

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 950840 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **950840**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F 2/38
C08F 2/22

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.08.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.02.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **23.02.1995**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **21.08.1993 PCT/EP1993/002251**
Internationell ansökan - International
application

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

26.08.1992 US 935615 26.08.1992 US 935618
26.08.1992 US 935619

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Spitzer, Jan J., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • Midgley, Andrew, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • Takamura, Koichi, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • Lok, Karl P., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 • Xanthopoulos, Val. G., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
6 • Ditrich, Uwe, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Uusi polytelomerointimenetelmä ja polytelomeerisiä tuotteita

Nytt polytelomerisationsförfarande och polytelomeriska produkter

Uusi polytelomerointimenetelmä ja polytelomeerisiä tuotteita

Selostus

5 Keksintö koskee uutta polytelomerointimenetelmää ja näin valmistettuja aineita. Näitä tuotteita kutsutaan polytelomeereiksi. Joillain näistä polytelomeereistä on todettu olevan liimaominaisuuksia.

10 On tunnettua, että monomeerien, esim. styreenin, akryyli- tai metakryylihappoestereiden, butadieenin ja niiden seosten vapaaradikaalipolymerointi tuottaa polymeerejä, joita käytetään laajasti muoveissa, kumeissa, liimoissa jne. kuten esitetään polymeeritieteen kirjoissa, esim. L. Mandelkern: An Introduction to Macromolecules, 15 Springer verlag, New York, 1972, luku 1. Näiden polymeerien molekyylipainoa säädellään pienillä määrillä ketjunsiiirtoaineita (tyypillisesti alle 3 %) kuten yleisesti tunnetaan ja selostetaan esim. kirjassa G. Odian: "Principles of Polymerization", John Wiley & Sons, New York 20 1970, luvut 3.5 ja 3.6. Telomerointina tunnettu menetelmä on mainittu myös tässä kirjassa s. 226 - 227. Menetelmässä saaduilla tuotteilla on hyvin alhainen molekyylipaino, mihin päästään käyttämällä suurta määrää ketjunsiiirtoainetta (tyypillisesti 3 - 50 %) koko koostumuksesta. Keksintö 25 koskee peräkkäistä polymerointi- ja telomerointiyhdistelmämenetelmää, jota kutsutaan polytelomeroinniksi. Menetelmästä saatavia tuotteita kutsutaan polytelomeereiksi. Ensimmäisessä polymerointimenetelmässä käytettävien monomeerien ja ketjunsiiirtoaineiden tyyppiin ja määrään viitataan 30 polymeerisena vaiheena ja toisessa telomerointimenetelmässä käytettävien monomeerien ja ketjunsiiirtoaineiden tyyppiin ja määrään viitataan telomeerisena vaiheena. Polymeeriset ja telomeeriset vaiheet eroavat tavallisesti (mutta eivät välttämättä) monomeerikoostumukseltaan. Esim. liima- 35 koostumuksissa käyttökelpoisia polytelomeereja saadaan kun

polymeerisessä vaiheessa käytetään monomeerikoostumuksia, joista saatavien polymeerien lasiutumislämpötila on noin alle 25 °C, ja telomeerisessä vaiheessa monomeerikoostumuksia, joista saatavien telomeerien lasiutumislämpötila on yli -10 °C.

Erityisesti tämä keksintö koskee polytelomeroointeja, jotka suoritetaan oleellisesti veteen liukenemattomien monomeerien vesiemulsioissa, joihin sisältyy emulgointiaineita ja muita lisäaineita, joita tavallisesti käytetään emulsiopolymeroinnin alalla ja joita on esitetty kirjassa D.C. Blackley: Emulsion Polymerization, Applied Science Publishers, 1975. Vielä lähemmin keksintö koskee butadieenin ja styreenin polytelomeroointia, johon valinnaisesti sisältyy pieninä määrinä happamia komonomeereja kuten itakoni-, akryyli- tai metakryylihappoja tai polaarisia monomeereja kuten akryyliamidia, N-metyloliakryyliamidia ja muita. Polytelomeroointikeksintö soveltuu kuitenkin muille monomeereille ja komonomeereille, joita tavallisesti käytetään emulsiopolymeroinnissa.

Tieteellisessä ja teknisessä kirjallisuudessa ja patenteissa ei ole viitteitä peräkkäisestä polymerointi- ja telomeroointiyhdistelmämenetelmästä (polytelomeroinnista) ja näin valmistetuista tuotteista (polytelomeereista). Kirjallisuudessa on esitetty joitain muunnoksia (yksi, kaksi tai kolme polymerointivaihetta) emulsiopolymeroinnista sekä erilaisia käyttöjä näille tuotteille. Emulsiopolymeroinnin tavallisen käytännön mukaan polymeerinen vaihe on se, jossa osa kaikista monomeereista polymeroidaan joko panos- tai puolijatkuvalla polymerointimenetelmällä. Joitain esimerkkejä tällaisista emulsiopolymeereista liimakoostumuksissa käytettäväksi ovat seuraavat. US-patenttijulkaisuissa 4 445 959 ja 4 419 481 esitetään styreeni/butadieeniemulsiopolymeerejä liimakoostumuksissa käytettäväksi; nämä emulsiopolymeerit valmistetaan yksitai kaksivaiheisella emulsiopolymerointimenetelmällä ilman

telomeerista vaihetta. Ensimmäinen polymeerinen vaihe on tavallisesti panosmenetelmä (osa monomeereista pannaan reaktoriin ennen reaktion alkamista) ja toinen vaihe on jatkuva menetelmä (osa monomeereista lisätään ensimmäiseen reagoivaan polymeeriseen vaiheeseen jonkun ajanjakson kuluessa). Styreenistä, butadieenistä ja yhdestä lisämonomeerista valmistettu emulsiopolymeeri on esitetty US-patenttijulkaisussa 4 438 232, jossa myös käytetään yksitai kaksivaiheista emulsiopolymerointia, mutta ilman telomeerista vaihetta. Kaksivaiheisella peräkkäisellä polymeroinnilla ilman telomerointivaihetta valmistettu emulsiopolymeeri on esitetty US-patenttijulkaisussa 4 830 240. Melko monimutkainen menetelmä polymeroinnista kolmessa vaiheessa ilman telomeerista vaihetta on esitetty US-patenttijulkaisussa 4 742 108.

On olemassa vain vähän telomerointimenetelmään tai näin valmistettuihin alhaisen molekyylipainon omaaviin tuotteisiin liittyviä keksintöjä. US-patenttijulkaisu 3 867 481 esittää alhaisen molekyylipainon omaavien polymeerien kopolymerointia alkyylimetakrylaateista ja styreenistä käytettäväksi prosessointiapuaineena polyvinyylihalidihartseille. US-patenttijulkaisu 4 912 169 esittää alhaisen molekyylipainon omaavia tuotteita, jotka on valmistettu alkyyl- ja sykloalkyyliakrylaateista ja metakrylaateista käyttäen suuria määriä ketjunsiiirtoaineita liimakoostumusten lisäaineissa käytettäväksi.

US-patenttijulkaisu 4 145 494 esittää menetelmän polydieenipolymeerien, esim. butadieenin, ja niiden sekä muiden ei-dieenimonomeerien kopolymerien geeliytymisen vähentämiseksi panemalla ketjunsiiirtoaine (joskus yhdessä monomeerien kanssa) polymeroitavaan monomeeriseokseen noin 75 % konversiolla monomeerista polymeeriksi. Ketjunsiiirtolisäykset muodostavat alle 5 % kaikista reaktanteista ketjunsiiirtoaineen kokonaismäärän ollessa alle 2,5 %.

US-patenttijulkaisusta 4 501 845 tunnetaan kaksi-
vaiheinen menetelmä akryylimonomeerien polymeroimiseksi,
jossa ensimmäisessä vaiheessa ei ole ketjunsiiirtoainetta
tai ainakin se sisältää vähemmän ketjunsiiirtoainetta kuin
5 toinen vaihe.

Keksintö koskee uutta polytelomeroointimenetelmää ja
menetelmällä valmistettuja koostumuksia. Keksintö koskee
myös uusia liimakoostumuksia.

Keksinnön kohteena on vettä sisältävä polymeeridis-
persio, joka saadaan vapaaradikaali-vesiemulsiopolymeroi-
10 malla ainakin kahta panosta A ja B sillä edellytyksellä,
että:

panosten A ja B vapaaradikaali-vesiemulsiopolyme-
rointi tapahtuu yhdessä reaktioastiassa,
15 panoksen A polymeroituminen alkaa eri ajankohtana
kuin panoksen B,

panoksen A monomeeri- ja ketjunsiiirtoainekoostumus
sisältää 0 - 3 paino-% ketjunsiiirtoainetta ja panoksen B
monomeeri- ja ketjunsiiirtoainekoostumus sisältää enemmän
20 ketjunsiiirtoaineita kuin panoksen A sillä edellytyksellä,
että ketjunsiiirtoaineen määrä panoksessa B on vähintään
5 paino-% jos ketjunsiiirtoaineen kokonaismäärä A:ssa ja
B:ssä on vähemmän kuin 2,5 % panosten A ja B monomeeri- ja
ketjunsiiirtoainekoostumuksen kokonaispainosta, tai sillä
25 edellytyksellä, että monomeereja ja ketjunsiiirtoainetta
lisätään ainakin osaksi jatkuvasti polymerointiastiaan,

panos A sisältää 85 - 50 paino-% butadieeniä, 15 -
50 paino-% styreeniä ja 0 - 20 paino-% karboksyylihappoja
tai ei-happamia polaarisia monomeereja, ja

30 monomeerikoostumus panoksissa A ja B on sellainen,
että lasiutumislämpötila, joka on saatu soveltamalla pa-
noksen A monomeerikoostumukselle Foxin yhtälöä, eroaa vä-
hintään noin 5 °C lasiutumislämpötilasta, joka on saatu
soveltamalla Foxin yhtälöä panoksen B monomeerikoostumuk-
45 selle.

Ketjungsiirtoaineet ovat sellaisia, että niiden ketjungsiirtovakio on suurempi kuin 0,1 määritettynä kuten teoksen "Polymer Handbook", kolmas painos 1988, sivuilla 81 - 93.

5 Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetuilla polytelomeerituotteilla on todettu olevan erinomaiset liimaominaisuudet. Lisäksi polytelomeeriset tuotteet on todettu käyttökelpoisiksi paperinpääällystyskoostumuksissa, asfaltin polymeerimodifioinnissa, sementtikoostumusten
10 polymeerimodifioinnissa, mattojen taustakoostumuksissa, vispilälisäysmenetelmissä, kuumasaumautuvissa liimoissa, konstruktio-liimoissa ja lattiatiili-liimoissa.

 Keksinnön mukaista polytelomero-intimenetelmää ja panoksen A (polymeerinen) ja panoksen B (telomeerinen)
15 dispersioita on esitetty seuraavassa yksityiskohtaisesti. Esitetään myös keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettuja uusia polytelomeerisia liimakoostumuksia.

 Patenttivaatimuksissa ja selityksessä annetut ketjungsiirtoaineiden paino-osuudet tarkoittavat monomeeri- ja
20 ketjungsiirtoaineiden koostumusta panoksissa A ja B vastavasti panosten A ja B kokonaiskoostumukseen nähden.

 Emulsiopolytelomero-intireaktio alkaa tavalliseen tapaan kuten tavallinen emulsiopolymerointimenetelmä emulsiopolymerointialan ammattilaisten toteuttamana.

25 Esimerkkejä lisäyhdisteistä (pinta-aktiiviset aineet, kolloidiset stabilointiaineet, suolat, initiaattorit, promootterit ja kelatointiaineet), joita tavallisesti käytetään emulsiopolymeroinnissa, on esitetty esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4 445 959, joka mainitaan viitteeksi.
30 Ensimmäisen polymeerisen vaiheen (panos A) koostumus on valittu tuottamaan korkean molekyyli-painon ja edullisesti matalan lasiutumislämpötilan omaavaa polymeeriä. Korkeaan molekyyli-painoon päästään käyttämällä pieniä määriä ketjungsiirtoaineita.

Panoksen A (polymeerinen vaihe) määrä prosentteina polytelomeroitavasta kokonaismäärästä on 5 - 95 %, mutta edullisesti 25 - 85 % ja tyypillisimmin 40 - 75 %. Panoksen A koostumus sisältää butadieeniä 85 - 50 % ja styreeniä 15 - 50 % ja valinnaisesti karboksyylihappoja tai ei-happamia polaarisia monomeereja, joita tiedetään käytettävän emulsiopolymeroinnissa, ja niiden seoksia pitoisuudella 0 - 20 %, edullisesti 0 - 5 % tästä ensimmäisestä polymeerikoostumuksesta. Ketjunsiiirtoaineen (edullisesti merkaptaanityyppinen) pitoisuus tässä koostumuksessa on 0 - 3 %, edullisesti 0 - 1,5 %. Butadieenin ja styreenin lisäksi voidaan käyttää muita monomeereja ja niiden seoksia styreenin ja butadieenin kanssa ja niiden keskinäisiä seoksia, joita tavallisesti käytetään emulsiopolymeroinnissa. Monomeereja ovat esimerkiksi styreeni, butadieeni, akryyli- ja metakryylihappojen esterit, vinyylisasetaatti, vinyylikloridi, kloropreeni, tetrafluorieteeni, eteeni, isopreeni, akrylonitriili ja myös seoksina sopivien silloitusmonomeerien kuten divinyylibentseenin kanssa ja erilaisten difunktionaalisten akryyli- ja metakryylihappoestereiden kanssa. Jotkut edellä luetelluista monomeeriyhdistelmistä eivät ehkä ole riittävän reaktiivisia ja emulsiopolymeroinnin alan ammattilaiset tunnistavat ne helposti.

Panoksen A koostumus voidaan saattaa reagoimaan monomeerista polymeeriksi eri konversioasteella 25 - 99 %, edullisesti 40 - 90 % ja tyypillisesti 55 - 80 %. Kun ensimmäisen vaiheen valittu konversioaste on saavutettu, aloitetaan sen lisääminen toiseen jatkuvaan telomeerimonomeerikoostumukseen.

Tämä B-panoskoostumus (telomeerinen vaihe, korkeampi ketjunsiiirtoainepitoisuus verrattuna panokseen A) sisältää suuren määrän ketjunsiiirtoainetta tuottaakseen hyvin alhaisen molekyylipainon omaaviin polymeereihin, ts. telomeereihin, joilla edullisesti, mutta ei välttämättä on

korkea lasiutumislämpötila. B-panoskoostumuksen kokonaismäärä prosentteina polytelomeroitavien monomeerien ja ketjunsiiirtoaineiden kokonaismäärästä on 95 - 5 %, edullisesti 75 - 15 % ja tyypillisesti 60 - 25 %. Mikä tärkeintä, koostumus sisältää vähintään 5 % ketjunsiiirtoainetta, mutta edullisimmin 5 - 30 % varmistaakseen alhaisen molekyyli-
lipainon omaavan telomeerisen fraktion synteessin. Muita monomeereja, esimerkiksi niitä, jotka on lueteltu edellä panokselle A, voidaan myös käyttää panoksessa B.

Kun B-panoksen monomeerit on lisätty, reaktion annetaan edetä oleellisesti 100 prosenttiin ennen reaktion pysäyttämistä neutraloimalla sopivalla reagenssilla ja siirtämällä lopulliseen strippaukseen jäännösmonomeerien poistamiseksi.

Polytelomeeristen tuotteiden ominaisuudet määräytyvät ensimmäisen polymeerisen ja toisen telomeerisen lisäyksen määrien ja koostumusten taitavasta valinnasta ja polymeerisen koostumuksen konversioasteesta. Nämä polytelomeeriset ominaisuudet määräytyvät myös tavallisista polymerointimuuttujista, esimerkiksi polymeerisen ja telomeerisen vaiheen lisäyksen kestosta, lämpötilasta polytelomeroointiprosessin eri vaiheissa, loppukonversiosta, reaktionopeudesta, emulsiopolymeroinnin alan ammattilaisten tuntiessa kaikkien näiden muuttujien vaikutukset.

On muitakin tapoja järjestää reaktio käyttäen panosten A ja B koostumuksia, esim. alhaisen molekyyli-
lipainon, korkean lasiutumispisteen omaava panos B voidaan sintetisoida ensin ja korkean molekyyli-
lipainon, alhaisen lasiutumispisteen omaava panos A voidaan saattaa reagoimaan toisena, ts. käänteisessä järjestyksessä kuin edellä on esitetty. Tässä tapauksessa menetelmää kutsutaan telopolymeroinniksi. Tai reaktio voidaan järjestää kolmeksi tai useammaksi peräkkäiseksi vaiheeksi erilaisilla panosten A ja B koostumuksilla, jotta saataisiin lisää vapautta poly-

telomeeristen ominaisuuksien halutun tasapainon manipulointiseksi.

5 Haluamatta sitoutua teoriaan keksijät arvelevat, että keksintö perustuu lukuisiin tieteellisiin periaatteisiin, jotka selittävät polytelomeerien uudet ja luonteenomaiset ominaisuudet ja jotka osoittavat kuinka näihin ominaisuuksiin voidaan päästä.

10 a) Sekoitusvaikutus. Ensimmäisen polymeerisen vaiheen reagoimattoman osan sekoituksella toisen telomeerisen vaiheen kanssa reaktion aikana on kaksi seurausta. Ensiksi sekoitusvaikutus johtaa polymeeristen ja telomeeristen ketjujen jatkuvuuteen ja vähenevään molekyylipainoon; sitten tällä uudella menetelmällä saavutetaan hyvin laaja molekyylipainojakauma, erityisesti jos polymeerinen vaihe 15 sisältää monomeereja, joissa on toinen reaktiivinen ryhmä, esimerkiksi dieenejä. Monomeerikoostumuksissa, joista puuttuu dieenisilloitusmonomeeri kuten butadieeni, voidaan käyttää lisänä silloitusmonomeeria kuten divinyylibentseeniä, jotta saavutettaisiin polymeerin geeliosa. Laaja molekyylipainojakauma on alkuna sille, että parantunut tasapaino 20 liimaominaisuuksissa, esimerkiksi tartunta ja leikkaus voi toteutua. Toiseksi jos telomeerinen vaihe sisältää monomeereja, joilla saadaan korkeampi lasiutumislämpötila kuin polymeerisessä vaiheessa käytetyillä monomeereilla, toisessa telomeerisessä vaiheessa syntetisoituvilla polymeerisillä ja telomeerisillä ketjuilla on sekä vähenevä molekyylipaino että nouseva lasiutumislämpötila. 25 Laaja lasiutumislämpötila-alue on alkuna sille, että näillä tuotteilla voi olla parantuneet liimaominaisuudet korkeassa lämpötilassa. 30

b) Faasierottuminen. Polytelomeerisissä tuotteissa ei tavallisesti ole terävää rajaa ensiksi syntetisoitavan polymeerin ja reaktiossa myöhemmin syntetisoitavan alhaisen molekyylipainon omaavien telomeerien välillä. Jos alhaisen molekyylipainon omaava fraktio kuitenkin ei ole 35

yhteensopiva polymeerisen fraktion kanssa, voi lateksipartikkeleissa tai polytelomeerikalvoissa esiintyä eriasteista faasierottumista. Faasierottuminen voi johtaa polymeeriominaisuuksien erilaiseen tasapainoon kuten tunnettua kaksilohko- ja kolmilohkokopolymeerien alalta, mitä on kuvattu esimerkiksi kirjassa N.R. Legge, G. Holden ja H.E. Schroeder: "Thermoplastic Elastomers", Hanser Publishers, New York, 1987.

c) Oksastusvaikutus. Jos ensimmäisessä polymeerisessä vaiheessa syntetisoitavassa polymeerissä on joitain reaktiivisia ryhmiä (esim. toinen kaksoissidos dieenimonomeerissa, kuten butadieeni) toisessa telomeerisessä vaiheessa syntetisoitavilla ketjuilla on mahdollisuus reagoida tällaisen polymeerin kanssa, ts. oksastua ja kiinnittyä siten pysyvästi polymeeriin. Kun polymeerisen vaiheen annetaan reagoida korkealla konversiolla tai oleellisesti 100 % konversiolla kohdassa a) esitetyt sekoitusvaikutukset minimoituvat tai eliminoiduvat oleellisesti, mutta polytelomero-intimenetelmä sallii silti alhaisen molekyyllipainon omaavien telomeerien oksastua polymeerisessä vaiheessa syntetisoituneisiin polymeeriketjuihin. Oksastuminen voi vähentää alhaisen molekyyllipainon omaavia telomeereja polytelomeerisessä aineessa erityisesti niiden ollessa nestemäisiä.

d) Läheinen yhdistyminen. Jopa nekin ketjut, jotka eivät oksastu, yhdistyvät läheisesti polymeeriin samassa lateksipartikkelissa. Läheiseen yhdistymiseen ei voida päästä sekoittamalla tavallisesti erikseen emulgoituja ja dispergoituja hartseja emulsiopolymeerien kanssa tai sekoittamalla erilaisen molekyyllipainon ja erilaisen lasiutumislämpötilan omaavia emulsiopolymeerejä ellei sekoiteta hyvin monia erittäin pienen partikkelikoon omaavia emulsiopolymeereja. Läheinen sekoittaminen on alkuna sille, että polytelomeereja voidaan käyttää liimoina tarvitsematta sekoittaa niihin lisää alhaisen molekyyllipainon omaavia

lisäaineita kuten tahmennushartseja kuten on yleinen käytäntö liimakoostumusten alalla. Näitä vaikutuksia voidaan demonstroida muuttamalla geelipermeaatiokromatografialla määritettyä molekyylipainojakaumaa ja laajentamalla aluet-

5 ta, jolla dynaamismekaanisella analyysillä määritetty lasiutumisen tapahtuu. Joillekin koostumuksille olemme saaneet myös elektronimikroskooppikuvia polymeerikalvoista, jotka esittävät erillisiä ja säännöllisiä mikroalueita telomeerisistä hartseista (korkea lasiutumislämpötila ja al-

10 hainen molekyylipaino) jatkuvassa pehmeässä polymeerimatriisissa (alhainen lasiutumislämpötila ja korkea molekyylipaino).

Seuraavat esimerkit on esitetty havainnollistamaan keksintöä:

15 Esimerkki 1

Polytelomeroinnin ja polymeroinnin vertailua

Tarkoituksena tarjota todisteita aiemmin mainitusta tieteellisestä olettamuksesta suoritettiin emulsiopolyme-

20 rointi ja emulsiopolytelomerointi samalla monomeerien ja ketjunsiiirtoaineiden kokonaiskoostumuksella. Koostumukset on esitetty taulukossa 1 yhdessä molekyylipainojakautumien kanssa. Nähdään, että polymeerin tapauksessa 24 % koko polymeeristä on molekyylipainoltaan suurempi kuin 20 000, mutta polytelomeerin tapauksessa saman fraktion molekyylipaino on suurempi kuin 110 000. Polytelomeerin molekyylipainojakauma on paljon leveämpi kuin polymeerin molekyylipainojakauma, mitä osoittaa polydispersiivisyysindeksi. Tulokset osoittavat myös, että polytelomeerin vetolujuus on noin 3 kg/m² 2 500 % venymällä, kun taas polymeerillä ei

30 ole mitattavaa vetolujuutta.

Tällä erityisellä polytelomeerilla oli käyttökel-

35 poisia tarraliimaominaisuuksia, kuten taulukossa 2 on esitetty, kun taas alhaisen molekyylipainon omaavalla polymeerillä ei itsessään ole käyttökelpoisia liimaominaisuuksia.

Taulukko 1

Polymeroinnin ja polytelomeroinnin vertailua samalla kokonaiskoostumuksella

5	Koostumus	Esimerkki 1 Polymerointi	Esimerkki 2 Polytelomerointi
			Polymeerin vaihe Telomeerinen vaihe
	Styreeni	49,4	20,9
	Butadieeni	45,8	38,7
10	Itakoni happo	1,0	1,3
	1-dodekyylimerkaptaani	4,8	0,4
	Polymeerisen vaiheen konversio		64%
15	Molekyyllipainojakauma Mw	Polymeeri	Polytelomeeri
	2,3%	>110,000	>7,400,000
	10%	> 38,000	> 440,000
	24%	> 20,000	> 110,000
	49%	> 10,000	> 15,000
20	81%	> 4,500	> 4,500
	Liukenemattomia(geeli) (%)	nolla	3
	Polydispersiivisyys Mw	2,4 17,000	92 710,000
	Veto & venymä	nolla	3.2 & 2500%

Esimerkit 2 - 4

Molekyyllipainojakautuman säätely

Esimerkit 2, 3 ja 4 taulukossa 3 osoittavat kuinka molekyyllipainojakaumaa modifioidaan muuttelamalla ketju-siirtoaineen pitoisuutta polymeerisessä vaiheessa. Esimerkki 2 osoittaa ketjunsiiirtoaineen pitoisuutta polymeerisessä vaiheessa siten, ettei muodostu oleellisesti liukenematonta polymeeriä (geeliä) ja saadulla polytelomeerillä on erittäin leveä molekyyllipainojakauma, mitä osoittaa erittäin suuri polydispersiivisyysindeksi. Esimerkki 3

osoittaa, että kun ketjungsiirtäjän pitoisuutta polymeerisessä vaiheessa vähennetään, polymeerin liukenematon osuus lisääntyy noin 26 prosenttiin ja liukoisen osan painokeskimääräinen molekyylipaino vähenee rajusti. Esimerkki 4 osoittaa, että kun ketjungsiirtäjän pitoisuus polymeerisessä vaiheessa kasvaa, liukenematonta polymeeriä ei muodostu, mutta polymeerin molekyylipaino vähenee oleellisesti. Nämä esimerkit osoittavat, että polytelomeroointimenetelmä vastaa ketjungsiirtoainepitoisuuden yleisiltä muutoksilta odotettua tyyliä, ja siten ammattilaiset emulsiopolymeeroinnin alalla voivat helposti toteuttaa tämän menetelmän.

Taulukko 2

Polytelomeerin tarraominaisuudet polymeeriin verrattuna

	Esimerkki 1 (polymeeri)	Esimerkki 2 (polytelomeeri)
15 180° kuorintalujuus (Mylar ruostumattomalla teräksellä)	2,1 (0,6)	12,95 (3,7)
20 N/2 cm (lb/tuuma)		
Silmukkatartunta 30 s	nolla	7,7 (2,2)
Dwell (Mylar ruostumat- tomalla teräksellä)		
N/2 cm (lb/tuuma)		
25 Leikkaus (1"x ½" 1/kg) (h)	nolla	4,0



Taulukko 3

Molekyyllipainojakautumien vertailu

Koostumus	Esimerkki 3		Esimerkki 2		Esimerkki 4	
	Polymeerin	Telomeerin	Polymeerin	Telomeerin	Polymeerin	Telomeerin
Styreeni	20,9	28,5	20,9	28,5	20,8	28,5
Butadieeni	38,9	7,1	38,7	7,1	38,8	7,1
Itakonihappo	1,3	0,6	1,3	0,6	1,3	0,6
t-dodekyyliimer- kaptani	0,18	4,4	0,42	4,4	0,66	4,4
yhteensä	61,3	40,6	61,3	40,6	61,4	40,6
Polymeerin vaiheen konversio (%)	64		64		68	
Molekyyllipaino (GPC, THF)						
Liukenenemattomia, % (makro)	22		3		0	
Liukenenemattomia, % (mikro)	4		0		0	
Liukseen Mw	66,000		710,000		99,000	
Liukseen polydis- persiivisyys	11		92		11	

Esimerkki 5**Polytelomeeri, jolla monifaasikalvomorfologia**

On mahdollista valmistaa lateksipolymeereja, joista kuivatuilla kalvoilla on monifaasimorfologia määritettynä sopivalla sivelytekniikalla ja ottamalla näin sivelyistä kalvoista elektronimikroskooppikuvia. Taulukossa 4 on esitetty polymeerisiä ja telomeerisiä koostumuksia, joissa ainoastaan styreeniä käytetään telomeerisessä koostumuksessa ja joissa sekä telomeerisissä että polymeerisissä vaiheissa on lisääntynyt määrä happamia monomeereja (metakryylihapo).

Tämä lateksipolytelomeeri esimerkissä 5 paksunnettiin paksunnosaineella (Acrysol GS, Rohm ja Haas), vedettiin ABS-muovilevyille ja kuivatettiin 5 minuuttia 80 °C:ssa jolloin saatiin paksuudeltaan noin 50 mikrometrin paksuinen polytelomeerikalvo. Tälle kuivatulle kalvolle laminoitiin polyesterikalvonauha (Mylar) 4,5 lb telan avulla. Kalvoa ilmastoitiin uunissa neljän tunnin ajan 70 °C:ssa ja sitten kuorintalujuus määritettiin Instron vetolaitteella välittömästi antamatta näytteen jäähtyä. Näytteen kuorintalujuus oli noin 7 lb/tuuma kun sitä vastoin samassa kokeessa esimerkissä 2 esitetyn polytelomeerin kuorintalujuus oli vain 3 lb/tuuma ja esimerkin 1 mukaisella alhaisen molekyylipainon omaavalla polymeerillä ei ollut kuorintalujuutta tässä korotetussa lämpötilassa. Siten näillä polytelomeereilla on käyttökelpoisia liimaominaisuuksia korotetuissa lämpötiloissa.

Taulukko 4**Monifaasipolytelomeerin koostumus (esimerkki 5)**

	<u>Polymeerinen vaihe</u>	<u>Telomeerinen vaihe</u>
Styreeni	12	33
Butadieeni	45	-
Itakonihapo	1,3	0,6
Metakryylihapo	3,0	3,0
t-dodekyylimerkaptani	0,4	4,4
Polymeerisen vaiheen konversio (%)		

Esimerkki 6

Liima, jolla on parantunut kuorintalujuus huoneen lämpötilassa

5 Joissain sovellutuksissa on suotavaa päästä hyvään kuorintalujuustasapainoon laajalla lämpötila-alueella. Polytelomero-intimenetelmä ja näin saadut polytelomeeriset tuotteet ovat sopivia tähän sovellutukseen pääsemiseksi seuraavia koostumuksia käyttäen.

10	<u>Monomeerit ja</u>	<u>Polymeeri-</u>	<u>Kiinteä telomee-</u>
	<u>ketjunsiiroaine</u>	<u>koostumus %</u>	<u>rinen koostumus</u>
	Styreeni	20,9	37,4
	Butadieeni	38,7	nolla
	t-dodekyylimerkaptaani	0,42	2,6

15

Kun alkuperäinen vesi, pinta-aktiiviset aineet ja muut apuaineet, joita tavallisesti käytetään emulsiopolymeroinnin alalla mukaan lukien pienet määrät polaarisia monomeereja oli panostettu, alkuseos lämmitetty 75 °C polymerointilämpötilaan ja injektoitu tavallinen katalyyttiliuos, polymeerinen koostumus pumpattiin reaktoriin 3 tunnissa vakio pumpausnopeudella. Kun vielä tunti oli odotettu ensimmäisen polymeerisen koostumuksen konveriso oli 75 %, kun toinen telomeerinen koostumus pumpattiin reaktoriin kahdessa tunnissa. Sitten lämpötila nostettiin 85 °C:seen ja reaktion annettiin saavuttaa oleellisesti täydellinen konversio. Lopputuote oli stabiili lateksi-emulsio, jonka partikkelikoko oli 174 nm, kokonaiskiinto-ainepitoisuus 48 % ja pH 2,25. Tämän emulsion pH säädettiin arvoon 7,5 ja emulsio stripattiin sitten tavalliseen, emulsiopolymeroinnin alalla tunnettuun tapaan.

30

Tähän valmiiseen lateksi-emulsioon lisättiin pieni määrä Acrysol GS (Rohm and Haas) paksunnosainetta viskositeetin nostamiseksi noin 1 500 cP:iin, ja tämä paksunnettu lateksi vedettiin 1/4" paksuiselle 2" x 4" levyisel-

35

le ja pituiselle liuskalle ja kuivattiin uunissa 5 min 70 °C:ssa. Näin saatiin tarrakalvo, jonka paksuus oli noin 50 mikrometriä. Polyesterikalvonauhat, leveys 1" ja paksuus 0,0015", laminoitiin näille liimakerroksille 4,5 lb telan kanssa. Kun näitä näytteitä oli ilmastoitu 24 tuntia huoneen lämpötilassa 180° kuorintalujuus määritettiin Instron-vetokoneen avulla. Muita näytteitä ilmastoitiin vielä neljä tuntia 70 ja 100 °C uunissa. Näytteet otettiin pois uunista ja niiden kuorintalujuus testattiin Instron-vetolaitteessa 15 sekunnin kuluessa antamatta niiden jäähtyä.

Testin tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa, jossa on esitetty testitulokset tavalliselle styreenibuta-dieenipolymeerille (Butofan NS 222, BASF Corp.). Nähdään, että polytelomeeri säilyttää saman korkean kuorintalujuuden 70 °C:ssa kuin huoneen lämpötilassa kun taas tavallisen lateksiliiman kuorintalujuus on alhainen korkeammissa lämpötiloissa.

Taulukko 5

Polytelomeeriliimojen vertailu tavallisten polymeeristen liimojen kanssa polyesterikalvo/ABS laminaatille

<u>Lämpötila</u>	<u>Kuorintalujuus N/2 cm (lb/tuuma)</u>		
	<u>@ H.T.</u>	<u>@ 70 °C</u>	<u>@ 100 °C</u>
25 Tavallinen tarraliima (Butofan NS 222)	21 (6,0)	8,75 (2,5)	2,45 (0,7)
Esimerkki 6	23,8 (6,8)	20,3 (5,8)	8,75 (2,5)

Patenttivaatimukset

1. Vettä sisältävä polymeeridispersio, joka saadaan vapaaradikaali-vesiemulsiopolymeroimalla ainakin kahta panosta A ja B, t u n n e t t u siitä, että:

panosten A ja B vapaaradikaalivesiemulsiopolymerointi tapahtuu yhdessä reaktioastiassa,

panoksen A polymeroituminen alkaa eri ajankohtana kuin panoksen B,

panoksen A monomeeri- ja ketjunsiiirtoainekoostumus sisältää 0 - 30 paino-% ketjunsiiirtoainetta ja panoksen B monomeeri- ja ketjunsiiirtoainekoostumus sisältää enemmän ketjunsiiirtoaineita kuin panoksen A sillä edellytyksellä, että ketjunsiiirtoaineen määrä panoksessa B on vähintään 5 paino-% jos ketjunsiiirtoaineen kokonaismäärä A:ssa ja B:ssä on vähemmän kuin 2,5 % panosten A ja B monomeeri- ja ketjunsiiirtoainekoostumuksen kokonaispainosta, tai sillä edellytyksellä, että monomeereja ja ketjunsiiirtoainetta lisätään ainakin osaksi jatkuvasti polymerointiastiaan,

panos A sisältää 85 - 50 paino-% butadieeniä, 15 - 50 paino-% styreeniä ja 0 - 20 paino-% karboksyylihappoja tai ei-happamia polaarisia monomeereja, ja

monomeerikoostumus panoksissa A ja B on sellainen, että lasiutumislämpötila, joka on saatu soveltamalla panoksen A monomeerikoostumukselle Foxin yhtälöä, eroaa vähintään noin 5 °C lasiutumislämpötilasta, joka on saatu soveltamalla Foxin yhtälöä panoksen B monomeerikoostumukselle.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, t u n n e t t u siitä, että ketjunsiiirtoaineen kokonaismäärä on suurempi kuin 2,5 % panosten A ja B monomeerien ja ketjunsiiirtoaineiden kokonaiskoostumuksen painosta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, t u n n e t t u siitä, että ketjun-

siirtoaineen määrä panoksessa B on vähintään 5 - 30 % monomeerien ja ketjunsiiirtoaineen koostumuksesta panoksessa B.

5 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, t u n n e t t u siitä, että panoksissa A ja B monomeerit ja ketjunsiiirtoaine lisätään ainakin osaksi jatkuvasti.

10 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, t u n n e t t u siitä, että monomeerit ja ketjunsiiirtoaine lisätään polymerointiastiaan jatkuvasti.

15 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, t u n n e t t u siitä, että panoksen A polymerointi alkaa ensin.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, t u n n e t t u siitä, että panoksen B polymerointi alkaa ensin.

20 8. Patenttivaatimusten 1 - 7 mukaisten vesidisersioiden käyttö liimana.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukaisen liiman käyttö, t u n n e t t u siitä, että panoksen B monomeerikoostumuksella on korkeampi lasiutumislämpötila.

25 10. Patenttivaatimuksen 8 mukaisen liiman käyttö, t u n n e t t u siitä, että panoksen B monomeerikoostumuksen lasiutumislämpötila on vähintään 30 °C.