

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 751208 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 751208

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **22.04.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.04.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.10.1975**

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

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

24.04.1974 DE 2419764

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Keller, Wilfried, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Müller, Friedhelm, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Vesiliukoisten monomeerien vedettäviä polymeeridispersioita

Vattenlösa polymerdispersioner av vattenlösliga monomerer

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Länsi-Saksa

nimitys

Vesiliukoisten monomeerien vedettömiä polymeeridispersioita - Vattenlösa polymerdispersioner av vattenlösliga monomerer

Käsiteltävänä oleva keksintö koskee erittäin suurimolekyylisten, vesiliukoisten polymeraattien stabiileja, vedettömiä dispersioita sekä niiden nopeaa liukenemista veteen.

Yhdysvaltalaisesta patenttisiirtokirjasta 3 282 874 tunnetaan parannettu menetelmä valmiiden, kiinteiden vesiliukoisten polymeerien liuottamiseksi veteen. Tällöin polymeerijauhe dispergoidaan reagoimattomaan, veteen sekoittumattomaan orgaaniseen nesteeseen, joka vettä lisäämällä laimennetaan polymeeriliuokseksi. Tämän menetelmän eräänä haittana on, että valmiit polymeerit on ennen dispergointia jauhettava tarvittavaan hiukkaskokoon.

Lisäksi tunnetaan saksalaisesta patenttisiirtokirjasta 2 154 081 menetelmä vesiliukoisten, suurimolekyylisten vinyyliadditiopolymeerien ja -kumien nopeaksi liuottamiseksi veteen, tunnettu siitä, että valmistetaan vesi-öljy-säemulsio (v/ö-emulsio), joka sisältää vesiliukoista polymeraattia. Ennen polymeraatin lisäämistä v/ö-emulsioon on se kalliissa prosessissa hienonnettava hiomalla tai muulla tavoin keskimääräiseen hiukkaskokoon alle 5 mm, mieluiten kuitenkin alueelle 1-5 μ m.

Mutta tällaisella menettelyllä ei kuitenkaan saavuteta stabiilia emulsioainesta, so. polymeeripitoinen v/ö-emulsio laskeutuu itsestään pitkäkköön

seisoessaan ja siten sitä on toistuvasti sekoitettava homogenisuuden säilyttämiseksi.

Saksalaisen patenttijulkistuksen ^{aihe DE} 2 154 081 polymeeripitoiset v/ö-emulsiot voidaan muuttaa polymeerivesiliuoksiksi sekoittamalla ne veteen, joka polymeerien nopeaksi vapauttamiseksi v/ö-emulsiosta sisältävät kostutusainetta, määrättyjä varokeinoja noudattaen voidaan kostutusaine lisätä suoraan polymeeripitoiseen v/ö-emulsioon. Sekoitettaessa veteen tällaiset seokset voivat muuttua itsestään ja siten muodostuu polymeerivesiliuos. Yksinkertaisen käsittelynsä ansiosta näin valmistetuilla yksikomponenttisysteemeillä on huomattavia käyttötekniisiä etuja kaksikomponenttisysteemiin verrattuina, joissa ensin on valmistettava vesiliukoisen kostutusaineen vesiliuos, johon sitten polymeeripitoinen v/ö-emulsio sekoitetaan. Yksikomponenttisysteemien ratkaisevana haittana on kuitenkin niiden pitkäaikaisen varastoinnin kestättömyys, koska mukaansekoitettu vesiliukoinen kostutusaine pyrkii reagoimaan v/ö-emulsion tai v/ö-emulgoimisaineen kanssa ja siten yksikomponenttisysteemi saattaa olla pilaantunut jo ennen käyttöä.

Usein havaitaan, että pitkähkön varastoinnin aikana tällaisissa systeemeissä muodostuu haitallista saostumaa. Usein hyytymän syynä on tippuva lauhdevesi, jota muodostuu kuljetettaessa ja varastoitaessa tuotteita tavalliseen tapaan suljetuissa tynnyreissä tai säiliöissä. Epäedullisissa olosuhteissa voi sattua jopa niin, että yksikomponenttisysteemit itseinversion vuoksi yhtyvät yhdeksi hyytymämöhkäleeksi. Tässä tarkoitetaan itseinversiolla hajoamiseen johtavaa mukaansekoitetun vesiliukoisen kostutusaineen ja emulsiokomponenttien vuorovaikutusta.

Lopuksi on myös tunnettua, että polymeerisiä v/ö-emulsioita voidaan valmistaa vesiliukoisista vinyylimonomeereistä polymeroimalla käänteisemulsiossa. Tällöin emulgoidaan monomeerivesiliuoksia v/ö-emulgoimisaineen avulla reagoimattomassa hiilivedyissä ja lämmitetään peroksidikatalyytin katalyyttisen määrän läsnäollessa. Tosin tällöin muodostuu hyvin hienojakoinen polymeraatti, mutta tällä tekniikalla valmistetut polymeerit verrattuina vesiliuksesta valmistettuihin polymeereihin ovat suhteellisen pienimolekyyllisiä ja usein ne eivät saavuta useimmilla käytännön aloilla vaadittavia erittäin suuria molekyylipainoja (vrt. saksalaiseen patenttijulkistukseen ^{DE} 1 089 173).

Vireillä olevan patenttihakemuksemme ^{DE} A 23 54 006 kohteena on menetelmä erittäin suurimolekyylisten, vesiliukoisten polymeraattien valmistamiseksi stabiilin v/ö-emulsion muodossa polymeroimalla vähintään yhtä α, β -mono-olefiinista, tyydyttämätöntä monomeeriä v/ö-emulsiossa, tunnettu siitä, että polymerointi aloitetaan vesi- tai öljyfaasin liukenevalla valoaloiteaineella ja UV-valolla.

Käsiteltävänä olevan keksinnön tehtävänä oli muuttaa vireillä olevan patenttihakemuksemme ^{DE} A 23 54 006 mukaan valmistetut suurimolekyylliset, vesiliukoiset, v/ö-emulsion muodossa olevat polymeraatit stabiiliksi ja siten ha-

lutun kauan varastointikelpoiseksi yksikomponenttisysteemiksi, joka vettä li-
sättäessä voidaan nopeasti muuttaa polymeerin vesiliuokseksi.

Tehtävä ratkaistiin siten, että muutetaan patenttihakemuksen
23 54 006 mukaan saatuja polymeeripitoisia v/ö-emulsioita vettä poista-
malla erittäin stabiileiksi, vedettömiksi polymeeridispersioiksi, joissa poly-
meraatin keskimääräinen hiukkaskoko on $0,01-1\ \mu\text{m}$ ja dispergoitujen hiukkasten
veteen uudelleenliuottamisen parantamiseksi sekoitetaan mukaan vesiliukoista
kostutusainetta ennen veden poistoa tai sen jälkeen.

Siten käsiteltävänä olevan keksinnön kohteena ovat vedettömät dispersiot,
jotka muodostuvat suuri molekyyllisistä, vesiliukoisista polymeraateista, joi-
den keskimääräinen hiukkaskoko on $0,01-1\ \mu\text{m}$ ja joilla on erinomainen mekaani-
nen ja varastointikestävyys, tunnettu siitä, että polymeraatit saadaan poly-
meroimalla vähintään yhtä vesiliukoista, α, β -mono-olefiinista tyydyttämätön-
tä monomeeriä v/ö-emulsiona vähintään yhden valoaloiteaineen ja UV-valon läsnä-
ollessa ja ennen vesiliukoisen kostutusaineen lisäämistä tai sen jälkeen pois-
tetaan vesi atseotrooppisesti jäännösvesipitoisuuteen alle 5 paino-% poly-
meeristä laskettuna.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä suurimolekyyllisten, vesiliukoisten
polymeraattien valmistamiseksi vedettömistä dispersioista, tunnettu siitä,
että suurimolekyyllisistä, vesiliukoisista polymeereistä, jotka on saatu poly-
meroimalla vähintään yhtä vesiliukoista monomeeriä v/ö-emulsiossa vähintään
yhden valoaloiteaineen ja UV-valon läsnäollessa ennen vesiliukoisen kostutus-
aineen lisäämistä tai sen jälkeen, poistetaan vesi atseotrooppisesti jäännösve-
sipitoisuuteen alle 5 paino-% polymeeristä laskettuna ja saatu polymeerin,
jonka keskimääräinen hiukkaskoko on $0,01-1\ \mu\text{m}$, stabiili, varastointikelpoi-
nen dispersio sekoitetaan myöhempanä ajankohtana suoraan veteen, jolloin muo-
dostuu polymeraattivesiliuoksia.

Oli yllättävää, että päinvastoin kuin yhdysvaltalaisessa patenttiselityk-
sessä 3 507 840 (vrt. kappale 2, r. 30-40), jonka mukaan atseotrooppisesti
vedettömäksi tehdyt vesiliukoiset polymeraatit menettävät huomattavan osan
alkuperäisestä tehostaan, mikäli ei noudateta patentissa kuvattuja toimenpitei-
tä (määrättyjen suolojen lisäys), keksinnön mukaisten dispersioiden polymeraa-
tit säilyttävät täyden polymeeritehonsa veden poistamisenkin jälkeen. Lisäksi
havaittiin, että vettä poistettaessa kasvavasta polymeerikonsentraatiosta
huolimatta polymeeridisersion viskositeetti pienenee selvästi.

Lisäksi vedettömät polymeeridispersiot ovat erittäin stabiileja ja moni-
kuukautisenkaan varastoinnin jälkeen ne eivät sakkau. Erinomaisen varastoin-
tikestävyyden lisäksi niillä on yllättävän hyvä kestävyys kaikkien vesiliukois-
ten aineiden, esim. tavanomaisten polymeerisaostimien kuten asetonin, alem-
pien alkoholien, syklisten, vesiliukoisten eetterien, esim. dioksaanin ja
tetrahydrofuraanin ja vesiliukoisten glykooliesterien, esim. metyyli- tai etyy-

liglykoliaasetatin suhteen.

Lisäksi keksinnön mukaisilla dispersioilla on yllättävän hyvä yhteensopivuus monien vesiliukoisten kostutusaineiden kanssa menettämättä alkuperäisen stabiilisautensa.

Tällaisissa seoksissa polymeeridispersioilla on hydrofiilinen luonne ja siten ne veteen sekoitettuina pystyvät yksinään muuttumaan polymeerivesiliuokseksi.

Keksinnön mukaisesti käytettävät vesiliukoiset polymeraatit saadaan patenttihakemuksen ⁸⁶23 54 006 ⁸⁶ mukaan polymeroimalla vähintään yksi vesiliukoinen monomeeri v/ö-emulsiossa vähintään yhden valoaloiteaineen ja UV-valon avulla. Vesiliukoisilla monomeereillä tarkoitetaan sellaisia, joista tai joiden suoloista voidaan valmistaa vähintään 2 paino-% vesiliuoksia lämpötilassa 25°C.

Esimerkkeinä vesiliukoisista yhdisteistä mainittakoon

A. Vesiliukoiset karbonylihapot, jotka sisältävät 3-6, mieluiten 3-4 hiiliatomia, esim. akryylihappo, metakryylihappo, krotonihappo, maleiinihappo, itakonihappo, sitrakonihappo ja akoniittihappo tai yllä mainittujen happojen mieluiten akryylihapon, metakryylihapon ja maleiinihapon alkali- ja ammoniumsuolat.

B. 4-6 hiiliatomia sisältävien di- ja trikarbonylihappojen vesiliukoiset puoliesterit ja 1-8 hiiliatomia sisältävät yksiarvoiset alifaattiset alkoholit sekä näiden alkali- ja ammoniumsuolat, esim. maleiinihappopuoliesterit tai näiden alkali- tai ammoniumsuolat.

C. α , β -mono-olefiiniset, tyydyttämättömät sulfonihapot, esim. vinyylisulfonihappo tai styrolisulfonihappo.

D. Metakryylihapon alkyylitähteessä 2-4 hiiliatomia sisältävät vesiliukoiset primaariset, sekundaariset tai tertiaariset, aminoalkyyliesterit, esim. dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, dietyyliaminoetyylimetakrylaatti, dimetyyliaminopropyylimetakrylaatti, dimetyyliaminobutyylimetakrylaatti tai niiden epäorgaanisten tai orgaanisten happojen, esim. suolahapon tai etikkahapon kanssa muodostuvat suolat, mieluiten dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti.

E. Metakryyliamidi ja akryyliamidi.

F. Dialkyyliaminoalkyyylimetakryyliamidit, joissa on 1-2 hiiliatomia alkyyliamiiniryhmässä ja 1-4 hiiliatomia toisessa alkyyliryhmässä tai niiden epäorgaanisten tai orgaanisten happojen, esim. suolahapon ja etikkahapon kanssa muodostuvat suolat, esim. N-metoksimetyylimetakryyliamidi.

G. N-metylolimetakryyliamidi tai N-alkoksimetakryyliamidit, joiden alkoksimetakryyliamidit, joiden alkoksiryhmässä on 1-2 hiiliatomia, esim. N-metoksimetyylimetakryyliamidi.

Mieluiten käytetään ryhmien A, D, E ja F monomeerejä tai niiden seoksia.

Erittäin suositeltava monomeeriseos muodostuu 90-70 paino-%:sta akryyli-

amidia ja 10-30 paino-%:sta dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia. Sekapolymeraatissa monomeerien statistinen jakautuma on sama.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä monomeerejä tai niiden suoloja käytetään mieluiten 50-70 paino-%:ne vesiliuoksina.

Öljyfaasina voidaan käyttää jokaista nestettä, joka ei liuota käytettyjä monomeerejä ja joka ei sekoitu veteen. Mieluiten käytetään nestemäisiä alifaattisia ja aromaattisia hiilivetyjä sekä niiden substitutiotuotteita ja seoksia. Esimerkkeinä mainittakoon bentseeni, tolueeni, ksyleeni, dekaliini, tetraliini, mineraaliöljyt, kerosiinit, petroli, parafiinit, isoparafiinit, bensiini, lakabensiini, ksyleeniseokset tai kaikkien seokset.

Öljyfaasin ja monomeeriä sisältävän vesifaasin painojakautuma voi käytetyistä monomeereistä riippuen vaihdella laajasti, mieluiten se on 3:1-1:2,5.

Vesifaasin emulgoimiseksi öljyfaasin voidaan käyttää kaikkia tunnettuja v/ö-emulgoimisaineita, tavallisesti sellaisia, joilla on alhaiset HLB-arvot (hydrofiilislipofiilinen balanssi, vrt. tiedotteeseen "Das Atlas HLB-System", Atlas Chemical Industries, 1963). Erityisen sopivia ovat sorbitaanirasvahappo-esterit, esim. sorbitaanimonoo-oleaatti, -straraatti, -lauraatti ja -palmitaatti, polyoksietyleenisorbitaanirasvahappoesterit, so. reaktiotuotteet, jotka muodostuvat 1 moolista mainittuja sorbitaanirasvahappoestereitä ja 4-40 moolista etyleenioksidia, rasva- ja hartsihappojen polyoksietyleenisorbiittiestereitä sekä niiden seokset. Käyttömäärä on mieluiten 5-20 paino-% öljyfaasista lasketuna.

Sopivia valoaloiteaineita ovat tavallisesti käytetyt yhdisteet, esim. bentsofenoni ja yleisesti ottaen aromaattiset ketoyhdisteet, jotka on johdettu bentsofenonista, esim. alkyylibentsofenonit, halogeenimetyloidut bentsofenonit saksalaisen patenttijulkistukseen 1 949 010 mukaan, Michlerin ketoni, antroni ja halogenoidut bentsofenonit. Lisäksi sopivat bentsoiini ja sen johdannaiset, esim. saksalaisten patenttijulkistukseen 1 769 168, 1 769 853, 1 769 854, 1 807 297, 1 807 301, 1 919 678 ja saksalaisen patenttijulkistukseen 1 694 149 mukaan. Tehokkaita valoaloiteaineita ovat myös antrakiniini ja sen lukuisat johdannaiset, esim. β -metyyli-antrakiniini, tert.-butyyli-antrakiniini ja antrakiniinikarbonihappoesterit sekä oksiimiesterit saksalaisen patenttijulkistukseen 1 795 089 mukaan.

Erityisesti käytetään bentsoiinia ja sen alkyylieettereitä, esim. metyyli-eetteriä, etyyli-eetteriä, propyyli-eetteriä, isopropyyli-eetteriä, α -asemassa substituoituja aromaattisia asyloineja tai niiden eettereitä, esim. α -propionihappobentsoiinietyyli-eetterin alkalisuoloja.

Käytettyjen valoaloiteaineiden konsentraatio on 0,005-10, mieluiten 0,01-0,1 paino-% käytetyistä monomeereistä laskettuna. Voidaan käyttää yhtä tai useampaa valoaloiteainetta.

Toteutettaessa valopolymerointia voidaan säteilylähteenä käyttää keinosäteilijöitä, joiden emissioalue on 1500-5000, mieluiten 3000-4000 Å. Edullisia ovat elohopeahöyry-, ksenon- ja volframilamput, luminoivat putket, hiilikaarilamput ja auringonvalokin, erityisesti luminoivat putket.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa epäjatkuvana tai jatkuvana. Tavallisesti monomeerivesiliuokset ensin emulgoidaan suurien leikkuuvoimien avulla öljyfaasiin, joka tavallisesti sisältää v/ö-emulgoimisaineita. Liukoisuudestaan riippuen voivat käytetyt valoaloiteaineet olla sekä monomeerivesifaasissa että öljyfaasissa.

Näin saatua v/ö-emulsiota säteilytetään valolla, jolloin monomeerien polymerointi tapahtuu lähes kvantitatiivisesti. Polymerointilämpö voidaan poistaa joko ulkoisella jäähdytyksellä tai haihduttamalla osa öljyfaasista esim. pystyjäähdyttämällä.

Valolähteen etäisyys reaktioseoksesta riippuu valolähteen intensiteetistä, säteilytysajasta, aloiteaineen luonteesta ja jatkuvassa menetelmässä reaktioputkessa olevan reaktionesteen nopeudesta. Putki voi olla 1-100 cm. Polymeroitavan v/ö-emulsion kerrospaksuus on valonläpäisevyydestään riippuen mieluiten 0,5- n. 20 cm. Mieluiten valolähde tai -lähteet upotetaan polymerointiväliaineeseen (v/ö-emulsioon).

Säteilytysaika riippuu käytettyjen monomeerien luonteesta ja konsentraatiosta, valolähteen intensiteetistä ja valotiheydestä, polymeroitavan kerroksen paksuudesta ja käytettyjen valoaloiteaineiden luonteesta ja määrästä ja sen kesto voi olla muutamasta sekunnista useaan tuntiin, mieluiten n. kymmenestä minuutista kolmeen tuntiin.

Polymerointilämpötilat voidaan valita laajalla alueella. Mieluiten ne ovat -10° - n. 100°C . Käsiteltävänä olevan keksinnön eräissä erittäin suositeltavassa toteuttamismuodossa toimitaan huoneenlämpötilassa (n. $20 - 25^{\circ}\text{C}$) ilman lämmönlisäystä.

V/ö-emulsion polymeerikonsentraatiot voivat vaihdella laajasti. Yleensä muodostuvan v/ö-emulsion polymeeripitoisuus on 10-50 paino-%.

V/ö-emulsion vedenpoisto tapahtuu tavalliseen tapaan sekoittamalla mukaan veden kanssa atseotrooppisia seoksia muodostavia orgaanisia nesteitä, esim. bentseeniä, tolueenia tai heptaania ja kuumentamalla kiehumapisteeseen. On suositeltavaa käyttää atseotrooppisena vedenpoistoaineena öljyfaasina käytettyä orgaanista nestettä. Atseotrooppinen seos poistetaan mahdollisesti vakuu- missa tislamalla ja tiivistettyään se jakautuu vesifaasiksi ja orgaaniseksi faasiksi. Tätä prosessia jatketaan, kunnes vesi on lähes kokonaan poistettu polymeraatista. Orgaaninen faasi voidaan jatkuvasti palauttaa reaktoriin veden- erottimen kautta.

Atseotrooppinen tislauksen tapahtuu lämpötilassa alle 100°C , mieluiten $50-70^{\circ}\text{C}$ haluttaessa vakuuissa. Verrattuna vastaaviin v/ö-emulsioihin, joilla

on sama kiintoainepitoisuus ja öljyfaasikoostumus, vedettömien dispersioiden, joiden vesipitoisuuden on oltava alle 5 paino-%, mieluiten alle 3 paino-% polymeraattista laskettuna, viskositeetit ovat selvästi pienemmät, mikä ilmenee esimerkeistäkin.

Pienet viskosteetit, suurempi kiintoainepitoisuus on yhtä hyvä tai parempi käsiteltävyys merkitsevät kuljetuskustannuksien ja kuljetustilojen huomattavaa säästöä.

Vesipitoisten polymeerigeelien atseotrooppiset vedenpoistomenetelmät tislamalla atseotrooppisesti ovat sinänsä tunnettuja (vrt.saksalaiseen patenttijulkistukseen 2 064 101 ja 2 207 795).

Keksinnön mukaisten dispersioiden ketjusekapolymeraattien keskimääräiset molekyylipainot ovat vähintään 5 000 000.

Keksinnön mukaiset dispersiot, joiden vesipitoisuus on alle 5 paino-% polymeeristä laskettuna, voidaan polymeraattivesiliuosten valmistamiseksi sekoittaa käyttöpaikalla veteen, jolloin dispersiot mieluiten lisätään veteen. Mieluiten vesiliuosten kiintoainepitoisuus on alle 5 paino-%. Tarkkaan ottaen dispersiot muutetaan öljyvedessä emulsioiksi, vaikka ne optisesti näyttävät kirkkailta. Käytettäessä pidätysaineina ja vedenpoistokiihdyttiminä polyme-raattiliuosten kiintoainepitoisuus voi paljon alle 1 paino-%.

Jotta keksinnön mukaiset dispersiot liukenesivat mukavemmin ja nopeammin veteen voidaan niihin lisätä vesiliukoisia kostutusaineita ennen vedenpoistoa tai sen jälkeen.

Vesiliukoisina kostutusaineina käytetään mieluiten etoksyloituja alkyylitai aralkyyllifenoleja, joiden alkyylitai aralkyyllitähteessä on 8-20 hiiliatomia, esim. nonyyllifenoleja tai bentsyloitua 4-hydroksidifenyyliä, jonka polyeetteriketjuissa on yli kahdeksan, mieluiten 10-20 etyleenioksidiyksikköä ja kondensaatiotuotteita, jotka muodostuvat pitkäketjuisista (C_8-C_{20}) rasvaalkoholeista tai ($C_{12}-C_{20}$) rasvahapoista, joissa on yli 10, mieluiten 20-50 etyleenioksidiyksikköä.

Vesiliukoisten kostutusaineiden konsentraatio keksinnön mukaisissa poly-
meeridispersioissa voi olla 5-20 paino-% dispersiosta laskettuna.

Vesiliukoisten kostutusaineiden lisäys voi tapahtua ennen vedenpoistoa tai sen jälkeen. Mieluiten ne sekoitetaan polymeraattidispersioon atseotrooppisen vedenpoiston jälkeen käyttäen mahdollisesti 5-20 paino-% liuotusapuaainetta dispersiosta laskettuna.

Sopivia liuotusapuaaineita ovat kaikki orgaaniset nesteet, jotka liuottavat vesiliukoista kostutussainetta ja sekoittuvat ulkofaasiin. Sopivia ovat esim. aromaattiset hiilivedyt kuten bentseeni, tolueni, ksyleeniseokset, klooratut hiilivedyt kuten hiilitetrakloridi, metyleenikloridi, klooribentseeni tai diklooribentseeni, korkeammat alifaattiset C_6 - C_7 -alkoholit kuten dekanoli ja undekanoli, 6-10 hiiliatomia sisältävät sykloalifaatit tai niiden seokset, mieluiten korkeammat alifaattiset alkoholit ja sylkoalifaatit.

Keksinnön mukaisten dispersioiden toivottujen ominaisuuksien yhdistelmä kuten erittäin suurimolekyylisten polymeraattien suuri kiintoainepitoisuus pieni viskositeetti, nopea vedellä laimeneminen polymeeriliuokseksi ja keksinnön mukaisesti valmistettujen polymeraattidisersioiden erinomainen stabiilisuus, antaa dispersioille erinomaisia käyttötekniisiä ominaisuuksia.

Dispersioiden polymeerikonsentraatio voi vaihdella laasti. Tavallisesti polymeeripitoisuus on 10-50, mieluiten 30-50 paino-% polymeeridisersiosta laskettuna ja sitä voidaan halutulla tavalla nostaa poistamalla lisää öljyfaasia tislamalla.

Polymeraattit pysyvät dispersiossa hienojakoisina keskimääräisen hiukkaskoon ollessa mieluiten $0,01-1/\mu$ tässä hienojakoisessa muodossaan ne sopivat erinomaisesti valmistettaessa polymeerivesiliuoksia mieluiten paperinvalmistuksen kiintoaineiden pidätysaineina ja vedenpoistokiihdyttiminä, mutta myös tekstiilien viimeistelyaineina, appretuuri- ja sakauttamisaineina tai suojakolloideina.

Esimerkkien prosenttiarvot ovat painoprosentteja, mikäli muulla tavoin ei ilmoiteta. Kaikki viskositeettimittaukset on suoritettu lämpötilassa 20°C .

Esimerkki 1

Polymeraatin valmistus:

Öljyfaasi: 150 g isoparafiiniseosta (C_9-C_{12}), $\text{kp}_{760} = 150-200^{\circ}\text{C}$

25 g sorbitaanimonooleaatia

0,05 g bentsoiini-isopropyylieetteriä

Vesifaasi: 70 g akryyliamidia

30 g dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia

35 g vettä

Vesifaasin pH säädettiin arvoon 6,36 %:lla suolahapolla.

Vesifaasi emulgoitiin tehosekoittimella öljyfaasiin, jolloin muodostui stabiili v/ö-emulsio.

Koelaitteisto:

Pystysuorassa lasiputkessa on samankeskisest UV-valolähde (luminoivat Philips-putket TL 05/6W).

Reaktiolämmön poistamiseksi reaktori termостоitiin ulkopuolisella vesivaijalla ja jäähdyttämällä UV-valolähdettä vedellä. Polymeroinnin alkaessa reaktioseoksen lämpötila oli 20°C .

Polymerointi: kun monomeeriemulsio oli lisätty koelaitteeseen happitähteet poistettiin huuhtelemalla 30 minuuttia typellä ja sitten UV-lamppu sytytettiin. Polymeroinninkin aikana ylläpidettiin kohtalaista typpivirtausta. Reaktio kesto oli 30 minuuttia.

Saadun v/ö-emulsion polymeeripitoisuus (polymeraatti A) oli 33 paino-%. Sen Brookfield-viskositeetti oli 35 cP ja polymeraatin keskimääräinen hiukkaskoko $0,5/\mu$. Kiinteän polymeraatin A 0,5 %:n vesiliuos (pH-arvo = 4,0)

Brookfiel-viskositeetti oli 745 cP.

Vedettömän dispersion valmistus:

a) vesi poistetaan v/ö-emulsiosta (polymeraatti A) lisäämällä 65°C:ssa lievässä vakuuissa n. 30 paino-% tolueenia v/ö-emulsiosta laskettuna. Veden-erottimessa tapahtuneen faasierotuksen jälkeen tolueenia palautettiin tislau-
stiaan niin kauan, että polymeraatin vesipitoisuus oli alle 2 paino-%.

Polymeeridispersio: polymeeripitoisuus 40,1 paino-% polymeraattia B, keskimääräinen hiukkaskoko 0,5 μ m, Brookfiel-viskositeetti 8 cP, polymeraatin B 0,5 %:sen vesiliuoksen (pH-arvo = 4,0) Brookfiel-viskositeetti 740 cP.

b) V/ö-emulsion (polymeraatti A) vedenpoisto tapahtui ilman tolueenia 60°C:ssa, paineessa 15 torr ja palauttaen jatkuvasti haihtuva orgaaninen faasi tislau-
stiaan, kunnes polymeraatin vesipitoisuus oli alle 1 paino-%. Alla on esitetty dispersion eli polymeraatin C ominaisuudet.

Polymeeridispersio: polymeeripitoisuus 41,5 paino-% polymeraattia C, keskimääräinen hiukkaskoko 0,5 μ m, Brookfiel-viskositeetti 10 cP, polymeraatin C 0,5 %:sen vesiliuoksen (pH-arvo = 4,0) Brookfiel-viskositeetti 760 cP.

Dispersion muuttaminen vesiliuokseksi:

Sekoitetaan dispersiosta laskettuna 15 paino-% nesteseosta, joka on muodostunut kahdesta osasta etoksyloitua nonyyllifenolia, jossa on 10 etyleeni-
oksidiyksikköä ja yhdestä osasta dekalinaa sekä polymeeridispersio. Tämän jälkeen dispersio, johon on lisätty kostutusaine ja liuotin, lisätään veteen siten, että muodostuu 0,017, 0,003, 0,007 ja 0,01 % liuoksia.

Polymeriliuoksia käytetään paperinvalmistuksen pidätysaineina. Kuten alla olevista käyttöesimerkeistä ilmenee, vedenpoisto ei haittaa polymeeriominaisuuksia. Esimerkin 1 mukaan valmistettu sekapolymeraatti säilyttää atsetrooppisen vedenpoistonkin jälkeen täyden tehonsa paperinvalmistuksen pidätysaineena.

Käyttö 1:

Paperikoneen käytännössä odotettavissa olevan vedenpoistonopeutumisen mit-
tana käytettiin Schopper-Riegler-jauhatusastetta. Mitä voimakkaammin lisätty pidätysaine alentaa jauhatusastetta, sitä parempi on odotettavissa oleva ve-
denpoiston nopeutuminen. Jätepaperiseos hajotettiin pikasekoittimessa, lisät-
tiin 1 % alumiinisulfaattia kuivasta selluloosasta laskettuna ja pH säädet-
tiin arvoon 4,5 rikkihapolla.

Selluloosaan lisättiin esimerkin 1 polymeraattien A, B, ja C 0,3 %: liuok-
sia hieman ennen selluloosan lisäämistä Schopper-Riegler-laitteeseen.

Tulokset ilmenevät alla. Tällöin koostumukset on ilmoitettu 100 %:na
polymeraattina kuivasta selluloosasta laskettuna.

Lisäysmäärä	Schopper-Riegler-jauhatusaste
ei pidätysainetta	55° SR
0,017 % polymeraattia A	45° SR
0,017 % polymeraattia B	45° SR
0,017 % polymeraattia C	44° SR

Käyttö 2:

Valmistettiin koepaperikoneessa (malli Kämmerer) paperia raaka-aineesta, jossa oli 70 % valkaistua havupuuselluloosaa ja 30 % valkaistua lehtipuu-sulfiittiselluloosaa lisäten 24 % kaoliinia, 1 % hartsiliimaa (natriumabietinaattia) ja 3 % alumiinisulfaattia (kaikki laskettuna kuivasta selluloosasta) pH arvossa 4,8. Vähän ennen paperikoneen etupäätä lisättiin jatkuvasti esimerkin 1 polymeraatin C vedellä voimakkaasti laimennettua 0,03 %:sta liuosta. Pidätyskyky määritettiin mittaamalla paperikoneen jäteveden kiintoainepitoisuus.

Tulokset ilmenevät seuraavasta taulukosta. Tällöin lisäysmäärät on ilmoitettu 100 %:na esimerkin 1 polymeraattina C kuivasta selluloosasta laskettuna.

Lisäysmäärä	Jäteveden kiintoainepitoisuus
ei pidätysainetta	667 mg/ml
0,003 % polymeraattia C	145 mg/ml
0,007 % polymeraattia C	127 mg/ml
0,01 % polymeraattia C	115 mg/ml

Käyttö 3:

Jotta voitaisiin osoittaa, että keksinnön mukaiset polymeeridispersiot myös neutraaleissa tai heikosti emäksisissä olosuhteissa toimivat tehokkaasti muutettiin käyttöesimerkin 2 paperin valmistusolosuhteet seuraavasti:

Lisättiin 25 %:n asemasta kaoliinia 25 % luonnonkalsiumkarbonaattia, 1 %:n asemasta hartsiliimaa 1 % diketeenia ja paperi valmistettiin ilman alumiinisulfaattia pH:ssa 7,5. Lisättiin jälleen jatkuvasti esimerkin 1 polymeraatin C 0,03 %:sta vesiliuosta ja pidätysteho määritettiin kuten käyttöesimerkissä 2.

Lisäysmäärä	Jäteveden kiintoainepitoisuus
ei pidätysainetta	552 mg/ml
0,003 % polymeraattia C	177 mg/ml
0,005 % polymeraattia C	136 mg/ml
0,01 % polymeraattia C	105 mg/ml

Esimerkki 2

Polymeraatin valmistus:

Öljyfaasi: 150 g dekaliinia
 20 g sorbitaanimononoleaattia
 0,05 g bentsoiini-isopropyylieetteriä
 Vesifaasi: 100 g akryylihappoa
 80 g 26 %:sta ammoniakkivettä
 pH-arvo 6,0.

Kokeen kesto aika kuten esimerkissä 1, säteilytyksen kesto aika 20 minuuttia.

V/ö-emulsion ominaisuudet:

Polymeeripitoisuus 35 paino-%, Brookfield-viskositeetti 20 cP, keskimääräinen hiukkaskoko 0,1 μ m.

Polymeraatin ominaisuudet:

Polymerin 0,5 %:sen vesiliuoksen (pH-arvo = 7,0) Brookfield-viskositeetti 630 cP.

V/ö-emulsion vedenpoisto tapahtui ilman vedenpoistoainetta 65°C:ssa lievässä vakuuimissa, kunnes polymerin vesipitoisuus oli alle 1 paino-%.

Polymeridispersioon ominaisuudet:

Polymeeripitoisuus 41 paino-%, Brookfield-viskositeetti 9 cP, keskimääräinen hiukkaskoko 0,4 μ m.

Polymeraatin ominaisuudet:

Polymerin 0,5 %:sen vesiliuoksen (pH-arvo = 7,0) Brookfield-viskositeetti 700 cP.

Kun vedettömään dispersioon oli lisätty 15 paino-% nesteseosta, joka on muodostunut kuudesta osasta dekanoli-1:tä ja kymmenestä osasta nonyyliifenolia (15 etyleenioksidiyksikköä) muodostui hydrofiilinen polyakrylaattidispersio, joka mukavasti ja nopeasti oli vettä lisäämällä muutettavissa 1 %:ksi polyakrylaattivesiliuokseksi.

Esimerkki 3

Polymeraatin valmistus:

Öljyfaasi: 100 g petrolieetteriä ($kp_{760} = 110-140^{\circ}\text{C}$)
 50 g tolueenia
 30 g sorbitaanimonostearaattia
 6,3 g metakryylihappoa
 Vesifaasi: 93,7 g akryyliamidia
 109,2 g vettä
 0,05 g α -propionihappobentsoiinietyylieetteriä (Na-suola)

Polymerointi tapahtui kuten esimerkissä 1, kokeen kesto aika oli 20 minuuttia.

V/ö-emulsion ominaisuudet:

Polymeeripitoisuus 26,7 paino-% Brookfield-viskositeetti 40 cP, keskimääräinen hiukkaskoko 0,2 μ m.

Polymeraatin ominaisuudet:

Polymeraatin 0,5 %:sen vesiliuoksen (pH-arvo = 4,0) Brookfield-viskositeetti 290 cP.

Jo ennen vedenpoistoa lisättiin v/ö-emulsioon nesteseos, jossa oli 5 osaa dekaliinia, 15 osaa n-heptaania ja 10 osaa etoksyloitua bentsyylioksidifenyyliä (15 etyleenioksidiyksikköä) ja tämän jälkeen poistettiin vesi atseotrooppisesti 70°C:ssa ja lievässä vakuuissa lisäämällä 30 paino-% bentseeniä v/ö-emulsiosta laskettuna.

Polymeeridispersio ominaisuudet:

Polymeeripitoisuus 33 paino-%, Brookfield-viskositeetti 15 cP, polymeerin vesipitoisuus alle 1 %, keskimääräinen hiukkaskoko 0,4 μ m.

Polymeraatin ominaisuudet:

Polymeraatin 0,5 %:sen vesiliuoksen (pH-arvo = 5,0) Brookfield-viskositeetti 300 cP.

Kun näin valmistettu polymeeridispersio (100 g) oli sekoitettu 1900 g:aan vettä saatiin muutamassa sekunnissa polymeraatin 5 %:nen vesiliuos.

Patenttivaatimukset:

1. Suurimolekyylisten, vesiliukoisten polymeraattien vedettömiä dispersioita, joilla on erityisen hyvä mekaaninen ja varastointistabiilisuus ja joiden keskimääräinen hiukkaskoko on $0,01-1 \mu^m$, t u n n e t t u siitä, että polymeraatit saadaan polymeroimalla vähintään yhtä vesiliukoista, α, β -mono-olefiinisesti tyydyttämätöntä monomeeria v/ö-emulsiossa vähintään yhden valoaloiteaineen ja UV-valon avulla ja ennen vesiliukoisen kostutusaineen lisäämistä tai sen jälkeen poistetaan vesi atseotrooppisesti jäännösvesipitoisuuteen alle 5 paino-% polymeeristä laskettuna.

2. Menetelmä suurimolekyylisten, vesiliukoisten polymeraattien vesiliuosten valmistamiseksi vedettömistä dispersioista, t u n n e t t u siitä, että suurimolekyyllisistä, vesiliukoisista polymeereistä, jotka on saatu polymeroimalla vähintään yhtä vesiliukoista monomeeriä v/ö-emulsiossa vähintään yhden valoaloiteaineen ja UV-valon avulla, poistetaan vesi atseotrooppisesti ennen vesiliukoisen kostutusaineen lisäämistä tai sen jälkeen jäännösvesipitoisuuteen alle 5 paino-% polymeeristä laskettuna ja saatu polymeerin stabiili, varastointikelpoinen polymeeri dispersio, jossa keskimääräinen hiukkaskoko on $0,01-1 \mu$ sekoitetaan välittömästi tai myöhemmin veteen, jolloin muodostuu polymeraatin vesiliuoksia.

Patentkrav:

1. Vattenlösa dispersioner av högmolekylära, vattenlösliga polymeriserat med mycket god mekanisk och lagringsstabilitet och med medelpartikelstorlek $0,01-1 \mu$, k ä n n e t e c k n a d därav, att polymerisaten har erhållits genom att polymerisera minst ett vattenlösligt, α, β -monoolefiniskt omättat monomer i en v/o-emulsion med hjälp av minst en fotoinitiator och UV-ljus och att de har avvattnats aseptiskt före eller efter tillsats av ett vattenlösligt vätningsmedel till en restvattenhalt under 5 vikt-% beräknat av polymeret.

2. Förfarande för framställning av vattenlösningar av högmolekylära, vattenlösliga polymeriserat ur vattenlösa dispersioner, k ä n n e t e c k n a t därav, att högmolekylära, vattenlösliga polymerer, som erhållits genom att polymerisera minst ett vattenlösligt monomer i en v/o-emulsion med hjälp av minst en fotoinitiator och UV-ljus, avvattnas aseptiskt före eller efter tillsats av ett vattenlösligt vätningsmedel till en restvattenhalt under 5 vikt-% beräknat av polymeret och blandar den erhållna stabila, lagringsbeständiga polymerdispersionen med medelpartikelstorlek $0,01-1 \mu$ omedelbart eller senare med vatten, varvid polymerisatvattenlösningar uppstår.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland 1089173 (CO8 F 2/32), 2226143 (BO1 F 3/08)

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 3278506 (260-89.7), 3284392 (260-89.6),
3507840 (CO8 F 1/88), 3826771 (CO8 F 1/13)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Reijo Kurki