NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **300378** (13) B1

(51) Int Cl[6] C 08 F 265/02, 2/22, C 09 D 133/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	931205	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	31.03.93		
(24) Løpedag	31.03.93	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	11.10.93	(30) Prioritet	10.04.92, US, 866924
(45) Meddelt dato	20.05.97		

(73) Patenthaver Rohm and Haas Co, 100 Independence Mall West, Philadelphia, PA 19106-2399, US

(72) Oppfinner Robert Mitchell Blankenship, Harleysville, PA, US
Ronald William Novak, Chalfont, PA, US
Clarence Jay Neyhart, Harleysville, PA, US
Martin Vogel, Jenkintown, PA, US
Alexander Kowalski, Plymouth Mtg., PA, US

(74) Fullmektig AS Bergen Patentkontor, 5001 BERGEN

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte til fremstilling av polymerpartikler, samt akrylpolymerfilm og beleggmateriale inneholdende de fremstilte polymerpartikler**

(56) Anførte publikasjoner US 4427836, US 4920160

(57) Sammendrag

Kjerne-skallpolymerpartikler med mikrohulrom i kjernen og en eller flere kanaler som forbinder mikrohulrommene med det ytre av partikkelen.

Disse partikler, såkalt LCAP'er, fremstilles ved å tildanne en kjerne av polymersyre, å omhylle kjernen i en skallpolymer som er permeabel for en base og deretter å nøytralisere kjernen slik at denne sveller og derved forårsaker at skallet "eksploderer" på kontrollert måte.

Denne kontrollerte eksplosjon forårsaker dannelse av kanaler i skallet.

Partiklene kan benyttes som innretninger for kontrollert avgivelse av spesielle forbindelser, for å armere akrylfilmer, for å gjøre beleggsblandinger opake og som supplement eller erstatning for en del eller alt pigmentmateriale eller drøyemiddel som ellers benyttes i slike beleggsblandinger.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av polymerpartikler som har en indre struktur som omfatter en kjerne med mikrohulrom, omgitt av et polymerskall, hvorved én eller flere mikroskopiske kanaler forbinder mikrohulrommene i kjernen med partikkelens overflate.

Oppfinnelsen vedrører også en akrylpolymerfilm som inneholder som armering polymerpartikler som er fremstilt ved fremgangsmåten.

Dessuten vedrører oppfinnelsen et beleggmateriale som inneholder som et opasitetsgivende middel polymerpartikler som er fremstilt ved fremgangsmåten.

I den kjente teknikk beskrives i US-PS 4 427 836 fremstilling og anvendelse av en vandig dispersjon av vannuoppløselige, partikkelformige heteropolymerer som fremstilles ved sekvensiell emulsjonspolymerisering. Partiklene som beskrives i patentskriftet har en kjerne av polymersyre, innleiret i en skallpolymer som er permeabel for flyktige baser, såsom ammoniakk eller et organisk amin. Skallet er ikke permeabelt for permanent ikke-flyktige baser som natriumhydroksyd. Når partikkelen eksponeres for en flyktig base, permeerer basen skallet og nøytraliserer i det minste partielt den polymere sure kjerne og forårsaker at kjernen sveller på grunn av hydratisering. Ved tørking av den vandige dispersjon og forflyktigelse av den flyktige base og vann dannes det en

forstørret, svellet partikkel inneholdende et mikrohulrom. På grunn av dannelsen av mikrohulrom under tørkingen er den vandige dispersjon ifølge nevnte US-PS brukbar som opasitetsmiddel i vannbaserte beleggsblandinger.

I det beslektede US-PS 4 469 825 beskrives kjerne- og -skallpolymerpartikler der kjernen består av polymer base og er innleiret i en skallpolymer som er permeabel for en syre som eddiksyre. Den polymere basekjernen nøytraliseres og svelles med syren. På samme måte som US-PS 4 427 836 er en vandig dispersjon av den syre-svellede, polymerbaseholdige kjerne- og -skallpartikkel ifølge US-PS 4 469 825 brukbar ved fremstilling av vann-baserte beleggsblandinger, der mikrohulrom dannes i kjernene i de svellede partikler ved tørking.

Fra US-PS 4 594 363 er det kjent en fremgangsmåte for fremstilling av kjerne- og -skallpolymerpartikler som kan benyttes til å gjøre beleggsfilmer opake. Partiklene som beskrives i patentskriftet fremstilles ved emulsjons-polymerisering av en kjerne fra et kjernemonomersystem av minst én etylenisk umettet monomer inneholdende syrefunk-sjonalitet, innkapsling av kjernen med et hardt skall ved emulsjonspolymerisering av et skallmonomersystem i nærvær av kjernen. Skallsystemet velges slik at skallet tillater penetrering av fikserte eller permanente baser som forår-saker svelling av kjernen ved forhøyet temperatur. Når en dispersjon av de svellede partikler tørkes, forårsaker mikrohulrommene opasitet.

US-PS 4 468 498 vedrører en tilsvarende prosess som den som er beskrevet i ovennevnte US-PS 4 427 836 for frem-stilling av en vandig dispersjon av kjerne- og -skall-polymerer. Partiklene som beskrives i US-PS 4 468 498 har en kjerne inneholdende tilstrekkelige syregrupper til å gjøre kjernen svellbar ved nøytralisering med en flyktig base og har et skall som er permeabelt for flyktig base. Disse heteropolymerdispersjoner er brukbare i vandig be-leggsblandinger.

I US-PS 4 920 160 beskrives kjerne- og -skallpolymer-partikler med en kjerne dannet fra monomerer med sur funksjonalitet og et skall som er fritt for syregrupper. Skallet er permeabelt for ikke-flyktig base som natrium-hydroksyd. Den ikke-flyktige base penetrerer til kjernen, nøytraliserer den og forårsaker svelling av kjernen. Svellingen oppnås ved forhøyede temperaturer i fravær av organisk oppløsningsmiddel. Disse svellede partikler har, ved tørking i en maling eller i en annen blanding, luft i hulrommene og virker som opasitetsdannende midler.

US-PS 4 677 003 vedrører en sekvensiell polymeriser-ingsprosess for fremstilling av en vannuoppløselig disper-sjon av kjerne- og -skallpartikler med en kjerne inne-holdende en oppløsningsmiddelblanding. Kjerneemulsjonen fremstilles ved emulgering i vann under høy skjærpå-virkning av en blanding av hydrofilt oppløsningsmiddel, hydrofobt oppløsningsmiddel, monomer inkludert karboksyl-syremonomer, anionisk overflateaktivt stoff, vannuopp-løselig emulsjonsstabilisator samt vannuoppløselig termal polymeriseringsinitiator. Kjerneemulsjonen oppvarmes for å polymerisere initialmonomeren og å danne kjernepartiklene. Blandingen er et ikke-oppløsningsmiddel for den fremstilte polymer. Deretter tilsettes en base valgt blant ammoniakk og organiske aminer som nøytraliserer den polymeriserte karboksylsyre og danner kjerne- og -skallpartikler. Even-tuelt tilsettes ytterligere monomer som polymeriseres på kjerne- og –skallpartiklene. Disse partikler er brukbare som opasitetsdannende midler i beleggsblandinger og også for mikroinnkapsling av organiske målmaterialer.

Alle de ovenfor beskrevne patenter fører til kjerne- og –skallpartikler med mikrohulrom i midten. Det er et vesentlig trekk ved alle de partikler som er beskrevet i de ovenfor angitte patenter at de har en kjerne som er fullstendig omgitt av skallet. F.eks. har, som angitt i

spalte 9, linje 46-49 i US-PS 4 468 498, riktig innkapslede partikler alkalisvellbare kjerner som ikke titreres med base ved eksponering for alkalimetallbaser. Dette antyder klart at kjernen er fullstendig omhyllet. Ingen av patentene beskriver kjerne- og -skallpartikler med mikrohulrom med en kanal fra kjernen, gjennom skallet, til det ytre av partikkelen.

Slike partikler er imidlertid kjent fra EP-A-467646, hvor det er sørget for et kritisk forhold mellom størrelsen på kjernen og mengden skallpolymer. Resultatet er at skallet blir ufullstendig.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kjennetegnes ved

a) emulsjonspolymerisering i et vandig system og i nærvær av en fri-radikalkatalysator, av et kjernemonomersystem bestående av én eller flere monoetylenisk umettede monomerer og inneholdende minst 5 mol% monomerer med karboksylsyre- eller karboksylsyreanhydridfunksjonalitet, for fremstilling av en polymeremulsjon som inneholder polymerpartikler som er avledet fra monomersystemet og som har en midlere partikkeldiameter i området 0,02-1 μm,

b) polymerisering i nærvær av en dispersjon av polymerpartiklene fra trinn a) av et skallmonomersystem bestående av én eller flere monoetylenisk umettede monomerer som omfatter minst én monomer uten ioniserbar funksjonalitet og hvor eventuelle monoetylenisk umettede monomerer som har karboksylsyre- eller karboksylsyreanhydridfunksjonalitet foreligger i en mengde på høyst 10 mol%, med den forutsetning at karboksylsyreekvivalenten til den resulterende skallpolymer ikke overskrider en tredjedel av kjernepolymerens ekvivalent, for å innkapsle partiklene i et polymerskall avledet fra skallmonomersystemet, hvor de innkapslede partikler har en midlere partikkeldiameter i området 0,07-4,5 μm og vektforholdet mellom kjernepolymeren og den totale vekt av kjerne- og skallpolymerene er i området fra 1:2 til 1:100,

c) behandling av de i trinn b) oppnådde partikler med en vandig base for i det minste å nøytralisere syregruppene i kjernepolymeren med derav følgende svelling av kjernen og dannelse av ett eller flere mikrohulrom i denne, samt

d) fortsatt nøytralisering til et punkt hvor det innkapslende polymerskall av svelte partikler brister og det dannes en mikroskopisk kanal som går gjennom polymerskallet fra mikrohulrommet(ene) i kjernen til partikkelens overflate.

Fortrinnsvis er basen som benyttes for å svelle kjernen valgt fra gruppen ammoniakk, aminer, natrium-, kalium- eller litiumhydroksyd, fortrinnsvis vandig ammoniakk.

Fortrinnsvis har minst 10 mol% og aller helst ca. 30 mol% av kjernemonomerene en karboksylsyregruppe.

Fortrinnsvis har mindre enn ca. 5 mol% av skallmonomeren en karboksylsyregruppe.

Fortrinnsvis er forholdet kjernepolymer:skallpolymer 1:4 til 1:15.

Fortrinnsvis inneholder minst 85% av de dannede partikler et mikrohulrom i kjernen og minst én kanal som forbinder mikrohulrommet med det ytre av partikkelen.

Fortrinnsvis blir kjernemonomeren med en karboksylsyre- eller –anhydridgruppe valgt blant akryl-, metakryl-, akryloksypropion-, metakryloksypropion-, akryloksyeddik-, metakryloksyeddik-, kroton-, akonitin-, malein- eller fumarsyre, monometylsyremaleat, monometylsyreitakonat, maleinsyreanhydrid, monometylfumarat og metakrylsyreanhydrid.

Fortrinnsvis har kjernemonomeren en karboksylsyregruppe og er metakrylsyre.

Noen av fordelene som oppnås ved oppfinnelsen er at partiklene kan benyttes som innretninger for kontrollert avgivelse for målforbindelser, for å virke armerende på

akrylfilmer, som opasitetsgivende middel i beleggs-blandinger og som supplement eller erstatning for noe eller alt pigmentmateriale eller drøyemiddel som ellers benyttes i beleggsblandinger.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan kjerne- og –skallpartikler fremstilles ved flere av de prosesser som er beskrevet ovenfor, ved svelling av kjernen med f.eks. en flyktig base, en ikke-flyktig base eller en syre blir kjernen tillatt å svelle i en slik grad at trykket som dannes i kjernen forårsaker en "eksplosjon". Denne eksplosjon, eller trykkavlastning, forårsaker at minst én kanal dannes fra kjernen, gjennom skallet, til det ytre av partiklene. Disse partikler er gitt betegnelsen lateks-kapsler eller "LCAP'er".

Ved suspensjon i et væskemedium tillater kanalen gjennom LCAP-skallet ekvilibrering av vannoppløselige eller vannsuspenderte materialer mellom de to faser. Denne kanal letter hurtig ekvilibrering av materialet gjennom det ytre av partikkelen og det indre hulrom. I tillegg til å benytte disse latekskapsler som innretninger for kontrollert avgivelse av målforbindelser gir kapslene akrylfilmer unike armeringsegenskaper.

Overraskende er latekskapslene gode opasitetsgivende midler i visse beleggsblandinger, også langt bedre enn tilsvarende partikler uten kanaler gjennom skallet, særlig i belegg med meget høy pigmentoppfylling og lave nivåer av bindemiddel.

I de ovenfor nevnte patenter beskrives flere egnede metoder for fremstilling av kjerne- og –skallpartikler. Disse spesielle metoder kan modifiseres for å fremstille partiklene ifølge oppfinnelsen. F.eks. kan de metoder som er beskrevet i US-PS 4 910 160, 4 594 363, 4 469 825, 4 468 498 samt 4 427 836 modifiseres for å fremstille opp-finnelsen LCAP'er.

Kjerne-skallpolymerene som benyttes ifølge opp-finnelsen fremstilles fortrinnsvis ved en flertrinns, sekvensiell, emulsjonspolymeriseringsprosess som beskrevet

i US-PS 4 427 836. Mens kjernen kan fremstilles i et enkelt trinn eller trinn i den sekvensielle polymerisering og skallet kan være produktet av et enkelt sekvensielt trinn eller trinn etter kjernetrinnet, kan fremstillingen av kjernepolymeren involvere et antall trinn i sekvens fulgt av fremstilling av skallet som også kan involvere en serie av sekvensielle trinn.

Således kan det første trinn av emulsjonspolymerisering i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen være fremstillingen av en podingspolymer inneholdende små dispergerte polymerpartikler som er uoppløselige i det vandige emulsjonspolymeriseringsmedium. Denne podingspolymer kan eventuelt inneholde en syrekomponent, men gir partikler som danner kjernen på hvilken kjernepolymeren av sur monomer, med eller uten ikke-ionisk komonomerer, dannes.

Som felles for vandige emulsjonspolymerer benyttes det en vannoppløselig friradikalinitiator som hydrogenperoksyd, tert-butylperoksyd eller et alkalimetall (natrium, kalium eller litium) eller ammoniumpersulfat eller en blanding av en slik initiator med et reduksjonsmiddel som et sulfitt (mer spesielt et alkalimetallmetabisulfitt, -hydrosulfit eller -hyposulfitt, eller natriumformaldehydsulfoksylat) for å danne et redoks-system. Mengden initiator kan være fra 0,01 til 2 vekt% av monomeren som chargeres og i et redoks-system kan et tilsvarende område, altså 0,01 til 2 vekt%, reduksjonsmiddel, benyttes.

Temperaturen ved den vandige emulsjonspolymerisering ligger fortrinnsvis i området 10 til 100°C. Høyere temperaturer kan benyttes under egnede reaksjonsbetingelser. Når det gjelder persulfatsystemer, ligger temperaturen fortrinnsvis i området 60 til 90°C. I redoks-systemet ligger temperaturen fortrinnsvis i området 30 til 70°C, helst i området 30 til 60°C og aller helst i området 40 til 60°C.

Et hvilket som helst egnet non-ionisk eller anionisk emulgeringsmiddel kan benyttes, enten alene eller sammen. Eksempler på emulgeringsmidler av non-ionisk type er tert-

oktylfenoksyetylpoly(39)-etoksyetanol og nonylfenoksyetylpoly(40)-etoksyetanol. Eksempler på anioniske emulgeringsmidler er natriumlaurylsulfat, natriumdodecylbenzensulfonat og tert-oktylfenoksyetoksypoly(39)-etoksyetylsulfat. Andelen emulgeringsmiddel kan være null, i det tilfellet det benyttes en persulfat-initiator, til ca. 0,3 vekt%, beregnet på vekten av monomer som chargeres til det første polymeriseringstrinn.

Molekylvekten for polymeren som dannes i et gitt trinn kan ligge fra 100 000 eller lavere hvis det benyttes et kjedeoverføringsmiddel, til noen millioner. Den syreholdige kjernepolymer, uansett om den oppnås ved en enkeltrinnsprosess eller en prosess med flere trinn, har en midlere størrelse på 0,02 til 1,0, fortrinnsvis 0,1 til 0,5 og helst 0,2 til 0,5 μm i ikke-svellet tilstand. Hvis kjernen oppnås fra en podingspolymer, kan podingspolymeren ha en midlere størrelse i området 0,02 til 0,2 μm.

Kjernepolymeren er produktet av vandig emulsjonspolymerisering av én eller flere monoetylenisk umettede monomerer inneholdende en gruppe med formelen -HC=C<, der minst ca. 5 mol% eller mer av monomeren inneholder en karboksylsyre- eller –anhydridgruppe. Eksempler på egnede monoetylenisk umettede monomerer er styren, vinyltoluen, etylen, vinylacetat, vinylklorid, vinylidenklorid, akrylonitril, akrylamid, metakrylamid og forskjellige (C_{1-20})-alkyl- eller (C_{3-20})-alkenylestere av akryl- eller metakrylsyre som metylmetakrylat, metylakrylat, etylakrylat, etylmetakrylat, butylakrylat, butylmetakrylat, 2–etylheksylakrylat, 2–etylheksylmetakrylat, benzenakrylat, benzylmetakrylat, laurylakrylat, laurylmetakrylat, palmitylakrylat, palmitylmetakrylat, stearylakrylat, stearylmetakrylat og lignende. Eksempler på egnede monomerer inneholdende en karboksylsyregruppe og en anhydridgruppe er akryl-, metakryl-, itakon-, akonitin-, malein-, maleinanhydrid-, fumar-, kroton-, akryloksypropion-, met-

akryloksypropion-, akryloksyeddik- og metakryloksyeddiksyre, metakrylsyreanhydrid, monometylsyremaleat, monometylsyreitakonat, monometylfumarat og lignende.

Selv om kjernepolymeren kan fremstilles fra monomerer der minst 5 mol% av monomerene inneholder en karboksylsyregruppe eller en anhydridgruppe, er det foretrukket at minst 10 mol% av kjernemonomerene har en karboksylsyregruppe eller en anhydridgruppe, fortrinnsvis har minst ca. 30 mol% av kjernemonomerene en karboksylsyregruppe eller en anhydridgruppe. De foretrukne kjernemonomerer med en karboksylsyregruppe eller en anhydridgruppe er akryl-, metakryl-, akryloksypropion-, metakryloksypropion-, akryloksyeddik-, metakryloksyeddik-, kroton-, akonitin-, malein- eller fumarsyre, monometylsyremaleat, monometylsyreitakonat, maleinsyreanhydrid og monometylfumarat. Den mest foretrukne syreholdige kjernemonomer er metakrylsyre.

Etter at den sure kjerne er oppnådd, gjennomføres det et eller flere etterfølgende trinn av emulsjonspolymeriseringen for å danne en skallpolymer på de sure kjernepolymerpartikler. Dette kan gjennomføres i den samme reaksjonsbeholder hvori dannelsen av kjernen ble gjennomført eller man kan overføre reaksjonsmediet inneholdende de dispergerte kjernepartikler til en annen reaksjonsbeholder. Det er generelt unødvendig å tilsette emulgeringsmidler hvis det ikke ønskes et polymodalt produkt, men i visse monomer/emulgeringsmiddelsystemer for danning av skallet, kan tendensen til å gi gummi eller koagulum i reaksjonsmediet reduseres eller forhindres ved tilsetning av ca. 0,05 til 0,5 vekt%, beregnet på skallmonomervekten, av et emulgeringsmiddel uten å forringe avsetningen av dannet skallpolymer på de tidligere dannede kjernepartikler.

Monomerene som benyttes for å danne skallpolymeren på de sure kjernepartikler kan være hvilke som helst av de monoetylenisk umettede komonomerer som er nevnt ovenfor for fremstilling av kjernen. Monomerene som benyttes og de relative andeler av disse i eventuelle kopolymerer som

dannes, bør være slik at skallet som derved dannes er permeabelt for organiske eller uorganiske baser. På tross av deres hydrofobisitet er de ekstremt ikke-polare eller lav-polare monomerer (nemlig styren, α-metylstyren, vinyltoluen, etylen, vinylklorid og vinylidenklorid) brukbare alene eller i blanding med høyere polare monomerer som vinylacetat. Monomere blandinger for fremstilling av skallet inneholder fortrinnsvis mindre enn ca. 10 mol% og helst mindre enn ca. 5 mol% monomerer med en karboksylsyregruppe eller en anhydridgruppe. Imidlertid bør ekvivalentene av syre i skallpolymeren ikke overskride en tredjedel av ekvivalentene derav i kjernepolymeren. Innholdet av sure monomerer tjener en eller begge av to funksjoner, nemlig stabilisering av den endelige sekvensielle polymerdispersjon og sikring av permeabiliteten i skallet for et base-svellemiddel. Skallet har en glassdannelsestemperatur fra ca. −40°C til ca. +100°C.

Mengden av polymer som danner skallkomponenten er generelt slik at det tilveiebringes en total størrelse av kjerne-skallpolymer på ca. 0,07 til 4,5 μm, fortrinnsvis 0,1 til 3,5 μm og aller helst 0,2 til 2,0 μm i ikke-svellet tilstand før noen nøytralisering for å heve pH-verdien til ca. 6 eller høyere. Det er foretrukket å velge mengden av polymer slik at det dannes et tynt skall som vil eksplodere ved nøytralisering og danne en LCAP ved svelling. I ikke-svellet, ikke-nøytralisert tilstand ligger vektforholdet kjernepolymer:skallpolymer i området 1:1 til 1:20, fortrinnsvis 1:1 til 1:10.

Når først kjerne-skallpolymerpartiklene er dannet, svelles de ved å underkaste partiklene innvirkning av en uorganisk eller organisk base som permeerer skallet og nøytraliserer kjernen. Denne nøytralisering med base forårsaker at kjerne-skallpolymerpartiklene absorberer vann fra det omgivende medium og sveller i en slik grad at kjerne-skallpartikkelen eksploderer og danner en LCAP.

Under dette svelletrinn er det funnet at LCAP'ene mest effektivt kan dannes hvis konsentrasjonen av partiklene i det vandige medium fortrinnsvis er fra 15 til 35 vekt%.

En hvilken som helst organisk eller uorganisk base kan benyttes for å nøytralisere og svelle kjerne-skall-polymerpartiklene for å danne LCAP'ene. Disse baser er f.eks. ammoniakk, aminer, natrium-, kalium- eller litiumhydroksyd eller lignende. Mest foretrukket er ammoniakk.

Dersom glassdannelsestemperaturen, Tg, for kjerne eller skall er over standard omgivelsestemperatur, kan det være nødvendig å oppvarme kjerne-skallpolymerene til over Tg-verdien eller å tilsette et oppløsningsmiddel for å mykgjøre polymerpartiklene for derved å bevirke svelling. Tiden for eksponering til svellemidlet er fra 0,5 til 24 timer, avhengig av syreinnholdet i kjernen. Jo større syreinnhold, jo hurtigere svelling og derfor kortere tid. Hvis syreinnholdet er lavt, kan temperaturen økes for å lette svellingen. Svellegraden avhenger også av skallets hardhet.

LCAP-partiklene som fremstilles ifølge oppfinnelsen dannes ved å benytte den ovenfor angitte fremgangsmåte, forutsatt at betingelsene er tilstrekkelige til å muliggjøre dannelsen av kanaler ved svelling av partiklene. F.eks. kan parametre varieres, eksempler er skall-tykkelsen, skallets "mykhet", syrenivået i kjernen, permeabiliteten i skallet for svellemidlet samt eksponeringstid og –temperatur for partiklene overfor svellingsmidlet.

LCAP'ene som fremstilles ifølge oppfinnelsen er brukbare for å innkapsle vannholdige blandinger som inneholder biologisk og kjemisk aktive materialer som f.eks. pesticider, fungicider og flammehemmende midler. LCAP-ene som inneholder det innkapslede biologisk eller kjemisk aktive materialet kan så benyttes for kontrollert avgivelse av det innkapslede materialet.

Prosessen med tildanning av en LCAP kan også benyttes for å frigi spesifikke forbindelser fra kjernen i en kjerne-skallpartikkel. F.eks. kan kjerne-skallpartikler benyttes som fortykkere hvorved, før LCAP-dannelse, en fortykningsblanding innkapsles i kjerne-skallpartikkelen. Når LCAP'en så er dannet, blir fortykningsblandingen frigitt.

I tillegg er LCAP'ene brukbare for å gi akrylfilmer forsterkede egenskaper, som opasitetsgivende midler i beleggsblandinger og som supplement eller erstatning for en del eller alt pigmentmateriale eller drøyemiddel som ellers ville benyttes i beleggsblandinger. Benyttet for armering av filmer eller benyttet som opasitetsgivende middel er det å foretrekke at mengden LCAP er fra 5 til 40 tørrvekt-%.

Andre anvendelser for LCAP'ene er f.eks. i papirbelegg og som en mulighet for separering der molekyler med spesiell størrelse fanges i LCAP'ene i spesifikke lim. I papirbelegg kan LCAP'ene benyttes i toppbelegg for papir av trykningskvalitet i mengder fra 1 til 30 tørrvekt-%. Benyttet i termisk isolerende basisbelegg for faksimilepapir er mengden LCAP fra 20 til 90 tørrvekt-%.

Oppfinnelsen skal beskrives nærmere ved hjelp av eksempler.

I eksemplene skal det henvises til figur 1 som er et diagram som viser elastisitetsmodulen mot frekvensen for filmene som fremstilles i eksempel 2.

Alle prosentandeler i eksemplene er vekt% hvis ikke annet er sagt.

Eksempel 1

Kjerne-skallpolymer ble fremstilt ved sekvensiell emulsjonspolymerisering som beskrevet i US-PS 4 427 836. Sammensetningen av kjernepolymeren var 5% butylakrylat, 65% metylmetakrylat og 30% metakrylsyre. Blandingen av skallpolymer var 40% etylakrylat, 58,5% metylmetakrylat og 1,5% metakrylsyre. Forholdet kjernepolymer:skallpolymer

var 1:7. Skallpolymeren hadde en glassdannelsestemperatur på 55°C. Den endelige dispersjon av kjerne-skallpolymer hadde et totalt faststoffinnhold på 48,4%. En prøve ble titrert med 0,5N KOH. Det ble ikke påvist noen kjerne-metakrylsyre. Derfor ble det konkludert at kjernen var godt innkapslet av skallet. For å bestemme mengden kjerne-syre som ble frigitt ved brudd av kjerneskallpartikkelen for å danne LCAP'er samt det ledsagende vannopptak, ble en del av dispersjonen fortynnet til 10% faststoffer og nøy-tralisert med 1,5 ekvivalenter 28 %-ig vandig ammoniakk. Denne blanding ble oppvarmet til 40, 60 og så til 95°C, mens prøver ble tatt periodisk og avkjølt til romtempera-tur. Ca. 30 g av hver av de oppvarmede prøver ble sentri-fugert på en Sorval-bordsentrifuge ved 8000 omdr./min. i 1½ time for å skille LCAP'ene fra det vandige serum. Supernatanten ble helt av, vekten notert og man titrerte med 0,5N HCl ved bruk av en Radiometer Automatic Titrator. Kjernesyren med en pKa-verdi på ca. 6,5, ble beregnet ved:

$$\frac{\text{ml titer x 0,5N syre}}{\text{(teoretiske mekv/g kjernesyre)(g polymer)}} \times 100 = \text{\% utstøtt kjernesyre}$$

Vannopptaket ble bestemt ved følgende ligning:

$$\frac{\text{((g prøve - g supernatant) - g faststoffer) - 0,4 (g faststoffer)}}{\text{g faststoffer}} = \text{vannopptak}$$

Verdien 0,4 er en tilnærming til korreksjonen for interstitialvann i pluggen. Denne verdi ble bestemt separat på polymerer av tilsvarende sammensetning og partikkelstørrelse. Tabell 1 oppsummerer de oppnådde data.

TABELL 1

Innvirkning av tid og temperatur på ammoniakknøytralisering av innkapslede høysyrekjerner.[1]

Tid[2] timer	Temp. °C	Supernatant g	Mekv. syre/ supernatant	% kjernesyre i g supernatant	Vannopptak g H_2O/g polymer
+0,5	40	23,68	0,0000	0,0	0,97
+1,0	40	22,20	0,0000	0,0	1,47
+2,0	40	21,15	0,0000	0,0	1,82
+4,0	40	20,80	0,0029	4,6	1,93
+17,0	40	19,68	0,0070	10,7	2,3
+1,0	60	18,35	0,0136	19,1	2,75
+2,0	60	20,02	0,0250	38,2	2,19
+17,0	60	20,20	0,0400	61,2	2,13
+17,0	95	20,63	0,0460	72,0	1,99

[1]Partikkel fra eksempel 1 - Kjerne (1 del) 5 BA/65 MMA/30 MAA og skall (7 deler) 40 EA/58,5 MMA/1,5 MAA. Alle prøver ble nøytralisert med 1,5 ekvivalenter ammoniakk på kjernesyre med 10% totale faststoffer.

[2]Alle prøver som skulle titreres ble tatt fra samme beholder. Tiden antyder den inkrementelle tid ved hvilken prøvene ble tatt.

De i tabell 1 gitte data viser at kjerne-skallpolymeren, etter å ha nådd en viss svellegrad (> 1,9 g H_2O/g polymer), begynner å eksplodere og frigi kjernesyre til den ytre vandige fase, jo mere svelling, jo mere eksplosjon. Etter at ca. 20% av kjernesyren har opptrådt i den vandige fase, synes det å være en viss reduksjon i svellingen som kan skyldes en viss avspenning av det strukne skall etter at kjernen har eksplodert.

Eksempel 2

EN LCAP ble fremstilt i henhold til den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 1, men med et hardere skall (25% etylakrylat, 73,5% metylmetakryl og 1,5% metakrylsyre). En andel derav ble svellet med et overskudd av ammoniakk ved temperaturer over 80°C inntil mesteparten av kjernesyren var trengt ut i det omgivende serum. Denne

LCAP ble bedømt som et armeringsmiddel for polymerfilmer. Filmer ble fremstilt uten samt ved bruk av 5 og 10% kjerne/skallpolymer (ikke-svellet, ingen kanal) og 5 og 10% LCAP med en polymer med en sammensetning på 98,2 BA/1,8 MAA. En 0,765 mm film ble dannet fra hver blanding og tørket i 2 uker. De fysikalske egenskaper for disse filmer ble målt, og resultatene er vist i tabell 2 og i figur 1. Figur 1 er et diagram som viser elastisitets-modulen mot frekvensen for filmen som ble fremstilt i eksempel 2. Filmene d og e inneholdende LCAP'er er sterkere og har mindre forlengelse og er derfor mer armert enn kontrollene a, b og c.

TABELL 2

Film-stress-belastningsparametre:

Middelverdier x hode = 0,85 cm/sek, GAP = 1,27 cm

Prøve*	Bruddstyrke kgm^{-2}	% forlengelse x 10^{-2}	Grensebelastning kgm^{-2}
a (sammenligning)	19333	4,4	6327
b (sammenligning)	20528	4,0	7030
c (sammenligning)	19754	3,6	7663
d	21512	3,4	9842
e	24183	2,7	17364

*a - (98,2 BA/1,8 MAA) + ingen LCAP
b - (98,2 BA/1,8 MAA) + 5% kjerne/skallpolymer (ikke-svellet, ingen kanal)
c - (98,2 BA/1,8 MAA) + 10% kjerne/skallpolymer (ikke-svellet, ingen kanal)
d - (98,2 BA/1,8 MAA) + 5% LCAP
e - (98,2 BA/1,8 MAA) + 10% LCAP

Eksempel 3

Fremstilling av akryl-podelateks

En 5-liters kolbe utstyrt med padlerører, termometer, nitrogeninnløp og tilbakeløpskondensator ble chargert med 2000 g deionisert vann. Vannet ble oppvarmet til 85°C under en nitrogenatmosfære under omrøring, og 0,4 g Alipal EP-110 (ammoniumsaltet av sulfatert alkylfenol-etoksylat, 9 mol etylenoksyd, 30% faststoffer) ble tilsatt til kolben. Deretter ble 164 g av en monomeremulsjon tilsatt til kolben. Monomeremulsjonen ble fremstilt fra 770 g deionisert vann, 5,2 g Alipal EP-110, 780 g metylmetakrylat og 10,4 g metakrylsyre. Dette ble fulgt av tilsetning av 5,5 g natriumpersulfat oppløst i 40 g deionisert vann. Temperaturen i reaksjonsblandingen ble tillatt å stige. Til den tidligere fremstilte monomeremulsjon ble ytterligere 20 g Alipal EP-110 og 510 g metakrylsyre tilsatt. 15 minutter etter tilsetning av natriumpersulfatoppløsningen til kolben ble en gradvis tilsetning av den gjenværende monomeroppløsning påbegynt i en hastighet av 15 g/min. Temperaturen ble tillatt å stige til 85°C der den ble holdt under monomertilsetningen. 15 minutter etter at monomertilsetningen var ferdig, ble reaksjonsblandingen avkjølt til 25°C. Deretter ble produktet filtrert gjennom en 100 mesh duk. Produktet hadde en pH-verdi på 2,5, 30,0% totale faststoffer og en midlere partikkeldiameter på 218 nm (Coulter Nano-Sizer).

Eksempel 4 - Sammenligning

Fremstilling av kjerne/skallpartikkel

Til en 5-liters kolbe utstyrt med padlerører, nitrogeninnløp, tilbakeløpskondensator og termometer ble det satt 2350 g deionisert vann. Vannet ble oppvarmet til 80°C under en nitrogenatmosfære, og deretter ble 1,7 g natriumpersulfat, oppløst i 40 g deionisert vann, fulgt av 167 g akryl-podepolymerdispersjon fra eksempel 3, tilsatt til kolben. En monomeremulsjon på 50 g deionisert vann, 2,0 g Alipal EP-110, 200 g vinylacetat, 188 g metylmet-

akrylat, 8,0 g 1,3-butylenglykoldimetakrylat og 4,0 g metakrylsyre, ble deretter gradvis tilsatt til kolben i løpet av 75 minutter. Temperaturen ble tillatt å stige til 80°C der den ble holdt under tilsetningen av monomeremulsjonen. Samtidig med tilsetningen av monomeremulsjonen ble 1,3 g natriumpersulfat, oppløst i 60 g deionisert vann, gradvis tilsatt til kolben i en hastighet på 0,5 g/min. 10 minutter etter fullføring av monomertilsetningen ble 45 g 28 %-ig vandig NaOH tilsatt til kolben. En andre monomeremulsjon på 37,5 g deionisert vann, 1,7 g Alipal EP-110 og 300 g styren, ble gradvis tilsatt til kolben i løpet av 47 minutter. Temperaturen ble tillatt å stige til 85°C der den ble holdt under monomertilsetningen. Etter ferdig monomertilsetning ble 1,3 g natriumpersulfat, oppløst i 60 g deionisert vann, tilsatt til kolben. Temperaturen i reaksjonsblandingen ble holdt ved 85°C i 30 minutter og deretter avkjølt til 25°C. Produktet ble filtrert gjennom en 100 mesh duk. Produktet hadde en pH-verdi på 9,7, et totalt faststoffinnhold på 20,6%, en midlere partikkeldiameter på 0,66 μm (Coulter Nano-Sizer), titrerbar syre på 27,5% av den teoretiske verdi (se det følgende avsnitt om polymerkarakterisering, del A), en tørrmasseverdi på 2 l/kg (se polymerkarakterisering, del B). Betraktet gjennom et optisk mikroskop (se polymerkarakterisering, del C), syntes så å si hver partikkel å inneholde en enkelt, mørk flekk i sentrum, noe som indikerer en innkapslet luftboble, og betraktet ved transmisjonselektronmikroskopi, TEM, syntes polymerpartiklene å ha lyse sentra med mørke og fullstendige skall.

Eksempel 5

Til en 5-liters kolbe utstyrt med padlerører, nitrogeninnløp, tilbakeløpskondensator og termometer, ble det satt 2350 g deionisert vann. Vannet ble oppvarmet til 80°C under nitrogen, og deretter ble 1,7 g natriumpersulfat, oppløst i 40 g deionisert vann, fulgt av 267 g akryl-podingspolymerdispersjon fra eksempel 3, tilsatt til

kolben. En monomeremulsjon på 50 g deionisert vann, 2,0 g Alipal EP-110, 200 g vinylacetat, 196 g metylmetakrylat, 4,0 g metakrylsyre, ble gradvis tilsatt til kolben i løpet av 75 minutter. Temperaturen ble tillatt å stige til 80°C der den ble holdt under tilsetningen av monomeremulsjonen. Samtidig med tilsetningen av monomeremulsjonen ble 1,3 g natriumpersulfat, oppløst i 60 g deionisert vann, gradvis tilsatt til kolben i en hastighet på 0,5 g/min. 10 minutter etter den fullstendige monomertilsetningen ble 45 g 28 %-ig vandig NH_3 tilsatt til kolben. En andre monomeremulsjon på 50 g deionisert vann, 2,0 g Alipal EP-110 og 400 g styren, ble gradvis tilsatt til kolben i løpet av 52 minutter. Temperaturen ble tillatt å stige til 85°C der den ble holdt under resten av monomertilsetningen. Etter ferdig monomertilsetning ble 1,3 g natriumpersulfat, oppløst i 60 g deionisert vann, tilsatt til kolben. Temperaturen i reaksjonsblandingen ble holdt ved 85°C i 30 minutter og så avkjølt til 25°C. Produktet ble filtrert gjennom en 100 mesh duk. Produktet hadde en pH-verdi på 9,8, et totalt faststoffinnhold på 22,4%, en midlere partikkeldiameter på 0,65 µm (optisk mikroskopi), totalt titrerbart syreinnhold på 86,8%, (se polymerkarakterisering, del A), og en tørrmasseverdi på 2 l/kg (se polymerkarakterisering, del B). Betraktet ved optisk mikroskopi (se polymerkarakterisering, del C), hadde få partikler mørke sentra, dette skyldes evnen til neddyppingsoljen til lett å fylle mikrohulrommene gjennom kanalene i skallet. Betraktet ved transmisjonselektronmikroskopi, TEM, viste polymerpartiklene seg å ha lyse sentra på grunn av mikrohulrom med kanaler i skallet slik dette påvises ved lyse arealer i skallet.

Eksempel 6

Kjerne-skallpolymerene ifølge eksemplene 4 og 5 ble sammenlignet i belegg inneholdende et lavt pigmenteringsnivå: 15 deler (fast) kjerne-skallpolymer med 85 deler (fast) av en filmdannende lateks bestående av 65 vekt%

butylakrylat, 34 vekt% metylmetakrylat og 1 vekt% metakrylsyre. Blandingene ble trukket ned på sorte vinylflater (The Leneta Co., Form P-121-10N) med en 1,78 mm Dow-applikator og filmene ble tillatt tørking i kjøleskap ved 1°C. Tørrfilmene med en tykkelse på 0,043 mm ble undersøkt ved optisk mikroskopi og Kubelka-Munk-spredningskoeffisientene (S) ble målt i henhold til Minton og Jacobson ("Off. Digest", sept. 1963, sidene 871-911) som et kvantitativt mål på mikrohulrominnholdet og opasiteten i de tørkede filmer. Filmen inneholdende kjerne-skallpartiklene i eksempel 5 var klare og ingen mikrohulrom kunne ses ved mikroskopi på grunn av bindemiddeloppfylling av kjernene gjennom kanalene; S/0,00254 cm var 0,00. Filmen inneholdende sammenligningspartiklene fra eksempel 4 var hvitaktige på grunn av mikrohulrom som lett kunne ses med mikroskop ved 900X forstørrelse og de hadde en diameter på ca. 500 nm, S/0,00254 cm var 0,10. Således er sammenligningspartiklene fra eksempel 4 uten kanaler gjennom skallene bedre opasitetsgivende midler i disse filmer med høyt bindemiddelinnhold. I eksempel 7 nedenfor ble de samme to kjerne-skallpartikler sammenlignet i filmer med høyt pigmentinnhold, 62,5 volum%, og opasitetsegenskapene reverseres: partiklene med kanaler, de fra eksempel 5, er overraskende de bedre opasitetsgivende partikler.

POLYMERKARAKTERISERING

A. Bestemmelse av titrerbar syre

Til 20 g polymerdispersjon fra eksempel 4 eller 5 ble det satt 40 g deionisert vann. Deretter ble 10 g Amberlite (R) IR-120 Plus (H) -20+40 ionebytteharpiks tilsatt og blandet heftig i 20 minutter. Blandingen ble så filtrert gjennom en tøyduk for å fjerne ionebytteharpiksen og innholdet av totale faststoffer ble bestemt. 20 g av den behandlede dispersjon ble titrert med 0,5N NaOH til en slutt-pH-verdi på 11,5. Antallet milliekvivalenter titrerbar syre (fra pH 5 til pH 9,5) pr. g titrert polymer ble

bestemt. Deretter ble antallet milliekvivalenter dividert med den teoretiske mengde total karboksylsyre og uttrykt som milliekvivalenter pr. g polymer, så multiplisert med 100. Resultatet var mengden titrerbar karboksylsyre, uttrykt som prosentandel av den totale syre.

B. Bestemmelse av tørrmasseverdien

En del av polymerdispersjonen fra eksempel 4 og 5 ble fortynnet til 18% totale faststoffer. På samme måte ble en polymerdispersjon, fremstilt på samme måte som i eksempel 4 og 5 bortsett fra tilsetningen av 28% vandig NH_3, behandlet. 40 g av hver fortynnede dispersjon ble tilsatt til to separate 50 ml sentrifugerør. Prøvene ble sentrifugert ved 15000 omdr./min. i 50 minutter (Sorvall Superspeed Centrifuge utstyrt med SS-34-rotor). Prøven ble dekantert og den klare supernatant veiet. Densiteten for ikke-fortynnet polymerdispersjon fra eksempel 4 og 5 ble bestemt separat. Tørrmasseverdiene ble bestemt ved å benytte følgende ligning:

$$\text{Masseverdi}_{\text{tørr}} = [1-(1-x)(d_{\text{lateks}})][(d_{\text{lateks}})\ (x)\ (40-z)]^{-1}(0,1202)(40-y)$$

der: x = faststoffer av ikke-fortynnet polymerdispersjon
y = vekten i g av supernatant fra nøytralisert lateks
z = vekten i g av supernatant fra ikke-nøytralisert lateks
d_{lateks} = densiteten i g/cm^3, av den ikke-fortynnede polymerdispersjon (0,1202 = omdanning fra cm^3/g til gallon/lb)

C. Optisk mikroskopi

En prøve av polymerdispersjonen fra eksemplene 4 og 5 ble tørket til et pulver. Tørrpulveret ble nedsenket i hydrokarbonolje (n_D = 1,51) og betraktet ved optisk mikroskopi. Hvis polymerdispersjonen bestod av partikler inneholdende enkle mikrohulrom med fullstendige skall,

kunne man se mange partikler med mørke sentra (eksempel 4). Hvis polymerdispersjonen bestod av partikler med mikrohulrom hovedsakelig med kanaler gjennom skallene, så man få partikler med mørke sentra; partikler med kanaler gjennom skallet ses svakt (eksempel 5).

Eksempel 7

Det ble formulert to malinger hvis pigmentvolum-konsentrasjoner var: 9% Ti-Pure R-900 (TiO_2), 18,5% Optiwhite P (leire), 10% Veramite (kalsiumkarbonat) og 25% av polymerene fra eksemplene 4 og 5, volumet faststoffer i malingene var 33% i begge tilfeller: Ti-Pure R-900 (99,3 vektdeler), Optiwhite P (112,4 deler) og Veramite (74,6 deler) ble dispergert i 112,5 deler vann, 23,2 deler etylenglykol og 4,8 deler 30 %-ig Tamol 850-dispergeringsmiddel, 2 deler Colloid 643-avskummingsmiddel og 2 deler AMP-95 ytterligere dispergeringsmiddel ved bruk av en Cowles modell 1-VJ Dissolver under høy hastighet. Ved lavere hastighet ble Colotrend B- lampesotdispersjon tilsatt for derved å gi en endelig tørrmaling Y-reflektans på ca. 50%. Til halvparten av det ovenfor angitte, ble det satt 109,2 deler Ucar 367 lateksbindemiddel (vinylacetat/butylakrylatkopolymer, 55% faststoffer), 86,6 deler av den hule kjerne-skalldispersjon fra eksempel 4, 3,2 deler Texanol-koaleseringsmiddel, 1 del Colloid 643, 0,5 deler Nuocept 95-preserveringsmiddel, 7,5 deler 32% Acrysol TT-935-fortykningsmiddel, 1 del 28%-ig vandig ammoniakk og 96,1 del vann. Den andre maling ble formulert på samme måte ved bruk av den andre halvparten av den tonede oppmaling, mens kun 75,2 deler av polymerdispersjonen fra eksempel 5 ble benyttet og vannandelen ble øket til 107,5 deler. Tørrmasseverdiene, målt i eksemplene 4 og 5, ble benyttet for å beregne mengden kjerne-skalldispersjon som var nødvendig for å gi 25 volum% konsentrasjon. Begge malinger ble tillatt ekvilibrering i 3 dager og deretter trukket ned på vinylplater med en 0,0178 cm stang og tillatt å tørke i 7 dager ved 23,9°C og 50% relativ fuktig-

het. Tørrfilmene hadde en tykkelse på ca. 0,003 cm og var fullstendig opake Reflektansavlesningene ble gjennomført med et Colorgard-instrument fra Gardner Instruments og hadde et gjennomsnitt på 0,458 henholdsvis 0,474, for malingene ifølge eksemplene 4 og 5. Ut fra Kubelka-Munk-teorien er S/K = 2R/(1-R) der R er reflektansen for en tykk (opak) film og S og K er spredningS- henholdsvis adsorpsjonskoeffisientene for malingene. Fordi begge malinger er tonet med den samme konsentrasjon av lampesot kan K antas å være konstant og R vil variere direkte med S. Ut fra den ovenfor angitte ligning er S 10% høyere i malingen som ble laget med dispersjonen fra eksempel 5 ifølge oppfinnelsen enn i malingen laget av dispersjonen fra eksempel 4 ifølge den kjente teknikk, den høyere S-verdi betyr at i tynne malingsfilmer vil eksempel 5-malingen være mer opak enn eksempel 4-malingen ved samme tykkelse.

I beskrivelsen er følgende varemerker benyttet: Acrysol (Rohm and Haas Company); Alipal (Rhone-Poulenc); Amberlite (Rohm and Haas Company); Nuocept (Nuodex); Optiwhite (Burgess pigment Co.); Texanol (Eastman Kodak); Veramite.

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåte for fremstilling av polymerpartikler som har en indre struktur som omfatter en kjerne med mikrohulrom, omgitt av et polymerskall, hvorved én eller flere mikroskopiske kanaler forbinder mikrohulrommene i kjernen med partikkelens overflate, k a r a k t e r i s e r t v e d

a) emulsjonspolymerisering i et vandig system og i nærvær av en fri-radikalkatalysator, av et kjernemonomersystem bestående av én eller flere monoetylenisk umettede monomerer og inneholdende minst 5 mol% monomerer med karboksylsyre- eller karboksylsyreanhydridfunksjonalitet, for fremstilling av en polymeremulsjon som inneholder polymerpartikler som er avledet fra monomersystemet og som har en midlere partikkeldiameter i området 0,02-1 μm,

b) polymerisering i nærvær av en dispersjon av polymerpartiklene fra trinn a) av et skallmonomersystem bestående av én eller flere monoetylenisk umettede monomerer som omfatter minst én monomer uten ioniserbar funksjonalitet og hvor eventuelle monoetylenisk umettede monomerer som har karboksylsyre- eller karboksylsyreanhydridfunksjonalitet foreligger i en mengde på høyst 10 mol%, med den forutsetning at karboksylsyreekvivalenten til den resulterende skallpolymer ikke overskrider en tredjedel av kjernepolymerens ekvivalent, for å innkapsle partiklene i et polymerskall avledet fra skallmonomersystemet, hvor de innkapslede partikler har en midlere partikkeldiameter i området 0,07-4,5 μm og vektforholdet mellom kjernepolymeren og den totale vekt av kjerne- og skallpolymerene er i området fra 1:2 til 1:100,

c) behandling av de i trinn b) oppnådde partikler med en vandig base for i det minste å nøytralisere syregruppene i kjernepolymeren med derav følgende svelling av kjernen og dannelse av ett eller flere mikrohulrom i denne, samt

d) fortsatt nøytralisering til et punkt hvor det innkapslende polymerskall av svelte partikler brister og det dannes en mikroskopisk kanal som går gjennom polymerskallet fra mikrohulrommet(ene) i kjernen til partikkelens overflate.

2. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at skallmonomersystemet som anvendes i trinn b) inneholder, som følge av betingelsen at den resulterende skallpolymers karboksylsyreekvivalent skal være mindre enn en tredjedel av kjernepolymerens ekvivalent, én eller flere monoetylenisk umettede monomerer som inneholder en karboksylsyre- eller karboksylsyreanhydridfunksjonalitet, hvorved denne eller disse monomer(er) foreligger i skallmonomersystemet i en mengde på mindre enn 10 mol%, fortrinnsvis mindre enn 5 mol%.

3. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at basen som anvendes i trinn c) for å svelle kjernen er vandig ammoniakk.

4. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at i trinn a) inneholder monomersystemet minst 10 mol%, fortrinnsvis 30 mol%, monoetylenisk umettede monomerer som inneholder en karboksylsyre- eller karboksylsyreanhydridfunksjonalitet.

5. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene som dannes i trinn b) har et vektforhold mellom kjernepolymer og skallpolymer i området fra 1:1 til 1:20, fortrinnsvis i området fra 1:1 til 1:10.

6. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 1-5, k a r k t e r i s e r t v e d at de usvelte partikler ved slutten av trinn b) har en midlere partikkeldiameter i området 0,1-3,5 μm, fortrinnsvis i området 0,2-2,0 μm.

7. Fremgangsmåte i samsvar med et av kravene 1-6, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst 85% av de dannede partikler har et mikrohulrom som via en mikroskopisk kanal gjennom skallet er forbundet med partikkelens overflate.

8. Akrylpolymerfilm, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder som armering polymerpartikler som er fremstilt ved fremgangsmåten ifølge et av kravene 1-7.

9. Beleggsmateriale, k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder som et opasitetsgivende middel polymerpartikler som er fremstilt ved fremgangsmåten ifølge et av kravene 1-7.

FIGUR 1

ELASTI-SITETSMODUL VED S-FREKVENS

