

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 971983 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 971983

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08L 57/00
C08J 3/12
C08F 2/44

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 09.11.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 09.05.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 10.06.1997

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 09.11.1995 PCT/EP1995/004412
Internationell ansökan - International
application

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

10.11.1994 DE 4440236

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Haas, Wolfgang, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Figge, Rainer, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

**Uudelleendispergoituvat syklodekstriiniä tai syklodekstriinijohdannais ia sisältävät polymeerijauheseokset
Återdispergerbara kompositioner av polymerpulver innehållande cyclodex trin eller cyclodextrinderivater**

Uudelleendispergoituvat polymeerijauhe-koostumukset, jotka sisältävät syklodekstriiniä tai syklodekstriini-johdannaisista. - Redispergerbar polymerpulver-sammansättning innehållande cyclodextrin eller cyclodextrin-derivat

5

Esillä oleva keksintö kohdistuu uudelleendispergoituviin polymeerijauhe-koostumuksiin, jotka sisältävät etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien ja syklodekstriinin tai syklodekstriini-johdannaisen homo- tai kopolymeereja; menetelmään niiden valmistamiseksi sekä niiden käyttöön. Lisäksi keksintö kohdistuu välituotteena saataviin, syklodekstriineillä tai syklodekstriinijohdannaisilla stabiloituihin polymeeridispersioihin.

15 Uudelleendispergoituvat jauheet, joita voidaan valmistaa mitä erilaisimpien polymeerien dispersioista, tulevat yhä tärkeämmiksi mitä erilaisimpiin käyttötarkoituksiin. Yleensä lähdetään tällaisten jauheiden valmistuksessa suojakolloideilla ja/tai emulgaattoreilla stabiloiduista dispersioista. Nämä kuivataan tunnetulla tavalla ja suojataan tällöin tai sen jälkeen lisäaineilla paakkuuntumista vastaan varastoinnin aikana. Suojakolloideina käytetään tällöin esimerkiksi synteettisesti valmistettuja vesiliukoisia homo- ja kopolymeereja tai luonnontuotteita, kuten
20 selluloosa- ja tärkkelysjohdannaisia. Monia tunnettuja dispersioita ei kuitenkaan voida kuivata uudelleendispergoituviksi jauheiksi suojakolloidien lisäyksestä huolimatta.

30 Julkaisusta EP-A 134451 on tunnettu uudelleendispergoituvien polymeerijauheiden valmistus tunnettu, jotka saadaan kuivaamalla polymeeridispersio, joka on valmistettu polymeroimalla tärkkelyksen ja/tai tärkkelysjohdannaisen läsnäollessa. Tärkkelysjohdannaisena mainitaan tärkkelyksen hydrolyysillä saatavat dekstriinit.
35

Julkaisussa EP-A 536597 (CA-A 2079726) keskustellaan vesipitoisen polymeeridisersion valmistuksesta tärkkelyksen

kuumennusvaikutuksella saatavien pasutusdekstriinien läsnäollessa. Tämän lisäksi hakemus koskee vesipitoisen polymeeridisersioiden valmistusta hydrolyysillä vesifaasissa saatavien tärkkelyshajoamistuotteiden, joilla on dimodaalinen molekyylipainejakautuma, läsnäollessa. Lisätarkoitus on polymeerijauheiden valmistus kuivaamalla mainittu vesipitoinen polymeeridisersio.

10 Julkaisu EP-A 408099 (US-A 5147907) koskee vesipitoisen polymeeridisersion valmistusta, jolloin polymerointi suoritetaan pasutusdekstriinin läsnäollessa, jonka molekyylipaino on > 5000 . Pienimolekulaaristen tärkkelyshajoamistuotteiden käyttöä ei suositella.

15 Epäkohtana kaikissa mainituissa menetelmissä on se, että käyttämällä tärkkelyksen hajoamistuotteita, kuten dekstriiniä, joka on saatu happamalla hydrolyysillä (happodekstriini) tai kuumennuskäsittelyllä (pasutusdekstriini), ei ole olemassa mitään määrättyä yhdistettä, vaan enemmän tai vähemmän pitkäketjuisten, haarautuneiden tai haarautumattomien glukoosiketjujen seos. Molekyylipaino saattaa vaihdella suhteellisen suurella alueella ja voidaan ainoastaan antaa vaihtelualueina. Vaihteluiden johdosta polymerointitulokset käyttämällä tällaisia seoksia ei ole luotettavasti toisinnettavissa; saadaan vaihteluita polymerointidisersion tuotelaatuun, jotka myös vaikuttavat tästä valmistettujen uudelleendispergoituvien polymeerijauheiden ominaisuuksiin. Monia dispersioita suojakolloideina käytetyistä tärkkelyshajoamistuotteista huolimatta ei voida

20
25
30

kuivata uudelleendispergoitaviksi jauheiksi. Jauheominaisuudet ja näistä valmistettujen tuotteiden käyttötekniset ominaisuudet vaihtelevat näin voimakkaasti, joihin vaikuttavat ensiksikin käytetyt raaka-ainepohjat ja toiseksi hydrolyysimenetelmät.

35 Näin ollen oli tarve aikaansaada uudelleendispergoituvia polymeerijauheita, joiden käyttötekniset ominaisuudet käyttämällä mahdollisimman pienimolekyyliaarisia yhdisteitä,

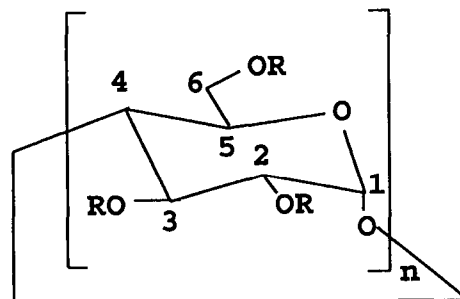
joiden koostumuksen vaihtelualue on mahdollisimman pieni, suojakolloidina, voidaan luotettavasti säädellä.

Tämä tehtävä ratkaistaan polymeerijauheella, joka sisältää
5 syklodekstriiniä tai syklodekstriini-johdannaista.

Julkaisusta EP-A 355 685 on tunnettua käyttää syklodekstriiniä vaahdonhillitsijänä polymeeridispersioissa. JP-A 58168603 (Derwent-Abstract AN 83-816629) kuvaa lipofiilisten syklodekstriini-johdannaisten käyttöä polymeroitaessa
10 veden ja orgaanisten liuottimien kaksifaasisia järjestelmiä.

Keksinnön kohteena ovat uudelleendispergoituvat polymeerijauhekoostumukset, jotka sisältävät etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien homo- tai kopolymeereja ja syklodekstriinia tai syklodekstriini-johdannaista, joilla on yleiskaava

20



(I)

25

jolloin $n = 6, 7$ tai 8 ja R on samanlainen tai erilainen ja tarkoittaa H tai R^1 , jolloin R^1 on samanlainen tai erilainen ja tarkoittaa mahdollisesti substituotua C_1-C_4 -alkyyli-, hydroksi- C_1-C_4 -alkyyli-, karboksi- C_1-C_4 -alkyyli-, C_2-C_4 -karboksyyli-ryhmää.
30

35

Homo- tai kopolymeerit sisältävät yhden tai useamman monomeeriyksikön ryhmästä haarautumattomien tai haarautuneiden karboksyylihappojen, jossa on $1 - 18$ C-atomia, vinyylies-
terit, ryhmästä akryylihappoja ja metakryylihappojen esterit haarautumattomien tai haarautuneiden alkoholien, jossa

on 1 - 18 C-atomia, kanssa, ryhmästä vinyyliaromaatit, ryhmästä vinyylihalogeenit sekä ryhmästä olefiinit.

Suositteluvia vinyyliestereitä ovat vinyyliasettaatti, vinyylipropionaatti, vinyylibutyyraatti, vinyyli-2-etyyliheksanoaatti, vinyylilauraatti, 1-metyyli-vinyyliasettaatti, vinyylipivalaatti ja α -haarautuneiden monokarboksyylisäilyhapojen, joissa on 5 tai 9 - 10 C-atomia, vinyyliesterit, esimerkiksi VV5^R, VeoVa9^R tai VeoVa10^R, erityisen suositeltavia ovat vinyyliasettaatit.

Suositteluvia metakryylihapoestereitä tai akryylihapoestereitä ovat metyyliakrylaatti, metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, propyyliakrylaatti, propyyliakrylaatti, n-butyliakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, iso-butyliakrylaatti, iso-butyylimetakrylaatti, t-butyliakrylaatti, t-butyylimetakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti. Erytyisen suositeltavia ovat metyyliakrylaatti, metyyliakrylaatti, n-butyliakrylaatti ja 2-etyyliheksyyliakrylaatti.

Suositteluvia vinyyliaromaatteja ovat styreeni, α -metyyli-styreeni, o-klooristyyreeni tai vinyylitolueeni.

Suositteluvia vinyylihalogenideja ovat vinyylidikloridi ja vinyylidienidikloridi.

Suositteluvia olefiineja ovat etyleeni, propyleeni, 1,3-butadieeni, isopreeni.

Vinyyliesteri-kopolymeerit voivat mahdollisesti sisältää 1,0 - 50 paino-% laskettuna kopolymeerin kokonaispainosta, α -olefiinia, kuten etyleeni tai propyleeni ja/tai vinyyliaromaatteja, kuten styreeni ja/tai vinyylihalogenidia, kuten vinyylidikloridi ja/tai akryylihapoesteriä, esimerkiksi metakryylihapoesteriä alkoholin, jossa on 1 - 12 C-atomia, kanssa, kuten metyyliakrylaatti, metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, propyyliak-

rylaatti, propyylietakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, n-butyylimetakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti ja/tai etyleenisesti tyydyttymättömiä dikarboksyylihappestereitä, tai niiden johdannaisia, kuten di-isopropyylifumaraatti, di-t-butyylifumaraatti, maleiinihapon tai fumaarihapon dimetyyli-, dibutyyli- ja dietyyliestereitä, maleiinihappoanhydridiä tai akrylinitriiliä. Mainittujen monomeerien valinta suoritetaan edullisesti siten, että saadaan kopolymeereja, joiden lasittumislämpötila T_g on -30°C ... $+40^{\circ}\text{C}$.

(Met)akryylihappesteri-kopolymeerit voivat valinnaisesti sisältää 1,0 - 50 paino-%, laskettuna kopolymeerin kokonaispainosta α -olefiinia, kuten etyleeni tai propyleeni ja/tai vinyyliaromaattia, kuten styreenia ja/tai vinyylihalogenidia, kuten vinyylikloridia ja/tai etyleenisesti tyydyttymättömiä dikarboksyylihappestereitä tai niiden johdannaisia, kuten di-isopropyylifumaraattia, di-t-butyylifumaraattia, maleiinihapon tai fumaarihapon dimetyyli-, dibutyyli- ja dietyyliestereitä, maleiinihappoanhydridiä tai akrylinitriiliä. Mainittujen monomeerien valinta suoritetaan tällöin edullisesti siten, että saadaan kopolymeeri, jonka lasittumislämpötila T_g on -30°C ... $+40^{\circ}\text{C}$.

Mainitut polymeerit sisältävät edullisesti vielä 0,05 - 30,0 paino-%, suositellusti 0,5 - 15 paino-%, aina laskettuna polymeerin kokonaispainosta, yhtä tai useampaa apumonomeeriyksikköä vesiliukoisuuden parantamiseksi, verkottamiseksi tai tarttumisominaisuuksien modifioimiseksi.

Sopivia apumonomeereja vesiliukoisuuden parantamiseksi ovat esimerkiksi α , β -monoetyleenisesti tyydyttymättömät mono- ja dikarboksyylihapot ja niiden amidit, kuten akryylihapo, metakryylihapo, maleiinihapo, fumaarihapo, itakonihapo, akryyliamidi, metakryyliamidi; etyleenisesti tyydyttymättömät sulfonihapot tai niiden suolat, esimerkiksi vinyylisulfonyylihapo, 2-akryyliamido-propaanisulfonaatti ja/tai N-vinyylipyrrolidoni.

Verkkouttamista aiheuttavia monomeeriyksiköitä sisältyy edullisesti 0,5 - 5,0 paino-%, laskettuna polymeerin kokonaispainosta, polymeeriin. Esimerkkeinä näistä ovat N-metyloliakryyliamidi, N-metylolimetakryyliamidi; N-(alkoksimetyyli)akryyliamidi tai N-(alkoksimetyyli)metakryyliamidi jossa on C₁-C₆-alkyyli-ryhmä, kuten N-(isobutoksimetyyli)-akryyliamidi (IBMA), N-(isobutoksimetyyli)-metakryyliamidi (IBMMA), N-(n-butoksimetyyli)-akryyliamidi (NBMA), N-(n-butoksimetyyli)-metakryyliamidi (NBMMA); useasti metyleenisesti tyydyttymättömät komonomeerit, kuten etyleeniglykolidiakrylaatti, 1,3-butyleeniglykolidiakrylaatti, 1,4-butyleeniglykolidiakrylaatti, propyleeniglykolidiakrylaatti, divinyliadipaatti, divinylibentseeni, vinyylimetakrylaatti, vinyliakrylaatti, allyylimetakrylaatti, allyyliakrylaatti, diallyylimaleaatti, diallyliftalaatti, diallylifumaraatti, metyleenibisakryyliamidi, syklopentadienyliakrylaatti tai triallyylisyanuraatti.

Tartuntaominaisuuksien modifioimiseen sopivat komonomeeriyksiköt ovat esimerkiksi metakryylihapo- ja akryylihapopohydroksialkyyliesteri, kuten hydroksietyyli-, hydroksi-propyyli- tai hydroksibutyyliaakrylaatti tai -metakrylaatti, sekä yhdisteet kuten diasetoniakryyliamidi tai asetyyliasetoksietyyliakrylaatti tai -metakrylaatti.

Suosittelvat vinyyliesteri-polymeerit sisältävät monomeeriyksikkönä, aina laskettuna polymeerin kokonaispainosta: 50 - 100 paino-% vinyyliesteriä, erityisesti vinyyliasetattia; 50 - 95 paino-% vinyyliesteriä, erityisesti vinyyliasetattia sekä 5 - 50 paino-% α -olefiinia, erityisesti etyleeniä;

50 - 75 paino-% vinyliasetattia, 1 - 30 paino-% vinyylilauraattia tai α -haarautuneen karboksyylihapon vinyyliesteriä, erityisesti versatiinihappo-vinyyliesteri, sekä 5 - 40 paino-% etyleeniä;

70 - 99 paino-% vinyliasetattia ja 1 - 30 paino-% vinyylilauraattia tai α -haarautuneen karboksyylihapon vinyyliesteriä, erityisesti versatiinihappo-vinyyliesteri,

- 70 - 99 paino-% vinyyliesteriä, erityisesti vinyyliasettaattia, ja 1 - 30 paino-% akryylihapoesteriä, erityisesti n-butyyliaakrylaattia tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia;
- 5 50 - 75 paino-% vinyyliasettaattia, 1 - 30 paino-% akryylihapoesteriä, erityisesti n-butyyliaakrylaattia tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia, sekä 5 - 40 paino-% etyleeniä;
- 10 30 - 75 paino-% vinyyliasettaattia, 1 - 30 paino-% vinyylilauraattia tai α -haarautuneen karboksyylihapon vinyyliesteriä, erityisesti versatiinihapo-vinyyliesteri, 1 - 30 paino-% akryylihapoesteriä, erityisesti n-butyyliaakrylaattia tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia, kuten 5 - 40 paino-% etyleeniä;
- 15 Suositeltavat (met)akryylihapoesteri-polymeerit sisältävät monomeeriyksikköinä, aina laskettuna polymeerin kokonaispainosta:
- 35 - 65 paino-% metyylietakrylaattia, 65 - 35 paino-% n-butyyliaakrylaattia ja/tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia;
- 20 35 - 65 paino-% styreeniä ja 65 - 35 paino-% n-butyyliaakrylaattia ja/tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia.
- Suosittelavina mainitut vinyyliesteri-polymeerit ja (met)akryylihapoesteri-polymeerit voivat lisäksi vielä
- 25 sisältää edellä mainittuja apumoneerejä mainittuina määrinä. Monomeeripitoisuuden arvo painoprosentteina mainittujen suositeltavien vinyyliesteri- ja (met)akryylihapoesteri-polymeerien kohdalla lisätään tällöin aina 100 paino-%:iin.
- 30 Sopivia syklodekstriinejä ovat α -syklodekstriini (sykloheksa-amyloosi, kaava I: $n=6$, $R=H$), β -syklodekstriini (syklohepta-amyloosi, kaava I: $n=7$, $R=H$), γ -syklodekstriini (syklo-okta-amyloosi, kaava I: $n=8$, $R=H$) tai mainittujen syklodekstriinien seos.
- 35

Syklodekstriinejä saadaan entsyymaattisesti hajottamalla tärkkelystä syklodekstriiniglykosyylitransferaasilla

(CGTasen) ja lopuksi käsittelemällä näin saatua syklodekstriiniseosta kromaattisella erotuksella tai kompleksimuodostuserotuksella puhtaassa muodossa. Tällaisia menetelmiä on esimerkiksi kuvattu julkaisussa DE-A 4324650.

5 Tämän lisäksi α -, β - ja γ -syklodekstriinejä on kaupallisesti saatavissa.

Esimerkkejä syklodekstriini-johdannaisista ovat ryhmästä syklodekstriini-alkyylietterit, α -, β -, γ -syklodekstriinin metyylietterit, etyylietterit tai propyylietterit. Esimerkkeinä hydroksialkyylietteriryhmästä ovat α -, β - ja γ -syklodekstriinin hydroksietyyli-, hydroksipropyli- ja dihydroksipropylietterit. Esimerkkeinä karboksialkyylietteriryhmästä ovat α -, β - ja γ -syklodekstriinin karboksimetyyli- ja karboksipropylietterit ja niiden alkalisuolat kuten natrium-karboksimetyylietteri. Sopivia syklodekstriinieettereitä ovat myös α -, β - ja γ -syklodekstriinin sekaeetterit, jotka sisältävät vähintään kahta erilaista ryhmää mainituista alkyylietteri-, hydroksialkyylietteri- tai karboksialkyylietteri-ryhmistä. Esimerkkejä syklodekstriiniesteristä ovat α -, β - ja γ -syklodekstriinin etikkahappo- (asetyyli-syklodekstriini), propionihappo-esterit (propionyyli-syklodekstriini). Esimerkkejä substituoiduista syklodekstriini-eettereistä tai syklodekstriini-estereistä ovat 2-aminoetyyli- tai 2-klooriasetyyli-syklodesktriini.

10
15
20
25

Suositteluvia syklodekstriinijohdannaisia ovat α -, β - ja γ -syklodekstriinin metyylietterit, hydroksipropylietterit, karboksimetyylietterit ja etikkahappoesterit.

30

Substituoituja syklodekstriinejä karakterisoidaan myös niiden keskimääräisen substituointiasteen (DS-arvo, average degree of substitution) avulla. DS-arvot sanovat sen, kuinka monta substituointia keskimäärin anhydroglykoosiyksikköä kohti on sitoutunut O2-, O3- ja/tai O6-asemaan. DS-arvon määrittäminen on esimerkiksi mahdollista $^1\text{H-NMR}$ -spekt-

35

roskopian avulla. Edullisesti syklodekstriinijohdannaisen substituointiaste on 0,5 - 2,5.

Mainittujen syklodekstriini-johdannaisten valmistus-
5 menetelmä on ammattimiehelle tuttu ja kuvattu esimerkiksi julkaisuissa EP-A 146841 (US-A 4582900) ja US-A 3565887.

Polymeerijauhe-koostumukset sisältävät suositellusti 0,3 -
20 paino-% syklodekstriiniä tai syklodekstriinijohdannaista,
10 ta, laskettuna polymeeriosasta. Suositellusti polymeerijauhekoostumukset sisältävät vielä muita lisäaineita, kuten sumutuksen apuaineita, vaahdonestoaineita ja/tai paakkuuntumisen estoaineita.

15 Edelleen keksinnön kohteena on menetelmä valmistaa uudelleen dispergoitavia polymeerijauhekoostumuksia, jotka sisältävät etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien homo- tai kopolymeeria ja syklodekstriiniä tai syklodekstriinijohdannaista, joilla on yleiskaava (I),

20 a) emulsiopolymeroidaan yksi tai useampi etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri radikaali-initiaattoreilla vesiväliaineessa, syklodekstriinin tai syklodekstriinijohdannaisen, jolla on yleinen kaava (I), ja mahdollisesti emulgaattorin läsnäollessa ja suojakoloidien poissa ollessa ja

25 b) kuivaamalla näin saatu vesipitoinen polymeeridispersio, suositellusti lisäämällä paakkuuntumisen estoainetta ja/tai muita lisäaineita.

30 Vesipitoisen polymeeridisersion valmistus suoritetaan vesipitoisella emulsiopolymerointimenetelmällä dekstriinin tai syklodekstriinijohdannaisen, jolla on kaava (I), 0,3 - 10,0 paino-%, laskettuna monomeerin kokonaispainosta, läsnäollessa. Polymerointilämpötila on yleensä 35 - 95°C,
35 suositellusti 40 - 80°C. Polymerointiväliaineena käytetään vettä, suositellusti seosta, jossa on vettä ja veteen hyvin sekoittuvaa liuotinta, kuten asetonia tai etanolia. Suositellusti polymeroidaan vedessä. Polymerointi voidaan

suorittaa erämenetelmänä, jolloin kaikki komponentit ovat reaktorissa tai annosmenetelmällä, jolloin yksittäiset tai useammat komponentit polymeroinnin aikana lisätään. Suositellaan sekatyyppejä, jossa on esivaihe ja annostus. Annostus voidaan suorittaa erikseen (paikallisesti ja ajallisesti) tai lisättävät komponentit voidaan kaikki tai osittain annostella esiemulgoituina. Syklodekstriinit tai syklodekstriinijohdannaiset voidaan laittaa etukäteen reaktoriin tai voidaan annostella, tai asettaa etukäteen ja annostella osittain. Edullisesti laitetaan syklodekstriini tai syklodekstriinijohdannaiset etukäteen. Annostus voidaan suorittaa vakionopeudella ja vaihtuvalla nopeudella. Initiaattorijärjestelmän lisäyksen suhteen vallitsevat samat ehdot kuin muiden reaktiokomponenttien lisäyksellä.

15

Jos esimerkiksi käytetään kaasumaisia komponentteja, voidaan emulgointipolymerointi myös suorittaa korotetussa paineessa. Jos työskennellään paineenalaisena, esimerkiksi kun lisätään monomeeri, vinyylikloridi tai etyleeni, suositellaan paineita 5 - 80 bar. Ratkaisevaa on esimerkiksi etyleenin tavoitemäärä, jota on tarkoitus polymeroida.

20

Keksinnön mukaan käytettäviä syklodekstriinejä tai johdannaisia, joilla on kaava (I), voidaan syöttää yksinään tai myös yhdistelmänä emulgaattoreiden kanssa. Käytettävistä emulgaattoreista tulevat kysymykseen anioniset, kationiset tai ei-anioniset emulgaattorit. Jos polymeroidaan emulgaattoreiden läsnäollessa, niiden määrä on suositellusti korkeintaan 4 paino-%, laskettuna monomeerifaasin kokonaispainosta. Edullisesti käytetään anionisia tai ei-ioniisia emulgaattoreita. Käyttökelpoisia emulgaattoreita ovat esimerkiksi etoksyloidut rasva-alkoholit, jossa on C₈-C₃₆-alkyyliiryhmää ja etoksylointiaste (EO-aste) 3 - 50; etoksyloidut mono-, di- ja trialkyyliifenolit, joissa on C₄-C₁₀-alkyyliiryhmää ja EO-aste 3 - 50; sulfomeripihkahapon di-C₄-C₁₂-alkyyliesterin alkalimetallisuolat. Sopivia ovat myös C₈-C₁₂-alkyyli-sulfaatin, etoksyloidun alkanolin, jossa on C₁₂-C₁₈-alkyyliiryhmää ja EO-aste 3 - 30, etoksyloitujen

25

30

35

C₄-C₁₀-alkyyliifenolien, joiden EO-aste on 3 - 50, C₁₂-C₁₈-alkyyliisulfonihappojen, C₉-C₁₈-alkyyliaryylisulfonihappojen ja etoksiloitujen, lineaaristen tai haarautuneiden C₈-C₃₆-alkyylialkoholaattien sulfonaattien, joiden EO-aste on 3 - 50, alkalimetalli- ja ammoniumsuolat.

Polymeroinnin initiointi saadaan aikaan emulsiopolymeroinnille tavanomaisella vesipitoisella termisellä initiaattorilla tai Redox-initiaattori-yhdistelmällä. Esimerkkeinä termisistä initiaattoreista ovat orgaaniset peroksidit, kuten tert.-butyyliivetyperoksidi, kumyyliivetyperoksidi tai peroksidisulfaatti, kuten kaliumperoksidisulfaatti, ammoniumperoksidisulfaatti, tai H₂O₂, tai atsoyhdisteet, kuten atsodi-isobutyronitriili. Redox-initiaattorina käytetään suositellusti vetyperoksidia, tert.-butyyliivetyperoksidia, kaliumperoksidisulfaattia tai ammoniumperoksidisulfaattia yhdistelmänä hydroksimetaanisulfiinihapon, askorbiinihapon tai natriumsulfiitin kanssa pelkistysaineena. Tarkoituksenmukaisesti voidaan initiaattorijärjestelmän reaktiivisuutta lisätä lisäämällä metalli-ioneja, jotka voivat esiintyä useimmissa valenssiasteissa. Suositellusti käytetään Fe²⁺- tai Ce^{2e}-ioneja. Initiaattorimäärä on edullisesti 0,01 - 1,0 paino-%, laskettuna monomeerifaasin kokonaispainosta.

Molaaripainon säätelyä varten voidaan polymeroinnin aikana lisätä säätelyaineita. Niitä lisätään yleisesti määrältään välillä 0,01 - 5,0 paino-%, laskettuna polymeroitavasta monomeeristä, ja annostellaan erikseen tai yhdessä reaktiokomponenttien kanssa. Esimerkkejä tällaisista aineista ovat dodekyylimerkaptaani, merkaptopropionihappo, merkaptopropionihappometyyliesteri, isopropanoli ja asetaldehydi.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saatavien vesipitoisten dispersioiden kiintoainepitoisuus on 30 - 75 paino-%, suositellusti 40 - 65 paino-%.

Keksinnön lisätarkoituksena ovat vesipitoiset polymeeri- dispersiot, joiden kiintoainepitoisuus on 30 - 75 paino-%, jotka sisältävät etyleenisesti tyydytettyjen monomeerien homo- ja kopolymeereja ja syklodekstriiniä tai syklodekstriinijohdannaisia, joilla on yleiskaava (I), ja joita saadaan emulsiopolymeroimalla yksi tai useampi etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri radikaali-initiaattorilla vesiväliaineessa syklodekstriinien tai syklodekstriini-johdannaisen, joilla on yleinen kaava (I), läsnäollessa, edullisesti emulgaattorin läsnäollessa ja suojakolloidien poissa ollessa.

Uudelleendispergoitavien polymeerijauhekoostumusten valmistamiseksi kuivataan lopuksi vesipitoinen dispersio. Sopivia kuivausmenetelmiä ovat esimerkiksi sumutuskuivaus, pakastekuivaus, telakuivaus, rainakuivaus tai levykuivaus. Suositellusti ruiskukuivataan tai pakastekuivataan dispersio.

Kaikkein suositelluin on dispersion sumutuskuivaus. Tällöin voidaan käyttää tunnettuja menetelmiä, kuten esimerkiksi sumutusta yksi-, kaksi- tai moniainesuuttimien kautta tai pyörivällä kiekolla, mahdollisesti kuumennetussa kuivauskaasuvirrassa, edullisesti ilmassa. Yleensä ei käytetä lämpötilaa yli 250°C kuivauskaasun syöttölämpötilana. Kuivauskaasun poistolämpötila on yleensä alueella 45 - 100°C, suositellusti 55 - 90°C, laitteiston, polymerointikoostumuksen ja toivotun kuivausasteen mukaan.

Kuivauksen jälkeen dispersion kiintoaineprosentti säädetään 10 - 75 paino-%:ksi, suositellusti 30 - 65 paino-%:ksi. Kiintoainepitoisuus riippuu valitusta kuivausmenetelmässä ja muiden lisäaineiden, joita kuivauksen yhteydessä on lisätty, laadusta ja määrästä. Suositeltavaan sumutuskuivaukseen on kokonaisjärjestelmän viskositeetti noin 1000 mPa.s saakka osoittautunut oikeaksi.

Esimerkiksi voidaan dispersioon ennen kuivausta lisätä sumutuksen apuaineita. Lisäys tapahtuu edullisesti vesiliuoksen muodossa, määränä, joka edullisesti on 5 - 40 paino-%, erityisesti 5 - 20 paino-%, laskettuna polymeerista.

5 Optimaalinen määrä kohdistuu dispersion stabilisoimiseen, saadun polymeerin lasituslämpötilaan ja toivottuihin jauheominaisuuksiin.

Sumutusapuaineina soveltuvat mm., yksin tai yhdistelmänä,

10 syklodekstriinit, syklodekstriinijohdannaiset, pilkotut tai modifoidut tärkkelykset, tärkkelysjohdannaiset, selluloosajohdannaiset ja vesiliukoiset polymeerit, erityisesti sellaiset, joilla on korkea lasittumislämpötila, joka on vähintään 50°C. Esimerkkejä tällaisista yleisistä kaupallisista polymeereista ovat: vinyylialkoholi-kopolymeerit (polyvinyylialkoholit), joilla on hydrolyysiaste 85 - 94 mooliprosenttia ja Höppler-viskositeetti, määritettynä 4 % liuksena, on 3 - 25 mPa.s; täyssaippuoidut kopolymeerit vinyyliaasetaatista ja alkyylivinyyliesteristä, joiden

20 Höppler-viskositeetti on 1 - 25 mPa.s; vinyylipyrrolidoni-(Co)-polymeerit, ligniinisulfonaatti; vesiliukoiset sulfonaattiryhmiä sisältävät kondensaattit melamiinista ja formaldehydistä tai naftaliinista ja formaldehydistä; fenolisulfonihappo-formaldehydi-kondensaatti; polyakryyliamidi; kopolymeerit styreenistä ja maleiinihaposta ja/tai itakonihaposta ja niiden estereistä; vesiliukoiset kopolymeerit olefiinisesti tyydyttymättömistä hapoista ja alkeeneista; vesiliukoiset kopolymeerit monomeereistä, kuten akryylihappo, metakryylihappo, itakonihappo, fumarihappo, metyyli-, etyyli-, butyyli-(met)-akrylaatti,

25 etyyliheksyyliakrylaatti, desyyliakrylaatti, hydroksietyyli-, hydroksipropyli-(met)-akrylaatti.

30

Sumutuksessa on usein osoittautunut edulliseksi korkeintaan 1,5 paino-% pitoisuus, laskettuna peruspolymeerista, vaahdonestoainetta. Yleensä lisätään nestemäiset vaahdonestoaineet dispersioon ennen kuivausta, kiinteät voi-

35

daan sekoittaa mukaan kuivattuun dispersiojauhekoostumukseen.

Varastointikyvyn parantamiseksi parantamalla paakkuuntumisstabiliteettia, erityisesti pulvereiden kohdalla, joilla on alhainen lasittumislämpötila, voidaan saatuun jauheeseen lisätä paakkuuntumisestoainetta (antiagglomerointiainetta), edullisesti korkeintaan 30 paino-%, laskettuna polymeeriosien kokonaispainosta. Tämä suoritetaan edullisesti niin kauan kun jauhe vielä on hienoksijauhetussa muodossa, esimerkiksi vielä suspendoituneena kuivauskaasuun. Erityisesti paakkuuntumisen estoainetta lisätään erikseen tai samanaikaisesti dispersion kanssa kuivauslaitteeseen. Esimerkkejä paakkuuntumisen estoaineista ovat hienoksijauhettu aluminiumsiliikaatti, piimaa, kolloidaalinen silikageeli, pyrogeeninen piihappo, saostunut piihappo, mikrosilika, polttamaton kipsi, kaoliini, talkki, sementti, diatomimaa, kalsiumkarbonaatti tai magnesiumhydroksilikaatti.

Keksinnön mukaiset dispersiojauheet soveltuvat käytettäväksi rakennusteollisuudessa, erityisesti lisäaineina hydraulisiin sideaineisiin, kuten sementtiin ja kipsiin, erityisesti käytettäväksi betonissa, rakennusliimoissa, laasteissa, tasoitteissa ja juoksutusmassoissa. Lisäksi dispersiojauheet soveltuvat sideaineena pinnoitteisiin, rappauksiin ja väriaineisiin, erityisesti maalit. Liima-aineina puuta, paperia ja tekstiiliä varten, sideaineina paperinvalmistuksessa, sideaineina puristusmassoissa ja muotokappaleissa kuten myös sideaineina valmistettaessa vaikuttavaa ainetta sisältäviä, edullisesti suorapuristuksella valmistettavia, puristuskappaleita.

Keksinnön mukaan valmistetut dispersiojauheet parantavat laasteissa työstöominaisuuksia, alentavat huomattavasti veden tarvetta, parantavat huomattavasti kovetetun laastin mekaanisia ominaisuuksia, kuten kiinnittymistä ja taivutuslujuutta.

Seuraavat esimerkit ja vertailuesimerkit valaisevat vielä keksintöä edelleen:

5 Syklodekstriini(johdannainen)-pitoisten dispersiojauheiden ominaisuuksien vertaamiseksi selllaisten jauheiden kanssa, joissa ei ole syklodekstriini(johdannainen)-pitoisuutta, valmistetaan vertailuaineena styreeni/butyyliaakrylaatti- ja vinyyliasetaatti/etyleeni-jauhetta ilman syklodekstriinien tai syklodekstriini-johdannaisten lisäystä.

10

Polymeeridispersiön valmistus:

Vertailuesimerkki 1:

15 Autoklaaviin oli pantu 101 kg täysin suolatonta vettä, 3,0 kg 20 %:sta diheksyyllisulfosukkinaatin natriumsuolan vesiliuosta ja 1,65 kg 10 %:sta etikkahappoa. Erän pH-arvo säädettiin 10 %:lla natriumhydroksidilla 4,0:ksi. Sekoit-

20 tamalla emulgoitiin tähän 22,5 kg vinyyliasetaattia ja kuumennettiin 75°C:een. Kun lämpötilatasapaino oli saavutettu, painettiin etyleeniä 20 bar saakka. Samanaikaisesti aloitettiin liuoksen annostus, joka sisälsi 630 g kaliumperoksidisulfaattia 20,4 kg:ssa vettä ja 316 g hydroksime-

25 lisättiin 203 kg vinyyliasetaattia. Lisäksi annosteltiin liuos, jossa oli 113 kg vettä, 20 kg 30 %:sta natriumlauriylipolyglykolisulfaattia ja 2,25 kg 50 %:sta natriumakryyliamido-2-metyylipropanosulfonattia. Monomeeri- ja emulgaattorilisäyksen päätyttyä ei myöskään enää lisätty

30 etyleeniä ja initiaattorijärjestelmää lisättiin vielä, kunnes dispersiön kiintoainepitoisuus ei enää noussut. Lopuksi jäädytettiin ja poistettiin paine. Täydellistä polymerointia varten lisättiin vielä 1,94 kg 10 %:sta vesipitoista tert.-butyylihydroperoksidiliuosta ja 1,94 kg

35 10 %:sta vesipitoista hydroksimeetaanisulfiinihappoliuosta.

Saatiin etyleeni-vinyyliasetaatti-kopolymeeri, jonka etyleenipitoisuus oli 15,0 paino-%, vinyyliasetaattipitoisuus

84,6 paino-% ja 0,4 paino-% AMPS. Dispersio ei sisältänyt mitään karkeita osia ja sen kiintoainepitoisuus oli 49,8 paino-%, pH-arvo oli 4,0 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 310 nm.

5

Vertailuesimerkki 2:

Lasireaktoriin laitettiin 349 g täysin suolatonta vettä, 5,12 g 20 %:sta diheksyyli-sulfonsukkinaatin natriumsuolan liuosta, ja 6,00 g 10 %:sta etikkahappoa. Erän pH-arvo säädettiin 10 %:lla natriumhydroksidilla 4,0;ksi. Sekoit- tamalla emulgoitiin joukkoon 41,0 g styreeniä ja butyy- liakrylaattia kutakin ja kuumennettiin 50°C:een. Annostus- säiliössä esiemulgoitiin 320 g vettä, 55,6 g 30 %:sta nat- riumlauryylipolyglykolisulfaattia, 81,9 g 30 %:sta akryy- liamidia, 369 g styreeniä ja 369 g butyyliakrylaattia. Esiemulsion pH-arvo säädettiin 10 %:lla etikkahapolla 4,0. Sitten alettiin sekoittaen lisätä samanaikaisesti liuos, jossa oli 12,9 g 40 %:sta tert.-butyyliivetyperoksidia 150 g:ssa vettä ja 8,82 g hydroksimetaanisulfiinihappoa 163 g:ssa vettä. Reaktion alettua annosteltiin samanaikaisesti esiemulsio. Kun esiemulsion lisäys oli päättynyt, lisät- tiin järjestelmään initiaattoria, kunnes dispersio kiin- toainepitoisuus ei enää kohonnut. Tämän jälkeen jäähdytet- tiin. Täydellisen polymeroinnin aikaansaamiseksi lisättiin sitten 5,3 ml 10 %:sta vesipitoista tert.-butyyliivetype- roksidiliuosta ja 4,3 ml 10 %:sta vesipitoista hydroksime- taanisulfiinihappoliuosta.

30 Saatiin styreeni-butyyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka sty- reenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyyliakrylaatti-pitoi- suus oli 48,5 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia. Dis- persioon ei sisältynyt mitään karkeita osia, ja sen kiin- toainepitoisuus oli 49,0 paino-%, sen pH-arvo oli 3,5 ja 35 sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 210 nm.

Esimerkki 1:

Polymerointiastiaan oli laitettu 17,0 kg täysin suolatonta vettä, 923 g 20 %:sta diheksyyliisulfonisukkinaatin natriumsuolan liuosta, 270 g 10 %:sta etikkahappoa ja 1,85 kg α -syklodekstriiniä. Tämän erän pH-arvo säädettiin 10 %:lla natriumhydroksidilla arvoon 4,1. Sekoittaen emulgoitiin tähän 1,85 kg styreeniä ja vinyyliakrylaattia kutakin ja kuumennettiin lämpötilaan 50°C. Annostussäiliössä esiemulgoitiin 14,4 kg vettä, 2,46 kg 30 %:sta natriumlauryylilyglykolisulfaattia, 3,69 kg 30 %:sta akryyliamidia, 16,6 kg styreeniä ja 16,6 kg butyyliakrylaattia. Esiemulsion pH-arvo säädettiin 10 %:lla etikkahapolla arvoon 4,1. Samanaikaisesti alettiin sekoittaen lisätä liuosta, jossa oli 581 g 40 %:sta tert.-butyyliivetyperoksidia 7,17 kg:ssa vettä ja 399 g hydroksimetaanisulfonihappoa 7,39 kg:ssa vettä. Tämän lisäyksen aloituksen jälkeen annosteltiin esiemulsio. Esiemulsion syötön päätyttyä annosteltiin initiaattorijärjestelmää kunnes dispersion kiintoainepitoisuus ei enää kohonnut. Lopuksi jäähdytettiin. Polymeroinnin loppuun saattamiseksi lisättiin nyt 240 ml 10 %:sta vesipitoista tert.-butyyliivetyperoksidiliuosta ja 240 g 10 %:sta vesipitoista hydroksimetaanisulfiinihappoliuosta.

Saatiin styreeni-butyyliakrylaatti-kopolymeeria, jonka styreenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyyliakrylaattipitoisuus oli 48,5 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 44,6 paino-%, sen pH-arvo oli 3,7 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 350 nm.

Esimerkki 2:

Toimittiin kuten esimerkissä 1 sillä erolla, että syklodekstriininä käytettiin 1,85 kg β -syklodekstriiniä.

Saatiin styreeni-butyyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyyliakrylaattipitoi-

suus oli 48,5 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 48,2 paino-%, sen pH-arvo oli 4,4 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 300 nm.

5

Esimerkki 3:

Toimittiin kuten esimerkissä 1 sillä erolla, että syklodekstriininä käytettiin 1,85 kg γ -syklodekstriiniä.

10

Saatiin styreeni-butyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyyliakrylaattien pitoisuus oli 48,5 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 46,7 paino-%, sen pH-arvo oli 3,7 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 260 nm.

15

Esimerkki 4:

20 Toimittiin kuten esimerkissä 1 sillä erolla, että syklodekstriininä käytettiin 1,85 kg asetyyli- β -syklodekstriiniä, jonka substituointiaste oli DS = 1,0.

25

Saatiin styreeni-butyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyyliakrylaattipitoisuus oli 48,5 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia, dispersio ei juurikaan sisältänyt karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 46,2 paino-%, sen pH-arvo oli 3,3 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 290 nm.

30

Esimerkki 5:

Toimittiin kuten esimerkissä 1 sillä erolla, että syklodekstriininä käytettiin 1,85 kg hydroksipropyli- β -syklodekstriiniä, jonka substituointiaste oli DS = 0,9.

35

Saatiin styreeni-butyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyyliakrylaattipitoi-

suus oli 48,5 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 45,7 paino-%, sen pH-arvo oli 3,4 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 300 nm.

5

Esimerkki 6:

Toimittiin kuten esimerkissä 5 sillä erolla, että käytettiin 0,75 kg hydroksipropyli- β -syklodekstriiniä, jonka substituointiaste DS = 0,9.

10

Saatiin styreeni-butyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyliakrylaattipitoisuus oli 48,5 paino-%, 3,0 paino-% akryyliamidia. Dispersio ei juurikaan sisältänyt karkeita osia ja sen kiintoainepitoisuus oli 46,9 paino-%, sen pH-arvo oli 4,0 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 1700 nm.

15

Esimerkki 7:

20

Toimittiin kuten esimerkissä 1 sillä erolla, että syklodekstriininä käytettiin 1,85 kg metyyli- β -syklodekstriiniä, jonka substituointiaste oli DS = 0,6.

25

Saatiin styreeni-butyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyliakrylaattipitoisuus oli 48,5 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 44,8 paino-%, sen pH-arvo oli 4,1 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 2000 nm.

30

Esimerkki 8:

Toimittiin kuten esimerkissä 1 sillä erolla, että syklodekstriininä käytettiin 1,85 kg karboksimeyyli- β -syklodekstriiniä, jonka substituointiaste oli DS = 0,3.

35

Saatiin styreeni-butyyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyyliakrylaattipitoisuus oli 48,5 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia ja sen kiintoainepitoisuus oli 43,2 paino-%, sen pH-arvo oli 4,2 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 300 nm.

Esimerkki 9:

10 Painereaktoriin oli pantu 2580 g täydellisesti suolatonta vettä, 127 g 20 %:sta diheksyyliulfosukkiinaatin natrium-suolaliuosta, 46,5 ml 10 %:sta etikkahappoa ja 317 g asetyyli- β -syklodekstriiniä (substituointiaste 1,0) (Ac- β -CD, DS = 1,0). Tämän erän pH-arvo oli 4,0. Sekoittamalla emulgoitiin tähän 635 g vinyyliasetaattia ja kuumennettiin 15 lämpötilaan 75°C. Kun lämpötilatasapaino oli saavutettu, painettiin sisään paineeseen 25 bar saakka etyleeniä. Tämän jälkeen aloitettiin liuoksen annostus, joka liuos sisälsi 47,7 g kaliumperoksidisulfaattia 1540 g:ssa vettä ja 20 23,8 g hydroksimetäänisulfiinihappoa 1560 g:ssa vettä. Reaktion alettua annosteltiin 5710 g vinyyliasetaattia ja liuosta, jossa oli 265 g 30 %:sta natriumlauryylipolyglykolisulfaattia, 79,4 g 50 %:sta natriumakryyliamido-2-metyylipropaanisulfonylaattia 3960 g:ssa vettä. Monomeeri- ja 25 emulgaattorilisäyksen päätyttyä ei enää lisätty etyleeniä ja initiaattorijärjestelmää lisättiin kunnes dispersio kiintoainepitoisuus ei enää kohonnut. Sitten jäähdytettiin ja poistettiin paine. Täydellistä polymerointia varten lisättiin nyt 55 g 10 %:sta vesipitoista tert.-butyyli- 30 typeroksidiliuosta ja 55 g 10 %:sta vesipitoista hydroksimetäänisulfiinihappoliuosta.

Saatiin etyleeni-vinyyliasetaatti-kopolymeeri, jonka etyleenipitoisuus oli 15 paino-%, vinyyliasetaatti-pitoisuus 35 84,6 paino-% ja 0,4 paino-% AMPS. Dispersio ei sisältänyt karkeita osia, ja sen kiintoainepitoisuus oli 50,5 paino-%, sen pH-arvo oli 3,2 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 570 nm.

Esimerkki 10:

Toimittiin kuten esimerkissä 9 sillä erolla, että syklo-
dekstriininä käytettiin 131 g hydroksipropyli- β -syklo-
5 dekstriiniä (DS = 0,9).

Saatiin etyleeni-vinyyliaasettaatti-kopolymeeri, jonka ety-
leenipitoisuus oli 12,0 paino-%, vinyyliaasettaatti-pitoi-
suus 87,6 paino-% ja 0,4 paino-% AMPS. Dispersio ei sisäl-
10 tänyt karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 55 paino-
%, sen pH-arvo oli 3,0 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko
oli 260 nm.

Esimerkki 11:

15

Toimittiin kuten esimerkissä 9 sillä erolla, että syklo-
dekstriininä käytettiin 355 g hydroksipropyli- β -syklo-
dekstriiniä (DS = 0,9).

20 Saatiin etyleeni-vinyyliaasettaatti-kopolymeeri, jonka ety-
leenipitoisuus oli 12,0 paino-%, vinyyliaasettaatti-pitoi-
suus oli 87,6 paino-% ja 0,4 paino-% AMPS. Dispersio ei
sisältänyt karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 49,6
paino-%, pH-arvo oli 3,0 ja keskimääräinen hiukkaskoko oli
25 500 nm.

Esimerkki 12:

30 Toimittiin kuten esimerkissä 9 sillä erolla, että syklo-
dekstriininä käytettiin 131 g metyyli- β -syklodekstriiniä
(DS = 0,6).

Saatiin etyleeni-vinyyliaasettaatti-kopolymeeri, jonka ety-
leenipitoisuus oli 9,0 paino-%, vinyyliaasettaattipitoisuus
35 90,5 paino-% ja 0,5 paino-% AMPS. Dispersio ei sisältänyt
karkeita osia, kiintoainepitoisuus oli 52,3 paino-%, pH-
arvo oli 4,9 ja keskimääräinen hiukkaskoko 770 nm.

Esimerkki 13:

Toimittiin kuten esimerkissä 9 sillä erolla, että syklo-
dekstriininä käytettiin 218 g metyyli- β -syklodekstriiniä
5 (DS = 1,8).

Saatiin etyleeni-vinyyliaasetatti-kopolymeeri, jonka ety-
leenipitoisuus oli 15,0 paino-%, vinyyliaasetattipitoisuus
oli 84,6 paino-% ja 0,4 paino-% AMPS. Dispersio ei sisäl-
10 tänyt karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 50,9 pai-
no-%, pH-arvo oli 2,9 ja keskimääräinen hiukkaskoko oli
500 nm.

Esimerkki 14:

15

Painereaktoriin oli pantu 2480 g täysin suolatonta vettä,
143 g 20 %:sta diheksyyliulfosukkinaatin natriumsuolan
liuosta ja 52,3 ml 10 %:sta etikkahappoa. Tämän erän pH-
arvo säädettiin 10 %:lla natriumhydroksidilla arvoon 4,0.
20 Sekoittamalla emulgoitiin 714 g vinyyliaasetattia ja kuu-
mennettiin lämpötilaan 75°C. Kun lämpötilatasapaino oli
saavutettu painettiin sisään etyleeniä 25 bar saakka. Sit-
ten alettiin samanaikaisesti annostaa liuosta, jossa oli
53,7 g kaliumperoksidisulfaattia 1730 g:ssa vettä ja 26,8
25 g hydroksimetaanisulfiinihappoa 1760 g:ssa vettä. Reaktion
käynnistyttyä annosteltiin 6430 g vinyyliaasetattia ja
liuosta, jossa oli 714 g 30 %:sta natriumlauryylipolygly-
kolisulfaattia, 71,4 g 50 %:sta natrium-akryyliamino-2-
metyylipropaanisulfonylaattia ja 143 g asetyyli- β -syklo-
30 dekstriiniä (DS = 1,0) 3570 g:ssa vettä jatkuvasti. Mono-
meeri- ja emulgaattorisäyksen päätyttyä ei enää lisätty
etyleeniä ja annosteltiin initiaattorisysteemiä, kunnes
dispersion kiintoainepitoisuus ei enää kohonnut. Lopuksi
jähdytettiin ja poistettiin paine. Täydellistä polyme-
35 rointia varten lisättiin 61 ml 10 %:sta vesipitoista
tert.-butyylihydroperoksidiliuosta ja 61 ml 10 %:sta vesi-
pitoista hydroksimetaanisulfiinihappoliuosta.

Saatiin etyleeni-vinyyliasettaatti-kopolymeeri, jonka etyleenipitoisuus oli 9,0 paino-%, vinyyliasettaattipitoisuus oli 90,5 paino-% ja 0,5 paino-% AMPS. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, ja sen kiintoainepitoisuus oli 51,7 paino-%, sen pH-arvo oli 3,3 ja keskimääräinen hiukkaskoko oli 240 nm.

Esimerkki 15:

10 Esimerkki 15 toteutettiin esimerkin 14 mukaisesti, jolloin 143 g:n asetyyli- β -syklodekstriinin asemesta käytettiin 348 g asetyyli- β -syklodekstriiniä.

15 Saatiin etyleeni-vinyyliasettaatti-kopolymeeri, jonka etyleenipitoisuus oli 15,0 paino-%, sen vinyyliasettaattipitoisuus oli 84,6 paino-% ja 0,4 paino-% AMPS. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 50,4 paino-%, sen pH-arvo oli 3,1 ja sen keskimääräinen hiukkaskoko oli 310 nm.

20

Esimerkki 16:

Lasireaktoriin oli laitettu 341 g täydellisesti suolatonta vettä, 18,5 g 20 %:sta diheksyyli-sulfonisukkinaatin natriumsuolaliuosta, ja 5,41 g 10 %:sta etikkahappoa. Erän pH-arvo säädettiin 10 %:lla natriumhydroksidilla arvoon 4,0. Sekoittamalla emulgoitiin tähän 36,9 g styreeniä ja butyyliakrylaattia kutakin ja kuumennettiin lämpötilaan 50°C. Annostusseoksessa esiemulgoitiin 288 g vettä, 45,2 g 30 %:sta natriumlauryylipolyglykolisulfaattia, 73,8 g 30 %:sta akryyliamidia, 332 g styreeniä, 332 g butyyliakrylaattia ja 36,9 g asetyyli- β -syklodekstriiniä (DS = 1,0). Esiemulsion pH-arvo säädettiin 10 %:lla etikkahapolla 4,0:aan. Tämän jälkeen aloitettiin sekoittaminen samanaikaisesti liuoksen, jossa oli 11,6 g 40 %:sta tert.-butyylihydroperoksidia 144 g:ssa vettä ja 7,95 g hydroksi-metaanisulfiinihappoa 148 g:ssa vettä, lisäys. Reaktion käynnistyttyä lisättiin samanaikaisesti esiemulsio. Esi-

emulsion lisäyksen päätyttyä lisättiin initiaattorisysteemiä, kunnes dispersion kiintoainepitoisuus ei enää kohonnut. Sitten jäähdytettiin. Polymeroinnin loppuun viemiseksi lisättiin 4,8 ml 10 %:sta vesipitoista tert.-butyylihydroperoksidiliuosta ja 4,8 g 10 %:sta vesipitoista hydroksimetetaanisulfiinihappoliuosta.

Saatiin styreeni-butyyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyyliakrylaattipitoisuus oli 48,5 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 48,2 paino-%, pH-arvo oli 3,3 ja keskimääräinen hiukkaskoko oli 220 nm.

Esimerkki 17:

Esimerkki 17 suoritettiin kuten esimerkki 16, jolloin 36,9 g:n asetyyli- β -syklodekstriiniä asemasta käytettiin 15,2 g asetyyli- β -syklodekstriiniä.

20

Saatiin styreeni-butyyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 48,5 paino-%, butyyliakrylaattipitoisuus oli 48,5 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 48,0 paino-%, pH-arvo oli 3,4 ja keskimääräinen hiukkaskoko oli 250 nm.

Esimerkki 18:

Lasireaktoriin oli pantu 2,38 kg täysin suolatonta vettä, 129 g 20 %:sta diheksyyliulfosukkinaatin natriumsuolan vesiliuosta, 37,9 g 10 %:sta etikkahappoa ja 259 g hydroksipropyli- β -syklodekstriiniä (DS = 0,9). Tämän esierän pH-arvo säädettiin 10 %:lla natriumhydroksidilla 4,0:aan. Sekoittaen emulgoitiin joukkoon 228 g styreeniä ja 290 g butyyliakrylaattia ja kuumennettiin lämpötilaan 50°C. Annostussäiliössä esiemulgoitiin 2,02 kg vettä, 345 g 30 %:sta natriumlauryylipolyglykolisulfaattia, 517 g

30 %:sta akryyliamidia, 2,05 kg styreeniä ja 2,61 kg butyyliakrylaattia. Emulsion pH-arvo säädettiin 10 %:lla etikkahapolla 4,0. Tämän jälkeen aloitettiin samanaikaisesti sekoittaen lisätä liuosta, jossa oli 81,6 g 40 %:sta tert.-butyyliivetyperoksidia 1,00 kg:ssa vettä ja 55,7 g hydroksimetaanisulfiinihappoa 1,03 kg:ssa vettä. Reaktion käynnistyttyä annosteltiin samanaikaisesti esiemulsio. Esiemulsion annostuksen päätyttyä lisättiin initiaattorisysteemiä kunnes dispersion kiintoainepitoisuus ei enää kohonnut. Lopuksi jäähdytettiin. Täydellisen polymerisoinnin aikaansaamiseksi lisättiin nyt 34 g 10 %:sta vesipitoista tert.-butyyliivetyperoksidiliuosta ja 34 g 10 %:sta vesipitoista hydroksimetaanisulfiinihappoliuosta. Saatiin styreeni-butyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 42,7 paino-%, butyyliakrylaattipitoisuus oli 54,4 paino-% ja 2,9 paino-% akryyliamidia. Lasituslämpötila oli 10°C. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 44,2 paino-%, pH-arvo oli 3,3 ja keskimääräinen hiukkaskoko 280 nm.

20

Esimerkki 19:

Toimittiin kuten esimerkissä 18 sillä erolla, että esian-
nos sisälsi 212 g styreeniä ja 305 g butyyliakrylaattia ja
25 1,91 kg styreeniä yhdessä 2,75 kg kanssa butyyliakrylaattia annosteltiin esiemulsiona.

Saatiin styreeni-butyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 39,8 paino-%, butyyliakrylaattipitoisuus 57,3 paino-% ja 2,9 paino-% akryyliamidia. Lasituslämpötila oli 5°C. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 45,2 paino-%, pH-arvo oli 3,2 ja keskimääräinen hiukkaskoko oli 390 nm.

35 Esimerkki 20:

Toimittiin kuten esimerkissä 18 sillä erolla, että esian-
nos sisälsi 219 g styreeniä ja 290 g etyyliheksyyliakry-

laattia ja 1,97 kg styreeniä yhdessä 2,61 kg kanssa etyyliheksyyliakrylaattia lisättiin esiemulsiona.

Saatiin styreeni-etyyliheksyyliakrylaatti-kopolymeeri,
 5 jonka styreenipitoisuus oli 41,7 paino-%, etyyliheksyyliakrylaattipitoisuus oli 55,3 paino-% ja 3,0 paino-% akryyliamidia. Lasittumislämpötila oli -5°C . Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 44,9 paino-%, pH-arvo oli 3,6 ja keskimääräinen
 10 hiukkaskoko oli 430 nm.

Esimerkki 21:

Polymerointiastiaan oli pantu 17,0 kg täysin suolatonta
 15 vettä, 923 g 20 %:sta vesipitoista diheksyyliisulfonisukinaatin natriumsuolaliuosta, 270 g 10 %:sta etikkahappoa ja 1,85 kg hydroksipropyli- β -syklodekstriiniä (DS = 0,9). Tämän erän pH-arvo säädettiin 10 %:lla natriumhydroksidilla arvoon 4,1. Sekoittamalla emulgoitiin aina 1,85 kg styreeniä ja butyyliakrylaattia ja kuumennettiin lämpötilaan
 20 50°C . Annostussäiliössä esiemulgoitiin 14,4 kg vettä, 2,46 kg 30 %:sta natriumlaurylipolyglykolisulfaattia, 16,6 kg styreeniä ja 16,6 kg butyyliakrylaattia. Esiemulsion pH-arvo säädettiin 10 %:lla etikkahapolla 4,1:een, sitten
 25 aloitettiin sekoittaen samanaikaisesti lisätä liuosta, jossa oli 581 g 40 %:sta tert.-butyyliivetyperoksidia 7,17 kg:ssa vettä ja 399 g hydroksimetaanisulfiinihappoa 7,39 kg:ssa vettä. Tämän annostuksen aloituksen jälkeen lisättiin samanaikaisesti esiemulsio. Esiemulsion syötön
 30 päätyttyä lisättiin initiaattorisysteemiä, kunnes dispersion kiintoainepitoisuus ei enää kohonnut. Lopuksi jäähdytettiin. Täydellistä polymerointia varten lisättiin nyt 240 ml 10 %:sta vesipitoista tert.-butyyliivetyperoksidiliuosta ja 240 g 10 %:sta vesipitoista hydroksimetaanisulfiinihappoliuosta.
 35

Saatiin styreenubutyyliakrylaatti-kopolymeeri, jonka styreenipitoisuus oli 50,0 paino-% ja butyyliakrylaattipitoi-

suus oli 50,0 paino-%. Dispersio ei sisältänyt juurikaan karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 45,7 paino-%, pH-arvo oli 3,4 ja keskimääräinen hiukkaskoko 300 nm.

5 Esimerkki 22:

Laboratorioautoklaaviin oli pantu 264 g täysin suolatonta vettä, 15,2 g 20 %:sta vesipitoista diheksyyli-sulfonikinaatin natriumsuolaliuosta ja 5,57 ml 10 %:sta etikkahappoa. Tämän erän pH-arvo säädettiin 10 %:lla natriumhydroksidilla 4,0. Sekoittamalla emulgoitiin tähän 76 g vinylyiasetaattia ja kuumennettiin lämpötilaan 75°C. Saavittaessa lämpötilatasapaino painettiin etyleeniä paineeseen 25 bar saakka. Esiemulsioastiassa emulgoitiin 380 g vettä, 15,2 g asetyyli- β -syklodekstriiniä (DS = 1,0), 7,6 g 50 %:sta natrium-akryyliamino-2-metyylipropaanisulfonaattia, 76,0 g 30 %:sta natriumlauryylipolyglykolisulfonaattia ja 684 g vinylyiasetaattia. Sitten aloitettiin sekoittaen samanaikaisesti lisätä liuosta, jossa oli 6,65 g kaliumperoksidisulfonaattia 215 g:ssa vettä ja 3,33 g hydroksimetäänisulfiinihappoa 218 g:ssa vettä. Reaktion käynnistyttyä lisättiin jatkuvasti esiemulsio. Tällöin ylläpidettiin etyleenipainetta 25 bar. Tämän jälkeen lopetettiin etyleenin syöttö ja initiaattorisysteemi lisättiin kunnes dispersion kiintoainepitoisuus ei enää kohonnut. Lopuksi jäädytettiin ja poistettiin paine. Täydellistä polymerointia varten lisättiin nyt 6,5 ml 10 %:sta vesipitoista tert.-butyylihydroperoksidiliuosta ja 6,5 ml 10 %:sta vesipitoista hydroksimetäänisulfiinihappoliuosta.

30 Saatiin etyleeni-vinylyiasetaatti-kopolymeeri, jonka etyleenipitoisuus oli 15,0 paino-%, vinylyiasetaattipitoisuus oli 84,6 paino-% ja 0,4 paino-% AMPS. Dispersio ei juurikaan sisältänyt karkeita osia, sen kiintoainepitoisuus oli 53,2 paino-%, pH-arvo oli 3,4 ja keskimääräinen hiukkaskoko oli 330 nm.

Dispersiojauheen valmistus:

Esimerkki 23:

5 4000 paino-osaa esimerkin 5 mukaista dispersiota ja
 244,9 paino-osaa fenolisulfonihappo-formaldehydi-konden-
 saattia 51,0-prosenttisenä liuoksena vedessä (7,0 paino-%
 laskettuna dispersion kiintoainepitoisuudesta) sekoitet-
 tiin perusteellisesti. Seos ruiskutettiin kahden aineen
 10 suuttimesta. Sumutuskomponenttina käytettiin 4 bariin pu-
 ristettua ilmaa; muodostuneet pisarat kuumennettiin lämpö-
 tilaan 95°C kuumennetulla ilmalla myötävirtaan. Saatuun
 jauheeseen lisättiin 10,0 paino-%, laskettuna polymeerien
 osasten kokonaispainosta, kaupallista paakkuuntumisen es-
 15 toainetta (kalsium-magnesium-karbonaatin ja magnesiumhy-
 droksisilikaatin seos).

Esimerkki 24:

20 4000 paino-osaa esimerkin 5 mukaista dispersiota ja
 426,7 paino-osaa naftaleenisulfonihappo-formaldehydi-kon-
 densaattia 30,0-prosenttisenä liuoksena veteen (7,0 pai-
 no-% laskettuna dispersion kiintoaineesta) sekoitettiin
 perusteellisesti. Seos sumutettiin kahden aineen suutti-
 25 mesta. Sumutuskomponenttina käytettiin 4 bariin puristet-
 tua ilmaa; muodostuneet pisarat kuivattiin lämpötilaan
 80°C kuumennetulla ilmalla. Saatuun jauheeseen lisättiin
 10,0 paino-%, laskettuna polymeeriosasten kokonaispainos-
 ta, kaupallista paakkuuntumisestoainetta (kalsium-magne-
 30 sium-karbonaatin ja magnesiumhydroksisilikaatin seos).

Esimerkki 25:

35 4000 paino-osaa esimerkin 5 mukaista dispersiota ja
 609,3 paino-% naftaliinisulfonihappo-formaldehydi-konden-
 saattia 30,0-prosenttisenä vesiliuoksena (10,0 paino-%
 laskettuna dispersion kiintoainepitoisuudesta) sekoitet-
 tiin perusteellisesti. Seos sumutettiin kahden aineen

suuttimen läpi. Sumutuskomponenttina käytettiin 4 bariin puristettua ilmaa; muodostuneet pisarat kuivattiin lämpötilaan 80°C kuumennetulla ilmalla myötävirtaan. Saatuun jauheeseen lisättiin 5,0 paino-%, laskettuna polymeeristen ainesosasten kokonaispainosta, kaupallisesti saatavaa paakkuuntumisestoainetta (kalsium-magnesium-karbonaatin ja magnesiumhydrosilikaatin seos).

Vertailuesimerkki 3:

10

4000 paino-osaa vertailuesimerkin 2 mukaista dispersiota ja 664,7 paino-osaa fenolisulfonihappo-formaldehydi-kondensaattia 43,6-prosenttisenä vesiliuoksena (15,0 paino-% laskettuna dispersion kiintoainepitoisuudesta) sekoitettiin perusteellisesti. Seos sumutettiin kahden aineen suuttimen läpi. Sumutuskomponenttina käytettiin 4 bariin puristettua ilmaa; muodostuneet pisarat kuivattiin lämpötilaan 80°C kuumennetulla ilmalla myötävirtaan. Saatuun jauheeseen lisättiin 5 paino-%, laskettuna polymeerisen ainesosan kokonaispainosta, kaupallista paakkuuntumisestoainetta (kalsium-magnesium-karbonaatin ja magnesiumhydrosilikaatin seos).

20

Käyttötekniiset tutkimukset:

25

Kokeissa, joiden tarkoituksena oli selvittää taipumis-, puristus- ja tarttumislujuus, käytettiin DIN 1164 mukaista DIN-laastia. Kaikissa kokeissa työskenneltiin muovi/sementti-arvolla $K/Z = 0,15$ ($K/Z = 0,15$ tarkoittaa 15 paino-% dispersiojauhetta käytetystä sementtimäärästä).

30

DIN 1164 mukaisen DIN-laastin koostumus:

35

	Portland-sementti PZ-35F	900	g
	Normihiekka (= 2 säkkiä)	2700	g
	Silikoni-vaahdonesto S-860 (Fa. Wacker-Chemie)	7,2	g
5	Dispersiojauhe	135	g
	Vesi	360	g

10 Pulverimaiset komponentit sekoitettiin yhdessä esimerkkien tai vertailuesimerkin mukaisella dispersiojauheella kuivalaastiksi. Kuivalaasti säädettiin sitten vedellä vastavaksi vesi/sementti-arvoksi (W/Z) 0,40 (laasti ilman jauhelisää sekä vertailuesimerkki 3 ainoastaan mahdollinen arvolla W/Z = 0,45) ja sekoitettiin.

15 Raakalaastin ominaisuuksien koestus osoitti keksinnön mukaisten dispersiojauheiden (esimerkit 23, 24, 25) voimakkaasti vettä säästävät tai juoksevaksi tekevät omaisuudet. Tulokset on esitetty taulukossa 1 yhteenvetona.

20 Taulukko 1: raakalaastiarvot

			ilmapi- toisuus	levitys ilman ra- vistelua	levitys ravis- telulla
	K/Z	(%)	(cm)	(cm)	
25	Dispersiojauhe ilman disp.jauhetta	0,45	3,7	10,0	13,0
	esimerkki 23	0,40	1,5	14,5	20,5
	esimerkki 24	0,40	4,3	10,0	16,0
	esimerkki 25	0,40	4,0	11,5	18,0
	Vertailuesim. 3	0,45	4,2	10,0	16,5

30

Taipumislujuuden ja tarttumislujuuden kokeilemiseksi valmistettiin laastiprismoja, joiden koko oli 160 x 40 x 40 mm³ normin DIN 1164 mukaan. Koekappaleiden muotin purkaus tapahtui kaksi päivää muotin täytön jälkeen. Muottia ei
35 tänä aikana peitetty.

Taivutus- ja puristuslujuuden kokeilujen arvot on esitetty taulukossa 2 yhteenvetona. Tulokset osoittavat selvää tai-

pumislujuuden korotusta, kun keksinnön mukaista dispersiojauhetta lisätään verrattuna laastiin ilman dispersiojauhelisäystä tai vertailuesimerkkiin 3. Päinvastoin kuin vertailuesimerkin 3 jauhe vaikuttaa keksinnön mukaisen dispersiojauheen lisääminen laastiprismojen puristuslujuuteen ainoastaan vähän.

Taulukko 2:

10 Taipumis-/puristuslujuus 28 päivän varastoinnin jälkeen normaali-ilmastossa (23°C, 50 % suhteellinen kosteus)

	Taivutuslujuus (N/mm ²)	Puristuslujuus (N/mm ²)
15 Dispersiojauhe		
ilman disp.jauhetta	7,88±0,35	47,2±2,2
esimerkki 23	13,41±0,44	49,8±1,1
esimerkki 24	12,13±1,10	46,1±0,7
esimerkki 25	12,81±0,53	47,3±1,2
vertailuesimerkki 3	8,92±0,24	39,8±1,0

20

Kiinnityslujuuden kokeilemiseksi levitettiin laasti kauhalla käyttämällä sabloonaa 4 mm kerrospaksuutena normaali-ilmastossa (23°C, 50 % suhteellinen ilmankosteus) varastoiduille betonisille käytävälaatoille (B550, 40 x 40 cm²). Laatat säilytettiin normaali-ilmastossa. Päivä ennen koejaksoa porattiin levyä kohden 6 koekappaletta näyteporalla ja niille liimattiin pyöreät vetopidikkeet (läpileikkaus 55 mm, paksuus 10 mm) kaksikomponenttiliimalla. Vedettiin vetolaitteella, jonka kuorman kasvunopeus oli 250 N/sek.

30

Tartuntalujuuskokeen tulokset on esitetty taulukossa 3 yhteenvedona. Tämän koetulokset osoittavat selvää tartuntalujuuden kohoamista käyttämällä keksinnön mukaista dispersiojauhetta (esimerkit 23, 24, 25) verrattuna vertailuesimerkin 3 jauheen käyttöön sekä laastiin, jossa ei ollut dispersiojauhelisää.

35

Taulukko 3:

Tartuntalujuus 28 päivän varastoinnin jälkeen normaali-
ilmastossa (23°C, 50 % suhteellinen kosteus)

5	Dispersiojauhe	Tartuntalujuus (N/mm ²)
	ilman disp.jauhetta	1,38±0,11
	esimerkki 23	3,06±0,17
10	esimerkki 24	2,83±0,15
	esimerkki 25	3,19±0,16
	vertailuesimerkki 3	1,81±0,14

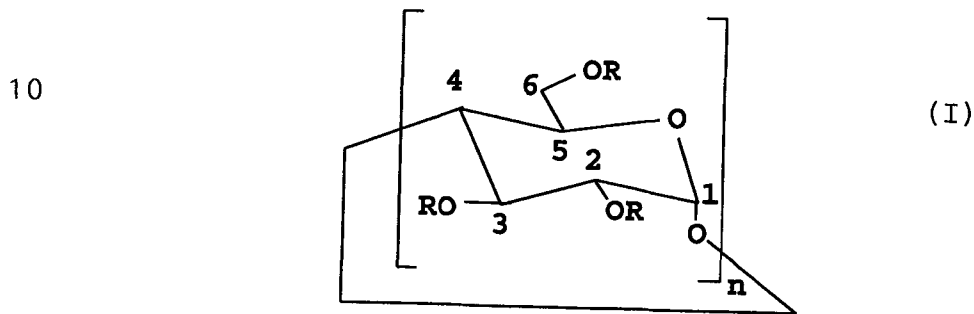


Taulukko 4: Polymeeridisersion koostumus

Esim.	Kopolymeeri	Komonomeeri	syklo-	CD-määrä	DS	Tg	FG	pH	hiukkas-
	(paino-%)	(paino-%)	dekstriini	(paino-%)		(°C)	(%)		koko
									(nm)
V-esim. 1	VAC/E/AMPS	84,6/15,0/0,4	- - -	- - -	-	10	49,8	4,0	310
V-esim. 2	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	- - -	- - -	-	20	49,0	3,5	210
Esim. 1	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	α-CD	5,0	-	20	44,6	3,7	350
Esim. 2	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	β-CD	5,0	-	15	48,2	4,4	300
Esim. 3	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	γ-CD	5,0	-	15	46,7	3,7	260
Esim. 4	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	Ac-β-CD	5,0	1,0	15	46,2	3,3	290
Esim. 5	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	Hp-β-CD	5,0	0,9	15	45,7	3,4	300
Esim. 6	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	Hp-β-CD	2,0	0,9	15	46,9	4,0	1700
Esim. 7	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	Me-β-CD	5,0	0,6	15	44,8	4,1	2000
Esim. 8	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	CMe-β-CD	5,0	0,3	15	43,2	4,2	300
Esim. 9	VAC/E/AMPS	84,6/15,0/0,4	Ac-β-CD	5,0	1,0	5	50,5	3,2	570
Esim. 10	VAC/E/AMPS	87,6/12,0/0,4	Hp-β-CD	2,0	0,9	10	55,0	3,0	260
Esim. 11	VAC/E/AMPS	87,6/12,0/0,4	Hp-β-CD	5,0	0,9	10	49,6	3,0	500
Esim. 12	VAC/E/AMPS	90,5/9,0/0,5	Me-β-CD	5,0	0,6	15	52,3	4,9	770
Esim. 13	VAC/E/AMPS	84,6/15,0/0,4	Me-β-CD	5,0	1,8	5	50,9	2,9	500
Esim. 14	VAC/E/AMPS	90,5/9,0/0,5	Ac-β-CD	2,0	1,0	15	51,7	3,3	240
Esim. 15	VAC/E/AMPS	84,6/15,0/0,4	Ac-β-CD	5,0	1,0	5	50,4	3,1	310
Esim. 16	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	Ac-β-CD	5,0	1,0	15	48,2	3,3	220
Esim. 17	St/BA/AA	48,5/48,5/3,0	Ac-β-CD	2,0	1,0	15	48,0	3,4	250
Esim. 18	St/BA/AA	42,7/54,4/2,9	Hp-β-CD	5,0	0,9	10	44,2	3,3	280
Esim. 19	St/BA/AA	39,8/57,3/2,9	Hp-β-CD	5,0	0,9	5	45,2	3,2	390
Esim. 20	St/EHA/AA	41,7/55,3/3,0	Hp-β-CD	5,0	0,9	-5	44,9	3,6	430
Esim. 21	St/BA	50,0/50,0	Hp-β-CD	5,0	0,9	15	45,7	3,4	300
Esim. 22	VAC/E/AMPS	84,6/15,0/0,4	Ac-β-CD	2,0	1,0	5	53,2	3,4	330

Patenttivaatimukset

1. Uudelleendispergoitavat polymeerijauhekoostumukset, jotka sisältävät etyleenisesti tyydytettyjen monomeerien homo- tai kopolymeerejä ja syklodekstriinejä tai syklodekstriini-johdannaisia, joilla on yleinen kaava



15

- jolloin $n = 6, 7$ tai 8 ja R on samanlainen tai erilainen ja tarkoittaa H tai R^1 , jossa R^1 on samanlainen tai erilainen ja tarkoittaa mahdollisesti substituotua C_1 - C_4 -alkyyli-, hydroksi- C_1 - C_4 -alkyyli-, karboksi- C_1 - C_4 -alkyyli-, C_2 - C_4 -karboksyyli-ryhmää.
- 20

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen uudelleendispergoitava polymeerijauhe-koostumus, t u n n e t t u siitä, että homo- tai kopolymeeri sisältää yhden tai useamman monomeeriryhmän ryhmästä haarautumattomien tai haarautuneiden karboksyylihappojen, jossa on 1 - 18 C-atomia, vinyylisteroidien ryhmästä, akryylihappojen ja metakryylihappojen ja haarautumattomien tai haarautuneiden alkoholien, jossa on 1 - 18 hiiliatomia, estereiden ryhmästä, vinyyliaromattien ryhmästä, vinyylihalogenidien ryhmästä ja olefiinien ryhmästä.
- 25
- 30

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset uudelleendispergoitavat polymeerijauhekoostumukset, t u n n e t t u siitä, että syklodekstriini on α -syklodekstriini (sykloheksaamyloosi, kaava I: $n = 6, R = H$), β -syklodekstriini (sykloheptaamyloosi, kaava I: $n = 7, R = H$), γ -syklodekstriini-
- 35

ni (syklo-okta-amyloosi, kaava I: $n = 8$, $R = H$) tai mainittujen syklodekstriinien seos.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiset uudelleendispergoituvat polymeerijauhe-koostumukset, t u n n e t t u siitä, että syklodekstriini-johdannaisina sisällytetään yksi tai useampi α -, β -, γ -syklodekstriinin metyylietteri-, etyylietteri- tai propyylietteriryhmästä; α -, β - ja γ -syklodekstriinin hydroksietyyli-, hydroksipropyyli- ja dihydroksipropyylietterin ryhmästä; α -, β - ja γ -syklodekstriinin karboksimetyyli- ja karboksipropyylietterin ryhmästä; α -, β - ja γ -syklodekstriinin sekaeettereiden ryhmästä, jotka sisältävät vähintään kaksi erilaista mainitun alkyylieetteri-, hydroksialkyylieetteri- tai karboksialkyylieetteriryhmän ryhmää; α -, β - ja γ -syklodekstriinin etikkahappo- (asetyyli-syklodekstriini) ja propionihappo-esterin (propionyyli-syklodekstriinin) ryhmästä; tai 2-aminoetyyli- tai 2-klooriasetyyli-syklodekstriini.

20

5. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 4 mukaiset uudelleendispergoituvat polymeerijauhe-koostumukset, t u n n e t t u siitä, että syklodekstriinijohdannaisen keskimääräinen substituointiaste (DS-arvo) on 0,5 - 2,5.

25

6. Patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaiset uudelleendispergoituvat polymeerijauhekoostumukset, t u n n e t t u siitä, että polymeerijauhekoostumukset sisältävät 0,3 - 20 paino-% syklodekstriiniä tai syklodekstriinijohdannaista, laskettuna polymeeriosuudesta.

30

7. Menetelmä valmistaa uudelleendispergoituvia polymeerijauhekoostumuksia, jotka sisältävät etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien homo- tai kopolymeerejä ja syklodekstriiniä tai syklodekstriinijohdannaisia, joilla on yleinen kaava (I), t u n n e t t u siitä, että

35

a) emulsiopolymeroidaan yksi tai useampi etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri radikaali-initiaattorilla vesi-

väliaineessa, syklodekstriinin tai syklodekstriinijohdannaisten, joilla on yleinen kaava (I), läsnäollessa, mahdollisesti emulgaattorin läsnäollessa ja suojakolloidien poissa ollessa ja

- 5 b) kuivaamalla näin saatu vesipitoinen polymeeridispersio, mahdollisesti lisäämällä paakkuuntumisen estoainetta ja/tai muita lisäaineita.

8. Vesipitoisia polymeeridispersioita, joiden kiinto-
 10 ainepitoisuus on 30 - 75 paino-%, jotka sisältävät etyleenisesti tyydyttymättömien monomeerien homo- tai kopolymeriä ja syklodekstriinejä tai syklodekstriinijohdannaisia, joilla on yleinen kaava (I), jotka saadaan emulsiopolymeroimalla yksi tai useampi etyleenisesti tyydyttymätön
 15 monomeeri radikaali-initiaattorilla vesiväliaineessa, syklodekstriinin tai syklodekstriinijohdannaisten, joilla on yleinen kaava (I), läsnäollessa mahdollisesti emulgaattorin läsnäollessa, ja suojakolloidien poissa ollessa.

20 9. Patenttivaatimuksen 1 - 6 mukaisten uudelleendispergoituvien polymeerijauhekoostumusten käyttö lisäaineena hydraulisissa sideaineissa, kuten sementissä ja kipsissä ja lisäaineina betonissa, rakennusliima-aineissa, laasteissa, tasotteissa ja juoksutusmassoissa.

25 10. Patenttivaatimuksen 1 - 6 mukaisten uudelleendispergoituvien polymeerijauhekoostumusten käyttö sideaineena pinnoitukseen, rappaukseen ja väreihin, erityisesti väriaineisiin.

30 11. Patenttivaatimuksen 1 - 6 mukaisten uudelleendispergoituvien polymeerijauhekoostumusten käyttö liima-aineena puuta, paperia ja tekstiiliä varten.

35 12. Patenttivaatimuksen 1 - 6 mukaisten uudelleendispergoituvien polymeerijauhekoostumusten käyttö sideaineena paperin valmistuksessa.



Missing part