseen koostumukseen lisätään sellaista polymeeria, joka on valmistettu polymeroimalla monomeereja, jotka käsittävät:

(a) noin 1-99,8 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa;
(b) noin 0-98,8 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentti (a);
(c) noin 0,1-98,9 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria, joka on eri kuin komponentit (a) ja (b);
(d) noin 0-20 paino-% tai enemmän yhtä tai usempaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentit (a), (b) ja (c); sekä
(e) noin 0,1-25 paino-% yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, jo(t)ka on johdettu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, ja joka tai jotka ovat erilaiset kuin komponentit (a), (b), (c) ja (d),

(2) polymeeri liuotetaan tähän vesipitoiseen koostumukseen.

10. Vesipitoinen koostumus, joka käsittää vettä ja paksunninta, t u n n e t t u siitä, että vähintään osa siihen liuotetusta paksuntimesta on valmistettu monomeereista, jotka käsittävät:

(a) noin 1-99,8 paino-% yhtä tai useampaa alfa,beeta-monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa;
(b) noin 0-98,8 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentti (a);
(c) noin 0,1-98,9 paino-% yhtä tai useampaa monoetyleenisesti tyydyttymätöntä makromonomeeria, joka on eri kuin komponentit (a) ja (b);
(d) noin 0-20 paino-% tai enemmän yhtä tai usempaa polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on eri kuin komponentit (a), (b) ja (c); sekä
(e) noin 0,1-25 paino-% yhtä tai useampaa akrylaattia ja/tai metakrylaattia, jo(t)ka on johdettu vahvasta haposta tai vahvan hapon suolasta, ja joka tai jotka ovat erilaiset kuin komponentit (a), (b), (c) ja (d).