

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 910695 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 910695

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09D 7/12

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 13.02.1991

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 13.02.1991

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 15.08.1991

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

14.02.1990 US 479916

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Eisenhart, Eric Karl, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Johnson, Eric Alvin, 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

Polymeeriset paksunnusaineet vesipohjaisille päällysteille

Polymera förtjockningsmedel för vattenbaserade beläggningar

Vesipohjaisten pinnoitteiden polymeeriset sakeuttamisaineet

Tämä keksintö koskee yksi- tai moniosaista sakeuttamisainetta vesipohjaisille pinnoitteille. Erityisesti keksintö koskee hydrofobisesti modifioitua, ioneiksi liukenevaa emulsiomaista sakeuttamisainetta, jolla on odottamattomia parannuksia suhteessa vesipohjaisten pinnoitteiden kestoon varhaiselta rakkoutumiselta, kun sitä sovelletaan liitumaisiin alustoihin.

Alalla tunnetaan monia pH:lle herkkiä sakeuttamisaineita, ja niitä käytetään sakeuttamaan vesipohjaisia rakenteita. Nämä sakeuttamisaineet perustuvat yleensä hydrofobisen pinta-aktiivisen monomeeriaineen tai ketjungsiirtäjäaineen liittymiseen hydrofiiliseen, polymeeriseen runkoon. Näiden sakeuttamisaineiden perinteiseen runkorakenteeseen kuuluu pääasiassa monomeerihappo, kuten akryyli- tai metakryylihappo, ja alkyyliakrylaatteja tai -metakrylaatteja. Etyyliakrylaatti valittiin komonomeeriksi. Esillä oleva keksintö kertoo odottamattomista eduista suoritusominaisuuksissa, jotka johtuvat komonomeerin, joka on muu kuin etyyliakryyliakrylaatti, valinnasta. Hydrofobinen pinta-aktiivinen komponentti on peräisin alun perin polyetoksyloidusta alkyyliryhmästä. Näiden molekyylien uskotaan sakeuttavan vesiliuoksia tai vesipohjaisia pinnoiterakenteita, kuten esimerkiksi lateksimaaleja, kahden mekanismin kautta; hydrodynaaminen tilavuuden laajeneminen hydrofiilisen runkopolymeeriketjun hydraatiosta ja hydrofobiset liittymiset hydrofobisten lajien välillä sakeuttajamolekyyleissä itsessään ja/tai muiden hydrofobisten pintojen kanssa. Pitäisi ymmärtää, että nämä mekanismit ovat pelkästään teoreettisia olettamuksia, ja niitä ei pitäisi tulkita rajoittamaan esillä olevaa keksintöä.

Useat patentit kuvaavat pH:lle tai ioneille herkkiä sakeuttamisaineita ja monenlaisia sidoksia, jotka yhdistävät hydrofobisen pinta-aktiivisen komponentin polymeerirunkoon.

5 U.S. patentti no 4 384 096 kuvaa nestemäisiä emulsiopolymeereja, jotka ovat käyttökelpoisia pH:lle herkkinä sakeuttamisaineina, jotka sisältävät akrylaatti- tai metakrylaattisidoksen.

10 U.S. patentti no 4 569 965 kuvaa krotonaattia sisältäviä polymeerin sakeuttamisaineita.

U.S. patentti no 4 464 524 kuvaa maleaattisidoksia sisältäviä polymeerin sakeuttamisaineita.

15

U.S. patentti no 4 663 385 kuvaa alkyylily(oksyaalkyleeni)itakonihapon diestereiden kopolymeereja.

20 U.S. patentti no 4 616 074 kuvaa akryylimetyleenisukkinihapon esteriemulsion kopolymeereja, jotka sakeuttavat vesisysteemejä.

U.S. patentti no 4 338 239 kuvaa sakeuttavia kopolymeereja, joissa on allyylyglysidyylietterisidoksia.

25

U.S. patentti no 4 514 552 kuvaa emäsliukoisia lateksin sakeuttamisaineita, jotka sisältävät uretaanisidoksia.

30 U.S. patentti no 4 600 761 kuvaa sakeuttavia kopolymeereja, jotka sisältävät isosyanaattoetyylimetakrylaattisidoksia.

Eurooppalainen patenttijulkaisu no 0216479 kuvaa polymeerisiä sakeuttamisaineita, jotka sisältävät allyylieetterisidoksia.

35

Aiemmillä polymeerisillä sakeuttamisaineilla on useita haittoja, jotka ovat vaikuttaneet haitallisesti niiden tehoon maalisovelluksissa. Aiempien sakeuttamisaineiden haittoja ovat viskositeetin menetys lämpövanhenemisessä ja
5 väriaineen lisäyksessä, alentunut hankauksenkesto ja rak-
koille nouseminen liitusubstraateilla.

U.S. patenttihakemuksessa sarjanumero 352 226 esillä oleva keksintö voittaa lähes kaikki nämä aiempien sakeuttamisai-
10 neiden haitat tarjoamalla monivaiheisia polymeeripartik-
keleita, joissa ioneiksi liukeneva sakeuttajakopolymeeri
(edullisesti emäслиukoinen) on kiinnittynyt fysikaalisesti
tai kemiallisesti (joko suorasti tai epäsuorasti) toiseen
(edullisesti emäслиukoiseen) polymeeriosaan. Kun tuon
15 keksinnön polymeeripartikkelit liittyvät vettä sisältäviin
rakenteisiin ja neutraloidaan emäksellä tai hapolla, osa
ioneiksi liukenevasta polymeeriosasta pysyy kiinnittyneenä
polymeeripartikkelin jäännösosaan.

20 Arvioitaessa edelleen yllä identifioidun keksinnön mukaista
ioniaktiivista, moniosaisten polymeeripartikkeleiden muo-
dostamaa sakeuttajakomponenttia, havaitsimme odottamatta,
että valikoidut rakenteelliset muutokset ioneiksi liukene-
van sakeuttajakopolymeerin rungossa aikaansaiivat huomattavia
25 muutoksia tietyissä ominaisuuksissa, erityisesti kun sa-
keuttajaa käytetään yksin ainoana osana. Näitä parannuksia
ovat: parantaa vesipohjaisten pinnoitteiden kestoa aikai-
selta rakkoutumiselta liitusubstraateilla, parantunut vis-
kositeetin menetyksen kesto lisättäessä esidispergoitua
30 väriainetta ja parantunut viskositeetin stabiilisuus lämpö-
vanhenemisessä.

Esillä olevan keksinnön mukaan saadaan parannettu polymeeri-
sakeuttaja, joka sisältää yhden tai kaksi polymeeriosaa,
35 joista ainakin toinen mainituista polymeeriosista on io-

neiksi liukeneva polymeeri, ja jossa ioneiksi liukeneva polymeeri on polymeroitu monomeeriseoksesta, joka sisältää:

- a) noin 0,1 - 55 painoprosenttia vähintään yhtä ensimmäistä hydrofobista monomeeria
- 5 b) noin 10 - 60 painoprosenttia (C_3-C_{30}) etyleenityydyttymätöntä, ionoitavaa monomeeria ja
- c) noin 0,1 - 90 painoprosenttia ei-ionista (C_2-C_{30}) etyleenityydyttymätöntä monomeeria, ja jossa parannukselle on luonteenomaista, että noin 10 - 100 painoprosenttia mainit-
- 10 tua ei-ionista (C_2-C_{30}) etyleenityydyttymätöntä monomeeria (c) on vähintään yhden sekunnin ajan hydrofobinen monomeeri, joka on valikoitu ryhmästä, joka koostuu styreenistä, butyyliakrylaatista, etyyliheksyyliakrylaatista, lauryyliakrylaatista, stearyyliakrylaatista, metyyylimetakrylaatista ja butyyylimetakrylaatista ja niiden seoksista.
- 15

Tapauksessa, jossa polymeeri on moniosainen polymeeripartikkeli, ioneiksi liukeneva polymeeri on fysikaalisesti tai kemiallisesti kiinnittyneenä polymeeripartikkeliin siten,

20 että neutraloitaessa mainittua ioneiksi liukenevaa polymeeria emäksellä tai hapolla vähintään osa mainittua ioneiksi liukenevaa polymeeria pysyy kiinnittyneenä mainitun polymeeripartikkelin jäännösosaan; ja jossa mainittu ioneiksi liukeneva polymeeri sisältää noin 1 - 99 painoprosenttia

25 mainittua moniosaista polymeeripartikkeliä.

Edelleen keksintö on kohdistettu parantamaan vesiliukoisten pinnoitteiden kestoa varhaiselta rakkoutumiselta ja viskositeetin stabiilisuutta lämpövanhenemisessä ja väriaineen

30 lisäyksessä.

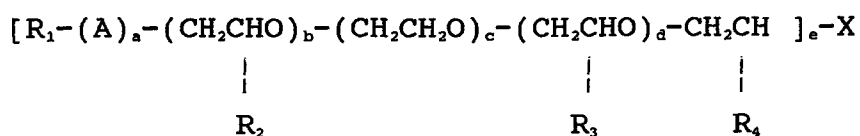
Tämä keksintö kertoo parannetuista ioneiksi liukenevista polymeereista, jotka ovat hyödyllisiä sakeuttamisaineina. Ioneiksi liukenevat polymeerit ovat hyödyllisiä lukuisissa

35 sovelluksissa, kuten musteissa, liimoissa, pinnoitteissa, maaleissa, pigmentin dispergoivissa aineissa, tekstiilien

sakeuttamisaineissa, kosmeettisissa formuloinneissa, öljy-
 kaivonporausnesteissä, nestemäisissä pesuaineissa ja veden
 käsittelyssä. Esillä olevan keksinnön mukaiset polymeerit
 osoittavat hämmästyttäviä parannuksia viskositeetin stabiili-
 5 lisuudessa lisättäessä esidispergoituja väriaineita, kestä-
 vyyttä varhaista rakkoutumista vastaan ja viskositeetin
 stabiilisuutta lämpövanhenemisessä.

Tämän keksinnön mukaiset parannetut ioneiksi liukenevat
 10 polymeerit voivat sisältää yhden tai useamman polymeeri-
 osan, jossa vähintään yksi mainituista polymeeriosista on
 ioniliukoinen polymeeri, ja jossa edullinen ioniliukoinen
 polymeeri muodostetaan polymeroimalla monomeeriseosta,
 jossa on

15 a) noin 0,1 - 55 painoprosenttia vähintään yhtä ensimmäistä
 hydrofobista monomeeria, jolla on kaava



jossa A on -O-, -S-, -N-, -C-N-, -C-O- tai -O-C-O



25 R_1 on (C_1-C_{30}) alkyyli, (mono-, di- tai tri-) (C_1-C_{30}) alkyyli-
 substituoitu fenyyliirengas tai sorbitaanirasvahapon esteri;
 R_5 on H, (C_1-C_{30}) alkyyli, (mono-, di- tai tri-) (C_1-C_{30}) alkyyli-
 30 lisubstituoitu fenyyliirengas tai sorbitaanirasvahapon este-
 ri;

R_2 , R_3 ja R_4 ovat kukin erikseen -H tai (C_1-C_{10}) alkyyli, a-
 ryyli tai alkyliaryyli;

a on 0 tai 1

b on 0-50

35 c on 0-150

d on 0-50

e on yhtäsuuri tai suurempi kuin 1, ja
X on ryhmä, joka sisältää vähintään yhden etyleenikaksois-
sidoksen

5 b) noin 10-60 painoprosenttia vähintään yhtä (C₃-C₃₀)etylee-
nityydyttymätöntä, ionoitavaa monomeeria ja

c) noin 0,1-90 painoprosenttia vähintään yhtä ei-ionista
(C₂-C₃₀)etyleenityydyttymätöntä monomeeria

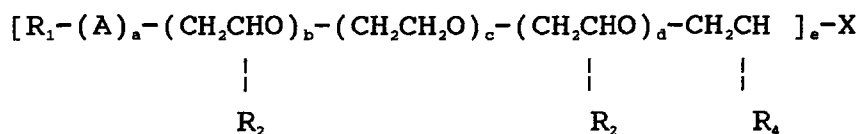
parannukselle ollessa luonteenomaista se, että noin 10-100
10 painoprosenttia mainittua ei-ionista (C₂-C₃₀)etyleenityydyt-
tymätöntä monomeeria on vähintään yhden sekunnin ajan hyd-
rofobinen monomeeri, joka on valikoitu ryhmästä, johon
kuuluvat styreeni, butyyliakrylaatti, etyyliheksyyliak-
rylaatti, lauryyliakrylaatti, stearyyliakrylaatti, metyyli-
metakrylaatti, butyyli-metakrylaatti ja niiden seokset ja
15 d) valinnaisesti 0-10 % painoprosenttia yhtä tai useampaa
monifunktionaalista yhdistettä

Ioneiksi liukenevan polymeerin parantuneet ominaisuudet
johtuvat yhden tai useamman yllä identifioidun toisen hyd-
20 rofobisen monomeerin valikoimasta komponentissa (c). Aiem-
massa patenttisovelluksessaamme edullinen ioneiksi liukeneva
polymeeri muodostui pääasiassa etyyliakrylaatista. Olemme
odottamatta havainneet, että etyyliakrylaatin osittainen
tai täydellinen korvaaminen yhdellä tai useammalla yllä
25 identifioidulla toisella hydrofobisella monomeerillä antaa
tulokseksi sakeuttamisaineen, joka on ominaisuuksiltaan
parempi.

'Ioneiksi liukeneva' tässä käytettynä tarkoittaa, että
30 polymeeri on lähes täysin liukoinen veteen ionisoitaessa
sitä pH:ta säätämällä tai kemiallisella reaktiolla (kuten
kvaternoinnilla). Ioneiksi liukeneva tässä määriteltynä
tarkoittaa edullisesti, että polymeeri on joko hap-
poliukoinen tai emäsluukoinen. Termi 'happoliukoinen'
35 tässä käytettynä tarkoittaa tarkoittaa, että polymeeri on
lähes täysin liukoinen vesiliuoksessa, jonka pH:ksi on

säädetty hapolla noin 9,0 tai alle. Termi 'emäsliukoinen' tässä käytettynä tarkoittaa, että polymeeri on lähes täysin liukoinen vesiliuoksessa, jonka pH on säädetty emäksellä noin 5,0:ksi tai sitä suuremmaksi. Termi 'ioneiksi liukene-
 5 maton' tässä käytettynä tarkoittaa, että polymeeri ei ole ioneiksi liukeneva, kuten yllä on määritelty.

Ioneiksi liukenevan polymeerin valmistukseen tarvittava monomeeriseos sisältää edullisesti noin 2-20 % mainittua
 10 ensimmäistä hydrofobista monomeeria (a). Sellaisten ensimmäisten hydrofobisten monomeerien, joita voidaan käyttää tässä keksinnössä, valmistusta kuvataan monissa kirjallisuusviitteissä, kuten U.S. patentti no 4 075 411. Ensimmäinen hydrofobinen monomeeri voidaan esittää seuraavalla rakennekaavalla:
 15



20 jossa A on -O-, -S-, -N-, -C-N-, -C-O- tai -O-C-O



25 R_1 on (C_1-C_{30}) alkyyli, (mono-, di- tai tri-) (C_1-C_{30}) alkyyli-substituoitu fenyyliirengas tai sorbitaanirasvahapon esteri; R_5 on H, (C_1-C_{30}) alkyyli, (mono-, di- tai tri-) (C_1-C_{30}) alkyyli-substituoitu fenyyliirengas tai sorbitaanirasvahapon esteri;

30 R_2 , R_3 ja R_4 ovat kukin erikseen -H tai (C_1-C_{10}) alkyyli, a-ryyli tai alkyyliryyl

a on 0 tai 1

b on 0-50

c on 0-150

35 d on 0-50

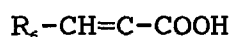
e on yhtä suuri tai suurempi kuin 1, ja

X on ryhmä, joka sisältää vähintään yhden etyleenikaksois-
sidoksen, mutta valitaan edullisesti ryhmästä, johon kuulu-
vat akrylaatit, metakrylaatit, krotonaatit, maleaatit (mo-
no- ja diesterit), fumaratit (mono- ja diesterit), itako-
naatit (mono- ja diesterit), etyleenittydyttymättömät ure-
taanit, allyylieetterit, metallyylieetterit ja vinyylieet-
terit.

Ionoitava monomeeri (b)

Ioneiksi liukeneva polymeeri voi olla joko happoliukoinen
polymeeri tai emäслиukoinen polymeeri. Happoliukoinen
polymeerivaihe sisältää noin 10-60 painoprosenttia (C -C)
etyleenittydyttymättömiä, ionoitavia monomeereja, kuten
N,N-dimetyyliaminoetyyliakrylaattia, N,N-dimetyyliaminoe-
tyylimetakrylaattia, N,N-dietyyliaminoetyyliakrylaattia,
N,N-dietyyliaminoetyylimetakrylaattia, N-t-butyyliminoe-
tyyliakrylaattia, N-t-butyyliminoetyylimetakrylaattia,
N,N-dimetyyliaminopropyyliakryyliamidia, N,N-dimetyyliami-
nopropyyylimetakryyliamidia, N,N-dietyyliaminopropyyliak-
ryyliamidia, N,N-dietyyliaminopropyyylimetakryyliamidia, p-
aminostyreeniä, N,N-sykloheksyyliallyyliamiinia, 3-N,N-dime-
tyyliaminoneopentyyliakrylaattia, 3-N,N-dimetyyliaminoneo-
pentyylimetakrylaattia, allyyliamiinia, diallyyliamiinia,
dimetyyliallyyliamiinia, N-etyylidimetallyyliamiinia, N-
etyylimetallyyliamiinia, 2-vinyylipyridiiniä, 4-vinyylipy-
ridiiniä, vinyyli-imidatsolia ja krotyyliamiineja.

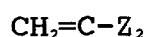
Ioneiksi liukeneva polymeeri on edullisesti emäслиukoinen
polymeeri, jossa mainittu (C₃-C₃₀)etyleenittydyttymätön, io-
noitava monomeeri (b) on karboksyylihappomonomeeri. Emäs-
liukoisen polymeerin polymeroinnissa käytettävällä karbok-
syylihappomonomeerilla on edullisesti kemiallinen kaava:



5 jossa R_6 on $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ tai COOY ; R_7 on $-\text{H}$, (C_1-C_4) alkyyli
tai CH_2COOY ja Y on $-\text{H}$ tai $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alkyyli. Sopiviin karbok-
syylihappomonomeereihin kuuluvat esimerkiksi akryylihappo,
metakryylihappo, itakonihappo, fumaarihappo, maleiinihappo
ja krotonihappo. Edullisin karboksyylihappomonomeeri on
10 metakryylihappo.

Ei-ioninen monomeeri (toinen hydrofobinen monomeeri) (c)

Tässä keksinnössä käyttökelpoinen ei-ioninen etyleenityy-
dyttymätön monomeeri (c) on yksi tai useampi toinen hydro-
15 fobinen monomeeri, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu
styreenistä, butyyliakrylaatista, etyyliheksyyliakrylaatis-
ta, lauryyliakrylaatista, stearyyliakrylaatista, metyylime-
takrylaatista ja butyyliimetakrylaatista, käytettynä yksin
20 tai yhdessä toistensa kanssa. Näitä monomeereja voidaan
käyttää muiden sellaisten monomeerien kanssa, joilla on
kemiallinen kaava



jossa Z_1 on $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ tai Cl ; Z_2 on $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOR}_8$,
30 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_9-$



$\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ tai OCR_{10}



35

jossa R_8 on C_1 - C_{16} alkyyli tai C_2 - C_8 hydroksyylialkyyli, ja R_9 on $-H$, $-Cl$, $-Br$ tai C_1 - C_{16} alkyyli, ja R_{10} on C_1 - C_{16} alkyyli.

5 Keksinnön mukaista ioneiksi liukenevaa polymeeria muodostuu noin 5-50 prosenttia, edullisesti noin 10-40 prosenttia ja edullisimmin noin 10-30 prosenttia polymeerin painosta yhdellä tai useammalla valikoiduista hydrofobisista monomeereista (c): styreeni, butyyliakrylaatti, etyyliheksyyliakrylaatti, lauryyliakrylaatti, stearyyliakrylaatti, metyyylimetakrylaatti ja butyyylimetakrylaatti, käytettynä 10 yksin tai yhdessä toistensa kanssa. Edullisesti noin 10-50 painoprosenttia mainittua ei-ionista (C_2 - C_{30})etyleenityydyttymätöntä monomeeria (c) on butyyliakrylaattia.

15 Olemme havainneet, että butyyliakrylaatti, styreeni, etyyliheksyyliakrylaatti ja lauryyliakrylaatti ovat edullisia toisia hydrofobisia monomeereja (c), koska niistä valmistetut sakeuttamisaineet ovat parempia suhteessa viskositeetin stabiilisuuteen lämpövanhenemisessä ja väriaineen lisäyksessä. Parannus varhaisen rakkoutumisen vähentämisessä käytettäessä sakeuttamisaineissa butyyliakrylaattia ja styreeniä oli selvästi odottamatonta. Tämä parannus kestossa varhaiselta rakkoutumiselta oli merkittävä, kun 20 hydrofobista komonomeeria käytettiin noin 30 prosentin vähimmäiskonsentraatiolla, kun taas parempi viskositeetin stabiilisuus saavutettiin, kun hydrofobista komonomeeria käytettiin noin 10 prosentin vähimmäiskonsentraatiolla.

30 Stearyyliakrylaatti paransi viskositeetin stabiilisuutta väriaineen lisäyksessä muttei muuttanut merkittävästi lämpövanhenemiskäyttäytymistä, kun taas butyyylimetakrylaatti ja metyyylimetakrylaatti paransivat käyttäytymistä lämpövanhenemisessä mutteivät väriaineen lisäyksessä.

35

Monifunktionaalinen monomeeri (d)

Monifunktionaaliset yhdisteet tässä käytettynä tarkoittavat

5 a) yhdisteitä, joissa on kaksi tai useampi tyydyttymätön kohta, b) reaktiivisia ketjunsiiirtäjäaineita, joissa on
 10 kaksi tai useampi poistettava atomi, c) hybridiyhdisteitä, joissa on yksi tai useampi tyydyttymätön kohta ja yksi tai useampi poistettava atomi, d) amiinifunktionaalisia monomeereja, jotka assosioituvat ionimaisesti emäsliukoisen
 15 vaiheen kautta tai e) yhdisteitä, joissa on yksi tai useampi tyydyttymätön kohta ja yksi tai useampi nukleofiilinen tai elektrofiilinen reaktiokohta.

Vaihtoehtoiset monifunktionaaliset monomeerit, jotka ovat
 15 käyttökelpoisia polymeroitaessa mainittua ioneiksi liukenevaa polymeeria, valikoidaan ryhmästä, johon kuuluvat: akryyli-, metakryyli-, maleiini- (mono- ja diesterit), fumaari- (mono- ja diesterit) ja itakoni- (mono- ja diesterit) happojen allyyli-, metallyyli-, vinyyli- ja krotyyliesterit;
 20 allyyli-, metallyyli- ja krotyylivinyylietterit ja -tioetterit; akryyli- ja metakryylihappojen N- ja N,N-diallyyli-, metallyyli-, krotyyli- ja vinyyliamidit; N-allyyli-, metallyyli- ja krotyylimaleimidi; 3-buteeni- ja 4-penteeni-
 25 happojen vinyyliesterit; diallyylibentseeni; diallyyliftalaatti; triallyylisyanuraatti; O-allyyli-, metallyyli-, krotyyli-, O-alkyyli-, aryyl-, P-vinyyli-, P-allyyli, P-krotyyli- ja P-metallyylifosfaatit; triallyyli-, trimetallyyli- ja trikrotyylifosfaatit; O-vinyyli-, O,O-diallyyli-, dimetallyyli- ja dikrotyylifosfaatit; akryyli-,
 30 metakryyli-, maleiini- (mono- ja diesterit), fumaari- (mono- ja diesterit) ja itakoni- (mono- ja diesterit) happojen sykloalkenyliesterit; sykloalkenolien ja sykloalkeenitiolien vinyylietterit ja vinyylitioetterit; sykloalkeenikarboksylihappojen vinyyliesterit; 1,3-butadieni, isopreeni ja muut konjugoidut dieenit; para-metyyli-
 35 styreeni; klorometyylistyreeni; allyyli-, metallyyli-,

vinyyli- ja krotyylimerkaptaani; bromotriklorometaani;
 bromoformi; hiilitetrakloridi; hiilitetrabromidi; N,N-mety-
 leeni-bis-akryyliamidi; etyleeniglykolidiakrylaatti; diety-
 leeniglykolidiakrylaatti; trietyleeniglykolidiakrylaatti;
 5 tetraetyleeniglykolidiakrylaatti; polyetyleeniglykolidiak-
 rylaatti; polypropyleeniglykolidiakrylaatti; butanediolidi-
 akrylaatti; heksanediolidiakrylaatti; pentaerytritoliakry-
 laatti; trimetylolipropaanitriakrylaatti; tripropyleeni-
 glykolidiakrylaatti; neopentyyliglykolidiakrylaatti; ety-
 10 leeniglykolidimetakrylaatti; dietyleeniglykolidimetak-
 rylaatti; trietyleeniglykolidimetakrylaatti; polyetyleni-
 glykolidimetakrylaatti; polypropyleeniglykolidimetakrylaat-
 ti; butanediolidimetakrylaatti; heksanediolidimetakrylaat-
 ti; trimetyylioletaanitrimetakrylaatti; trimetylolipropaa-
 15 nitrimetakrylaatti; divinyylibentseeni; glysidyylimetak-
 rylaatti; isosyanaattoetyylimetakrylaatti; alfa, alfa-dime-
 tyyli-m-isopropenyylibentsyyli-isosyanaatti; kloroetyyli-
 akrylaatti; bromoetyyliakrylaatti; jodoetyyliakrylaatti;
 kloroetyylimetakrylaatti; bromoetyylimetakrylaatti ja jodo-
 20 etyylimetakrylaatti.

Valinnaisen difunktionaalisen tyydyttymättömän monomeerin
 (d), kuten esimerkiksi krotyylimetakrylaatin, allyylimetak-
 rylaatin ja diallyyliftalaatin, lisäys ei parantanut mer-
 25 kittävästi viskositeetin stabiilisuutta lämpövanhenemisessä
 tai kestävyyttä varhaiselta rakkoutumiselta, kuitenkin
 väriaineen lisäyksessä saavutettiin parempi viskositeetin
 stabiilisuus käytettäessä 0,5 prosenttia diallyyliftalaat-
 tia.

30

Ketjungsiirtäjäaineet

Ioneiksi liukenevan polymeerin polymeroimiseksi käytettävä
 monomeeriseos voi sisältää 0-5 prosenttia (perustuen maini-
 35 tun monomeeriseoksen painoon) ketjungsiirtäjäaineita, jotka
 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyylimerkaptaanit,

kuten dodekyylimerkaptani, t-dodekyylimerkaptani, oktyylimerkaptani, oktyylidekyylimerkaptani, tetradekyyli-merkaptani ja heksadekyylimerkaptani; hydroksietyylimerkaptani; merkaptopropionihappo; metyyli-merkaptopropionaatti; etyyli-merkaptopropionaatti; butyyli-merkaptopropionaatti; metyyli-tioglykolaatti; tioglykoli-
 5 happo; etyyli-tioglykolaatti ja butyyli-tioglykolaatti.

Moniosainen polymeeri

10

Tapauksessa, jolloin polymeeri on moniosainen polymeeri, ioneiksi liukeneva polymeeri on fysikaalisesti tai kemiallisesti kiinnittynyt polymeeripartikkeliin siten, että
 15 neutraloitaessa mainittua ioneiksi liukenevaa polymeeriä emäksellä tai hapolla vähintään osa mainitusta ioneiksi liukenevasta polymeeristä pysyy kiinnittyneenä mainitun polymeeripartikkelin loppuosaan, ja jossa mainittu ioneiksi liukeneva polymeeri sisältää noin 1-99 painoprosenttia mainittua moniosaista polymeeripartikkelia. Sellaisessa
 20 suoritusmuodossa ioneiksi liukeneva polymeeriosa sisältää edullisesti noin 50-95 prosenttia, edullisemmin noin 70-90 prosenttia ja edullisimmin noin 80 painoprosenttia mainittua polymeeripartikkelia.

25

Kuten yllä on kuvattu, ioneiksi liukeneva polymeeri on emäслиukoinen. Moniosaisten polymeeripartikkeleiden tapauksessa tämän keksinnön mukaiset polymeeripartikkelit sisältävät vähintään yhden emäслиukoisen polymeeriosan ja vähintään yhden emäkseen liukenemattoman polymeeriosan,
 30 jossa mainitun emäслиukoisen polymeerin painosuhte mainittuun emäkseen liukenemattomaan polymeeriin on noin 99:1 - 1:99; edullisemmin noin 95:5 - 50:50. Sellaisessa suoritusmuodossa kukin polymeeripartikkeleiden polymeeriosista polymeroidaan perättäisesti, ja tässä käytettynä termi
 35 'osa' viittaa polymeeriin, joka on muodostunut kunkin polymerointijakson aikana. Kukin osa määritellään myös eri-

laiseksi kuin välittömästi seuraava ja/tai välittömästi myöhempi osa vähintään 0,1 painoprosentin erolla monomeerikoostumuksessa. Polymeeripartikkelit voidaan valmistaa lukuisilla alalla hyvin tunnetuilla prosesseilla, kuten
 5 suspensio-, emulsio-, dispersio-, massa- tai liuospolymeeroinnilla. Edullisesti tämän keksinnön mukaiset moniosaiset polymeeripartikkelit valmistetaan emulsiopolymeroinnilla. Voidaan viitata U.S. patenttiin no 4 427 836 esimerkkinä spesifisistä prosessiolosuhteista.

10

Moniosainen polymeeripartikkeli sisältää edullisesti vähintään yhden polymeeriosan, joka on emäkseen liukenematon ja vähintään yhden polymeeriosan, joka on emäsliukoinen.

15

'Emäkseen liukenematon' tässä käytettynä tarkoittaa, että polymeeri on lähes täysin liukenematon vesiliuoksessa, joka on säädetty emäksellä pH 5,0:aan tai sen yli. Emäkseen liukenemattoman vaiheen partikkelikoko on 0,1 - 5 000 nanometriä.

20

Moniosaisten polymeeriosien, joka on muu kuin ioneiksi liukeneva osa, koostumus ei ole ratkaiseva ja voivat olla polymeerikoostumukseltaan millaisia tahansa. Edullisesti polymeeripartikkeleilla on vähintään yksi emäkseen liukenematon polymeeriosa, joka polymeroidaan monomeeriseoksesta, joka sisältää noin 1 - 100 painoprosenttia monoetyleenityydyttymätöntä monomeeria ja noin 0 - 99 painoprosenttia monifunktionaalisia yhdisteitä (edullisemmin noin 70 - 99 painoprosenttia monoetyleenityydyttymättömiä monomeereja ja 0,1 - 30 painoprosenttia monifunktionaalisia yhdisteitä).

30

Edullisemmin mainitut monoetyleenityydyttymättömät monomeerit valitaan ryhmästä, johon kuuluvat metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, dekyyliakrylaatti, hydroksietyyliakrylaatti, hydroksipropyliakrylaatti, hydroksibutyyliakrylaatti, metyylimetakrylaatti, etyylimetakrylaatti, butyylimetakrylaatti, hydroksietyylimetakrylaatti, hydrok-

35

sipropyyylimetakrylaatti, hydroksibutyylimetakrylaatti,
 akrylonitriili, metakrylonitriili, akryylihapo, metak-
 ryylihapo, itakonihapo, maleiinihapo, fumaarihapo,
 krotonihapo, akryylianihydriidi, metakryylianihydriidi, male-
 5 iinianihydriidi, itakonianihydriidi, fumaarianhydriidi, styreeeni,
 substituoitu styreeni, vinyyliaasettaatti, vinyylibuty-
 raatti, vinyylikaprolaatti, akryyliamidi, metakryyliamidi,
 butadieeni, isopreeni, vinyylidikloridi, vinylideenidikloridi,
 etyleeni, propyleeni ja muut C₁-C₁₈alkyyli- tai hydroksial-
 10 kyyliakrylaatit, metakrylaatit, fumaraatit, maleaatit tai
 krotonaatit. Emäkseen liukenematon polymeeriosa voi sisäl-
 tää noin 0 - 5 prosenttia (monomeerin painoon perustuen)
 ketjungsiirtäjäaineita, jotka on valittu ryhmästä, johon
 kuuluvat alkyylimerkaptaanit, kuten dodekyylimerkaptaanii,
 15 t-dodekyylimerkaptaanii, oktyylimerkaptaanii, tetradekyyli-
 merkaptaanii, heksadekyylimerkaptaanii ja ok-
 tadekyylimerkaptaanii; hydroksietyylimerkaptaanii; merkap-
 topropionihapoo; etyylimerkaptopropionaatti; metyylimerkap-
 topropionaatti; butyylimerkaptopropionaatti; tioglykolihap-
 20 po; metyyliitioglykolaatti; etyyliitioglykolaatti ja butyyli-
 tioglykolaatti.

Monifunktionaaliset yhdisteet tässä käytettynä tarkoittavat
 a) yhdisteitää, joilla on kaksi tai useampi tyydyttymätön
 25 kohta, b) reaktiivisia ketjungsiirtäjäaineita, joilla on
 kaksi tai useampi poistettava atomi, c) hybridiyhdisteitää,
 joilla on yksi tai useampia tyydyttymättömiä kohtia ja yksi
 tai useampia poistettavia atomeja, d) amiinifunktionaalisia
 monomeereja, jotka liittyvät ionimaisesti emäsluukoisen
 30 osan kanssa tai e) yhdisteitää, joilla on yksi tai useampia
 tyydyttymättömiä kohtia ja yksi tai useampia nukleofiilisiä
 tai elektrofiilisiä reaktiokohtia. Edullisesti mainittua
 emäkseen liukenematonta polymeeriosaa polymeroimaan käyte-
 tyt monifunktionaaliset yhdisteet valitaan ryhmästä, johon
 35 kuuluvat akryyli-, metakryyli-, maleiini- (mono- ja dieste-
 rit), fumaari- (mono- ja diesterit) ja itakoni- (mono- ja

diesterit) happojen allyyli-, metallyyli-, vinyyli- ja krotyyliesterit; allyyli-, metallyyli- ja krotyylivinyyli-
 eetteri ja -tioeetteri; akryyli- ja metakryylihappojen N-
 ja N,N-diallyylimetallyyli-, krotyyli- ja vinyyliamidit; N-
 5 allyyli-, metallyyli- ja krotyylimaleimidi; 3-buteeni- ja
 4-penteenihappojen vinyyliesterit; diallyylibentseeni,
 diallyyliftalaatti; triallyylisyanuraatti; O-allyyli-,
 metallyyli-, krotyyli-, O-alkyyli-, aryyli-, P-vinyyli-, P-
 allyyli-, P-krotyyli- ja P-metallyylifosfonaatit; trial-
 10 llyyli-, trimetallyyli- ja trikrotyylifosfaatit; O-vinyyli-,
 O,O-diallyyli-, dimetallyyli- ja dikrotyylifosfaatit; ak-
 ryyli-, metakryyli-, maleiini- (mono- ja diesterit), fumaari-
 (mono- ja diesterit) ja itakoni- (mono- ja diesterit)
 happojen (kuten disyklopentenyylioksietyyli(met)akrylaatti
 ja disyklopentenyyli(met)akrylaatti) sykloalkenyliesterit;
 15 sykloalkenolien ja sykloalkeenitiolien vinyylieetterit ja
 vinyylitioeetterit; sykloalkeenikarboksyylhappojen vinyy-
 liesterit; 1,3-butadieeni, isopreeni ja muut konjugoidut
 dieenit; para-metyylystyreeni; klorometyylystyreeni; al-
 20 llyyli-, metallyyli-, vinyyli- ja krotyylimerkaptaani; bro-
 motriklorometaani; bromoformi; hiilitetrakloridi; hiili-
 tetrabromidi; N,N-metyleenibis-akryyliamidi; etyleenigly-
 kolidiakrylaatti; dietyleeniglykolidiakrylaatti; trietylee-
 niglykolidiakrylaatti; tetraetyleeniglykolidiakrylaatti;
 25 polyetyleeniglykolidiakrylaatti; polypropyleeniglykolidiak-
 rylaatti; butanediolidiakrylaatti; heksanediolidiakrylaat-
 ti; pentaerytritolitriakrylaatti; trimetylolipropaanitriak-
 rylaatti; tripropyleeniglykolidiakrylaatti; neopen-
 tyyliglykolidiakrylaatti; etyleeniglykolidimetakrylaatti;
 30 dietyleeniglykolidimetakrylaatti; trietyleeniglykolidime-
 takrylaatti; polyetyleeniglykolidimetakrylaatti; polypropy-
 leeniglykolidimetakrylaatti; butanediolidimetakrylaatti;
 heksanediolidimetakrylaatti; trimetyylioletaanitrimetak-
 rylaatti; trimetylolipropaanitrimetakrylaatti; divinyyli-
 35 bentseeni; N,N-dimetyyliaminoetyyliakrylaatti; N,N-dimetyy-
 liaminoetyylimetakrylaatti; N,N-dietyyliaminoetyyliak-

rylaatti; N,N-dietyyliaminoetyylimetakrylaatti; N-t-butyylia-
 liaminoetyyliakrylaatti; N-t-butyyliaaminoetyylimetakrylaat-
 ti; N,N-dimetyyliaminopropyyliakryyliamidi; N,N-dimetyylia-
 minopropyyylimetakryyliamidi; N,N-dietyyliaminopropyyliak-
 5 ryyliamidi; N,N-dietyyliaminopropyyylimetakryyliamidi; p-
 aminostyreeni, N,N-sykloheksyyliallyyliamiini; 3-N,N-dime-
 tyyliaminoneopentyyliakrylaatti; 3-N,N-dimetyyliaminoneo-
 pentyylimetakrylaatti; diallyyliamiini; dimetallyyliamiini;
 N-etyylidimetallyyliamiini; N-etyylimetallyyliamiini; N-
 10 metyyliidiallyyliamiini; 2-vinyylipyridiini; 4-vinyylipyri-
 diini; glysidyyylimetakrylaatti; isosyanaattoetyylimetak-
 rylaatti; alfa,alfa- dimetyyli-m-isopropenyylilibentsyyli-
 isosyanaatti; kloroetyyliakrylaatti, bromoetyyliakrylaatti;
 jodoetyyliakrylaatti; kloroetyylimetakrylaatti; bromoetyy-
 15 limetakrylaatti ja jodoetyylimetakrylaatti.

Valmistettaessa esillä olevan keksinnön mukaisia moniosai-
 sia polymeeripartikkeleita ioneiksi liukenematon polymeeri-
 osa voidaan polymeroida ensin, ja myöhemmin ioneiksi liuke-
 20 neva polymeeriosa polymeroidaan ioneiksi liukenemattoman
 polymeeriosan läsnäollessa. Vaihtoehtoisesti ioneiksi liu-
 keneva polymeeriosa voidaan polymeroida ensin ja myöhemmin
 ioneiksi liukenematon polymeeriosa polymeroidaan ioneiksi
 liukenevan polymeeriosan läsnäollessa (t.s. käänteispolyme-
 25 rointi); ioneiksi liukenemattoman polymeerin hydrofobi-
 suudesta johtuen tulee yksi tai useampia domains within
 ioneiksi liukenevassa polymeerissa. Lisäteknikka moni-
 osaisten polymeeripartikkelien valmistamiseksi käsittää io-
 neiksi liukenemattoman polymeeriosan polymeroinnin, moni-
 30 funktionaalisten yhdisteiden, joiden annetaan tunkeutua
 mainittuun ioneiksi liukenemattomaan polymeeriin, lisäyk-
 sen, mainittujen monifunktionaalisten yhdisteiden polyme-
 roinnin ja mainitun ioneiksi liukenevan polymeeriosan myö-
 hemmän polymeroinnin.

Ioneiksi liukeneva polymeeri on fysikaalisesti tai kemiallisesti siten kiinnittyneenä polymeeripartikkeliin, että neutraloitaessa mainittua ioneiksi liukenevaa polymeeria (joko emäksellä emäsluukoisen polymeerin kohdalla tai happolla happoliukoisen polymeerin kohdalla) huomattava osa (t.s. noin 0,5 painoprosenttia tai enemmän) ioneiksi liukenevaa polymeeria pysyy kiinnittyneenä polymeeripartikkelin jäännösosaan. Kiinnittyminen fysikaalisesti tai kemiallisesti tässä käytettynä merkitsee sitoutumista Van der Waalsin tai London-voimin, ionisidoksella, vetysidoksella, ketjun kietoutumisella tai millä muulla tavalla tahansa. Ioneiksi liukeneva polymeeri on edullisesti siirretty kemiallisesti polymeeripartikkeliin käyttäen yhtä tai useampaa ylläkuvattua monifunktionaalista yhdistettä. Kemiallisen siirtämisen tuloksena on, että osa ioneiksi liukenevaa polymeeria kiinnittyy pysyvästi polymeeripartikkeliin ja johtaa parempaan stabiilisuuteen alkoholien/liuottimien, väriaineiden ja muiden lisäaineiden suhteen.

Seuraavat monifunktionaaliset yhdisteet voivat olla hyödyllisiä siirrettäessä mainittu ioneiksi liukeneva polymeeriosa mainittuun ioneiksi liukenemattomaan polymeeriosaan, jossa mainittu ioneiksi liukenematon polymeeriosa alussa polymeroidaan, ja mainittu ioneiksi liukeneva polymeeriosa polymeroidaan myöhemmin: akryyli-, metakryyli-, maleiini- (mono- ja diesterit), fumaari- (mono- ja diesterit) ja itakoni- (mono- ja diesterit) happojen allyyli-, metallyyli-, vinyyli- ja krotyyliesterit; allyyli-, metallyyli- ja krotyylivinyylieetteri ja -tioeetteri; akryyli- ja metakryylihappojen N- ja N,N-diallyyli-, metallyyli-, krotyyli- ja vinyyliamidit; N-allyyli-, metallyyli- ja krotyylimaleimidi; 3-buteeni- ja 4-penteeni-happojen vinyyliesterit; diallyylibentseeni; diallyyliftalaatti; triallyylisyanuraatti; O-allyyli-, metallyyli-, krotyyli-, O-alkyyli-, aryyli-, P-vinyyli-, P-allyyli-, P-krotyyli- ja P-metallyylifosfonaatit; triallyyli-, trimetallyyli- ja trik-

rotyylifosfaatit; O-vinyyli-, O,O-diallyyli-, dimetallyyli-
 ja dikrotyylifosfaatit; akryyli-, metakryyli-, maleiini-
 (mono- ja diesterit), fumaari- (mono- ja diesterit) ja
 itakoni- (mono- ja diesterit) happojen syk-
 5 loalkenyylieetterit; sykloalkenolien ja sykloalkeenitiolien
 vinyylieetterit ja vinyylitioeetterit; sykloalkeenikarbok-
 syylihappojen vinyylieetterit; 1,3-butadieeni, isopreeni ja
 muut konjugoidut dieenit; para-metyylystyreeni; klorome-
 tyylystyreeni; allyyli-, metallyyli-, vinyyli- ja krotyyli-
 10 merkaptani; bromoklorometaani; bromoformi; hiilitetra-
 kloridi; hiilitetrabromidi; glysidyylietakrylaatti; iso-
 syanaattoeteelimeetakrylaatti; alfa, alfa-dimetyyli-m-isopro-
 penyylibentsyyli-isosyanaatti; kloroetyyliakrylaatti; bro-
 moetyyliakrylaatti; jodoetyyliakrylaatti; kloroetyylimet-
 15 takrylaatti; bromoetyylimetakrylaatti ja jodoetyylimetak-
 rylaatti. Yllä luetteloituja monifunktionaalisia yhdis-
 teitä polymeroidaan osana ja mainitun ioneiksi liukenemat-
 toman polymeeriosan polymeroinnin aikana.

20 Seuraavat monifunktionaaliset yhdisteet ovat hyödyllisiä
 siirtämiseen, jossa mainittu ioneiksi liukeneva polymeerio-
 sa polymeroidaan ensin, jota seuraa monifunktionaalisten
 yhdisteiden lisäys, joiden annetaan upota mainittuun io-
 neiksi liukenemattomaan polymeeriin, ja myöhemmin seuraava
 25 mainittujen monifunktionaalisten yhdisteiden ja mainitun
 ioneiksi liukenevan polymeeriosan polymerointi, tässä jär-
 jestyksessä: N,N-metyleenibis-akryyliamidi, etyleeniglyko-
 lidiakrylaatti; dietyleeniglykolidiakrylaatti; trietyleenigly-
 kolidiakrylaatti; tetraetyleeniglykolidiakrylaatti;
 30 polyetyleeniglykolidiakrylaatti; polypropyleeniglykolidiak-
 rylaatti; butanediolidiakrylaatti; heksanediolidiakrylaat-
 ti; pentaerytritoliakrylaatti; trimetylolipropaanitriak-
 rylaatti; tripropyleeniglykolitriakrylaatti; neopen-
 tyyliglykolidiakrylaatti; etyleeniglykolidimetakrylaatti;
 35 dietyleeniglykolidimetakrylaatti; trietyleeniglykolidime-
 takrylaatti; polyetyleeniglykolidimetakrylaatti; polypropy-

leeniglykolidimetakrylaatti; butanediolidimetakrylaatti;
 heksanediolidimetakrylaatti; trimetylolietaanitrimetak-
 rylaatti; trimetylolipropaanitrimetakrylaatti; divinyyli-
 bentseeni; akryyli-, metakryyli-, maleiini- (mono- ja dies-
 5 terit), fumaari- (mono- ja diesterit) ja itakoni- (mono- ja
 diesterit) happojen allyyli-, metallyyli-, vinyyli- ja
 krotyyliesterit; allyyli-, metallyyli- ja krotyylivinyyli-
 eetteri ja -tioeetteri; akryyli- ja metakryylihappojen N-
 ja N,N-diallyyli-, metallyyli-, krotyyli- ja vinyyliamidit;
 10 N-allyyli-, metallyyli- ja krotyylimaleimidi; 3-buteeni- ja
 4-penteeni-happojen vinyyliesterit; diallyylibentseeni,
 diallyyliftalaatti; triallyylisyanuraatti; O-allyyli-,
 metallyyli-, krotyyli-, O-alkyyli-, aryyli-, P-vinyyli-, P-
 allyyli-, P-krotyyli- ja P-metallyylifosfonaatit; trial-
 15 lyyli-, trimetallyyli- ja trikrotyylifosfaatit; O-vinyyli-,
 O,O-diallyyli-, dimetallyyli- ja dikrotyylifosfaatit; ak-
 ryyli-, metakryyli-, maleiini- (mono- ja diesterit), fumaari-
 (mono- ja diesterit) ja itakoni- (mono- ja diesterit)
 happojen sykloalkenyylieetterit; sykloalkenolien ja syk-
 20 loalkeenitiolien vinyylieetterit ja vinyylitioeetterit;
 sykloalkeenikarboksyyliahappojen vinyyliesterit; 1,3-butadi-
 eeni, isopreeni ja muut konjugoidut dieenit; glysidyylime-
 takrylaatti; isosyanaattoetyylimetakrylaatti; alfa,alfa-
 dimetyyli-m-isopropenyylibentsyyli-isosyanaatti; kloroetyy-
 25 liakrylaatti; bromoetyyliakrylaatti; jodoetyyliakrylaatti;
 kloroetyylimetakrylaatti; bromoetyylimetakrylaatti; jodoe-
 tyylimetakrylaatti.

Seuraavat monifunktionaaliset yhdisteet ovat käyttökelpoi-
 30 sia siirtämiseen, jossa mainittu ioneiksi liukeneva poly-
 meeriosa polymeroidaan alussa mainittujen monifunktionaa-
 listen yhdisteiden kanssa, ja myöhemmin mainittu ioneiksi
 liukenematon polymeeriosa polymeroidaan (käänteispolyme-
 rointi): akryyli-, metakryyli-, maleiini- (mono- ja dieste-
 35 rit), fumaari- (mono- ja diesterit) ja itakoni- (mono- ja
 diesterit) happojen allyyli-, metallyyli-, vinyyli- ja

krotyyliesterit; allyyli-, metallyyli- ja krotyylivinyyli-
 eetteri ja -tioeetteri; akryyli- ja metakryylihappojen N-
 ja N,N-diallyyli-, metallyyli-, krotyyli- ja vinyyliamidit;
 N-allyyli-, metallyyli- ja krotyylimaleimidi; 3-buteeni- ja
 5 4-penteenihappojen vinyyliesterit; diallyyllibentseeni,
 diallyylliftalaatti; triallyyllisyanuraatti; O-allyyli-,
 metallyyli-, krotyyli-, O-alkyyli-, aryyli-, P-vinyyli-, P-
 allyyli-, P-krotyyli- ja P-metallyyllifosfonaatit; trial-
 lyyli-, trimetallyyli- ja trikrotyyllifosfaatit; O-vinyyli-,
 10 O,O-diallyyli-, dimetallyyli- ja dikrotyyllifosfaatit; ak-
 ryyli-, metakryyli-, maleiini- (mono- ja diesterit), fumaari-
 (mono- ja diesterit) ja itakoni- (mono- ja diesterit)
 happojen sykloalkenyliesterit; sykloalkenolien ja syk-
 loalkeenitiolien vinyylieetterit ja vinyylitioeetterit;
 15 sykloalkeenikarboksyylihappojen vinyyliesterit; 1,3-butadi-
 eeni, isopreeni ja muut konjugoidut dieenit; para-metyyli-
 styreeni; klorometyylistyreeni; allyyli-, metallyyli-,
 vinyyli- ja krotyylimerkaptaani; bromotriklorometaani;
 bromoformi; hiilitetrakloridi ja hiilitetrabromidi.

20

Seuraavat monifunktionaaliset yhdisteet ovat käyttökelpoi-
 sia siirtämiseen, jossa mainittu ioneiksi liukeneva osa
 polymeroidaan alussa, ja myöhemmin ioneiksi liukenematon
 osa polymeroidaan mainittujen monifunktionaalisten yhdis-
 25 teiden kanssa (käänteispolymerointi): N,N-dimetyyliaminoe-
 tyyliakrylaatti; N,N-dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti;
 N,N-dietyyliaminoetyyliakrylaatti; N,N-dietyyliaminoetyyli-
 metakrylaatti; N-t-butyliaminoetyyliakrylaatti; N-t-butyyl-
 iaminoetyylimetakrylaatti; N,N-dimetyyliaminopropyliak-
 30 ryyliamidi; N,N-dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidi; N,N-
 dietyyliaminopropyliakryyliamidi; N,N-dietyyliaminopropyyl-
 imetakryyliamidi; p-aminostyreeni; N,N-sykloheksyyli-
 allyliamiini; 3-N,N-dimetyyliaminoneopentyyliakrylaatti; 3-
 N,N-dimetyyliaminoneopentyylimetakrylaatti; dial-
 35 lyyliamiini; dimetallyyliamiini; N-etyylidimetal-

lyyliamiini; N-etyylimetallyyliamiini; N-metyylidial-
lyyliamiini; 2-vinyylipyridiini; 4-vinyylipyridiini.

5 Alla luetellut monifunktionaaliset yhdisteet ovat käyttö-
kelpoisia siirtämiseen, jossa mainittu ioneiksi liukeneva
polymeeriosa alussa polymeroidaan, ja myöhemmin polymeroi-
daan mainittu ioneiksi liukenematon osa (käänteispolyme-
rointi). Nämä monifunktionaaliset yhdisteet voidaan poly-
meroida joko mainitussa ioneiksi liukenevassa tai ioneiksi
10 liukenemattomassa osassa: glysidyyylimetakrylaatti; isosya-
naattoetyylimetakrylaatti; alfa, alfa-dimetyyli-m-isoprope-
nyyllibentsyyli-isosyanaatti; kloroetyyliakrylaatti; bromoe-
tyyliakrylaatti; jodoetyyliakrylaatti; kloroetyylimetak-
rylaatti; bromoetyylimetakrylaatti; jodoetyylimetakrylaat-
15 ti.

Edullisimmat monifunktionaaliset yhdisteet siirtämiseen
käänteispolymeerointitekniikoissa ovat akryyli-, metakryyli-
, maleiini- (mono- ja diesterit), fumaari- (mono- ja dies-
20 terit) ja itakoni- (mono- ja diesterit) happojen krotyyli-
esterit (kuten krotyylimetakrylaatti); krotyylivinyylieet-
teri ja -tioetteri; akryyli- ja metakryylihappojen N-di-
krotyyliamidit; N-krotyylimaleimidi; O-krotyyli-, P-krotyy-
lifosfonaatit; trikrotyylifosfaatit; dikrotyylifosfaatit;
25 akryyli-, metakryyli-, maleiini- (mono- ja diesterit),
fumaari- (mono- ja diesterit) ja itakoni- (mono- ja dieste-
rit) happojen sykloalkenyyliesterit (kuten disyklopen-
tenyylioksietyylimetakrylaatti, disyklopentenyyliakrylaat-
ti, disyklopentenyyylimetakrylaatti); sykloalkenolien ja
30 sykloalkeenitiolien vinyylieetterit ja vinyylitioetterit;
sykloalkeenikarboksyyliahappojen vinyyliesterit ja krotyyli-
merkaptani. Yllä luetellut monifunktionaaliset yhdisteet
polymeroidaan mainitun ioneiksi liukenevan polymeeriosan
polymeroinnin osana ja aikana.

Tämän keksinnön mukaiset sakeuttamispolymeerit ja moniosaiset partikkelit ovat käyttökelpoisia lukuisiin sovelluksiin. Polymeerit ovat käyttökelpoisia joko kuivatussa muodossa tai polymeeripartikkelien emulsiona vesiliuoksessa. Polymeeripartikkeleita käytetään edullisesti emulsiorakenteena vesiliuoksessa tai lisätään vettä sisältäviin rakenteisiin, joissa kummassakin tapauksessa ioneiksi liukeneva polymeeri neutraloidaan ja myöhemmin liuotetaan joko emäksellä tai hapolla; lukuunottamatta sitä, että osa mainittua ioneiksi liukenevaa polymeeria pysyy kiinnittyneenä tai liittyneenä liukenemattomaan polymeeriosaan (-osiin). Perustuen karboksyylihapon ekvivalentteihin emäsliukoisessa polymeerissa noin 0,8 - 1,5 ekvivalenttia emästä lisätään edullisesti mainittuihin rakenteisiin neutraloimaan emäsliukoista polymeeria. Neutraloitu emäsliukoinen polymeeri liukenee vesiliuokseen, mutta huomattava osa pysyy kiinnittyneenä polymeeripartikkelin loppuosaan.

Mitä tahansa emästä voidaan käyttää neutraloimaan mainittua emäsliukoista polymeeria, mutta valitaan edullisesti ryhmästä, johon kuuluvat ammoniumhydroksidi, kaliumhydroksidi, natriumhydroksidi, litiumhydroksidi, trietyyliamiini, trietanoliamiini, monoetanoliamiini, 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja dimetyyliaminoetanolii.

Polymeeripartikkelit ovat käyttökelpoisia menetelmässä, jolla sakeutetaan vettä sisältäviä rakenteita (sisältäen edullisesti noin 20 painoprosenttia tai enemmän vettä) liittämällä siinä polymeeripartikkeleita ja neutraloimalla. Emäsliukoinen polymeeri neutraloidaan emäksellä säätämällä rakenteiden pH noin 5,0:ksi tai korkeammaksi. Hapoliukoinen polymeeri neutraloidaan hapolla säätämällä rakenteen pH noin 9,0:ksi tai alhaisemmaksi. Sakeuttamisaineina käytettävien polymeeripartikkelien määrä riippuu partikkelisovelluksesta, mutta yleensä käytetään noin 0,1 - 20 painoprosenttia kokonaisrakenteesta. Rakenteet,

joita sakeutetaan käyttäen tämän keksinnön mukaisia polymeeripartikkeleita, voivat sisältää monia lisäaineita, kuten pigmenttejä, täyteaineita, jatkoaineita, pinta-aktiivisia aineita, stabilaattoreita, biosideja ja vastaavia.

5

Toisaalta esillä oleva keksintö tarjoaa menetelmän, jolla parannetaan vesipohjaisten pinnoitteiden kestävyyttä varhaiselta rakkoutumiselta käsittäen mainittuun vesipohjaiseen pinnoiteformulointiin parannetun polymeerin sakeuttamisaineen lisäyksen, joka sisältää yhden tai useamman polymeeriosan, jossa:

10

vähintään yksi mainituista polymeeriosista on ioneiksi liukeneva polymeeri, mainittu ioneiksi liukeneva polymeeri polymeroidaan monomeeriseoksesta, joka sisältää:

15

a) noin 0,1 - 55 painoprosenttia vähintään yhtä ensimmäistä hydrofobista monomeeria,

b) noin 10 - 60 painoprosenttia (C_3 - C_{30}) etyleenityydyttymätöntä, ionoitavaa monomeeria ja

20

c) noin 30 - 90 painoprosenttia ei-ionista (C_2 - C_{30}) etyleenityydyttymätöntä monomeeria

parannukselle ollen luonteenomaista, että noin 10 - 100 painoprosenttia mainittua ei-ionista (C_2 - C_{30}) etyleenityydyttymätöntä monomeeria a) sisältää vähintään yhden toisen hydrofobisen monomeerin, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat styreeni, butyyliakrylaatti, etyyliheksyyliakrylaatti, lauryyliakrylaatti, stearyyliakrylaatti, metyyli-
metakrylaatti, butyyli-
metakrylaatti ja niiden seokset, ja
jossa mainitun sakeuttamisaineen konsentraatio mainitussa vesipohjaisessa pinnoitteessa on noin 0,1 painoprosentista
noin 20 painoprosenttiin sakeuttamisainetta mainitun vesipohjaisen pinnoitteen painosta.

25

30

35

Toisaalta esillä oleva keksintö tarjoaa menetelmän, jolla parannetaan vesipohjaisen pinnoitteen viskositeetin stabiilisuutta käsittäen tehokkaan määrän lisäyksen patenttivaa-

timuksen 1 mukaista parannettua polymeerin sakeuttamisainetta mainittuun vesipohjaiseen pinnoitteeseen.

5 Toisaalta esillä oleva keksintö tarjoaa menetelmän, jolla parannetaan vesipohjaisen pinnoitteen viskositeetin stabiilisuutta lämpövanhenemisessä ja väriaineen lisäyksessä käsittäen mainittuun pinnoitteeseen tehokkaan määrän lisäyksen patenttivaatimuksen 1 mukaista parannettua sakeuttamisainetta, jossa mainittu toinen hydrofobinen monomeeri
10 (c) valitaan ryhmästä, johon kuuluvat butyyliakrylaatti, styreeni, etyyliheksyyliakrylaatti, lauryyliakrylaatti ja niiden seokset.

15 Toisaalta esillä oleva keksintö tarjoaa menetelmän, jolla parannetaan vesipohjaisen pinnoitteen viskositeetin stabiilisuutta väriaineen lisäyksessä käsittäen mainittuun vesipohjaiseen pinnoitteeseen tehokkaan määrän lisäyksen patenttivaatimuksen 1 mukaista parannettua sakeuttamisainetta, jossa mainittu toinen hydrofobinen monomeeri (c) on
20 stearyyliakrylaatti.

Toisaalta esillä oleva keksintö tarjoaa menetelmän, jolla parannetaan vesipohjaisen pinnoitteen stabiilisuutta lämpövanhenemisessä käsittäen mainittuun pinnoitteeseen tehokkaan määrän lisäyksen patenttivaatimuksen 1 mukaista parannettua sakeuttamisainetta, jossa mainittu toinen hydrofobinen monomeeri (c) valitaan ryhmästä, johon kuuluvat butyyli-
25 limetakrylaatti ja metyyli-
limetakrylaatti.

30 Vielä toisaalta esillä oleva keksintö tarjoaa käyttöä polymeerin sakeuttamisaineelle yllä olevissa menetelmissä.

Seuraavat esimerkit esitetään näyttämään toteen tämä keksintö. Esimerkit on tarkoitettu valaiseviksi mutta ei
35 rajoittaviksi. Kaikki osat ja prosentit ovat paino-osia ellei toisin ole osoitettu.

Esimerkeissä käytetään seuraavia lyhenteitä:

	BA	=	butyyliakrylaatti
5	MMA	=	metyylietakrylaatti
	ALMA	=	allylietakrylaatti
	MAA	=	metakryylihapo
	EA	=	etyyliakrylaatti
10	MA-20	=	setyylistearyylialkoholin 20 moolin etok- sylaatin metakrylaattiesteri
	IV-vesi	=	ionivapaa vesi
	CrMA	=	krotyylimetakrylaatti
	CPS	=	senttipoise
	DPH	=	diallyliftalaatti
15	BMA	=	butyylietakrylaatti
	ST	=	styreeni
	Cr-20	=	setyylistearyylialkoholin 20 moolin etok- sylaatin krotyliesteri
20	Al-20	=	setyylistearyylialkoholin 20 moolin etok- sylaatin allyliesteri
	TMI-20	=	alfa,alfa-dimetyyli-m-isopropenyylibentsyyli- isosyanaatti ja 20 moolista setyyli- stearyylialkoholin etoksylaattia
	DDM	=	dodekyylimerkaptaani
25	EHA	=	2-etyyliheksyyliakrylaatti
	LA	=	lauryyliakrylaatti
	SA	=	stearyyliakrylaatti
	IT-20	=	setyylialkoholin 20 moolin etoksylaatin itako- naatin puoliesteri

30

Esimerkki 1. Vertaileva esimerkki. Monomeeri (c) on EA

Reaktoria, jossa on sekoitus, joka sisältää 1,600 g ioniva-
paata (IV) vettä ja 28 g 28-painoprosenttista natrium-
lauryylisulfaattiliuosta (vedessä) lämmitettiin 80 °C:een
35 työssä. Seuraavaksi 70 g alla näkyvää monomeeriemulsiota
(ME) lisättiin reaktoriin, jota seurasi 0,95 g ammoniumper-

sulfaattia liuotettuna 35 g:aan ionivapaata vettä ja 25 g
 ionivapaata huuhteluvettä. Kymmenen minuutin kuluttua
 loppu monomeeriemulsiosta ja yhteissyötön aloitekatalyytti
 (näky alla) lisättiin reaktoriin 210 minuutin kuluessa
 5 reaktorin lämpötilan pysyessä 80 °C:ssa. 100 g ionivapaata
 vettä käytettiin huuhtelemaan syöttölinjoja reaktion lopus-
 sa, ja vesi lisättiin kattilaan. 30 minuutin tauon jälkeen
 (80 °C:ssa) liuos jäädytettiin 60 °C:een, ja jäljelle jää-
 neet reagoimattomat monomeerit polymeroitiin lisäämällä
 10 veteen redoxaloitekatalyyttijärjestelmä 60 °C:ssa 15 lisä-
 minuutiksi. Lopputuotteen kiinteän aineen määrä oli 32,3
 prosenttia, Brookfieldin viskositeetti 10 senttipoisea
 (CPS) ja pH 2,7. Kun 6,2 g tätä materiaalia sekoitettiin
 0,8 g:aan 50 painoprosenttista NaOH:ta ja 193,0 g:aan ioni-
 vapaata vettä, tulokseksi saadun seoksen viskositeetti oli
 15 112 CPS (Brookfieldin viskometri, 30 rpm). Kun 12,4 g tätä
 materiaalia sekoitettiin 1,7 g:aan 50 painoprosenttista
 NaOH:ta ja 186,0 g:aan ionivapaata vettä, tulokseksi saadun
 seoksen viskositeetti oli 10,460 CPS (30 rpm).

20

ME

IV-vesi	585,0 g
Natriumlauryylisulfaatti (28 paino%)	38,8 g
25 MAA	537,7 g
EA	625,0 g
MA-20 (70 paino%:n liuos MAA:ssa)	89,3 g
DDM	2,5 g

30

Yhteissyötön aloitekatalyytti

IV-vesi	118,0 g
Ammoniumpersulfaatti	1,3 g

35

Esimerkit 2-8. Butyyliakrylaatti. Monomeeri (c)

Kukin seuraavista esimerkeistä tehtiin esimerkissä 1 kuvattulla menetelmällä koostumuksilla, jotka on kuvattu taulukossa 1 alla.

5

Taulukko 1. BA-tikapuu

Esimerkki	Monomeeri		(a) MAA	(d)	
	EA	BA		MA-20	DDM
10 #					
2	45	5	45	5	0,20
3	40	10	45	5	0,20
4	30	20	45	5	0,20
15 5	25	25	45	5	0,20
6	20	30	45	5	0,20
7	10	40	45	5	0,20
8	--	50	45	5	0,20

20

Esimerkit 9-14. Vaihtoehtoiset monomeerit (c)

Kaikki seuraavista sakeuttamisaineista (esimerkit 9-14) tehtiin yllä esimerkissä 1 kuvattulla menetelmällä koostumuksilla, jotka on esitetty taulukossa 2.

25

30

35

Taulukko 2.

Esimerkki #	Monomeeri (c)				
	EA	Valinnainen monomeeri	MAA	MA-20	DDM
5	9	25	25 ST	45	
	25	0,20			
	10	25	25		
	EHA 45	25	0,20		
10	11	25	25		
	BMA 45	25	0,20		
	12	25	25		
	MMA 45	25	0,20		
	13	25	25		
15	LA	45	25	0,20	
	14	25	25		
	SA	45	25	0,20	

20 Esimerkit 15-20. Monomeeri (d)

Seuraavat esimerkit valmistettiin esimerkissä 1 kuvatun menetelmän mukaisesti käyttäen hyödyksi lukuisia valinnaisia monifunktionaalisia monomeereja (d) ja käyttäen koostumuksia, jotka on esitetty alla taulukossa 3.

25

30

35

Taulukko 3.

	Esimerkit (d)	Monomeeri(c)		Monomeeri(b)		Monomeeri(a)		Monomeeri	
		EA	BA	MAA	MA-20				
5	15	24,90	25	45	5	0,1	CrMA	0,2	
	16	24,75	25	45	5	0,25	CrMA	0,2	
	17	24,95	25	45	5	0,05	CrMA	0,2	
	18	24,75	25	45	5	0,25	ALMA	0,2	
10	19	24,90	25	45	5	0,10	DPH	0,2	
	20	24,50	25	45	5	0,50	DPH	0,2	

Esimerkit 21-24. Ensimmäinen hydrofobinen monomeeri (monomeeri (a))

15 Seuraavat esimerkit valmistettiin esimerkissä 1 kuvatun menetelmän mukaisesti käyttäen hyödyksi lukuisia ensimmäisiä hydrofobisia monomeereja (monomeeri (a)) ja käyttäen koostumuksia, jotka on esitetty taulukossa 4.

20 Taulukko 4.

	Esimerkit (c)	Hydrofobinen monomeeri (a)		Monomeeri (b)		DDM		Monomeeri	
		EA	BA	MAA					
25	21	4,9	Al-20	25,1	25	45	0,2		
	22	5,6	TMI-20	24,4	25	45	0,2		
	23	5,0	Cr-20	25,0	25	45	0,2		
	24	5,1	IT-20	24,9	25	45	0,2		

30 Esimerkit 25-47. Suoritusominaisuudet. Koemenetelmät

Kukin näyte karakterisoitiin sakeuttamistehokkuutensa, viskositeetin stabiilisuutensa lämpövanhenemisessä, viskositeetin stabiilisuutensa väriaineen lisäyksessä ja kestävyytensä suhteen varhaiselta rakkoutumiselta seuraavilla koemenetelmillä.

35

Kukin maali sakeutettiin pitäen tavoiteviskositeettina 85 Krebs-yksikköä (KY) ja tavoitepH:na 9,5, joka säädettiin ammoniumhydroksidilla, ja sakeuttamisaineen määrä merkittiin muistiin. Sakeuttamisaineen tehokkuus merkittiin muistiin kiinteätä sakeuttamisainetta lbs. per 100 gallonaa maalia, joka olisi tarvittu saavuttamaan tavoite KY. Kunkin näytteen tasapainoon saatettu KY- ja ICI-viskositeetti mitattiin 3 - 5 päivän kuluttua. Ennen tasapainovis-

5 muistiin kiinteätä sakeuttamisainetta lbs. per 100 gallonaa maalia, joka olisi tarvittu saavuttamaan tavoite KY. Kunkin näytteen tasapainoon saatettu KY- ja ICI-viskositeetti mitattiin 3 - 5 päivän kuluttua. Ennen tasapainovis-

10 kositeetin mittausta näytteitä leikattiin viisi minuuttia Red Devil -maalinsekoittajassa. Kunkin maalin filmi asetettiin sitten 3 millin asettimella Leneta 5C -opasiteetikarttaan ja kuivattiin kolme päivää 77 °F:ssa ja 50 prosentin suhteellisessa kosteudessa. Kuivatun filmin 60 °:n kiilto mitattiin sitten.

15 Viskositeetin stabiilisuus lämpövanhenemisen suhteen määritettiin varastoimalla arviolta 250 g maalia 1/2 pt:n maalikannussa 60 °C:ssa kymmenen päivää. Sen jälkeen kun näytteiden oli annettu jäähtyä huoneenlämpöön, maalin KY-viskositeetti mitattiin käsinleikkauksen ja Red Devil-sekoittajalla tapahtuneen viiden minuutin leikkauksen jälkeen. Viskositeetin stabiilisuus arvioidaan KY-viskositeetin lämpövanhenemisen ja tasapainotilassa saatujen leikkausarvojen erosta.

25 Viskositeetin stabiilisuus väriaineen lisäyksessä arvioitiin mittaamalla tapahtunut KY-viskositeetin lasku, sen jälkeen kun oli lisätty ekvivalentti 8 oz. ftalo blue -väriainetta per gallona maalia.

30 Maalien varhaisen vesiherkkyden arvioimiseksi tehtiin kaksi sivelyä siveltimellä sovellettuna liitumaiseen akryyialustaan (F-5-formulointi ASTM-luokituksen 5 mukaisesti kulunut perustuen menetelmän D659-86 maalausstandardeihin) sivelyjen välillä ollessa kuuden tunnin kuivumisperiodin. Toisen sivelyn jälkeen alustan annettiin kuivua

35

edelleen yön yli. Kaikki toimenpiteet suoritettiin 77 °F:ssa ja 50 prosentin suhteellisessa kosteudessa. Kuivumisen jälkeen alustaan sumutettiin ionivapaata vettä, ja rakkovirheiden muodostumista arvioitiin ajan funktiona.

5 Rakot arvioitiin sekä yksittäisten rakkojen koon että niiden käsittämän pinnan mukaan käyttäen ASTM-maalauksstandardia ASTM D-714. Koska koe on riippuvainen sekä luonnollisesti kuluneen alustan vaihtelusta että arvioinnin subjektiivisuudesta, voidaan tehdä vain suhteellisia vertailuja ja vain kokeellisten sarjojen sisällä.

10

Akryylisiä puolikiiltäviä maaleja, joiden pigmenttitilavuusmäärä (PVC) on 29,8 prosenttia ja kiintoaineen tilavuus 34,8 prosenttia, valmistettiin käyttäen

15 hyödyksi keksinnön mukaisia sakeuttamisainenyhteyksiä. Maaliformuloinnin koostumus esitetään taulukossa 5, ja näiden maalinäytteiden teho raportoidaan taulukossa 6.

20

25

30

35

Taulukko 5.

Akryyliset maalitestiformuloinnit
(1069,99 naulaa/100 gallonaa)

	Materiaali	Naulaa
5	-----	-----
	Propyleeniglykoli	70,00
	Tamol SG-1 (35 %)	12,00
	Foamaster VL	1,00
	Vesi	45,00
10	Ti-Pure R-900	210,00
	ASP-170	88,00
	Vesi	50,00
	Akryylinen sitoja	378,00
	(Rohm and Haas Company	
15	Rhoplex TM -AC64	
	Texanol	11,40
	Foamaster VL	3,00
	Nuosept 95	2,00
	Ammoniakin vesiliuos (28 %)	1,80
20	Näytteen sakeuttaja / vesi	197,79

25

30

35

Patenttivaatimukset

1. Polymeerinen sakeuttamisaine, joka sisältää yhden tai useampia polymeeriosia, joissa vähintään yksi mainituista polymeeriosista on ioneiksi liukeneva polymeeri, tunnettu siitä, että ioneiksi liukeneva polymeeri polymeroidaan monomeeriseoksesta, joka sisältää:

a) 0,1 - 55 painoprosenttia, edullisesti 2 - 20 painoprosenttia vähintään yhtä hydrofobista monomeeria,

b) 10 - 60 painoprosenttia (C_3-C_{30}) etyleenityydyttymätöntä, ionoitavaa monomeeria ja

c) 0,1 - 90 painoprosenttia, edullisesti 10 - 90 painoprosenttia (C_2-C_{30}) etyleenityydyttymätöntä monomeeria, jossa 50 - 100 painoprosenttia mainittua ei-ionista (C_2-C_{30}) etyleenityydyttymätöntä monomeeria (c) sisältää vähintään yhden toisen hydrofobisen monomeerin, joka on valikoitu ryhmästä, johon kuuluvat styreeni, butyyliakrylaatti, etyyliheksyyliakrylaatti, lauryyliakrylaatti, stearyyliakrylaatti, metyyylimetakrylaatti, butyyylimetakrylaatti ja niiden seokset.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeerinen sakeuttamisaine, tunnettu siitä, että mainittu ioneiksi liukeneva polymeeri polymeroidaan monomeeriseoksesta, joka edelleen sisältää (d) 0 tai 10 painoprosenttiin saakka kokonaisuudessaan monomeeripainosta yhtä tai useampia monifunktionaalisia monomeereja.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen polymeerinen sakeuttamisaine, tunnettu siitä, että mainittu ioneiksi liukeneva polymeeri sisältää edelleen 0 tai 5 prosenttiin saakka, perustuen mainitun monomeeriseoksen painoon, yhden tai useampia ketjunsiiirtäjäaineita, jotka on valikoitu ryhmästä, johon kuuluvat alkyylimerkaptaanit, hydrok-

sietyylimerkaptaani, merkaptopropionihappo, metyyylimerkap-
topropionaatti, etyyylimerkaptopropionaatti, butyyylimerkap-
topropionaatti, metyyylitioglykolaatti, tioglykoli-
happo, etyyylitioglykolaatti ja butyyylitioglykolaatti.

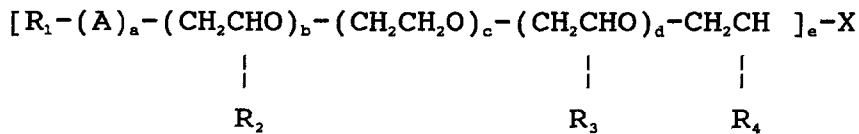
5

4. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen poly-
meerinen sakeuttamisaine, tunnettu siitä, että mainittu
sakeuttamisaine on monivaiheinen polymeeri, ja jossa mai-
nittu ioneiksi liukeneva polymeeri sisältää 1 - 99 paino-
prosenttia mainittua monivaiheista polymeeria.

10

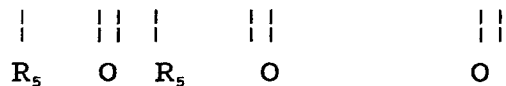
5. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen poly-
meerinen sakeuttamisaine, tunnettu siitä, että mainittu
ensimmäinen hydrofobinen monomeeri (a) sisältää vähintään
yhden monomeerin, jolla on kaava

15



20

jossa A on -O-, -S-, -N-, -C-N-, -C-O-, -C-O- tai -O-C-O-;



25

R_1 on (C_1-C_{30}) alkyyli, (mono-, di- tai tri-) (C_1-C_{30}) alkyy-
lisubstituoitu fenyylirengas tai sorbitaanirasvahapon este-
ri;

R_5 on H, (C_1-C_{30}) alkyyli, (mono-, di- tai tri) (C_1-C_{30}) al-
kyylisubstituoitu fenyylirengas tai sorbitaanirasvahapon
esteri;

30

R_2 , R_3 ja R_4 ovat kukin erikseen -H tai (C_1-C_{10}) alkyyli,
aryyli tai alkyyliaryyli;

a on 0 tai 1

b on 0 - 50

35

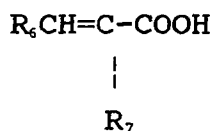
c on 0 - 150

d on 0 - 50

e on yhtä suuri tai suurempi kuin 1 ja X on ryhmä, joka sisältää vähintään yhden etyleenikaksois-sidoksen.

5 6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen polymeerinen sakeuttamisaine, tunnettu siitä, että mainittu (C₃-C₃₀) etyleenittydyttymätön, ionoitava monomeeri (b) on karboksyylihappomonomeeri.

10 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen polymeerinen sakeuttamisaine, tunnettu siitä, että mainitulla karboksyylihappomonomeerilla (b) on kemiallinen kaava:



jossa R₆ on -H, -CH₃ tai COOY; R₇ on -H, (C₁-C₄) alkyyli tai CH₂COOY, ja Y on -H tai (C₁-C₁₀) alkyyli.

20 8. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukaisen polymeerisen sakeuttamisaineen käyttö vesipohjaisessa pinnoitteessa, tunnettu siitä, että se parantaa pinnoitteen kestoa varhaiselta rakkoutumiselta, viskositeetin stabiilisuutta ja/tai stabiilisuutta lämpövanhenemisessä.

30

35



Missing part