



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 70907

C (45) Patentti myönnetty
Patent mottollet 27 10 1986

(51) Kv.Ik.4/Int.Cl.4 C 08 F 18/08, 2/24

(21) Patentihakemus — Patentansökning 822788
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 10.08.82
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 10.08.82
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 11.02.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 18.07.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 10.08.81

Ranska-Frankrike(FR) 15436 Toteennäytetty-Styrkt

(71) Rhone-Poulenc Specialites Chimiques, "Les Miroirs", 18 Boucle d'Alsace,
92400 Courbevoie, Ranska-Frankrike(FR)

(72) Jean-Luc Schuppiser, Claye Souilly, Jean-Claude Daniel, Fontenay-Sous-Bois,
Ranska-Frankrike(FR)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa vinyylisetaattipolymeerien latek-
sia - Förfarande för framställning av vinylacetatpolymerers latexer

(57) Tiivistelmä

Menetelmä vinyylisetaattipolymeerien lateksin valmistami-
seksi siten, että polymeroidaan vesiemulsiossa vinyylisetaattia joko yksinään tai seoksessa ainakin yhden kopolymeroituvan monomeerin kanssa ja mukana on tällöin reaktiota alulle panevaa ainetta, emulsoitumista edistävää ainetta ja suojakolloidia, joka muodostuu vesiliukoisesta akryyli- ja metakryylihapponen amidien ja niiden N-alkyylijohdannaisten, joko substituoitujen tai ei-substituoitujen, amidien polymeeristä ja etyleeniglykolin polymeeristä, jonka molekyylipaino on välillä 1000-50000 ja joka on vesiliukoista. Latekseja käytetään sideaineina valmistettaessa maaleja, liimoja, papereita, tekstiilejä, lattian päällysteitä, laastin lisäaineita.

(57) Sammandrag

Förfarande för framställning av vinylacetatpolymerers latexer så, att vinylacetat polymeriseras i en vattenemulsion antingen ensamt eller som blandning med åtminstone en kopolymeriserbar monomer och i närvaro av ett reaktionen igångsättande ämne, ett emulsionsbefrämjande ämne och en skyddskolloid, som består av en vattenlöslig polymer av akryl- och metakrylsyrornas amider och deras N-alkylderivaters antingen substituerade eller osubstituerade amider och av en polymer till etylenglykol, vars molekyylvikt är mellan 1000 och 50000 och som är vattenlöslig. Latexerna används som bindemedel vid framställning av målfärger, lim, papper, textilier, golvbeläggningssämnen, tillsatsämnen för bruk.

Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa vinyyliasetaattpolymeerien lateksia

Keksinnön kohteena on menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa vinyyliasetaattpolymeerien lateksia samaten kuin mainitun menetelmän avulla saatujen polymeerien lateksit.

Vinyyliasetaattpolymeerien latekseja käytetään tavallisesti sideaineina liimojen, maalien, tekstiilien, papereiden ym. valmistuksessa. Niitä valmistetaan emulsiopolymeroimalla vinyyliasetaatia yksinään tai jonkin kopolymeroituvan monomeerin kanssa sekoitettuna, ja tällöin on mukana selluloosa-eettereitä, polyvinyylialkoholeja tai polyvinyylipyrrolidonia suojaavina kolloideina. Nämä suojaavat kolloidit antavat latekseille hyvän stabiilisuuden varastoinnin ja käsittelyn aikana sekä niiden käyttötarkoitukseen tarvittavan viskositeetin, mutta samalla ne tekevät polymeerikalvot herkiksi vedelle, mikä on haitallista niiden suunnitellulle käytölle.

Onkin ehdotettu vinyyliestereiden emulsiopolymerointia siten, että mukana on akryyliamidin, alkyliakryyliamidin ja mahdollisesti akryylihapon kopolymeerejä kolloidisina aineina. Polymeroinnin aikana kuitenkin voi tapahtua koaguloitumista ja sen lisäksi latekseilla ei ole kaikkia niiden käyttämisessä tarvittavia ominaisuuksia.

Keksinnön kohteena olevan menetelmän avulla voidaan saada vinyyliasetaattpolymeerejä, joilla on hyvä stabiilisuus varastoitaessa ja niitä käytettäessä ja niiden levityksessä tarvittava viskositeetti ja joiden polymeerikalvot kestävät hyvin vettä.

Keksinnön mukainen menetelmä käsittää sen, että polymeroidaan vesiemulsiossa vinyyliasetaatia joko yksinään tai ainakin yhden kopolymeroituvan monomeerin kanssa sekoitettuna siten,

että mukana on reaktiota alulle panevaa ainetta, emulsoivaa ainetta ja suojaavaa kolloidia, ja menetelmälle on tunnusomaista, että suojakolloidi muodostuu a) vesiliukoisesta akryyli- tai metakryylihappoamidin polymeeristä, joka on mahdollisesti verkkoutettu sen N,N'-alkyleeni-bis-johdannaisella, edullisesti akryyliamidin polymeeri, joka on mahdollisesti verkkoutettu sen N,N'-metyleeni-bis-johdannaisella ja b) etyleeniglykolipolymeeristä, jonka molekyypaino on 1000-50 000, joka on vesiliukoinen.

Vesiliukoista amidipolymeeriä voidaan valmistaa esimerkiksi polymeroimalla vesiliuoksessa ainakin yhtä amidia, jonka konsentraatio on 0,1-7 paino-%, siten että mukana on vesiliukoista, reaktiota voimakkaasti alulle panevaa ainetta ja/tai ultraviolettisäteilytystä lämpötilavälillä 0-90°C.

Käytettävä reaktiota alulle paneva aine on vesiliukoinen, klassinen radikaali-initiaattori, jota käytetään liuospolymeroinnissa, kuten vetyperoksidi, alkalipersulfaatit, vesiliukoiset diatsojohdannaiset tai hapetus/pelkistys-systeemit, jotka perustuvat hapettaviin aineisiin kuten vetyperoksidi, orgaaniset peroksidit tai hydroperoksidit ja pelkistäviin aineisiin kuten alkalisulfiitit ja -bisulfiitit, amiinit, hydratsiini, metalliformaldehydisulfoksylaattit jne.

Kaikkia näitä reaktioita alulle panevia aineita käytetään joko yksinään tai seoksena määrältään 0,1-10 % amidin tai amidien painosta.

Vesiliukoista amidipolymeeriä voidaan verkkouttaa vesiliukoisilla verkkoutumista edistäväillä aineilla, joiden määrä voi nousta jopa 50 %:iin amidin tai amidien painosta, ja joita edustavat N,N'-alkylideeni, jossa on 1-4 hiiliatomia bis-(tyydyttämättömän, 3-5 hiiliatomia sisältävän hapon amidi), kuten N,N'-metyleenibis(akryyliamidi), N,N'-metyleenibis(metakryyliamidi); diallyylieetteri; diallyylisulfosukkinaatti; polyallyylioksietaani.

Etyleeniglykolin polymeeri, suojakolloidin toinen aineosa, liukenee veteen ja sen molekyyllipaino on välillä 1000-50000 ja etupäässä välillä 3000-35000. Niitä ovat etyleeniglykolin homopolymeerit ja ainakin kahden molekyyllipainoltaan erilaisen homopolymeerin seokset. Nämä polymeerit ovat jo ennestään tunnettuja ja kaupallisesti saatavissa.

Uudessa polymerointimenetelmässä muodostuu suojakolloidi 15-70 paino-%:sta amidipolymeeriä ja 30-85 paino-%:sta etyleeniglykolipolymeeriä. Kolloidia käytetään 0,1-5 % ja etupäässä 0,5-3 % polymeroitavan monomeerin tai monomeerien painosta.

Suojakolloidin molemmat aineosat käytetään vesiliuosten muodossa.

Amidipolymeerin liuosta voidaan käyttää minä hetkenä tahansa valmistuksensa jälkeen, mutta keksinnön parhaana pidetyn muodon mukaisesti sitä käytetään välittömästi valmistuksensa jälkeen.

Näitä molempia liuoksia voidaan lisätä erikseen emulsiopolymeroitaväliaineeseen tai etyleeniglykolipolymeeri voidaan liuottaa amidipolymeerin liuokseen tai vielä, keksinnön parhaana

pidetyn muodon mukaisesti, voidaan etyleeniglykolipolymeeri lisätä amidin tai amidien liuokseen ennen sen polymeroimista. Nämä lisäykset suoritetaan joko yhdellä kertaa ennen polymerointia tai polymeroinnin aikana peräkkäisinä fraktioina tai jatkuvana.

Käytettävässä vesiliuoksessa tai vesiliuoksissa edustavat amidipolymeeri plus etyleeniglykolipolymeeri 0,1-15 % veden painosta.

Luden menetelmän mukaan polymeroitavia monomeerejä ovat vinyylisasetaatti yksinään tai vinyylisasetaatti ja ainakin yksi muu kopolymeroituva monomeeri, kuten tyydytetty, haarautuneiden tai ei-haarautuneiden, 1-12 hiiliatomia käsittävien monokarboksyylihappojen vinyyliesteri, kuten propionaatti, "Versatate" (tavaramerkki, joka on annettu haarautuneiden C_9-C_{11} happojen estereiden seokselle), pivalaatti, vinyylilauraatti ja/tai tyydyttämättömien monokarboksyylihappojen, joissa on 3-6 hiiliatomia, alkyyliesteri, joiden alkyyliryhmässä on 1-10 hiiliatomia, kuten metyyli-, etyyli-, butyyli-, etyyliheksyyliakrylaatit, -metakrylaatit.

Komonomeerejä käytetään sellaisia määriä, että saadun polymeerin lasimaiseksi muuttumislämpötila on välillä -20° - 50°C ja etupäässä välillä -10° - 35°C .

Keksinnön mukaisesti lisätään monomeeri tai monomeerit polymerointiväliaineeseen joko kokonaan ennen polymerointia tai polymeroinnin aikana peräkkäisinä fraktioina tai jatkuvana, tai yksi osa ennen polymerointia ja toinen osa polymeroinnin aikana peräkkäisinä fraktioina tai jatkuvana.

Valmistettavasta polymeerista riippuen on mahdollista lisätä monomeeriin tai monomeerien seokseen verkkoutumista edistävää monomeeriä ja/tai ainetta, joka rajoittaa ketjun pituutta.

Verkkoutumista edistävä monomeeri, jota käytetään 0-10 % ja etupäässä 0-3 % monomeerin tai monomeerien painosta, on eri-

tyisesti jokin vinyyliakrylaatti tai -metakrylaatti, divinyyli-eetteri, mono- tai polyalkyleeni-(C₂-C₄)glykolin akrylaatit ja metakrylaatit, allyyliakrylaatti, triallyylisyanuraatti, tetra-allyylioksietaani, alkaliset diallyylisulfosukkinaatit, tyydyttämättömien (C₃-C₅)-karboksyylihappojen ja polyolien kondensaatit, kuten esimerkiksi trimetylolipropaanin akrylaatti ja metakrylaatti.

Ketjun pituutta rajoittava aine, jota käytetään 0-10 % ja etupäässä 0-3 % monomeerin tai monomeerien painosta, on esimerkiksi jokin halogenoitu hiilivety, kuten metyleenikloridi, kloroformi, hiilitetrakloridi, bromoformi, hiilitetrabromidi, dikloorietaani, trikloorietaani; alifaattiset alkoholit, joissa on 1-4 hiiliatomia kuten metanoli, allyylialkoholi ja etupäässä merkaptaanit kuten lauryylimerkaptaani, dodekyyli-merkaptaani, aminofenylimerkaptaani.

Verkkoutumista edistävä monomeeri ja/tai ketjun pituutta rajoittava aine lisätään yksikseen tai seoksena, millä tunnetulla tavalla tahansa ennen polymerointia tai polymeroinnin aikana esimerkiksi samanaikaisesti kuin monomeeri tai monomeerit, joko simultaanisesti tai erityisesti monomeerin tai monomeerien seoksen liuoksessa.

Monomeerin tai monomeerien konsentraatio polymerointiväliaineessa on edullisesti välillä 10-70 paino-%.

Reaktiota alulle panevana aineena käytetään klassista vesiliukoista emulsiopolymerointia alulle panevaa ainetta ja erikseen vetyperoksidia, alkalipersulfaatteja, vesiliukoisia diatsojohdannaisia tai hapetus/pelkistyssysteemejä, jotka perustuvat hapettaviin aineisiin kuten vetyperoksidi, orgaaniset peroksidit tai hydroperoksidit ja pelkistäviin aineisiin kuten alkaliset sulfiitit ja bisulfiitit, amiinit, hydratsiini, metalliformaldehydisulfoksyalaatit. Reaktiota alulle panevaa ainetta käytetään suunnilleen 0,05-4,5 % ja etupäässä 0,1-2 % monomeerin tai monomeerien painosta. Se lisätään polymerointiväliaineeseen kokonaisuudessaan ennen polymerointia tai poly-

meroinnin aikana peräkkäisinä fraktioina tai jatkuvana, tai osaksi ennen polymerointia ja loput polymeroinnin aikana, peräkkäisinä fraktioina tai jatkuvana, erikoisesti silloin kun reaktiota alulle panevan aineen kestävyys on heikko polymerointilämpötilassa.

Reaktioväliaineen ja saatavan lateksin stabiilisuuden varmistamiseksi voi reaktioväliaineessa olla mukana yhtä tai useampaa emulsion muodostumista edistävää ainetta. Emulsion muodostumista edistävät aineet voivat olla anionisia ja/tai ei-ionisia ja ne ovat klassisia emulsiopolymeroinnissa käytettäviä tuotteita.

Anionisista emulsion muodostumista edistävistä aineista voidaan mainita rasvahappojen suolat; alkyylisulfaattit, alkyylisulfonaattit, alkyyliaryylisulfonaattit, alkyylisulfosukkinaattit, alkaliset alkyylifosfaattit; alkyylin sulfosukkinaattit; alkyylifenoli-polyglykolieettereiden sulfonaattit; alkyylisulfopolykarboksyylihappoestereiden suolat; rasvahappojen ja oksi- ja aminoalkaanisulfonihappojen kondensaatiotuotteet; polyglykolieettereiden sulfaattiryhmiä sisältävät johdannaiset; rasvahappojen ja polyglykoleiden sulfaattiryhmiä sisältävät esterit; sulfaattiryhmiä sisältävien rasvahappojen alkanoliamidit.

Ei-ionisista, emulsoitumista edistävistä aineista voidaan mainita polyalkoholien rasvaesterit, rasvahappojen alkanoliamidit; etyleenin ja propyleenin kopolyoksidit, oksietyleeni-alkoholit ja -alkyylifenolit, sulfaattiryhmiä sisältävät oksietyleenialkoholit ja -alkyylifenolit.

Käytettävät emulsoitumista edistävän aineen tai aineiden määrät ovat suunnilleen 0,1-3 % monomeerin tai monomeerien painosta ja niiden lisääminen reaktioväliaineeseen voidaan suorittaa joko kokonaisuudessaan ennen polymerointia, tai osa ennen polymerointia ja loput lisätään reaktioväliaineeseen polymeroinnin aikana peräkkäisinä fraktioina tai jatkuvana, tai

vielä kokonaisuudessaan polymeroinnin aikana peräkkäisinä fraktioina tai jatkuvana, riippuen saatavan lateksin hiukkasten keskimääräisestä läpimitasta. Erään keksinnön erikoisen toteutusmuodon mukaan lisätään emulsiota edistävä aine amidipolymeerin, suojakolloidin ensimmäisen aineosan, valmistusliuokseen.

Käytettävän monomeerin tai monomeerien laadusta riippuen ja jotta vältettäisiin polymeerin hydrolyysi, voi olla edullista pitää polymerointiväliaineen pH arvossa 3-7. Tämä saadaan aikaan lisäämällä väliaineeseen pH:ta säätelevää ainetta, joita ovat erityisesti emäkset, kuten natriumhydroksidi tai ammoniakki ja/tai jokin puskuriaine kuten natriumasettaatti tai natriumbikarbonaatti, tai vielä booraksi. Säätelevä aine lisätään väliaineeseen joko yksinään tai seoksessa, kokonaisuudessaan tai osaksi ennen polymerointia, ja loput polymeroinnin aikana peräkkäisinä fraktioina tai jatkuvana, tai vielä kokonaisuudessaan polymeroinnin aikana peräkkäisinä fraktioina tai jatkuvana ja erikoisesti amidipolymeerin, suojakolloidin ensimmäisen aineosan, valmistusliuokseen.

Polymerointilämpötila, joka on käytettävästä reaktiota alulle panevasta aineesta ja saatavasta polymeeristä riippuvainen, on tavallisesti välillä 0-95°C ja etupäässä välillä 20-90°C.

Erään variantin mukaisesti suoritetaan menetelmä sellaisena kuin edellä on selostettu siten, että mukana on ympäryspolymeeriä, mikä varmistaa saatavan lateksin hiukkasten koon paremman kontrollin. Tämä ympäryspolymeeri voi olla samanlaista tai erilaista kuin saatava polymeeri. Se on valmistettu polymeroimalla vesiemulsiossa vinyylisetaattia ja/tai ainakin yhtä edellä mainituista komonomeereistä. Saatu ympäryspolymeerin lateksi lisätään polymerointiväliaineeseen samanaikaisesti kuin suojakolloidin toinen aineosa tai samanaikaisesti kuin näiden molempien aineosien seos, tai se valmistetaan siten, että mukana on yhtä suojakolloidin aineosaa tai molemmat.

Lateksin käyttötarkoituksen mukaisesti voidaan lisätä ennen polymerointia, sen aikana tai sen jälkeen pehmentävää ainetta, jonka määrä on välillä 0-20 % ja etupäässä välillä 0-10 % polymeerin painosta. Tämä pehmentävä aine, jota käytetään yksinään tai seoksena, valitaan pehmentävistä aineista ja klas-sisista yhteenkasvamista edistävistä aineista, joita käytetään polyvinyyliasetaatille, kuten alkyyli- (C_4-C_6) -ftalaatit, joko halogenoidut tai ei-halogenoidut, esimerkiksi dibutyyli-, dietyyli-, butyylibentsyyli-, trikloorietyyli-ftalaatti; etylee-niglykolin ftalaatti, -adipaatti ja -dibentsoaatti, butyyli-karbitolin asetaatti, butyyliglykolaatti, glyserolin triasetiini, dipropyyli- tai di-isobutyyilisukkinaatit, -glutaraatit ja -adipaattit, trikresyyli- ja trifenyylifosfaatit.

Saatujen polymeerien lateksien konsentraatio on 10-70 % ja etupäässä 35-65 % polymeerien hiukkasia, joiden lasimaiseksi muuttumislämpötila on välillä -20° - 50°C , ja hiukkaskoon jakautuma voi olla kapea tai laaja, ja on välillä 0,05-1 μm . Latekseilla on laaja viskositeettialue, joistakin mPa:sta-80 000 mPa:han, edullisesti 50 mPa:sta 30 000 mPa:han, ja niistä saadaan kalvoja, joilla on erittäin hyvä veden kestävyys.

Latekseja käytetään sideaineina valmistettaessa maaleja, liimoja, papereita, tekstiilejä, erikoisesti ei-kudottuja, lattian päällysteitä, laastin lisäaineita.

Seuraavassa on valaisevia esimerkkejä keksinnön toteutustavoista, ja niissä ovat:

- prosentit painoprosentteja;
- lateksin viskositeetti mitataan 20°C :ssa Brookfield RVT viskosimetrillä, nopeus 50 kierr./min;
- hiukkasten läpimitta määrätään elektronimikroskoopilla;
- polymeerin lasimaiseksi muuttumislämpötila T_g mitataan differentiaali-kalorimetrin analyysin avulla;
- veden kestokyky määrätään panemalla pisara demineralisoitua vettä 300 μm polymeerikalvolle, joka on saatu levittämällä lateksia läpinäkyvälle lasilevyille, jota seuraa kuivaus 2 h

ajan 50°C:ssa, sen jälkeen 24 h ajan ympäristön lämpötilassa. Veden kestokyky ilmoitetaan aikana, joka on tarpeen, että kalvo tulee läpinäkyvämmäksi vesipisaran kohdalla.

Esimerkki 1

Suojakolloidin valmistaminen

Reaktoriin, joka on varustettu typen tulojohdolla ja sekoittajalla, panostetaan:

- 1500 g deionoitua vettä;
- 13,5 g akryyliamidia;
- 5,5 g natriumasetaattia;
- 68,5 g vesiliuosta, jossa on 26 % natriumtetradekyyli-sulfo-naattia;
- 18 g polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino on 10000.

Ilma poistetaan typpivirran avulla, jota pidetään jatkuvana, ja seosta sekoitetaan. Liukenemisen jälkeen liuosta kuumennetaan 60°C:een.

Heti kun liuos on lämpötilassa 60°C, lisätään 0,71 g ammoniumpersulfaattia, joka on liuotettuna 50 cm³:iin vettä ja liuos pidetään 60°C:ssa 1 h ajan. Tällöin lopetetaan typpivirta.

Polymerointi

Saadun kolloidin liuokseen lisätään 2 g ammoniumpersulfaattia liuotettuna 50 cm³:iin vettä. Sen jälkeen lisätään jatkuvana 1800 g vinyylia-setaattia vakiosuuruisella virtausnopeudella 3 h ajan.

15 min kuluttua lisäyksen alusta kuumennetaan reaktioseos 80°C:een, sen jälkeen pidetään tässä lämpötilassa ja lisätään 2 g ammoniumpersulfaattia 200 g:ssa vettä jatkuvana vakiosuuruisella virtausnopeudella 2 t 45 min ajan.

Kun on kulunut 2 h lisäysten loppumisesta, jäähdytetään reaktioseos.

On saatu polyvinyyliasetaattilateksia, jolla on seuraavat tyypilliset fysikaaliset ominaisuudet:

- pH	4,2
- viskositeetti	300 mPa
- konsentraatio	50,1 %
- hiukkasten läpimitta	0,2-0,5 μ m
- polymeerin Tg	34°C
- veden kestokyky	10 min

Polyvinyyliasetaatilla, joka on valmistettu emulsiopolymeroimalla siten, että mukana on polyvinyylialkoholia sama määrä kuin esimerkin 1 suojakolloidia, läpikuultamattomaksi muuttuminen tapahtuu välittömästi.

Vertauksen vuoksi toistetaan esimerkki 1 korvaten 13,5 g akryyliamidia 6,5 g:lla akryyliamidia, 6 g:lla metakryyliamidia ja 1 g:lla akryylihappoa. Heti vinyyliasetaatin polymeroitumisen alkamisesta lähtien muodostuu reaktioväliaineessa jyväsiä, ja lisäysten loputtua se on täysin koaguloitunut. Saatu tuote on käyttökeltvotonta.

Mikäli tässä kokeessa polyetyleeniglykoli lisätään väliaineeseen ennen vinyyliasetaatin polymeroitumista sen sijaan että se lisätään kolloidin valmistusliuokseen, muodostuu polymerointireaktorin seinämille ja sekoittajan päälle kuorta. Saadussa lateksissa on jyväsiä ja sen viskositeetti on alhainen; tämän vuoksi ovat pintojen ominaisuudet hyvin paljon huonommat kuin esimerkin 1 lateksia käytettäessä saadut.

Esimerkki 2

Työskennellään kuten esimerkissä 1, mutta käytetään seuraavat aineosat:

Suojakolloidin valmistukseen

- 1450 g deionoitua vettä;
- 13,5 g akryyliamidia;
- 5,5 g natriumasetaattia;
- 71 g vesiliuosta, jossa on 25 % natrium-tetradekyyli sulfonaattia;
- 18 g polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino on 10000.

Polymerointiin

Seosta, jossa on 1350 g vinyyliasettaattia ja 450 g "Versatate VEOVA 10" (suojattu tavaramerkki) 1800 g:n asemesta vinyyliasettaattia.

"Versatate VEOVA 10" on haarautuneiden C_9 - C_{11} -monokarboksyyliahappojen vinyyliestereiden seos.

Saadaan vinyyliasettaatti/"Versatate" kopolymeerin 75/25 lateksia, jolla on seuraavat tyypilliset fysikaaliset ominaisuudet:

- pH	4,3
- viskositeetti	760 mPa
- konsentraatio	51,2 %
- hiukkasten läpimitta	0,15-0,45 μ m
- terpolymeerin T_g	24°C
- veden kestävyys	12 mn

Vinyyliasettaatti/"Versatate" 75/25 kopolymeerillä, joka on valmistettu siten, että mukana on polyvinyylipyrrolidonia sama määrä kuin esimerkin 2 suojakolloidien, on veden kestävyys 30 sek.

Esimerkki 3

Esimerkki 2 toistetaan käyttäen seuraavia aineosia:

- 12,5 g akryyliamidia ja 1 g N,N'-metyleeni-bis(akryyliamidia), 13,5 g:n asemesta akryyliamidia ja
- 61 g vesiliuosta, jossa on 29 % natriumtetradekyylisulfo-naattia.

Saadaan vinyyliasettaatti/"Versatate" kopolymeerin 75/25 lateksia, jolla on seuraavat tyypilliset fysikaaliset ominaisuudet:

- pH 4,5
- viskositeetti 370 mPa
- konsentraatio 50,7 %
- hiukkasten diametri 0,3-0,6 μm
- terpolymerin T_g 24°C

Esimerkki 4

Suojakolloidien aineosan a) valmistus

Reaktoriin, joka on varustettu jäähdyttäjällä, typen tuloputkella ja sekoittajalla, panostetaan:

- 1700 g deionoitua vettä;
- 15,5 g akryyliamidia.

Ilma poistetaan typpivirran avulla, jota pidetään yllä koko ajan ja seosta sekoitetaan. Liukenemisen tapahduttua liuos kuumennetaan 60°C:een.

Heti kun liuos on 60°C:ssa, lisätään 0,8 g ammoniumpersulfaattia liuotettuna 50 cm³:iin vettä ja liuosta pidetään 60°C:ssa 1 h ajan. Tällöin keskeytetään typen virtaus.

Polymerointi

Saatuun liuokseen lisätään peräkkäin:

- 18 g polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino on 10000;
- 5,5 g natriumasetaattia;
- 90 g vesiliuosta, jossa on 20 % natriumtetradekyylisulfaattia;
- 2 g ammoniumpersulfaattia liuotettuna 50 cm³:iin vettä.

Sitten lisätään vakiosuuruisella virtausnopeudella, 3 h kulussa seos, jossa on

- 1350 g vinyliasetaattia ja
- 450 g "Versatate VEOVA 10".

Kun lisäysten alusta on kulunut 15 min, reaktioseos kuumennetaan 80°C:een, sen jälkeen ylläpidetään tätä lämpötilaa ja lisätään 2 g ammoniumpersulfaattia 200 g:ssa vettä jatkuvana virrannopeuden ollessa vakio 2 h 45 min ajan.

Kahden tunnin kuluttua lisäysten loppumisesta reaktioseos jäädytetään.

On saatu vinyyliasetatti/"Versatate VEOVA 10" kopolymerin 75/25 lateksia, jolla on seuraavat tyypilliset fysikaaliset ominaisuudet:

- pH	4,3
- viskositeetti	392 mPa
- konsentraatio	51 %
- hiukkasten läpimitta	0,15-0,45 μ m
- kopolymerin Tg	24°C

Esimerkki 5

Suojakolloidin valmistaminen

Reaktoriin, joka on varustettu jäädyttäjällä, typen tuloputkella ja sekoittajalla, panostetaan:

- 5890 g deionoitua vettä;
- 107 g akryyliamidia;
- 43 g natriumasetattia;
- 488 g liuosta, jossa on 29,5 % natriumtetradekyylisulfo-naattia;
- 144 g polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino on 10000.

Ilma poistetaan typpivirran avulla, jota pidetään yllä kolloidin valmistuksen ajan. Seosta sekoitetaan.

Liukenemisen tapahduttua liuos kuumennetaan 60°C:een, ja pidetään yllä tätä lämpötilaa.

Heti kun liuos on 60°C:ssa, lisätään 6 g ammoniumpersulfaattia 20 cm³:ssä vettä.

Kun reaktio on jatkunut 1 h ajan, pysäytetään typen virtaus.

Oksaspolymeerin valmistus

Kolloidin liuokseen lisätään 3,5 g ammoniumpersulfaattia ja 144 g vinyyliasetattia.

20 min kuluttua reaktioväliaine kuumennetaan 80°C:een ja pidetään tässä lämpötilassa 1 h ajan, ja jäähdytetään sitten ympäristön lämpötilaan.

Polymerointi

Reaktoriin panostetaan peräkkäin:

- 800 g edellä saatua oksaskopolymeeriä;
- 800 g deionoitua vettä.

Seosta sekoitetaan 80°C:ssa, mitä lämpötilaa pidetään yllä koko reaktion ajan.

Heti kun seos on lämpötilassa 80°C siihen lisätään 2 g ammoniumpersulfaattia liuotettuna 10 cm³:iin vettä. Sitten lisätään simultaanisesti vakiosuuruisella virtausnopeudella 3 h kuluessa yhtäältä seosta, joka sisältää:

- 1332 g vinylyiasetaattia ja
- 450 g "Versatate VEOVA 10"

ja toisaalta liuosta, joka sisältää:

- 100 g deionoitua vettä ja
- 2 g ammoniumpersulfaattia.

Kahden tunnin kuluttua lisäysten loppumisesta reaktioseos jäähdytetään.

On saatu vinylyiasetaatti/"Versatate" 75/25 kopolymerin lateksia, jolla on seuraavat tyypilliset fysikaaliset ominaisuudet:

- | | |
|------------------------|-------------------|
| - pH | 3,5 |
| - viskositeetti | 900 mPa |
| - konsentraatio | 50,8 % |
| - hiukkasten läpimitta | 0,35-0,65 μ m |
| - kopolymerin Tg | 24°C. |

Esimerkki 6Suojakolloidin valmistaminen

Reaktoriin, joka on varustettu jäähdyttäjällä, typen tuloputkella ja sekoittajalla, panostetaan:

- 1500 g deionoitua vettä;
- 14 g akryyliamidia;
- 5,5 g natriumasetaattia;
- 68,5 g vesiliuosta, jossa on 25 % natriumtetradekyylisulfo-
- naattia;
- 9 g polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino on 10000
- 9 g polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino on 6000.

Ilma poistetaan typpivirran avulla jota pidetään yllä ja seosta sekoitetaan. Liuottua kuumennetaan saatu liuos 60°C:een.

Heti kun liuos on lämpötilassa 60°C, lisätään 0,7 g ammoniumpersulfaattia 50 cm³:ssä vettä ja liuos pidetään 60°C:ssa 1 h ajan. Sen jälkeen pysäytetään typpivirtaus.

Polymerointi

Saadun suojakolloidin liuokseen lisätään 2 g ammoniumpersulfaattia liuotettuna 50 cm³:iin vettä. Sen jälkeen lisätään jatkuvana vakiosuuruisella virrannopeudella 3 h aikana seos, jossa on 1530 g vinyyliasettaattia ja 270 g butyyliakrylaattia.

15 min kuluttua lisäyksen alkamisesta reaktioseos kuumennetaan 80°C:een, sen jälkeen tätä lämpötilaa ylläpidetään ja lisätään 2 g ammoniumpersulfaattia 200 cm³:ssä vettä jatkuvana virrannopeudella, joka on vakio, 2 h 45 min ajan.

Kahden tunnin kuluttua lisäysten loppumisesta reaktioseos jäähdytetään.

On saatu vinyyliasetatti/butyyliakrylaatti kopolymerin 85/15 lateksia, jolla on seuraavat tyypilliset fysikaaliset ominaisuudet:

- pH	4,2
- viskositeetti	370 mPa
- konsentraatio	50,3 %
- hiukkasten läpimitta	0,2-0,5 μ m
- polymeerin Tg	22°C
- veden kestävyys	15 mn

Vinyyliaasetatti/butyyliakrylaatti-kopolymeerillä 85/15, joka on valmistettu siten, että mukana on hydroksietyyliisellulosa sama määrä kuin suojakolloidissa esimerkissä 6, on veden kestävyys 1 min.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa vinyyli-asetaattipolymeerien lateksia, siten että polymeroidaan vesiemulsiossa vinyyliasetaattia joko yksinään tai sekoitettuna ainakin yhden kopolymeroituvan monomeerin kanssa siten, että mukana on initiaattoria, emulsoitumista edistävää ainetta ja suojakolloidisia, t u n n e t t u siitä, että suojakolloidi muodostuu a) vesiliukoisesta akryyli- tai metakryylihapoamidin polymeeristä, joka on mahdollisesti verkkoutettu sen N,N'-alkyleeni-bis-johdannaisella, edullisesti akryyliamidin polymeeri, joka on mahdollisesti verkkoutettu sen N,N'-metyleeni-bis-johdannaisella ja b) etyleeniglykolipolymeeristä, jonka molekyylipaino on 1000-50 000, joka on vesiliukoinen.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amidipolymeeri on akryyliamidin homopolymeeri, joka on mahdollisesti verkkoutettu sen N,N'-metyleeni-bis-johdannaisella.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amidipolymeeriä saadaan polymeroimalla vesiliuoksessa ainakin yhtä amidia, jonka konsentraatio on 0,1-7 painoprosenttia, ja mukana on vesiliukoista, radikaali-initiaattoria ja/tai ultraviolettisäteilytystä lämpötilassa 0-90°C.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojakolloidissa muodostaa amidipolymeeri 15-70 painoprosenttia ja etyleeniglykolipolymeeri 30-85 painoprosenttia.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suojakolloidisia käytetään 0,5-5 painoprosenttia laskettuna polymeroitavasta monomeeristä tai monomeereistä.

6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vinyyliasetaatin kanssa kopolymeroitava monomeeri on tyydytetty C_1-C_{12} -monokarboksyylihappojen vinyyli-esteri tai tyydyttämättömien (C_3-C_6)-monokarboksyylihappojen (C_1-C_{10})-alkyyliesteri ja sitä käytetään sellainen määrä, että saadun kopolymerin lasimainen muuttumislämpötila on $-20^{\circ} - 50^{\circ}C$.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeeri tai monomeerit polymeroidaan siten, että mukana on 0,1-3 % monomeerin tai monomeerien painosta anionista ja/tai ei-ionista emulsoitumista edistävää ainetta.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointiväliaineessa on mukana oksastuspolymeeriä, joka on samanlaista tai erilaista kuin saatava polymeeri.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av vinylacetatpolymer-latex genom polymerisation i vattenemulsion av vinylacetat antingen ensamt eller i blandning med åtminstone en kopolymeriserbar monomer i närvaro av initiatör, emulgator och skyddskolloid, k ä n n e t e c k n a t av att skyddskolloiden består av a) en vattenlöslig akryl- eller metakrylsyraamidpolymer, som eventuellt är tvärbunden med sitt N,N'-alkylen-bis-derivat, företrädesvis akrylamidpolymer, som eventuellt är tvärbunden med sitt N,N'-metylen-bis-derivat, och b) en etylenglykolpolymer med molekylvikten 1000-50 000, som är vattenlöslig.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att amidpolymeren är en akrylamidhomopolymer, som möjligen är tvärbunden med sitt N,N'-metylen-bis-derivat.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att amidpolymeren erhålls genom polymerisation i vattenlösning av åtminstone en amid med koncentrationen 0,1-7 vikt-% i närvaro av vattenlöslig radikalinitiator och/eller ultraviolettbestrålning vid temperaturen 0-90°C.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att skyddskolloiden innehåller 15-70 vikt-% amidpolymer och 30-85 vikt-% etylenglykolpolymer.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att det används skyddskolloid 0,5-5 vikt-% räknat på monomeren eller monomererna, som skall användas.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t av att den med vinylacetat polymeriserbara monomeren är en mättad vinylester till C₁-C₁₂-monokarboxylsyror eller en (C₁-C₁₀)-alkylester till omättade C₃-C₆-monokarboxylsyror och används i sådana mängder, att den erhållna kopolymerens glastemperatur är mellan -20° och 50°C.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t av att monomeren eller monomererna polymeriseras i närvaro av 0,1-3 % av monomerens eller monomerernas vikt anjonisk och/eller icke-jonisk emulgator.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t av att polymerisationsmediet innehåller ymppolymer, som är lika eller olika polymeren, som erhålls.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 180 133, 1 301 064.

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 998 400 (260-29.6).