

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) FI 922971 A7

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **922971**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F 2/22
C08F291/14
C08F285/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **26.06.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.06.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.12.1992**

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

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

27.06.1991 US 722562

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Amick, David Richard, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

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

3 • Emmons, William David, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Oksaskopolymeerejä

Ymppolymerer

Oksaskopolymeereja - Ympäpolymerer

Tämä keksintö koskee oksaskopolymeereja.

5

Tämä keksintö koskee myös menetelmiä niiden valmistamiseksi ja niitä sisältäviä vesipitoisia polymeerikoostumuksia.

10

Erityisesti tämä keksintö koskee kaksivaiheista vesiemulsiopolymerointia, jossa ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan makromonomeeri polymeroimalla vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria merkaptto-olefiiniyhdisteen läsnäollessa, minkä jälkeen toisessa vaiheessa polymeroidaan makromonomeerissa olevat etyleenisesti tyydyttämättömät pääte-

15

ryhmät vähintään yhden etyleenisesti tyydyttämättömän toisen monomeerin kanssa oksaskopolymeerin muodostamiseksi.

Oksaskopolymeeri määritellään makromolekyyliksi, joka muodostuu, kun polymeeri- tai kopolymeeriketjuja kiinnitetään sivuketjuiksi polymeerirunkoon. Yleensä sivuketjuilla on eri koostumus kuin runkoketjulla. Johtuen kyvystä yhdistää kemiallisesti erilaisia polymeerisegmenttejä yhteen molekyyliin oksaskopolymeereilla on ainutlaatuisia ominaisuuksia, mikä tekee ne hyödyllisiksi niiden pinta-aktiivisten ominaisuuksien vuoksi erityisesti stabiloitaessa muuten sekoittumattomien polymeerien fysikaalisia seoksia.

20

25

30

Tässä käytettynä termi "makromonomeeri" määritellään polymeeriksi tai kopolymeeriksi, jolla on suhteellisen alhainen moolimassa, kuten oligomeerilla; jossa on funktionaalinen ryhmä ketjun pääteosassa; ja joka voidaan polymeroida vapaaradikaalimekanismilla. Makromonomeereille on löytynyt käyttöä pintapäällysteissä, liimoissa, pehmittimissä ja pinta-aktiivisissa aineissa.

35

Makromonomeerit, jotka voidaan polymeroida vapaaradikaalimekanismilla, on perinteisesti valmistettu orgaanisissa liuottimissa kaksivaiheprosessilla. Ensiksi valmistetaan päätefunktionaalinen oligomeeri. Tätä seuraa oligomeerissa olevan

5 päätefunktionaalisuuden konvertoiminen uudeksi vapaaradikaalipolymeroituvaksi funktionaalisuudeksi.

Kun nämä makromonomeerit on kerran muodostettu, ne voidaan

10 polymeroida muiden monomeerien kanssa oksaskopolymerin saamiseksi, jolloin makromonomeeri muodostaa sivuketjuja muista moomeereista muodostettuun polymeerirunkoon. Samoin kuin makromonomeerin muodostus tämä oksaskopolymerointi suoritetaan tavallisesti orgaanisissa liuottimissa, mistä esi-

15 merkkejä on esitetty patentissa US-A-3 390 206.

Milkovich ja Schulz (J. of Applied Polymer Science, Vol. 27, 4473 - 4486 (1982)) ovat osoittaneet, että polystyreenimakromonomeerit, jotka on valmistettu orgaanisessa liuottimessa, voidaan liuottaa runkokomonomeeriin, emulgoida ja polymeroida vesiemulsiossa vapaaradikaalipolymerointiprosessilla. Makromonomeereja voidaan käyttää poistaen tai poistamatta niiden liuotin.

20

Ratkaiseva haitta näissä oksaskopolymeroinneissa on, että orgaaninen liuotin on välttämätön komponentti ja se on poistettava jossakin vaiheessa, jos halutaan saada liuotinvapaa tuote. Lisäksi lähestymistavassa, jota Milkovich et al. käyttivät, orgaanisessa liuottimessa muodostetut makromolekyylit eivät emulgoidu hyvin ja johtavat tämän vuoksi lopulliseen vesidispersioon, jossa polymeerit ovat suurten hiukkasten (1 - 5 mikronia) muodossa. Tämä on myös epämieluisaa, koska suuret hiukkaset laskeutuvat nopeasti eivätkä tämän vuoksi muodosta stabiilia dispersiota.

25

30

Japanilaisessa patenttihakemuksessa 62-289 293 paljastetaan menetelmä makromonomeerin valmistamiseksi ja makromonomeerin

35

konvertoimiseksi oksaskopolymeeriksi vesisuspension muodossa. Nämä makromonomeerit valmistetaan muodostamalla ensin esipolymeeri, jossa on funktionaalisia pääteryhmiä, kuten karboksyyliiryhmiä. Tämä esipolymeeri muodostetaan ilman orgaanista liuotinta polymeroimalla vinyylimonomeeria merkaptohappotyyppisen ketjunsiirtoaineen, kuten merkaptoetikkahapon läsnäollessa. Ketjunsiirtoaine antaa esipolymeerien pääteosalle karboksyyliiryhmäfunktionaalisuutta. Tämä esipolymeeri on edullista valmistaa vesisuspensioprosessilla, ja eristää sitten vaiheessa, joka vaatii veden poistoa. Vaihtoehtoisesti esipolymeeri voidaan valmistaa möhkälepolymerointiprosessilla. Emulsiopolymerointiprosessin väitetään kärsivän merkaptohappoketjunsiirtoaineen pienestä ketjunsiirtotehosta.

Kuiva esipolymeeri liuotetaan sitten vinyylimonomeeriin ja sen annetaan reagoida toisen yhdisteen kanssa, joka sisältää sekä vinyyliryhmän että funktionaalisen ryhmän, joka on reaktiivinen esipolymeerissa olevan funktionaalisen pääteryhmän kanssa. Reaktiota hidastetaan niin, ettei liuottimena käytetty vinyylimonomeeri eikä toisen yhdisteen vinyyliosa polymeroidu. Esipolymeerin reaktio toisen yhdisteen kanssa on välttämätön vaihe vinyylifunktionaalisuuden antamiseksi makromonomeerille. Makromonomeeri/vinyylimonomeeriliuos voidaan sitten polymeroida möhkäleprosessilla tai suspensioprosessilla. Väitetään, että emulsiopolymerointiprosessi ei ole käyttökelpoinen, koska makromonomeeri/vinyylimonomeeriliuoksen emulsiostabiilisuus "ei ole kovin hyvä".

Japanilaisessa patenttihakemuksessa 63-148 202 paljastetaan menetelmä oksaskopolymeerien valmistamiseksi käyttäen vesiemulsiopolymerointiprosessia. Makromonomeeri liuotetaan vinyylimonomeeriin ja tämä liuos emulgoidaan ja polymeroidaan sitten. Makromonomeeri voidaan valmistaa millä tahansa alalla aikaisemmin tunnetulla kaksivaihemennettelyllä, joista useimmissa käytetään liuotinta, ja sen jälkeen makromonomeeri liuotetaan vinyylimonomeeriin. Makromonomeeri/vinyyli-

monomeeriliuoksen emulgointi on erittäin vaikeaa ja vaatii hyvin erikoisten pinta-aktiivisten aineiden tai niiden parien käyttöä yhdessä emulgoinnin kanssa, joka tapahtuu homogenisaattorilla tai ultraäänialloilla. Prosessi on energiaa kuluttava ja saa aikaan vesidispersioita, joiden keskihiukkaskoko on 480 nm ja jotka ovat jonkin verran epästabiileja ja laskeutuvat hitaasti.

Tämä keksintö pyrkii voittamaan ongelmat, jotka liittyvät alan aikaisempiin prosesseihin.

Tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukaisesti aikaansaadaan vesiemulsiopolymerointimenetelmä oksaskopolymeerin valmistamiseksi, joka käsittää ensimmäisen vaiheen ja toisen vaiheen ja jonka ensimmäisessä vaiheessa vähintään yhtä ensimmäistä etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria polymeroidaan vähintään yhden merkapto-olefiiniyhdisteen läsnäollessa makromonomeerin muodostamiseksi, jossa on vinyyliipääteryhmät, ja toisessa vaiheessa vähintään yhtä toista etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria polymeroidaan makromonomeerin kanssa kopolymerin muodostamiseksi, jonka runko on muodostunut vähintään yhden toisen etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin yksiköistä ja sivuketjut ovat muodostuneet makromonomeerista.

Tämän keksinnön toisen kohdan mukaisesti aikaansaadaan oksaskopolymeeri, joka sisältää a) makromonomeerisivuketjun, joka on muodostunut vähintään yhden ensimmäisen etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin polymeroiduista monomeeriyksiköistä; b) rungon, joka on muodostunut vähintään yhden toisen etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin polymeroiduista yksiköistä; ja c) merkapto-olefiiniyhdistettä, joka on kiinnitetty sekä makromonomeeriin että runkoon siten, että merkapto-olefiiniyhdisteen merkapto-osa on kiinnitetty makromonomeeriin ja merkapto-olefiiniyhdisteen vinyyliosa on kiinnitetty runkoon.

Tämän keksinnön kolmannen kohdan mukaisesti aikaansaadaan polymeerikoostumus, joka koostuu vesidispersiosta, jonka muodostaa tämän keksinnön toisen kohdan mukainen oksaskopolymeeri sekoitettuna sopivaan kantoaineeseen.

5

Tämän keksinnön oksaskopolymeerituotteissa yhdistyvät polymeroinnin vaiheessa yksi muodostettujen makromonomeerien halutut ominaisuudet polymeroinnin vaiheessa kaksi muodostetun polymeerin tai kopolymerin haluttuihin ominaisuuksiin.

10

Tämän keksinnön kopolymerituotteita voidaan käyttää suoraan vesipohjaisissa emulsiopäällysteissä, elastomeereissa, liimoissa, tiivistysmassoissa ja mastikseissa. Vielä muita näiden kopolymerien käyttöjä ovat käytöt muovien lisäaineina, kuten polymeeri-polymeeriseosten sekoitettavuutta parantavina aineina.

15

20

Tämä keksintö eroaa aikaisemmasta tekniikasta. Esimerkiksi tämä keksintö on useissa suhteissa erilainen kuin japanilaisen patenttihakemuksen 63-148 202 prosessi. Ensinnäkin niiden makromonomeerien pääteosassa olevat etyleenisesti tyydyttämättömät ryhmät, jotka muodostetaan tämän keksinnön vaiheen yksi aikana, kiinnitetään suoraan makromonomeeriin yhdessä ainoassa vaiheessa. Mitään jälkifunktionalisointivaihetta ei tarvita. Toiseksi makromonomeeri on helppo valmistaa ilman liuotinta. Kolmanneksi tämän keksinnön ensimmäisen vaiheen aikana muodostettu makromonomeeri on jo halutussa stabiilin, pienen hiukkaskoon dispersion muodossa ja tämän vuoksi sitä ei tarvitse eristää, liuottaa vaiheen kaksi monomeeriin ja sitten emulgoida kyseisen muodon saavuttamiseksi. Samoin tämän keksinnön dispersio valmistetaan käyttäen yleisiä pinta-aktiivisia aineita eikä se vaadi homogenisointia. Neljänneksi tämän keksinnön lopulliset oksaspolymeerit ovat pienen hiukkaskoon dispersion muodossa (100 nm saavutetaan helposti), joka on täysin stabiili laskeutumista vastaan. Japanilaisen patenttihakemuksen 63-148 202 prosessi tuottaa suhteellisen suuria (480 nm) hiukkasia, jotka ovat jonkin verran epästabiileja ja laskeutuvat hitaasti.

25

30

35

Tämä keksintö saa näin ollen aikaan kaksivaiheisen vesiemulsiopolymeroinnin, jossa ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan makromonomeeri polymeroimalla vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria merkapto-olefiiniyhdisteen läsnä-
 5 ollessa, mitä seuraa toisessa vaiheessa makromonomeerissa olevien etyleenisesti tyydyttämättömien pääteryhmien polymerointi vähintään yhden etyleenisesti tyydyttämättömän toisen monomeerin kanssa oksaskopolymerin muodostamiseksi.

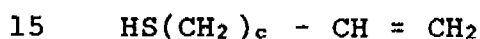
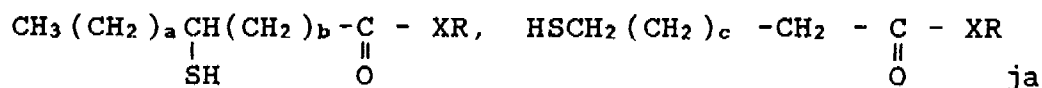
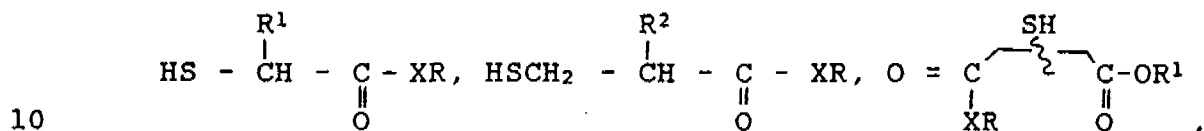
10 Makromonomeerin valmistukseen hyödyllinen etyleenisesti tyydyttämätön monomeeri voi olla mikä tahansa etyleenisesti tyydyttämätön monomeeri, esimerkiksi akrylaattiesterit- ja hapot; metakrylaattiesterit ja -hapot; akryylinitriili; metakryylinitriili; akroleiini; metakroleiini; vinyyliaromaattiset yhdisteet, kuten styreeni, substituoitu styreeni, vinyylipyridiini ja vinyylinaftaleeni; orgaanisten happojen vinyyliesterit, kuten vinyyliasetaatti; N-vinyyliyhdisteet, kuten N-vinyylipyrrolidoni; tyydyttämättömät halogenoidut yhdisteet, kuten vinyylikloridi ja vinylideenikloridi; akryyliamidi, metakryyliamidi ja substituoitua akryyliamidit ja metakryyliamidit; polymeroituvat sulfonihapot ja niiden suolat, kuten styreenisulfonihappo, natriumvinyylisulfonaatti, sulfoetyyliakrylaatti, sulfoetyylimetakrylaatti ja akryyliamidopropaanisulfonihappo; vinyylieetterit; tai niiden
 15 yhdistelmät. Makromonomeerin edullinen koostumus on akrylaatin ja metakrylaatin kopolymeri styreenin kanssa tai ilman.

Makromonomeerin valmistuksessa vesiemulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa läsnä on ainakin yhtä merkapto-olefiiniyhdistettä. Merkapto-olefiiniyhdiste sisältää vähintään
 30 kahta reaktiivista funktionaalista ryhmää.

Ainakin yksi ensimmäinen funktionaalinen ryhmä on merkapto-ryhmä, joka toimii ketjunsiiirtokohtana polymeroinnin aikana
 35 läsnä olevien monomeerien etyleenisesti tyydyttämättömän ryhmän kanssa. Merkapto-olefiiniyhdisteen olefiiniosa tai etyleenisesti tyydyttämätön ryhmä ei polymeroidu tai polymeroituu vain rajoitetussa määrin monomeerien etyleenisesti tyydyttämättömän ryhmän kanssa. Tämän vuoksi tässä vaiheessa

muodostettu makromonomeeri sisältää etyleenisesti tyydyttämättömiä pääteryhmiä sitoutuneena makromonomeeriin merkaptaanisidoksen kautta.

- 5 Merkapto-olefiini voi olla mikä tahansa yhdiste, joka sisältää vähintään yhden etyleenisen tyydyttämättömyyskohdan. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat:



joissa X on O tai NR^1 ,

- 20 R^1 on H tai $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -alkyyli-ryhmä (lineaarinen tai haarautunut),

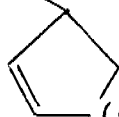
R on $-(\text{CH}_2)_c\text{CR}^2 = \text{CHR}^3$, $-(\text{CH}_2)_d\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_e\text{CH}_3$,

25

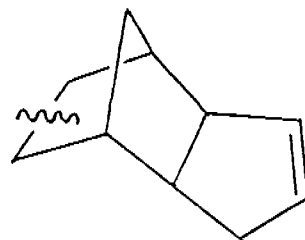


$(\text{CH}_2)_{1-8}$,

$\text{CH}_2 -$

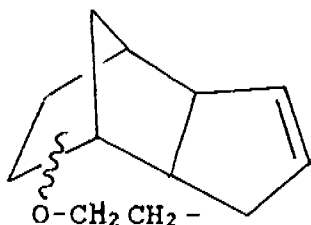


$(\text{CH}_2)_{1-8}$



tai

30



$\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2 -$

joissa R^2 ja R^3 ovat H tai CH_3 ,

35

$a + b$ on 0 - 16,

c on 1 - 16,

$d + e$ on 1 - 15,

ja sidos, joka on esitetty merkinnällä , osoittaa kiinnitystä mihin tahansa tyydytettyyn hiileen esitetyissä rakenteissa.

- 5 Edullisempia merkapto-olefiineja ovat allyylimerkaptopropionaatti, allyylimerkaptoasetatti, krottyylimerkaptopropionaatti ja krottyylimerkaptoasetatti.

- 10 Merkapto-olefiiniyhdistettä sisältyy vesiemulsiopolymeroinnin ensimmäiseen vaiheeseen noin 0,5 - 20%:n pitoisuus ja edullisemmin noin 1,0 - 5,0 % laskettuna monomeerien kokonaispainosta vaiheessa yksi.

- 15 Makromonomeerin sivuketjun polymeroitumisaste (DP) voi olla välillä 5 - 500 ja edullisemmin välillä 20 - 200. "Rungon" moolimassat ovat korkeita, jopa useita satoja tuhansia, kuten on tyypillistä emulsiopolymeereille. Tätä voidaan kuitenkin pienentää halutulla tavalla lisäämällä ketjunsiiroaineita, kuten tioleja kaksivaiheisen polymeroinnin aikana.

- 20 Kun makromonomeeri on kerran muodostettu, se voidaan eristää esimerkiksi spray-kuivaamalla, käyttää sellaisenaan tai varastoida jatkoreaktiota varten myöhempään ajankohtaan. On kuitenkin erittäin edullista, että toisen vaiheen monomeeriemulsio lisätään suoraan vaiheen yksi makromonomeeriemulsioon oksaskopolymeerin muodostamiseksi. Eräs tämän prosessin ratkaisevista eduista on, ettei makromonomeeria tarvitse eristää ja vaihe kaksi voi tapahtua yksinkertaisesti lisäämällä vaiheen kaksi monomeeria.

- 30 Vesiemulsiopolymeroinnin toisessa vaiheessa vesiemulsio, joka sisältää vähintään yhtä muuta etyleenisesti tyydyttämättöä monomeeria, lisätään reaktioseokseen, joka sisältää vaiheen yksi polymeroinnin aikana muodostettua makromonomeeria. Toisen vaiheen monomeerit polymeroituvat muodostaen kopolymerin runko-osan. Lisäksi toisen vaiheen monomeerin polymeroinnin aikana vaiheessa yksi muodostetun makromonomeerin pääteosassa olevat etyleenisesti tyydyttämättömät ryhmät polymeroituvat toisen vaiheen monomeerien etyleenisesti tyy-

dyttämättömien ryhmien kanssa muodostaen makromonomeerisivuketjuja runkopolymeeriin.

5 Mainittu vähintään yksi toinen monomeeri voi olla mikä tahansa niistä etyleenisesti tyydyttämättömistä monomeereista, jotka luoteltiin edellä käytettäväksi makromonomeerissa.

10 Lopullisen oksaskopolymerin valmistusta parannetaan käyttämällä polymerointiolosuhteita, jotka minimoivat makromonomeerin olefiinisen reaktiivisuuden sen valmistuksen aikana vaiheessa yksi, mutta maksimoivat olefiinisen reaktiivisuuden rungon valmistuksen aikana toisessa vaiheessa.

15 Olefiinista reaktiivisuutta voidaan lisätä esimerkiksi valitsemalla etyleenisesti tyydyttämätön toinen monomeeri tai monomeerit, joilla on suuri taipumus polymeroitua olefiinien kanssa, tai ylläpitämällä prosessissa esiintyvän monomeerin alhaista tasoa, tai näiden yhdistelmällä. Nämä strategiat, joita esitetään seuraavissa esimerkeissä, ovat tunnettuja
20 alaan perehtyneille. Samoin polymeroinnin toisen vaiheen aikana osa makromonomeerista saattaa jäädä liittymättä oksaskopolymeeriin.

25 Lopullinen oksaskopolymeeri koostuu noin 10 - 90 ja edullisemmin noin 30 - 70 painoprosenttisesti oksaskopolymerin kokonaispainosta laskettuna polymeroiduista yksiköistä, jotka ovat peräisin vähintään yhdestä ensimmäisestä monomeeristä (makromonomeerisivuketju) ja noin 10 - 90 ja edullisemmin
30 30 - 70 painoprosenttisesti oksaskopolymerin kokonaispainosta laskettuna polymeroiduista yksiköistä, jotka ovat peräisin vähintään yhdestä toisesta monomeeristä (runko).

35 Kopolymerikoostumukset voidaan valmistaa vesiemulsiokopolymerointitekniikalla, joka on alaan perehtyneiden hyvin tuntema. Tämän keksinnön vesiemulsiokopolymerointitekniikka perustuu kaksivaiheiseen polymerointiin ja monomeerin vähittäiseen tai kerralla tapahtuvaan lisäykseen kummassakin kahdessa vaiheessa.

On edullista lisätä monomeeri vaiheessa yksi yhtenä lisäyksenä ja lisätä monomeeri vähitellen vaiheen kaksi aikana. Reaktiolämpötilan kummassakin näissä kahdessa vaiheessa tulisi olla noin huoneenlämpötilasta noin 150 °C:seen, edullisemmin välillä noin 50 - 95 °C.

Tämän keksinnön prosessissa voidaan käyttää emulgaattoria ja se voi olla anionisen, kationisen tai ionittoman emulgaattorin yleistä tyyppiä. Edullisempia emulgaattoreita ovat anioniset emulgaattorit, kuten sulfaattit ja sulfonaattit, kuten natriumlauryylisulfaatti ja natriumdodekyylibentseenisulfonaatti. Käytetty emulgaattorin määrä voi olla noin 0,05 - 10 % ja edullisemmin noin 0,3 - 3 % laskettuna monomeerien kokonaispainosta. Monia muita emulgaattoreita voidaan käyttää ja ne ovat hyvin tunnettuja emulsiopolymerointialalla.

Lateksin hiukkaskoon tulisi olla suhteellisen pieni, 500 nanometria (nm) tai pienempi ja edullisemmin noin 50 - 200 nm. Kuten hyvin tiedetään hiukkaskokoa voidaan säätää pääasiassa käytetyn emulgaattorin tyyppin ja määrän avulla.

On edullista initioida ja katalysoida reaktiota kummassakin näissä kahdessa vaiheessa tavanomaiseen tapaan. Mitä tahansa tunnettuja vapaita radikaaleja synnyttäviä initiaattoreita voidaan käyttää, kuten persulfaatteja, peroksiedeja, hydroperoksiedeja, perestereitä ja atsoyhdisteitä. Erikoisesimerkkejä ovat bentsoyyliperoksidi, tert.-butyylihydroperoksidi, atsodi-isobutyronitriili ja natrium-, kalium- ja ammoniumpersulfaattit. Edullisempia ovat natrium-, kalium- ja ammoniumpersulfaattit, joita voidaan käyttää sellaisenaan, aktivoida termisesti tai redoksisysteemissä. Kun niitä käytetään redoksisysteemissä, pelkistäviä aineita, kuten natriumformaldehydisulfoksyylaattia, isoaskorbiinihappoa ja natriumbisulfiittia voidaan käyttää yhdessä jouduttimen, kuten esimerkiksi raudan ja muiden alaan perehtyneiden hyvin tuntemien aineiden kanssa. Terminen initiointi on edullisempaa. Initiaattorin määrä on yleensä välillä noin 0,1 - 3,0 paino-% laskettuna monomeerien kokonaispainosta.

Muita initiaattori- tai katalyyttisysteemejä voidaan lisätä vaiheen kaksi polymeroinnin jälkeen mahdollisen jäännösmonomeerin vähentämiseksi.

- 5 Yleensä oksaskopolyymeeria sisältävän muodostetun vesidisersion kiintoainepitoisuus on noin 10 - 60 % laskettuna vesipitoisen koostumuksen kokonaispainosta. Tämän vesiemulsiopolymeroinnin oksaskopolymeerituote voidaan eristää esimerkiksi spray-kuivaamalla tai koaguloimalla. On kuitenkin edullista käyttää vesiemulsiota, joka sisältää oksaskopolymeeria, sellaisenaan.
- 10

Tätä keksintöä kuvataan nyt ainoastaan esimerkkien avulla.

15 **Esimerkki 1**

- Oksaskopolymeeri, jossa oli 55 paino-% runkokoostumusta, joka käsitti 99 osaa etyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, ja 45 paino-% sivuhaarakoostumusta, joka käsitti 99 osaa metyylietakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, valmistettiin seuraavasti. (Sivuketjun polymeroitumisaste (DP) 20 100 käyttäen 1,44 paino-% allyylimerkaptopropionaattia ketjunsiiirtoaineena).

- Reaktiokattilaan panostettiin aluksi 500,0 g vettä, liuos, jossa oli 0,37 g ammoniumpersulfaattia 25,0 g:ssa vettä, 25 liuos, jossa oli 0,75 g natriumkarbonaattia 10,0 g:ssa vettä, ja dispersio, jossa oli 54,0 g (33 % kiintoainetta) 42 nm:n polymeerisiementä. Kattila lämmitettiin sitten 82 °C:seen ja ensimmäinen monomeeriemulsio lisättiin yhden 20 tunnin aikana samalla, kun lämpötila pidettiin 82 °C:ssa. Ensimmäinen monomeeriemulsio, jota käytettiin makromonomeerisivuketjukoostumuksen muodostamiseen, sisälsi 70,0 g vettä, 3,8 g pinta-aktiivista ainetta (30%:nen Aerosol® A-103-pinta-aktiivin vesiliuos; Aerosol on yhtiön American Cyanamid Company tavaramerkki), 247,5 g metyylietakrylaattia, 35 2,5 g metakryylihappoa, 3,6 g allyylimerkaptopropionaattia ja 25,0 g monomeeriemulsion huuhteluvettä.

Ensimmäisen monomeeriemulsion lisäyksen päätyttyä kattilaan lisättiin initiaattoriliuos, jossa oli 0,75 g ammoniumpersulfaattia 50 g:ssa vettä. Tämän jälkeen toinen monomeeriemulsio lisättiin reaktiokattilaan kahden tunnin aikana samalla, kun lämpötila pidettiin 82 °C:ssa. Lisäksi toisen initiaattoriliuoksen syöttö, joka sisälsi 0,75 g ammoniumpersulfaattia 50 g:ssa vettä, aloitettiin samaan aikaan kuin toisen monomeeriemulsion syöttö ja myös se syötettiin kattilaan kahden tunnin aikana. Toinen monomeeriemulsio, jota käytettiin kopolymeerin runko-osan muodostamiseen, sisälsi 100,0 g vettä, 3,8 g pinta-aktiivista ainetta (30 %:nen Aerosol[®] A-103-pinta-aktiivin vesiliuos; Aerosol on yhtiön American Cyanamid Company, tavaramerkki), 302,6 g etyyliakrylaattia, 3,0 g metakryylihappoa ja 25,0 g monomeeriemulsion huuhteluvettä.

Syöttöjen päätyttyä reaktioseoksen lämpötilaa pidettiin 82 °C:ssa 30 minuuttia ja se jäähdytettiin sitten huoneenlämpötilaan. Reaktiotuotteen kiintoainepitoisuus oli 38,6 %, pH 5,8 ja hiukkaskoko 141 nm.

Esimerkki 2

Oksaskopolymeeri, jossa oli 55 paino-% runkokoostumusta, joka käsitti 99 osaa butyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, ja 45 paino-% sivuketjukoostumusta, joka käsitti 99 osaa metyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, valmistettiin seuraavasti (sivuketjun DP 100).

Noudatettiin samaa menettelyä kuin esimerkissä 1 paitsi, että etyyliakrylaatti korvattiin butyyliakrylaatilla toisessa monomeeriemulsiossa. Reaktiotuotteen kiintoainepitoisuus oli 38,7 %, pH 5,8 ja hiukkaskoko 143 nm.

Esimerkki 3

Oksaskopolymeeri, jossa oli 55 paino-% runkokoostumusta, joka käsitti 99 osaa etyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, ja 45 paino-% sivuketjukoostumusta, joka käsitti 99 osaa styreeniä ja 1 osan metakryylihappoa, valmistettiin seuraavasti (sivuketjun DP 100).

Noudatettiin samaa menettelyä kuin esimerkissä 1 paitsi, että metyylietakrylaatti korvattiin styreenillä ensimmäisessä monomeeriemulsiossa. Lisäksi ensimmäistä monomeeriemulsiota syötettiin kattilaan kahden tunnin ajan yhden tunnin sijasta. Reaktiotuotteen kiintoainepitoisuus oli 38,7 %, pH 5,7 ja hiukkaskoko 146 nm.

Esimerkki 4

Oksaskopolymeeri, jossa oli 55 paino-% runkokoostumusta, joka käsitti 99 osaa butyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, ja 45 paino-% sivuketjukoostumusta, joka käsitti 99 osaa styreeniä ja 1 osan metakryylihappoa, valmistettiin seuraavasti (sivuketjun DP 100).

Noudatettiin samaa menettelyä kuin esimerkissä 1 paitsi, että metyylietakrylaatti korvattiin styreenillä ensimmäisessä monomeeriemulsiossa ja etyyliakrylaatti korvattiin butyyliakrylaatilla toisessa monomeeriemulsiossa. Lisäksi ensimmäistä monomeeriemulsiota syötettiin kattilaan kahden tunnin ajan yhden tunnin sijasta. Reaktiotuotteen kiintoainepitoisuus oli 38,9%, pH 5,8 ja hiukkaskoko 148 nm.

Esimerkki 5

Oksaskopolymeeri, jossa oli 66,7 paino-% runkokoostumusta, joka käsitti 99,75 osaa vinyyliasetaatia ja 0,25 osaa natriumvinyylisulfaattia, ja 33,3 paino-% sivuketjukoostumusta, joka käsitti 99 osaa butyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, valmistettiin seuraavasti. (Sivuketjun DP 16 käyttäen 7,3 paino-% allyylimerkaptopropionaattia ketjunsiirtoaineena).

Tämä oksaskokopolymeeri valmistettiin valmistamalla ensimmäinen monomeeriemulsio, joka sisälsi 67,6 g vettä, 2,5 g natriumlauryylisulfaattia, 247,5 g butyyliakrylaattia, 2,5 g metakryylihappoa, 18,3 g allyylimerkaptopropionaattia ja 50,0 g monomeeriemulsion huuhteluvettä.

Reaktiokattilaan panostettiin sitten aluksi 454,9 g vettä, liuos, jossa oli 0,7 g ammoniumpersulfaattia 25,0 g:ssa vet-

tä, ja dispersio, jossa oli 84,2 g (33% kiintoaineita) 42 nm:n polymeerisiementä. Kattila kuumennettiin sitten 85 °C:seen ja 16,9 g ensimmäistä monomeeriemulsiota yhdistettiin 1,3 g:an pellavaöljyn rasvahappoa ja lisättiin kattilaan. Kahden minuutin viiveen jälkeen loput ensimmäisestä monomeeriemulsiosta lisättiin yhden tunnin aikana samalla, kun lämpötila pidettiin 85 °C:ssa. Ensimmäisen monomeeriemulsion lisäyksen päätyttyä lämpötilaa pidettiin 85 °C:ssa vielä tunnin ajan ja sen jälkeen reaktioseoksen annettiin jäähtyä 74 °C:seen. Tämän jäähtymisen aikana kattilaan lisättiin liuos, jossa oli 2,0 g natriumasetaattia 100,0 g:ssa vettä, liuos, jossa oli 0,4 g natriumbisulfiittia 50 g:ssa vettä, liuos, jossa oli 0,9 g ammoniumpersulfaattia 50 g:ssa vettä ja 22,5 g ferrosulfaatin heptahydraattia (0,15 % vedessä); tämän jälkeen lisättiin toinen monomeeriliuos kahden tunnin aikana. Lämpötila pidettiin 74 °C:ssa. Samanaikaisesti toisen monomeeriemulsion lisäyksen kanssa initiaattoriliuokset, joissa oli 3,2 g t-butyylhydroperoksidia, 2,4 g ammoniumpersulfaattia 160,0 g:ssa vettä ja 3,6 g natriummetabisulfiittia 160,0 g:ssa vettä, lisättiin myös kattilaan. Toinen monomeeriemulsio, jota käytettiin kopolymeerin runko-osan muodostamiseen, sisälsi 118,0 g vettä, 10,6 g pinta-aktiivista ainetta (Alipal CO-436^R-pinta-aktiivin 58%:nen vesiliuos; Alipal on yhtiön Rhone Poulenc tavaramerkki), 2,2 g natriumasetaattia, 1,0 g etikkahappoa, 498,75 g vinyyliasetaattia ja 5,0 g natriumvinyylisulfonaattia (25 %).

Kahden tunnin kuluttua, kun syötöt olivat päättyneet, reaktioseoksen lämpötilaa pidettiin 74 °C:ssa 30 minuuttia ja se jäädytettiin sitten 65 °C:seen. Kaksi lisäystä liuosta, jossa oli 0,5 g t-butyylhydroperoksidia (70 % vedessä) 5,0 g:ssa vettä ja liuosta, jossa oli 0,25 g natriumformaldehydi-sulfoksylaattia 5,0 g:ssa vettä, suoritettiin 10 minuutin välein. Kattilan annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan.

Reaktiotuotteen kiintoainepitoisuus oli 36,1 %, pH 4,25 ja hiukkaskoko 145 nm.

Esimerkki 6

Oksaskopolymeeri, jossa oli 66,7 paino-% runkokoostumusta, joka käsitti 79,75 osaa vinyyliasettaattia, 20 osaa butyyliakrylaattia ja 0,25 osaa natriumvinyylisulfonaattia, ja
 5 33,3 paino-% sivuketjukoostumusta, joka käsitti 99 osaa butyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, valmistettiin seuraavasti . (Sivuketjun DP 16).

10 Noudatettiin samaa menettelyä kuin esimerkissä 5 paitsi, että 498,75 g vinyyliaetaattia korvattiin 398,75 g:lla vinyyliasettaattia ja 100 g:lla butyyliakrylaattia toisessa monomeeriemulsiossa. Reaktiotuotteen kiintoainepitoisuus oli 36,2 %, pH 4,35 ja hiukkaskoko 135 nm.

15 Esimerkki 7

Oksaskopolymeeri, jossa oli 50 paino-% runkokoostumusta, joka käsitti 99,75 osaa vinyyliasettaattia ja 0,75 osaa natriumvinyylisulfonaattia, ja 50 paino-% sivuketjukoostumusta, joka käsitti 99 osaa butyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, valmistettiin seuraavasti. (Sivuketjun DP 160
 20 käyttäen 0,75 paino-% allyylimerkaptopropionaattia ketjunsiirtoaineena).

Tämä oksaskopolymeeri valmistettiin valmistamalla ensimmäinen monomeeriemulsio, joka sisälsi 67,6 g vettä, 2,5 g
 25 natriumlauryylisulfaattia, 247,5 g butyyliakrylaattia, 2,5 g metakryylihappoa, 1,83 g allyylimerkaptopropionaattia ja 50,0 g monomeeriemulsion huuhteluvettä.

30 Reaktiokattilaan panostettiin sitten aluksi 454,9 g vettä, liuos, jossa oli 0,7 g ammoniumpersulfaattia 25,0 g:ssa vettä ja dispersio, jossa oli 84,2 g (33% kiintoaineita) 42 nm:n polymeerisiementä. Kattila lämmitettiin sitten 85 °C:seen ja 16,9 g ensimmäistä monomeeriemulsiota yhdis-
 35 tettiin 1,3 g:an pellavaöljyrasvahappoa ja lisättiin kattilaan. Kahden minuutin viiveen jälkeen loput ensimmäisestä moomeeriemulsiosta lisättiin yhden tunnin aikana samalla, kun lämpötila pidettiin 85 °C:ssa. Kun ensimmäisen monomeerin lisäys oli päättynyt, lämpötilaa pidettiin 85 °C:ssa

vielä tunnin ajan ja sen jälkeen reaktioseoksen annettiin jäähtyä 74 °C:seen. Tämän jäähtymisen aikana kattilaan lisättiin liuos, jossa oli 2,0 g natriumasetaattia 100,0 g:ssa vettä, liuos, jossa oli 0,4 g natirumbisulfiittia 50 g:ssa vettä, liuos, jossa oli 0,9 g ammoniumpersulfaattia 50 g:ssa vettä ja 22,5 g ferrosulfaatin heptahydraattia (0,15% vedessä); tämän jälkeen lisättiin toinen monomeeriemulsio yhden tunnin aikana. Lämpötila pidettiin 74 °C:ssa. Aloittaen samanaikaisesti toisen monomeeriemulsioon lisäyksen kanssa initiaattoriliuosten syötöt, joissa oli 2,4 g t-butyylhydroperoksidia, 1,8 g ammoniumpersulfaattia 120,0 g:ssa vettä ja 2,7 g natriummetabisulfiittia 120,0 g:ssa vettä, lisättiin kattilaan 1,5 tunnissa. Toinen monomeeriemulsio, jota käytettiin kopolymerin runko-osan muodostamiseen, sisälsi 59,0 g vettä, 5,3 g pinta-aktiivista ainetta (Alipal CO-436^R-pinta-aktiivin 58%:nen vesiliuos; Alipal on yhtiön Rhone Poulenc tavaramerkki), 1,1 g natriumasetaattia, 0,5 g etikkahappoa, 249,3 g vinyylasetaattia ja 2,5 g natirumvinyyliisulfonaattia (25 %).

1,5 tunnin kuluttua, kun syötöt olivat päättyneet, reaktioseoksen lämpötilaa pidettiin 74 °C:ssa 30 minuuttia ja jäähdytettiin sitten 65 °C:seen. Kolme lisäystä liuosta, jossa oli 0,5 g t-butyylhydroperoksidia (70% vedessä) 5,0 g:ssa vettä, ja liuosta, jossa oli 0,25 g natriumformaldehydi-sulfoksylaattia 5,0 g:ssa vettä, suoritettiin 10 minuutin välein. Lisäksi ensimmäinen liuos sisälsi myös 22,5 g ferrosulfaatin heptahydraattia (0,15% vedessä). Kattilan annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan.

Reaktiotuotteen kiintoainepitoisuus oli 29,7 % ja hiukkaskoko 133 nm.

Esimerkki 8

Oksaskopolymeri, jossa oli 50 paino-% runkokoostumusta, joka käsitti 99,75 osaa vinyylasetaattia ja 0,25 osaa natirumvinyyliisulfonaattia, ja 50 paino-% sivuketjukoostumusta, joka käsitti 99 osaa butyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, valmistettiin seuraavasti. (Sivuketjun DP 160

käyttäen 0,8 paino-% krottylimerkaptopropionaattia ketjun-siirtoaineena).

Reaktiokattilaan panostettiin aluksi 909,8 g vettä, liuos,
 5 jossa oli 1,4 g ammoniumpersulfaattia 50,0 g:ssa vettä ja
 dispersio, jossa oli 168,4 g (33 % kiintoaineita) 42 nm:n
 polymeerisiementä. Kattila lämmitettiin 85 °C:seen ja ensim-
 mäinen monomeeriemulsio lisättiin yhden tunnin aikana samal-
 la, kun lämpötila pidettiin 85 °C:ssa. Tämä ensimmäinen mo-
 10 nomeeriemulsio, jota käytettiin makromonomeerisivuketjukoos-
 tumuksen muodostamiseen, sisälsi 135,2 g vettä, 5,0 g nat-
 riumlauryylisulfaattia, 495,0 g butyyliakrylaattia, 5,0 g
 metakryylihappoa, 4,0 g krottylimerkaptopropionaattia ja
 100,0 g monomeeriemulsioon huuhteluvettä.

15 Ensimmäisen monomeeriemulsioon lisäyksen päätyttyä lämpötilaa
 pidettiin 85°C:ssa tunnin ajan ja sen annettiin sitten jääh-
 tyä 73 °C:seen. Jäähdytysvaiheen aikana liuos, jossa oli 4,0
 g natriumasetaattia 100 g:ssa vettä, lisättiin kattilaan,
 20 minkä jälkeen lisättiin alkukatalyyttiliuos, jossa oli 0,4 g
 natriumbisulfiittia 50 g:ssa vettä, 0,9 g ammoniumpersul-
 faattia 50 g:ssa vettä ja 22,5 g ferrosulfaatin heptahyd-
 raattia (0,15 % vedessä).

25 Tämän jälkeen toinen monomeeriemulsio lisättiin reaktiokat-
 tilaan 3,5 tunnin aikana samalla, kun lämpötila pidettiin
 73 °C:ssa. Lisäksi toisen initiaattoriliuoksen syöttö, joka
 sisälsi 3,2 g t-butyylhydroperoksidia (25 % vedessä) ja 2,4
 g ammoniumpersulfaattia 160 g:ssa vettä ja 36 g natriummeta-
 30 bisulfiittia 160 g:ssa vettä, aloitettiin samaan aikaan kuin
 toisen monomeeriemulsioon syöttö ja se syötettiin kattilaan
 neljän tunnin aikana. Toinen monomeeriemulsio, jota käytet-
 tiin kopolymeerin runko-osan muodostamiseen, sisälsi 118,0 g
 vettä, 8,6 g pinta-aktiivista ainetta (Alipal® CO-436-pinta-
 35 aktiivin 58%:nen vesiliuos; Alipal on yhtiön Rhone Poulenc
 tavaramerkki), 2,2 g natriumasetaattia, 1,0 g etikkahappoa,
 498,75 g vinyylisetaattia ja 5,0 g natriumvinyylisulfonaat-
 tia (25 % vedessä).

Syöttöjen päätyttyä reaktioseos jäähdytettiin 65 °C:seen ja kaksi liuosta syötettiin 45 minuutin aikana samalla, kun lämpötila pidettiin 65 °C:ssa. Nämä kaksi liuosta sisälsivät 1,5 g t-butyylhydroperoksidia (70 % vedessä) 15 g:ssa vettä ja 0,75 g natriumformaldehydi-sulfoksylaattia 160 g:ssa vettä. Reaktioseos jäähdytettiin sitten huoneenlämpötilaan.

Reaktiotuotteen kiintoainepitoisuus oli 34,2 % ja hiukkaskoko 140 nm.

Esimerkki 9

Oksaskopolymeeri, jossa oli 50 paino-% runkokoostumusta, joka käsitti 99,75 osaa vinyylasetaattia ja 0,25 osaa natriumvinyylisulfonaattia, ja 50 paino-% sivuketjukoostumusta, joka käsitti 99 osaa butyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, valmistettiin seuraavasti. (Sivuketjun DP 64 käyttäen 2,0 paino-% krottylimerkaptopropionaattia ketjunsiiirtoaineena).

Noudatettiin saamaa menettelyä kuin esimerkissä 8 paitsi, että 10 g krottylimerkaptopropionaattia käytettiin 4,0 g:n sijasta samaa yhdistettä ensimmäisessä monomeeriemulsiossa. Reaktiotuotteen kiintoainepitoisuus oli 34,5 % ja hiukkaskoko 136 nm.

Esimerkki 10

Oksaskopolymeeri, jossa oli 66,7 paino-% runkokoostumusta, joka käsitti 99,75 osaa vinyylasetaattia ja 0,25 osaa natriumvinyylisulfonaattia, ja 33,3 paino-% sivuketjukoostumusta, joka käsitti 99 osaa butyyliakrylaattia ja 1 osan metakryylihappoa, valmistettiin seuraavasti. Tämä on sama koostumus kuin esimerkissä 5 valmistettu kopolymeeri paitsi, että tässä esimerkissä makromonomeeri valmistettiin "yksi-vaiheisella" polymerointiprosessilla.

Reaktiokattilaan panostettiin aluksi 505,5 g vettä, 2,5 g natriumlauryylisulfaattia, 0,38 g natriumasetaattia ja 0,38 g natriumbikarbonaattia. Kattila lämmitettiin 75 °C:seen ja ensimmäinen monomeeriliuos, jossa oli 247,5 g butyyliakry-

laattia ja 2,5 g metakryylihappoa, lisättiin; tämän jälkeen 18,25 g allyylimerkaptopropionaattia ja 50 g huuhteluvettä lisättiin kattilaan; tätä seurasi nopeasti initiaattoriyhdistelmä, jossa oli 0,7 g ammoniumpersulfaattia 10 g:ssa vettä, 0,35 g natriummetabisulfiittia 10 g:ssa vettä ja 22,4 g ferrosulfaatin heptahydraattia (0,15 % vedessä). Aluksi lisäysten jälkeen kattilan lämpötila laski 58 °C:seen, mutta nousi sitten 87 °C:seen seuraavan 6 minuutin aikana eksotermista johtuen. Reaktioseos jäähdytettiin 78 °C:seen seuraavan 12 minuutin aikana ja sen jälkeen 20 g toista monomeeriemulsiota lisättiin kattilaan. Toinen monomeeriemulsio sisälsi 115,0 g vettä, 1,2 g pinta-aktiivista ainetta (Alipal[®] CO-436-pinta-aktiivin 58 %:nen vesiliuos; Alipal on yhtiön Rhone Poulenc tavaramerkki), 1,0 g natriumasetaattia, 1,0 g natriumbikarbonaattia, 498,75 g vinyylisasetaattia ja 5,0 g natriumvinyylisulfonaattia. Yhden minuutin kuluttua kattilaan lisättiin initiaattoriliuos, jossa oli 0,44 g ammoniumpersulfaattia 40 g:ssa vettä, 0,2 g natriummetabisulfiittia 10 g:ssa vettä ja 2,0 g etikkahappoa 10 g:ssa vettä. Sen jälkeen loput toisesta monomeeriemulsiosta yhdessä initiaattoriyhdistelmän kanssa, jossa oli 1,6 g t-butyylihydroperoksidia ja 1,2 g ammoniumpersulfaattia 80,0 g:ssa vettä ja 1,8 g natriumbisulfiittia 82,0 g:ssa vettä, lisättiin kattilaan kahden tunnin aikana samalla, kun lämpötila pidettiin 74 °C:ssa. Lisäysten päätyttyä lämpötilaa pidettiin 74 °C:ssa vielä 30 minuuttia. Reaktioseos jäähdytettiin sitten 68 °C:seen ja liuos, jossa oli 0,5 g t-butyylihydroperoksidia 10,0 g:ssa vettä, 0,25 g natriumformaldehydi-sulfoksyalaattia 10,0 g:ssa vettä ja 10,0 g ferrosulfaatin heptahydraattia (0,15 % vedessä), lisättiin. Kahdenkymmenen minuutin kuluttua reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan.

Reaktiotuotteen kiintoainepitoisuus oli 42,8%, pH 4,4 ja hiukkaskoko 134 nm.

Esimerkki 11Kirkkaan kalvon ominaisuudet

Esimerkin 1 vesidispersio sulautettiin yhteen 15 paino-
 5 prosentilla (polymeerin kiintoaineista) Texanol[®]-valmistet-
 ta; Texanol on yhtiön Eastman Kodak Company tavaramerkki.
 Tästä yhteensulautetusta dispersiosta saadulla (kuivalla)
 0,005 cm:n kalvolla, jota oli ilmakeivattu 25 °C:ssa kaksi
 viikkoa, oli seuraavat ominaisuudet:

10

Jäännös Texanol-määrä	:	2,8 paino-% (polymeeris- ta)
Kynäkovuus	:	5B
Tukon-kovuus	:	1,8
15 Taustaiskulujuus	:	275 kPa

Kun edellä esitettyä ilmakeivattua kalvoa oli kuivattu 1
 tunti 150 °C:ssa jäännös-Texanol[®]-valmisteen poistamiseksi,
 kalvon ominaisuudet olivat seuraavat:

20

Kynäkovuus	:	4B
Tukon-kovuus	:	2,3
Taustaiskulujuus	:	206 kPa

25

Näin ollen tämän keksinnön oksaskopolymeerituotteissa yhdis-
 tyvät polymeroinnin vaiheessa yksi muodostettujen makro-
 monomeerien toivotut ominaisuudet polymeroinnin vaiheessa
 kaksi muodostetun polymeerin tai kopolymeerin toivottujen
 ominaisuuksien kanssa.

30

Patenttivaatimukset

1. Vesiemulsiopolymerointimenetelmä oksaskopolymeerin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää

5 ensimmäisen vaiheen ja toisen vaiheen vesiemulsiopolymeroinnin, jossa

ensimmäisessä vaiheessa vähintään yhtä ensimmäistä etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria polymeroidaan vähintään yhden merkpto-olefiiniyhdisteen läsnäollessa makromonomeerin muodostamiseksi, jossa on päätevinyyliiryhmiä ja

10 toisessa vaiheessa vähintään yhtä toista etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeria polymeroidaan makromonomeerin kanssa

15 kopolymeerin muodostamiseksi, jonka runko koostuu mainitun vähintään yhden toisen etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin polymeroiduista yksiköistä ja sivuketjut koostuvat makromonomeerista.

20

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksaskopolymeeri koostuu noin 10 - 90 painoprosentista, edullisesti 30 - 70 painoprosentista oksaskopolymeerin kokonaispainosta laskettuna polymeroituja yksiköitä, jotka ovat peräisin mainitusta ainakin yhdestä ensimmäisestä monomeerista, ja noin 10 - 90 painoprosentista, edullisesti 30 - 70 painoprosentista oksaskopolymeerin kokonaispainosta laskettuna polymeroituja yksiköitä, jotka ovat peräisin mainitusta vähintään yhdestä toisesta monomeerista.

30

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu vähintään yksi ensimmäinen monomeeri ja mainittu vähintään yksi toinen monomeeri on valittu ryhmästä, johon kuuluvat akrylaattiesterit ja

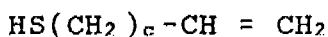
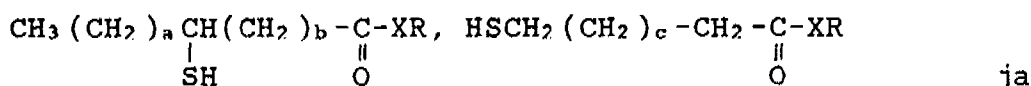
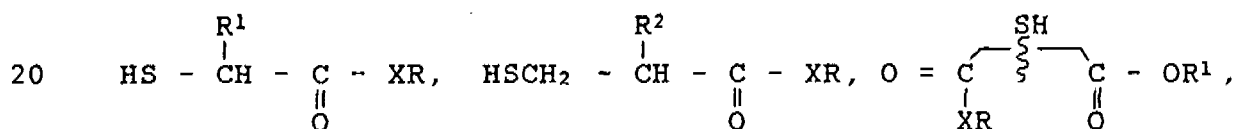
35

-hapot; metakrylaattiesterit ja -hapot; akrylinitriili; metakrylinitriili; akroleiini; metakroleiini; vinyyliaromaattiset yhdisteet, kuten styreeni, substituoitu styreeni, vinyylipyridiini ja vinyyliinaftaleeni; orgaanisten happojen

vinyyliesterit, kuten vinyyliasetatti; N-vinyyliyhdisteet kuten N-vinyylipyrrolidoni; tyydyttämättömät halogenoidut yhdisteet, kuten vinylikloridi ja vinylideenikloridi; akryyliamidi, metakryyliamidi ja substituoidut akryyliamidit ja metakryyliamidit; polymeroituvat sulfonihapot ja niiden suolat, kuten styreenisulfonihappo, natriumvinyylisulfonaatti, sulfoetyyliakrylaatti, sulfoetyylimetakrylaatti ja akryyliamidopropaanisulfonihappo; ja vinyyliesterit.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että mainittu vähintään yksi ensimmäinen etyleenisesti tyydyttämätön monomeeri polymeroidaan polymerointiasteeseen noin 5 - 500, edullisesti 20 - 200.

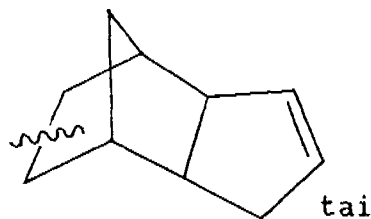
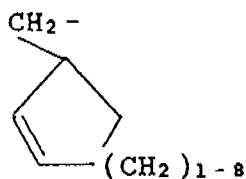
5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että merkapto-olefiiniyhdiste on valittu ryhmästä, johon kuuluvat

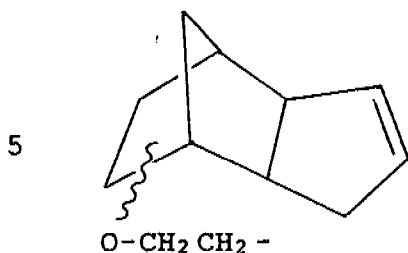


joissa X on O tai NR¹,

R¹ on H tai C₁ - C₁₈-alkyyli-ryhmä (lineaarinen tai haarautunut)

R on $-(\text{CH}_2)_e\text{CR}^2 = \text{CHR}^3$, $-(\text{CH}_2)_d\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_g\text{CH}_3$,





joissa R² ja R³ ovat H tai CH₃,

10 a + b on 0 - 16,

c on 1 - 16 ja

d + e on 1 - 15 ja sidos, joka on esitetty merkinnällä: osoittaa kiinnittymistä mihin tahansa esitetyissä rakenteis-
sa olevaan tyydytettyyn hiileen.

15

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että merkapto-olefiiniyhdiste on
valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyylimerkaptopropionaat-
ti, allyylimerkaptoasetatti, krottyylimerkaptopropionaatti
20 ja krottyylimerkaptoasetatti.

7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen
menetelmä, t u n n e t t u siitä, että merkapto-ole-
fiiniyhdistettä sisältyy emulsiopolymeroinnin ensimmäiseen
25 vaiheeseen noin 0,5 - 20 painoprosentin pitoisuus, edulli-
sesti 1,0 - 5,0 paino-% laskettuna ensimmäisessä vaiheessa
olevien monomeerien painosta.

8. Oksaskopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se sisäl-
30 tää:

a) makromonomeerisivuketjun, joka koostuu vähintään yhden
ensimmäisen etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin poly-
meroiduista monomeeriyksiköistä;

35 b) rungon, joka koostuu vähintään yhden toisen etyleenisesti
tyydyttämättömän monomeerin polymeroiduista yksiköistä; ja

c) merkapto-olefiiniyhdistettä, joka on kiinnittynyt sekä makromonomeeriin että runkoon siten, että merkapto-olefiiniyhdisteen merkapto-osa on kiinnittynyt makromonomeeriin ja merkapto-olefiiniyhdisteen vinyyliosa on kiinnittynyt runkoon.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen oksaskopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri, ensimmäinen monomeeri, toinen monomeeri ja/tai merkapto-olefiiniyhdiste ovat minkä tahansa patenttivaatimuksen 2 - 7 mukaisia.

10. Kopolymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukaisen oksaskopolymeerin vesidispersiosta sekoitettuna sopivaan kantoaineeseen.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että oksaskopolymeeri on dispergoitu hiukkasiksi, joiden koko on alle 500 nanometriä, edullisesti 50 - 200 nanometriä.

12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että koostumus on liimakoostumus, tiivistysainekoostumus, mastiksikoostumus tai vähintään kahden polymeerin fysikaalisille seoksille tarkoitettu sekoittuvuutta parantava aine.