

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 891434 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **891434**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F 2/30
C08F220/02
C08F218/04**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.03.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.03.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.09.1989**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

24.03.1988 US 172432

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Union Carbide Corporation, Old Ridgebury Road, Danbury, Conn., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Lo, Chia-Chen, 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

**Vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistus hydrofobisesti modifioidun hydroksietyylielluloosan läsnäollessa
Framställning av vattenhaltiga polymeremulsioner i närvaro av hydrofobt modifierad hydroxietylcellulosa**

Vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistus hydrofobisesti modifioidun hydroksietyyliselluloosan läsnäollessa

Framställning av vattenhaltiga polymeremulsioner i närvaro av hydrofobt modifierad hydroxietylcellulosa

Vinyylimonomeerien vesipitoisen polymeeriemulsion, tai lateksin kaupallisessa valmistuksessa käytetään suojakolloideina vesiliukoisia polymeerejä emulsion reologisten ja stabiiliusominaisuuksien parantamiseksi. Tällaisia emulsioita käytetään laajasti erilaisissa sovellutuksissa mukaan lukien maalit, sideaineet, musteet, paperi, tekstiilit, liimat, lattiavahat ja vastaavanlaiset.

Vesipitoiset polymeeriemulsiot valmistetaan vinyylimonomeerien emulsiopolymeroinnilla stabilisaattorien läsnäollessa. Vesipitoisten polymeeriemulsioiden stabiilius on kriittisesti tärkeä polymerointireaktion aikana. Epästabiilit polymeeriemulsiot polymeroinnin aikana johtavat suureen karkeuteen tai koaguloitumaan lopputuotteissa. Kun tämä tapahtuu, esiintyy paitsi tietty määrä polymeerihäviötä, myös puhdistus- ja suodatuskustannuksiin vaadittu aika ja ponnistus lisäävät prosessointikustannuksia.

Määrätyissä sovellutuksissa, kuten lateksimaalissa, käytetyt vesipitoiset polymeeriemulsiot vaativat erilaisten aineosien, kuten täyteaineiden ja jatkoaineiden, pigmenttien, pH-säätöaineiden, viskositeetinsäätöaineiden, bakterisidien, vaahdonestoaineiden ja vastaavanlaisten sisällyttämistä polymeeriemulsioon. Maalin optimilujuuden kehittämiseksi polymeeriemulsihiukkasten täytyy olla hyvin dispergoituneita formulaatiossa siten, että on käytettävissä maksimi polymeeripinta-ala massan sitomiseksi yhteen. Mikäli polymeeriemulsio koaguloituu tai agglomeroituu formulaation sekoituksen aikana, lopullisen maalin lujuusominaisuudet tulevat olemaan heikot. Polymeeriemulsion täytyy sen vuoksi olla kolloidaalisesti stabiili kaikille muille maaliformulaatiossa oleville aineosille sekä sekoitukselle ja muille maalin valmistukseen liittyville mekaanisille voimille.

Vesipitoisten polymeeriemulsioiden stabiilius saavutetaan suureksi osaksi polymeeriemulsion valmistuksessa käytetyn stabilisaattorisysteemin tyypillä. Yleensä stabilisaattorisysteemi lisätään polymeroinnin aikana. Vesiliukoiset polymeerit toimivat stabilisaattoreina vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistukseen polymeroinnin aikana, ja niitä kutsutaan normaalisti suojakolloideiksi. Suojakolloidien pääluokka käytettäväksi vinyylimonomeerien kanssa on selluloosaeetterit, erityisesti hydroksietyyli-selluloosa (HEC), jota voidaan luonnehtia polymeeriemulsioiden hiukkaseen ankkuroituneena ionittomana stabilisaattorina.

Etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien emulsiopolymeroinnissa tehokkaan määrän HEC:tä läsnäolon tiedetään tuottavan hiukkaskooltaan submikronin latekseja, joilla on parannettu stabiilius ja suorituskyky. Vaikka hydroksietyyli-selluloosaa käytetään laajasti suojakolloidina polymeeriemulsioiden valmistamiseksi, sille on luonteenomaista tietyt puutteet. Normaalisti tarvitaan korkea hydroksietyyli-selluloosataso emulsion agglomeroitumisen estämiseksi polymeroinnin aikana sekä mekaanisen stabiiliuden säilyttämiseksi leikkausvoimaa vastaan polymeeriemulsion sekoituksen aikana maaliaineosien kanssa. Tyypillisesti tehokkaaseen käyttöön suojakolloidina vinyylimonomeereja varten HEC:tä käytetään suhteessa, joka vaihtelee noin yhdestä paino-%:sta useampaan paino-%:iin kokonaismonomeeripitoisuudesta. Polymeeriemulsion, joka sisältää tämän korkean hydroksietyyli-selluloosatason, kuivattu kalvo tulee kuitenkin vesiherkäksi (engl. water sensitive). Tämä polymeeriemulsion kasvanut vesiherkkyys johtaa maalikalvossa huonompaan sääntä/tai pesunkeston tahrojen poistamiseksi. Näin ollen on olemassa suojakolloidina tehokkaan vesiliukoisen polymeerin tarve, jota voidaan käyttää alhaisilla käyttötasolla vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistuksessa.

Vesiliukoisissa polymeereissä, jotka on modifioitu hydrofobisilla ryhmillä, hydrofobiset ryhmät liittyvät toistensa kanssa

vesifaasissa. Tämän kaltaisen liittymisen johdosta muodostuu verkko, joka tekee nämä polymeerit tehokkaiksi sakeuttimiksi vesipitoisille maalisysteemeille. Hydrofiilinen selkäranka ja hydrofobiset sivuryhmät saavat myös polymeerit osoittamaan pinta-aktiivisuutta. Nämä hydrofobisesti modifioidut vesiliukoiset polymeerit luokitellaan yhdistävinä sakeuttimina (engl. associative thickeners). Kaupallisesti on saatavissa suuri joukko yhdistäviä sakeuttimia. Esimerkiksi hydroksietyyliselluloosa on modifioitu avoketjuisilla alkyyliryhmillä ja sitä käytetään yhdistävänä sakeuttimena, kuten selitetään US-patenttijulkaisussa 4 228 227. Tämä viite selittää avoketjuisen $C_{10}...C_{24}$ -alkyyliepoksidin, saattamisen reagoimaan määränä välillä 0,2...1 % hydroksietyyliselluloosan kanssa hydrofobisesti modifioidun hydroksietyyliselluloosan valmistamiseksi.

Alkyyli-modifioidun hydroksietyyliselluloosan hyväksikäyttö vinyylipolymeerien stabilointiin suspensiopolymeroinnissa selitetään US-patenttijulkaisussa 4 352 916. Suspensiopolymeroinnilla valmistettujen polymeerihiukkasten keskimääräinen hiukkaskoko on kuitenkin välillä 85...2300 mikronia ($85...2300 \times 10^{-6}$ m), mikä on liian suuri käytettäväksi pinta-päällystyssovellutuksissa.

Tämän keksinnön mukaisesti on nyt keksitty, että hydrofobisesti modifioitu hydroksietyyliselluloosa (HMHEC) toimii tehokkaana suojakolloidina vinyylimonomereiden vesipitoisten polymeeri-emulsioiden valmistukseen. Edelleen on havaittu, että tällaiset hydrofobisesti modifioidut selluloosaeetterit toimivat tehokkaina suojakolloideina merkittävästi alemmilla tasoilla kuin tasot, joita vaaditaan käytettäessä standardi-HEC:tä.

Keksinnön olennaiset piirteet määritellään oheisissa patentti-vaatimuksissa.

Tässä keksinnössä käyttökelpoiset hydrofobisesti modifioidut hydroksietyyliselluloosat käsittävät alkyyli-modifioidun hydroksietyyliselluloosan sekä aryylialkyyli-modifioidun hydroksi-

etyyyliselluloosan. Hydrofobisella hiilivetyryhmällä modifioitu HEC-selkäranka voi olla mikä tahansa hydroksietyyyliselluloosa. Alkyyylimodifioitu hydroksietyyyliselluloosa on hydroksietyyyliselluloosa, joka on edelleen saatettu reagoimaan avoketjuisen hiilivedyn sisältävän molekyylin kanssa. Pitkäketjuinen alkyyli-ryhmä voidaan liittää hydroksietyyyliselluloosaan eetteri-, ester- tai uretaanisidoksella. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoinen alkyyylimodifioitu selluloosaeetteri on hydroksietyyyliselluloosa, joka on modifioitu hiilivetyryhmällä, jossa on noin 8...25 hiiliatomia, edullisesti noin 8...20 hiiliatomia. Yleensä hydroksietyyyliselluloosa on modifioitu pienellä määrällä hiilivetyryhmää, joka määrä vaihtelee HMHEC:n kokonaispainoon perustuen noin 0,1...2,0 paino-%, edullisesti noin 0,4...0,9 paino-%. Esimerkiksi US-patenttijulkaisu 4 228 277 selittää hydroksietyyyliselluloosan, joka on modifioitu C_{10} ... C_{24} -alkyyliepoksidilla määränä välillä 0,2...1 %; tätä HMHEC:tä markkinoi Hercules, Inc. kauppanimellä Natrosol Plus. Tässä keksinnössä käyttökelpoiset aryylialkyyylimodifioidut hydroksietyyyliselluloosat käsittävät hydroksietyyyliselluloosan, joka on modifioitu aryylialkyyli-ryhmällä, jossa on C_1 ... C_{25} -alkyyli-ryhmä liittyneenä bentseeni- tai naftaleenirenkaaseen. Aryylialkyyli-ryhmän substituutioaste on yleensä noin 0,001...0,025, edullisesti noin 0,002...0,02.

Keksinnön mukaisesti HMHEC-suojakolloidit käytetään edullisesti määränä, joka monomeerin kokonaispainoon perustuen vaihtelee noin 0,02...2,0 paino-%. Edullisimmin HMHEC:tä käytetään määränä, joka vaihtelee noin 0,05...1,0 %. Tällaisten vesipitoisiin polymeeriemulsioihin sisällytettyjen määrien on havaittu tuottavan latekseja, joille on tunnusomaista hiukkaskoot pienempi kuin 1,0 mikronia ($1,0 \times 10^{-6}$ m) ja joilla on edulliset tunnusomaiset stabiiliuspiirteet.

Yleensä keksinnön mukaisessa emulsiopolymerointimenetelmässä voidaan käyttää mitä tahansa etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria. Tällaiset sopivat vinyylimonomeerit käsittävät monomeerit, joilla on korkea reaktiivisuus hydroksietyyylisellu-

loosaa kohtaan (viitataan joskus "korkean suojakolloidioksauspotentialiaalin omaavina monomeereinä", engl. "high protective colloid-grafting potential monomers"), sekä monomeerit, joilla on alhainen reaktiivisuus HEC:tä kohtaan (viitataan joskus "alhaisina suojakolloidioksauspotentialiaalin omaavina monomeereinä", engl. "low protective colloid-grafting potential monomers"), niiden seokset, ja vastaavanlaiset. Tyypilliset monomeerit, joilla on korkea reaktiivisuus HEC:tä kohtaan ovat akryylimonomeerit mukaanlukien akryylihapo ja -esterit ja metakryylihapo ja -esterit, joista mainittakoon: akryylihapo, metakryylihapo, n-butyylimetakrylaatti, isobutyylimetakrylaatti, etyylimetakrylaatti, metyylimetakrylaatti, 2-etyylimetakrylaatti, oleylimetakrylaatti, dodekyylimetakrylaatti, stearyylimetakrylaatti, metyylimetakrylaatti, etyylimetakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, niiden seokset, ja vastaavanlaiset.

Vinyylimonomeerit, joilla on alhainen reaktiivisuus hydroksietyylijohdannaisloosaa kohtaan, tai monomeerit, joilla on alhainen suojakolloidioksauspotentialiaali, ovat myös sopivia tähän keksintöön. Tällaiset monomeerit käsittävät: vinyylieetterit, esimerkiksi vinyyliaasetatin, vinyylipropionaatin, vinyyliformiaatin, vinyyli-n-butyraatin, vinyylilauraatin, vinyyliversataatin, vinyylistearaatin, vinyyliprivalaatin, ja vastaavanlaiset; vinyylieetterit, esimerkiksi metyylivinyylieetterin, etyylivinyylieetterin, ja butyylivinyylieetterin; allyylimonomeerit, esimerkiksi allyliaasetatin, allylipropionaatin, allyylilaktaatin, allyyliamiinit, ja vastaavanlaiset; olefiinit, joista mainittakoon etyleeni, propyleeni, 1-buteeni, 1-penteeni, 1-hekseeni, ja vastaavanlaiset.

Muut tähän keksintöön sopivat vinyylimonomeerit käsittävät: akrylonitriiliä, styreeniä, p-metyylistyreeniä, vinyyli- ja vinylideenihalogeneja, joista mainittakoon vinyylidikloridi ja vinylideenidikloridi, natriumvinyylisulfonaatti, akryyliamidi, metakryyliamidi, natrium-2-akryyliamidi-2-metyylipropaanisulfonaatti (AMPS), diasetoniakryyliamidi, N-metyloliamidi, N-metylolimetakryyliamidi, maleiinihapo, fumaarihapo, ita-

koni happo, dimetyylimaleaatti, di-n-butyylimaleaatti, dietyylimaleaatti, dietyyliheksyylimaleaatti, dietyylifumaraatti, butadieeni, kloropreeni, isopreeni, 1,4-butaanidiolidimetakrylaatti, diallyylimaleaatti, divinyyliadipaatti, pentaerytritolitriakrylaatti, krotonihappo, niiden seokset, ja vastaavanlaiset.

Vaikka keksintöä voidaan käyttää minkä tahansa etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien emulsiopolymeroinnissa, vinyylimonomeerit, joihin sisältyy akryylimonomeereja ovat edullisia, koska niiden tiedetään antavan vesipitoisille polymeeri-emulsioille erinomaiset mekaaniset ominaisuudet ja merkittävän säänkestävyyden ulkona. Akryylimonomeereista tai akryylimonomeereista yhdessä muiden vinyylimonomeerien kanssa valmistetut vesipitoiset polymeeriemulsiot tunnustetaan tärkeimmiksi polymeeriemulsioiksi käytettäväksi pintapäällystyssovellutuksissa. Vinyylimonomeeriseokset, jotka sisältävät vähintään noin viisi paino-% akryylimonomeeria, ovat edullisia. Erityisen edullinen monomeeriseos käytettäväksi tässä keksinnössä on n-butyylimaleaatin ja vinyyliasetaatin seos.

Keksinnössä voidaan käyttää tunnettua emulsiopolymerointimenetelmää mukaan lukien puolipanos-, vaiheittainen adiabaattinen sekä jatkuvat menetelmät. Monomeerit polymeroidaan yleensä lämpötiloissa 0...100 °C; edullisesti 40...90 °C sopivien polymerointi-initiaattoreiden läsnäollessa. Sopivat polymerointi-initiaattorit käsittävät: vapaita radikaaleja synnyttämään kykenevät vesiliukoiset peroksidit, esimerkiksi ammoniumpersulfaatin, natriumpersulfaatin, kaliumpersulfaatin, vetyperoksidin, t-butyylhydroperoksidin, di-t-butyyliperoksidin, peretikahapon, perbentsoehapon, diasetyyliperoksidin, t-butyyliperasetaatin, t-butyyliperbentsoaatin, ja vastaavanlaiset. Yleensä tällaisten vapaaradikaali-initiaattoreiden käytetty määrä vaihtelee noin 0,05...6,0 paino-%. Voidaan käyttää myös redox-initiaattorisysteemiä, erityisesti silloin, kun polymerointi suoritetaan alhaisessa lämpötilassa. Edellä mainittujen peroksidi-initiaattoreiden lisäksi voidaan käyttää esimerkiksi pelkistimiä. Tyypilliset pelkistimet käsittävät: hydrosulfiit-

tien, sulfoksilaattien, tiosulfaattien, sulfiittien, bisulfiittien ja vastaavanlaisten alkalimetallisuolat. Yleensä pelkistimiä käytetään tasoilla noin 0,01...6,0 paino-%.

Myös pinta-aktiivisia aineita käytetään tyypillisesti vesipitoisten polymeeriemulsioiden emulgoimiseksi. Esimerkki tällaisista pinta-aktiivisista aineista, jotka ovat sopivia käytettäväksi tässä keksinnössä käsittää: alkyylit ja/tai aryyli-sulfaattit, -sulfonaattit tai -karboksylaatit, joista mainittakoon natriumlauryylisulfaatti, alkyyliaryyli-polyeetterisulfaattien natriumsuola ja vastaavanlaiset; oksialkyloidut rasvahappoamiinit, rasvahappoamidit ja/tai monoalkyyli-fenolit, joista mainittakoon oksietyloitu lauryylialkoholi, oksietyloitu oleyyli-alkoholi, oksietyloitu stearyylialkoholi, oksietyloitu stearamidi, oksietyloitu oleyyliamidi, oksietyloitu p-iso-oktyylifenoli, oksietyloitu p-n-nonyylifenoli, oksietyloitu p-iso-oktyylifenoli, oksietyloitu p-n-dodekyylifenoli, ja vastaavanlaiset. Pinta-aktiivisia aineita on yleensä monomeerien kokonaispainoon perustuen määrinä 0...15 paino-%, edullisesti noin 0,5...8,0 paino-%.

Seuraavat esimerkit annetaan keksinnön edelleen valaisemiseksi. Esimerkkien on tarkoitettu olevan luonteeltaan valaisevia ja niitä ei ole tulkittava keksinnön ulottuvuutta rajoittaviksi. Kaikki osat ja prosentit ilmoitetaan painoa kohti, ellei toisin mainita.

Vertailuesimerkki I

Tämä esimerkki kuvaa vesipitoisen polymeeriemulsio- valmistuksen ilman suojakolloidit. Reaktiokattila on varustettu sekoittimella, lämpömittarilla, palautusjäähdyttimellä, typpisisäänmenolla, vesivaipalla, sekä sopivilla lisäaukoilla. Kattilaan ladataan 88,3 osaa deionoitua vettä, 3 osaa polyalkyleeniglykolieetteriä (TERGITOL XD, toimittaa Union Carbide Corp.), 2,88 osaa sulfatoidun nonyyli-fenoksipoly(etyleenioksi)etanolin ammoniumsuolaa (Alipal EP-110, toimittaa GAF Chemicals Corp.),

0,375 osaa natriumasetaattia, 0,075 osaa kaliumpersulfaattia, 8 osaa vinyyliasettaattia, ja 2 osaa n-butyliakrylaattia. Kattila kuumennetaan asteittain 71 °C:een jatkuvalla voimakkaalla sekoituksella ja typpihuuhtelulla. Seos, joka sisältää 72 osaa vinyyliasettaattia ja 18 osaa n-butyliakrylaattia, lisättiin reaktiokattilaan 4 tunnin ajanjakson aikana. Kattilan lämpötilaa nostettiin ja se pidettiin 79 °C:ssa. Kaksikymmentä minuuttia myöhemmin kattilaan lisättiin 0,3 osaa kaliumpersulfaattia 6,25 osassa deionoitua vettä 3,7 tunnin ajanjakson aikana. Kattilan lämpötila pidettiin 79 °C:ssa 30 minuuttia lisää kaikkien lisäysten loppumisen jälkeen. Sitten lateksi jäähdytettiin huoneenlämpötilaan.

Valmistetulla lateksilla oli seuraavat ominaisuudet:

<u>Lateksi</u>	<u>Kokonaiskiinto- aine (paino-%)</u>	<u>pH</u>	<u>Hiukkaskoko (mikronia)(a)</u>	<u>Viskositeetti (cP)(b)</u>
1	52,0	4,9	0,15	220

(a) NICOMP Model 200 Laser Particle Sizer

(b) Brookfield Model LVT, No.3 spindeli, 60 1/s 25 °C:ssa.

Lateksi oli rajallisesti stabiili reaktiokattilassa. Sekoitimessa havaittiin hiukan koaguloitumaa. Kun lateksi saatettiin mekaanisen stabiiliuden testiin Waring-sekoittimessa suurimmalla nopeudella, se koaguloitui 15 sekunnissa.

Vertailuesimerkki II

Tämä esimerkki kuvaa tavanomaisella hydroksietyyliselluloosa-suojakolloidilla stabiloitujen vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistuksen. Käytettiin esimerkissä I selitettyä menetelmää ja aineosia lukuunottamatta, että alussa reaktiokattilaan ladattiin lisäksi 0,125...1,0 osaa hydroksietyyliselluloosaa (CELLOSIZO QP-09L, toimittaa Union Carbide Corp.). Käytetty hydroksietyyliselluloosamäärä (HEC) sekä valmistettujen lateksien ominaisuudet esitetään alla:

<u>Lateksi</u>	<u>Kokonaiskiintoaine</u> (paino-%)	<u>HEC-määrä</u> (osaa)	<u>pH</u>	<u>Hiukkaskoko</u> (mikronia)	<u>Viskositeetti</u> (cP)
2	52,3	1,0	4,9	0,39	720
3	52,1	0,5	4,8	0,25	780
4	52,0	0,25	4,8	0,24	650
5	52,2	0,125	4,8	0,18	420

Edellä olevien lateksien stabiilisuus selostetaan alla:

<u>Lateksi</u>	<u>Koaguloituma sekoittimessa</u>	<u>Mekaaninen stabiilisuus</u>
2	Ei	Erinomainen
3	Kyllä	Erinomainen
4	Kyllä	Koaguloitui 10 minuutin jälkeen
5	Kyllä	Koaguloitui 20 sekunnin jälkeen

(a) Waring-sekoitin suurimmalla nopeudella 10 minuutin ajan

Edellä olevat tulokset osoittavat, että lateksin todellinen stabiilius voidaan saavuttaa ainoastaan, kun käytetään suuria määriä (1,0 osaa) hydroksietyyliselluloosaa. Kun käytetään pienempiä määriä HEC:tä, lateksi aiheuttaa joko koaguloitumaa reaktiokattilassa tai koaguloituu mekaanisen stabiiliuden testissä.

Esimerkki III

Tämä esimerkki kuvaa suojakolloidina olevalla hydrofobisesti modifioidulla hydroksietyyliselluloosalla (HMHEC) stabiloitujen vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistuksen.

Käytettiin esimerkissä I selitettyä menetelmää ja aineosia lukuunottamatta, että lisä-HMHEC (0,125...0,5 osaa) ladattiin reaktiokattilaan alussa. Tässä esimerkissä käytetty hydrofobisesti modifioitu hydroksietyyliselluloosa oli joko suoraketjuinen alkyylimodifioitu hydroksietyyliselluloosa tai aryylialkylimodifioitu hydroksietyyliselluloosa. Käytetyn HMHEC:n määrä ja tyyppi sekä lateksien ominaisuudet esitetään alla:

<u>Lateksi</u>	<u>Kokonaiskiintoaine</u> (paino-%)	<u>HMHEC-määrä</u> (osia)	<u>pH</u>	<u>Hiukkaskoko</u> (mikronia)	<u>Viskositeetti</u> (cP)
6	52,6	0,5 (a)	4,8	0,40	990
7	52,0	0,25 (a)	4,8	0,73	760
8	52,0	0,125 (a)	4,8	0,32	420
9	52,4	0,25 (b)	4,8	0,43	720
10	52,5	0,125 (b)	5,1	0,42	700
11	52,2	0,125 (c)	5,0	0,51	490
12	51,9	0,125 (d)	5,2	0,38	760
13	52,6	0,125 (e)	5,2	0,28	570

-
- (a) Alkyyli-modifioitu HEC (Natrosol Plus 330, toimittaja Hercules, Inc.)
 (b) Aryylialkyyli-modifioitu HEC, Brookfield LVT -viskositeetti 153 cP 1 % vesiliuoksena.
 (c) Aryylialkyyli-modifioitu HEC, Brookfield LVT -viskositeetti 131 cP 1 % vesiliuoksena.
 (d) Aryylialkyyli-modifioitu HEC, Brookfield LVT -viskositeetti 48 cP 1 % vesiliuoksena.
 (e) Aryylialkyyli-modifioitu HEC, Brookfield LVT -viskositeetti 39 cP 1 % vesiliuoksena.

Edellä olevien lateksien stabiilius esitetään alla:

<u>Lateksi</u>	<u>Koaguloituma sekoittimessa</u>	<u>Mekaaninen stabiilius^(a)</u>
6	Ei	Erinomainen
7	Ei	Erinomainen
8	Ei	Erinomainen
9	Ei	Erinomainen
10	Ei	Erinomainen
11	Ei	Erinomainen
12	Ei	Erinomainen
13	Ei	Erinomainen
14	Ei	Erinomainen

(a) Waring-sekoittaja suurimmalla nopeudella 10 minuutin ajan

Edellä olevat tulokset osoittavat hydrofobisesti modifioidun HEC:n tekevän lateksit vapaaksi koaguloitumasta reaktiokattilassa ja antavan latekseille erinomaisen mekaanisen stabiiliuden leikkausvoimaa vastaan erittäin alhaisilla käyttötasoilla.

Esimerkki IV

Tämä esimerkki selittää hydrofobisesti modifioidun hydroksietyyliselluloosan käyttökelpoisuuden vain akryylimonomeereja sisältävien vesipitoisten polymeeriemulsioiden valmistukseen, kuten on valaistu lateksilla 16 alla olevassa taulukossa. Lateksit 14 ja 15 ovat vertailuesimerkkejä. Näihin latekseihin käytettiin esimerkissä 1 selitettyä laitteistoa.

Lateksi 14 osoittaa vertailevasti vain akryylimonomeerejä sisältävän vesipitoisen polymeeriemulsio valmistuksen ilman suojakolloidia. Monomeeriesiemulsio valmistettiin sekoittamalla yhteen 37,5 osaa deionoitua vettä, 4,63 osaa nonyyli-fenoksi-poly(etyleenioksi)etanolia (Igepal CO970, toimittaja GAF Chemicals Corp.), 4,63 osaa sulfatoidun nonyylifenoksi-poly(etyleenioksi)etanolin ammoniumsuolaa (Alipal EP-110,

toimittaja GAF Chemicals Corp.), 50 osaa n-butyylimetakrylaattia, 48,5 osaa metyylimetakrylaattia, ja 1,5 osaa metakryylihappoa. Reaktiokattilaan ladattiin 62,5 osaa deionoitua vettä ja sitä kuumennettiin 65 °C:een jatkuvalla sekoituksella ja typpihuuhdelulla. Reaktiokattilaan lisättiin kolmen tunnin ajanjakson aikana monomeeriesiemulsiot yhdessä 0,25 osan ammoniumpersulfaattia 6,3 osassa deionoitua vettä, ja 0,1 osan natriumformaldehydisulfoksilaattia 6,4 osassa deionoitua vettä kanssa erillisissä syöttövirroissa. Lämpötila pidettiin 65 °C:ssa lisäyksen ajan. Sitten polymeeriemulsio jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja neutraloitiin ammoniumhydroksidilla pH-arvoon 9...10.

Lateksi 15 vertailevasti osoittaa saman täysakryyllisen polymeeriemulsion valmistuksen kuin lateksi 14 lukuun ottamatta, että käytettiin lisähydroksietyylliselluloosaa suojakolloidina. Lateksin 15 valmistukseen käytettiin lateksiin 14 käytettyä menetelmää ja aineosia lukuunottamatta, että alkuperäinen vesipanos oli 39,9 osaa 62,5 osan sijasta. Lisäksi kahden tunnin kuluttua monomeeriesiemulsiolisäyksestä reaktiokattilaan lisättiin yhden tunnin ajanjakson aikana 0,25 osan hydroksietyylliselluloosaa (CELLOSIZ QP-09L, toimittaja Union Carbide Corp.) liuos 22,3 osassa deionoitua vettä. HEC-liuoslisäys päätettiin monomeeriesiemulsiolla. Kattilan lämpötila pidettiin 65 °C:ssa kaikkien lisäysten päättymisen jälkeen vielä 30 lisäminuuttia. Sitten polymeeriemulsio jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja neutraloitiin ammoniumhydroksidilla pH-arvoon 9...10.

Lateksi 16 selittää saman täysakryyllisen polymeeriemulsion valmistuksen kuin lateksi 15 lukuun ottamatta, että käytettiin hydrofobisesti modifioitua hydroksietyylliselluloosaa HEC:n korvaamiseksi suojakolloidina. Käytettiin lateksin 15 valmistuksen menetelmää ja aineosia lukuun ottamatta, että käytettiin 0,25 osaa HMHEC:tä (Natrosol Plus 330, toimittaja Hercules, Inc.) tavanomaisen HEC:n (CELLOSIZ QP-09L, toimittaja Union Carbide Corp.) korvaamiseksi. Käytetyn suojakolloidin määrä ja tyypit sekä lateksien ominaisuudet esitetään alla:

<u>Lateksi</u>	<u>Kokonaiskiintoaine</u> <u>(paino-%)</u>	<u>Suojakolloidimäärä</u> <u>(osaa)</u>	<u>pH</u>	<u>Hiukkaskoko</u> <u>(mikronia)</u>	<u>Viskositeetti</u> <u>(cP)</u>
14	48,2	Ei yhtään	9,2	0,18	46
15	47,9	0,25 (a)	9,3	0,32	214
16	48,0	0,25 (b)	9,7	0,37	794

(a) Tavanomainen HEC (CELLOSIZE QP-09L, toimittaja Union Carbide Corp.)

(b) Alkyyylimodifioitu HEC (Natrosol Plus 330, toimittaja Hercules, Inc.)

Yleensä on edullista viivyttää HMHEC:n tai HEC:n lisäystä stabiilien vesipitoisten täysakryylisten polymeeriemulsioiden valmistamiseksi. HMHEC:n tai HEC:n lisäys voidaan ulottaa jopa monomeeriesiemulsiosyötön lopun jälkeen. Ekstensiivinen reaktio HMHEC:n tai HEC:n ja akryylimonomeerien välillä paksuntaa tai koaguloi täysakryylisiä polymeeriemulsioita, kun HMHEC tai HEC lisätään reaktiokattilaan alussa. Edellä olevien lateksien stabiilius esitetään alla:

Lateksi Koaguloituma sekoittimessa Mekaaninen stabiilius(a)

14	Ei	Koaguloitui 10 min jälkeen
15	Ei	Paksuni
16	Ei	Erinomainen

(a) Waring-sekoitin suurimmalla nopeudella 10 minuutin ajan

Edellä olevat tulokset osoittavat hydrofobisesti modifioidun HEC:n antavan täysakryylisiä polymeeriemulsioita paremmalla mekaanisella stabiiliudella. Lisäksi HMHEC antaa täysakryylisen polymeeriemulsion erinomaisella reologisella ominaisuudella, mikä heijastuu tuloksena olevan polymeeriemulsion korkeassa viskositeetissa. Tämän kaltainen reologinen ominaisuus on haluttu kauppamaalilateksissa, koska se aiheuttaa suurta kalvonmuodostumiskykyä (engl. high film build) maalissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sellaisten etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien, joihin sisältyy akryylimonomeereja, emulsiopolymeroimiseksi polymerointikatalyytin läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että

- (i) osa polymerointikatalyyttia ja osa monomeeria lisätään polymeroinnin alkamisen jälkeen,
- (ii) emulsiopolymerointi suoritetaan siten, että läsnä on noin 0,02...2,0 paino-% kokonaismonomeeripitoisuudesta hydrofobisesti modifioitua hydroksietyyliselluloosaa, jolloin muodostuu stabiili emulsio, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on alle yhden mikronin (10^{-6} m).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrofobisesti modifioitu hydroksietyyliselluloosa valitaan alkyylimodifioidusta hydroksietyyliselluloosasta ja aryylialkyylimodifioidusta hydroksietyyliselluloosasta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenisesti tyydyttymättömät monomeerit valitaan akryylimonomeereista, ja akryylimonomeerien ja muiden vinyylimonomeerien seoksista.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrofobisesti modifioitua hydroksietyyliselluloosaa on läsnä määränä noin 0,05...1,0 %.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emulsiopolymerointi suoritetaan vesiliukoisen vapaaradikaali-initiaattorin läsnäollessa.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrofobisesti modifioitu hydroksietyyliselluloosa on hydroksietyyliselluloosa, joka on oksastettu noin 0,1...2,0 paino-%:lla hiilivetyryhmää, jossa on noin 8...25 hiiliatomia.

7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrofobisesti modifioitu hydroksietyyliiselluloosa on hydroksietyyliiselluloosa, joka on modifioitu aryylialkyyli-ryhmällä, jossa on alkyyli-ryhmä, jossa on noin 1...25 hiili-atomia liittyneenä bentseeni- tai naftaleenirenkaaseen, jossa aryylialkyyli-ryhmän substituutioaste on noin 0,001...0,025.

8. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenisesti tyydyttymättömät monomeerit valitaan akryylihaposta, metakryylihaposta, n-butyyliaakrylaatista, isobutyyliaakrylaatista, etyyliaakrylaatista, metyyliaakrylaatista, 2-etyyliheksyyliakrylaatista, oleyyliakrylaatista, dodekyyliaakrylaatista, stearyyliakrylaatista, metyylimetakrylaatista, etyylimetakrylaatista, n-butyylimetakrylaatista ja niiden seoksista.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenisesti tyydyttymättömät monomeerit ovat n-butyyliaakrylaatin ja vinyyliaasetatin seos.

10. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeroitaviin monomeereihin kuuluvat akryylimonomeerien ja vinyylimonomeerien seokset.

11. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeroitavat monomeerit koostuvat olennaisesti akryylimonomeereista.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin noin 90 % monomeerista lisätään polymeroinnin aikana.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin noin 80 % katalyytista lisätään samanaikaisesti monomeerin kanssa.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että emulsiopolymerointi suoritetaan anionisen
pinta-aktiivisen aineen ja ei-ionisen pinta-aktiivisen aineen
läsnäollessa painosuhteessa noin 0,3:1.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että polymeeriemulsion kokonaiskiintoainemäärä on
noin 52 %.

16. Menetelmä sellaisten etyleenisesti tyydyttymättömien mono-
meerien, jotka koostuvat olennaisesti akryylimonomeereista,
emulsiopolymeroimiseksi polymerointikatalyytin läsnäollessa,
t u n n e t t u siitä, että

- (i) polymerointi suoritetaan siten, että läsnä on noin
0,02...2,0 paino-% kokonaismonomeeripitoisuudesta hydro-
fobisesti modifioitua hydroksietyyliiselluloosaa,
 - (ii) hydrofobisesti modifioitu hydroksietyyliiselluloosa lisä-
tään polymeroinnin alkamisen jälkeen, ja
 - (iii) osa polymerointikatalyyttia ja osa monomeeria lisätään
polymeroinnin alkamisen jälkeen,
- jolloin muodostuu stabiili emulsio, jonka keksimääräinen hiuk-
kaskoko on alle yhden mikronin (10^{-6} m).

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että hydrofobisesti modifioitu hydroksietyyliisellu-
loosa ja monomeeri lisätään samanaikaisesti polymeroinnin
aikana.

18. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että ainakin jokin osa hydrofobisesti modifioidus-
ta hydroksietyyliiselluloosasta lisätään sen jälkeen, kun
kaikki monomeeri on lisätty.

19. Menetelmä sellaisten etyleenisesti tyydyttymättömien mono-
meerien, joihin sisältyy akryylimonomeereja, emulsiopolymeroi-
miseksi polymerointikatalyytin läsnäollessa, t u n n e t t u

siitä, että emulsiopolymerointi suoritetaan siten, että läsnä on noin 0,02...2,0 paino-% kokonaismonomeeripitoisuudesta hydrofobisesti modifioitua hydroksietyyliiselluloosaa, joka on aryylialkyyli-ryhmällä modifioitua hydroksietyyliiselluloosaa, jonka alkyyli-ryhmässä on noin 1...25 hiiliatomia bentseeni- tai naftaleenirenkaaseen sidottuna, jolloin aryylialkyyli-ryhmän substituutioaste on noin 0,001...0,025.

24, 9, 86

TUTKIMUSRAPORTTI

[illegible]

[illegible]