

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) PATENTSKRIFT

(11) 168921 B1

(21) Patentansøgning nr.: 2704/83

(51) Int.Cl.5

C 08 G 18/10

(22) Indleveringsdag: 13 jun 1983

C 08 G 85/00

(41) Alm. tilgængelig: 15 dec 1983

C 09 D 7/00

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 11 jul 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 14 jun 1982 US 388202

(73) Patenthaver: *UNION CARBIDE CORPORATION; Old Ridgebury Road; Danbury, Connecticut 06817, US

(72) Opfinder: Kenneth Look *Hoy; US, Richard Charles *Hoy; US

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Vandopløselig termoplastisk organisk polymer med hydrofobe segmenter og fremgangsmåde til dens fremstilling

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2704-83

En vandopløselig, termoplastisk organisk polymer har segmenter af bundtede monovalente hydrofobe grupper. Polymerene tilvejebringer bedre fortykkelse og udjævning i vandige systemer ved micelle-lignende associationer og bistår ved suspension af findelte materialer i ikke-vandige systemer.

DK 168921 B1

fortsættes

FIG. 1
(PRIOR ART)

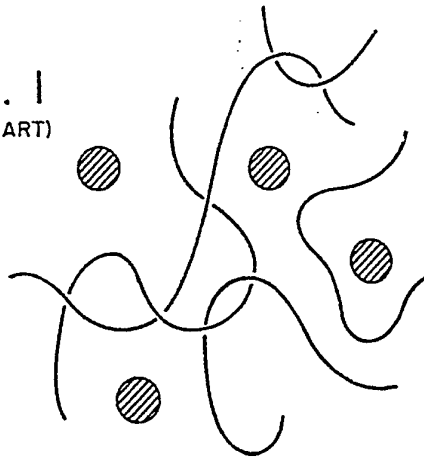


FIG. 2
(PRIOR ART)

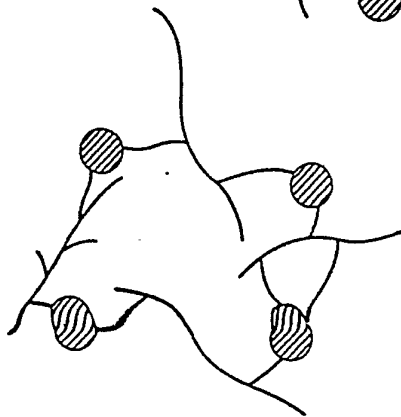
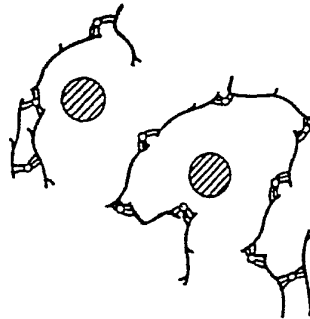


FIG. 3



Den foreliggende opfindelse angår en vandopløselig, termoplastisk organisk polymer med hydrofobe segmenter og en fremgangsmåde til dens fremstilling.

Der foreligger adskillige grundteorier, ifølge hvilke man mener, at vandopløselige polymere fortykker vandige systemer såsom malinge på vandbasis og latexmalinger. Teorien om "kædesammenfiltrering" kræver, at polymeren skal have en meget høj molekylevægt, der i opløsning forvandles til et yderst stort hydrodynamisk volumen. Fortykkelsen indtræffer, fordi de lange solvaterede polymerkæder sammenblandes med hinanden, så at der opstår "kædesammenfiltreringer". Fig. 1 på den ledsagende tegning illustrerer en simplificeret model af denne fortykkelsesmekanisme. I fig. 1 illustrerer linierne opløselige fortykkelsespolymermolekyler, og de skraverede cirkler gengiver latexpartikler hvor både polymere og partikler er suspenderet i et vandmedium. De springende punkter i denne model er (a) der er ingen vekselvirkning mellem de vandopløselige fortykkelsespolymerkæder og latexpartiklerne, b) under betingelser med forskydningskraft orienteres de vandopløselige fortykkelsespolymerkæder eller deformeres visko-elastisk, hvilket resulterer i en mindre viskositet (forskydningsfortynding), og c) når forskydningskraften fjernes, restitueres de viskoelastiske polymerkæder straks, hvilket resulterer i meget ringe sammenflydnings- og udjævningssegenskaber for det vandige system. Man mener, at de mere etablerede fortykkelsemidler, dvs. de traditionelle på cellulosebasis, naturlige gummiarter og syntetiske, vandopløselige polymere med meget høj molekylevægt opnår deres fortykkelsesvirkninger ved hjælp af denne "kædesammenfiltreringsmekanisme", der er illustreret i fig. 1.

En anden teori med hensyn til fortykkelse i vandige systemer kan kaldes "partikelbrodannelse" eller "associeringsfortykkelse". Denne teori er fremsat af malingsteknologer hos Dow Chemical Company for at forklare den fortykkelsesvirkning, der forekommer i latexmalinger og malinge på vandbasis ved hjælp af visse syntetiske fortykkelsesmidler. "Partikelbrodannelse"-teorien er beskrevet i en brochure med titlen "'ELT' Experimental Liquid Thickeners CD-30255.02L og

0

XD-30457.02L", der uddeles af Dow Chemical Company.

Partikelbrodannelsesteorien fremsættes for at forklare fortykkelsesegenskaberne hos syntetiske fortykkelsesmidler med forholdsvis lav molekylvægt, der er beskrevet i en række patentskrifter, herunder USA patentskrift nr. 3.779.970.

Disse polymere er sammensat af to forskellige segmenter: (1) polymerens grundkæde, der er vandopløselige, og (2) lange polyalkylenoxid-forgreninger, hver med en endestillet hydrofob molekylidel. De lange forgreninger er fastgjort på polymergrundkæden med en stærk lighed med tænderne på en kam på kammens ryg, så at disse polymere karakteriseres som "kam-polymere". Kombinationen af polyalkylenoxid-forgreningerne med endestillede hydrofobe molekyledele giver polymeren nogle af et overfladeaktivt middels kvaliteter. Følgelig foreslås det, at disse kam-polymers fortykkelsesvirkning indtræffer på grund af en brodannelse fra partikel til partikel, ved hvilken det postuleres, at den hydrofobe molekylidel, der afslutter den enkelte tand i copolymeren, adsorberes ved latexpartikkelens overflade i stærk lighed med et overfladeaktivt middel. Eftersom der findes mange tænder på hver polymergrundkæde kan samtidig vekselvirkning mellem et enkelt polymermolekyle og to eller flere partikler skabe et tilsyneladende tre-dimensionalt netværk. Dette pseudo-netværk anses for at være årsagen til viskositetsforøgelsen. Fig. 2 på tegningen illustrerer denne partikelbrodannelsesteori. De vigtigste aspekter ved denne teori er (a) en specifik vekselvirkning, dvs. adsorption er nødvendig for den overfladeaktive tand ved partikeloverfladen, idet det antages, at den hydrofobe tandmolekylidel fortrænger det stabiliserende overfladeaktive middel eller kolloid, der allerede findes på partikeloverfladen, (b) under indvirkning af et forskydningskraftfelt adskilles de partikler i latexen, der danner bro, mekanisk, hvilket bevirker, at de adsorberede tandlignende molekyledele vrides fra overfladen, dvs. desorberes, så at der indtræffer en viskositetsnedgang (forskydningsfortynding), og (c) når forskydningskraften fjernes, er restitutionen diffusionsreguleret og styret af den readsorptionshastighed, der resulterer i

5
10
15
20
25
30
35

0 en viskositetforøgelse med en relativt reguleret hastighed,
så at der opnås gode sammenflydnings- og udjævningssegenskaber.
Polymere med disse strukturer anføres at udvise en bedre
rheologi end dem, der fungerer ved hjælp af "kadesammenfil-
5 trings"-mekanismen. Sådanne polymere hævdes at give malinger
på vandbasis og latexsystemer langt bedre sammenflydnings-
og ujevnskarakteristika end de traditionelle fortykkelses-
midler med celluloseindhold.

Når man går ind for partikel-brodannelsesteorien,
10 må man understrege, hvor kritisk den samlede polymere mole-
kylestruktur er, fordi for at få den hydrofobe molekyldel
til at adsorbere på latexpartikeloverfladen, skal den hydrofo-
be molekyldel være kemisk bundet til en hydrofil molekyldel
af en sådan type, der tillader partikeladsorption og fortræng-
15 ning af det overfladeaktive middel eller kolloidet, der alle-
rede findes på partikeloverfladen. Især USA patentskrift nr.
3.779.970 omtaler i spalte 1, linie 51-59, at "det er vigtigt
for opfindelsen, at den esterificerende molekyldel er en mo-
nohydroxyl, der indeholder ikke-ionisk overfladeaktivt middel,
20 og at den hydrofobe gruppe i det overfladeaktive middel er
anbragt i afstand fra polymergrundkæden ved hjælp af en hy-
drofil polyethylenoxid-(polyoxyethylen)-kæde med mindst ca.
10 oxyethylenenheder i kæden. Desuden skal det ikke-ioniske
overfladeaktive middel har et HLB på mindst ca. 12, fortrin-
25 vis 14." Det omtales også i spalte 4, linie 23-28, at "man
mener, at arten af den hydrofobe gruppe i det overfladeaktive
middel og den afstand, hvormed den er adskilt fra det polyme-
re materiales grundkæde, er vigtigt for at få de forbedrede fly-
de- og udjævningssegenskaber samt fortykkelsesevnen hos latex-
30 malingen." Desuden omtaler USA patentskrift nr. 3.794.608
polymergrundkæder, der indeholder ikke-ioniske eller anioni-
ske hydrofile comonomere samt hydrofobe comonomere, der skal
være afbalanceret på en særlig måde for at give optimale ka-
rakteristika hos fortykkelsespolymeren, således som omtalt i
35 samme skrift, spalte 3, linie 17-25.

Yderligere patentskrifter, der omtaler polymere med
tilfældig struktur, der indeholder bundne overfladeaktive

midler, eller andre copolymerer med vilkårlig konfiguration af hydrofobe grupper, omfatter USA patentskrifterne nr. 4.167.502, 4.169.818, 4.230.844, 4.268.641 og 4.138.381 samt europæisk patentansøgning offentliggjort under nr. 13.836, 5 der omtaler et hydrofob-fattigt miljø ved på side 10, linie 17-19 af bemærke, at polymerens fortykkelsesevne når et maksimum, når der tilsættes overfladeaktivt middel, og europæisk patentansøgning offentliggjort under nr. 11.806 beskriver på side 11, linie 7-11, at "det er kritisk for disse pro- 10 dukters egenskaber, at de indeholder en effektiv mængde af et in situ bundet overfladeaktivt middel for at regulere det vandige systems rheologi, fortykket med den opløseliggjorte emulsionspolymer" og ligner derfor patentskrifterne, der er nævnt på side 3 af denne beskrivelse, derved, at det 15 helt er baseret på de polymere strukturer som helhed.

En anden metode til anbringelse af hydrofobe grupper er omtalt i USA patentskrift nr. 4.079.028. Der omtales polyurethanpolymere med hydrofobe grupper, der maskerer en hydrofil polyetherpolymergrundkæde. Selv om det siges i 20 spalte 7, linie 33-41, at polymerene "fortykket ved en associativ mekanisme såsom micellær eller anden form for associering", siges det i spalte 14, linie 14-28, at endestillede monovalente hydrofobe grupper ønskes. Det siges i spalte 14, linie 66-68, at disse polymerstrukturer er anvendelige 25 til fortykkelse af vand alene. Et andet patentskrift, der har almen interesse, er USA patentskrift nr. 4.209.333, der omtaler stjerne-formede polymere, der benytter en esterbinding som hydrofob tilknytning i stedet for en urethanbinding som beskrevet i det i dette afsnit først nævnte patentskrift.

30 Andre patenter, der har interesse på dette almene felt, er: (1) USA patentskrift nr. 3.970.606, der omhandler vilkårlige interpolymere af N-vinyllactam eller acrylamid, en hydrofob gruppe indeholdende vinylcomonomere og en kationisk molekyledel. I tabel V i spalterne 7 og 8 foreslår dette 35 patentskrift, at efterhånden som indholdet af den hydrofob-

-holdige monomer varieres fra 0,8 mol% til 9,1 mol%, ændres polymerens fortykkelseseffektivitet kun lidt. (2) USA patentskrift nr. 4.228.277 angår vandopløselige substituerede celluloseethere, der er modificeret med C₁₀₋₂₄-alkylgrupper, og skriftet har interesse derved, at det i spalte 7, linie 57-62 anfører, at "de modificerede polymeres opførsel med hensyn til at udvise overfladeaktivitet såvel som deres rheologiske karakter tyder på, at de langkædede modificerede molkyler aggregeres til micelle-lignende klynger i vandige opløsninger, på omtrent samme måde som det sker, når det drejer sig om mere konventionelle overfladeaktive midler". Som sådan siger patentskriftet, at hele polymergrundkæden er involveret i micelle-dannelse. På lignende måde som partikelbrodannelsesteorien anfører patentskriftet i spalte 8, linie 2-5, at "overfladeaktivitet kan også iagttages i betydelig grad i latexmalinger, hvor de med langkædet alkyl substituerede produkter viser en tendens til at adsorbere på ikke-polarer latexpartikler". Patentskriftet omfatter ligeledes den angivelse i spalte 2, linie 62-65, at en ensartet tilstedeværelse af hydrofobe grupper er nødvendig for at opnå fortykkelse. Yderligere siges det i spalte 8, linie 6-16, at viskositet forøges med tilsætning af frit overfladeaktivt middel, hvilket som det herefter forklares er et eksempel på hydrofob-fattige strukturer. (3) Et andet patentskrift af almen interesse er USA patentskrift nr. 4.304.902, der angår vilkårlige copolymere af ethylenoxid og langkædede epoxider.

Den foreliggende opfindelse angår en vandopløselig termoplastisk organisk polymer med en gennemsnitsmolekylvægt efter vægt på mindst 10.000, og som indeholder hydrofobe segmenter, der hver har mindst én monovalent hydrofob gruppe covalent bundet til polymeren, hvilken polymer er ejendommelig ved, at polymeren har en sådan mængde hydrofob-grupperinger med mindst to monovalente hydrofobe grupper pr. hydrofobt segment, at den er tilstrækkelig til at give forøget fortykkelse af vandige opløsninger, der indeholder polymeren, i sammenligning med en polymer med i det væsent-

lige samme struktur, men med enkelte monovalente hydrofobe grupper i stedet for grupperede monovalente hydrofobe grupper, og at hver monovalent hydrofob gruppe giver et molvolumenbidrag på mere end 70, fortrinsvis mere end 160 cm^3 pr.

5 mol og medfører et nominelt bidrag til den beregnede opløselighedsparameter på mindre end 19,4, fortrinsvis (13,3 til 17,4 $(\text{J}/\text{cm}^3)^{\frac{1}{2}}$). Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af en polymer ifølge opfindelsen, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at

10 (a) (1) en hydrofob udgangsforbindelse indeholdende en funktionel gruppe og med en hydrofobgruppering dannet af mindst to monovalente hydrofobe grupper bindes med (2) et vandopløseligt polymert udgangsemne indeholdende en komplementær funktionel gruppe, hvorved den hydrofobe gruppering
15 bindes covalent med polymeren, eller

(b) (1) en funktionel hydrofob udgangsforbindelse med mindst to monovalente hydrofobe grupper i hydrofobgrupperingen omsættes med (2) en komplementær funktionel, vandopløselig præpolymer eller monomer, hvorved de to copolymeri-
20 seres til dannelse af en vandopløselig polymer indeholdende de hydrofobe grupperinger, eller

(c) (1) en funktionel hydrofob udgangsforbindelse med en monovalent hydrofob gruppe omsættes med (2) en komplementær funktionel vandopløselig præpolymer, hvorved de to
25 copolymeriseres til dannelse af en vandopløselig polymer med mindst én hydrofobgruppering indeholdende mindst to monovalente hydrofobe grupper.

Fig. 1 og 2 på tegningen viser fortykkelsesmekanismerne for polymermaterialer ifølge kendt teknik.

30 Fig. 3 viser fortykkelsesmekanismen for et materiale indeholdende en polymer ifølge den foreliggende opfindelse.

Opfindelsen er baseret på, at det har vist sig, at gode fortykkelses- og udjævningsegenskaber hos malinge på vandbasis kan opnås uden skræddersyning af den polymere
35 grundkædestruktur i en udformning som foreslået tidligere. Yderst effektive fortykkelses- og udjævningsegenskaber kan

indføres i malingssystemer på vandbasis uden at det er nødvendigt at sørge for polymere grundkæder af unik struktur, bortset fra sådanne polymere, der har en evne til at kunne opløses i vand i en udstrækning, der er nødvendig for manuel påføring. Det har vist sig, at alt, hvad der er nødvendigt for at få syntetiske vandopløselige fortykkelsesmidler, der er stærkt efterspurgt til anvendelse i malingssystemer på vandbasis, er indføring i en vandopløselig polymergrundkæde af særlige grupperinger af monovalente hydrofobe grupper, herefter omtalt som hydrofobe, som ovenfor defineret. Med disse grupperinger opnås der en vekselvirkning og indbyrdes forbindelse af de forskellige opløste vandopløselige polymere. Denne vekselvirkning og indbyrdes forbindelse resulterer i en associativ tværbinding af disse polymere, så at de i vandig fase danner et netværk, der resulterer i en enestående fortykkelsesvirkning, og giver ligeledes yderst gode flyde- og udjævningsegenskaber. Man mener, at polymerene ifølge opfindelsen giver et system på vandbasis gode fortykkelses- og udjævningsegenskaber ifølge den "micellære brodannelse"-teori.

På fig. 3 findes en gengivelse af den micellære brodannelsesteori, hvor de vedføjede små cirkler repræsenterer micelle-lignende samlinger, der involverer grupperede hydrofobe. De vigtigste træk ved micellær brodannelse er, at: (a) der kræves ingen partikel-polymer-vekselvirkning, for at en fortykkelse skal finde sted (f.eks. har polymerene ifølge opfindelsen evne til at fortykke rent vand), (b) hydrofobernes vekselvirkning sørger for evne til effektivt at tværbinde polymerene tilstrækkeligt til at bevirke en forøgelse af viskositeten og som følge heraf opnåelse af de ønskede fortykkelseskarakteristika, (c) under betingelser med forskydningskraft rives det vandige fortykkelsessystem let fra hinanden, fordi de micelle-lignende samlinger, der dannes for at udvirke tværbindingen, meget let ødelægges af den høje energi, der indføres ved hjælp af forskydningsvirkningen, hvilket resulterer i en hurtig nedgang af viskositeten i den vandige fase i systemet på vandbasis, og (d) når for-

skydningskraften fjernes, sker der en tidsafhængig restitue-
ring af de inter-polymere, micelle-lignende samlinger,
der er nødvendige for at udvirke den ovennævnte tværbidning
af de vandige polymere og til genopbygning af den fortykkede
5 struktur. Denne tidsafhængighed giver de deraf følgende
gode flyde- og udjævningssegenskaber, der er efterspurgt i
malesystemer på vandbasis.

Som anført ovenfor er den micellære brodannelseste-
ori baseret på forekomsten i den vandige fase af intermole-
10 kylære, micelle-lignende samlinger mellem hydrofoberne,
der er knyttet til den vandopløselige polymer. I sin bredeste
karakterisering skal udtrykket "micelle-lignende samling"
forstås som en tilnærmelsesvis aggregering af mindst to hydro-
fobe, hvilken aggregering tjener til at udelukke vand i nær-
15 heden heraf. Micelle-lignende samling kan betragtes som
en samling af hydrofobe, der lokalt udelukker vand. Disse
micelle-lignende samling er dynamiske, molekyllære, hy-
drofobe samlinger, der forekommer i vandig opløsning.
Disse samlinger forekommer kun i rigt mål over en vis kri-
20 tisk koncentration, dvs. den kritiske micelle-koncentration
CMC. CMC kan defineres som den mængde hydrofobholdig forbin-
delse, der er nødvendig for at mætte en opløsning under stan-
dardbetingelser, så at tilsætning af eventuelt yderligere
hydrofobholdig forbindelse vil bevirke en faseadskillelse
25 på molekyllært niveau, hvilket resulterer i dannelsen af micel-
le-lignende samlinger. Ved en koncentration over CMC vil
mængden som sådan af fri hydrofobholdig forbindelse, dvs.
med ikke-associerede hydrofobe, i opløsning ikke forøges.
Ved middeltid, dvs. ligevægt, er antallet og størrelsen af
30 micelle-lignende samlinger konstant ved konstante betin-
gelser, såsom temperatur, koncentration, ionstyrke og lignende.
Varigheden af den tid, hvori en individuel micelle-lignende
samling eksisterer, er afhængig af 1) hydrofobens kemiske
potentiale sammenlignet med dens (vandige) miljø og 2) ste-
35 riske faktorer såsom nærheden mellem én hydrofob og en anden,
hvilket støtter og tilskynder tilnærmelsen mellem to eller

flere hydrofobe indbyrdes. Hydrofobens kemiske potentiale, $\Delta\mu$, kan fastsættes i store træk ved hjælp af ligningen:

$$\Delta\mu = 2RT - \frac{V_s + V_p}{2} (\delta_s - \delta_p)^2 x^2 \quad I$$

5 hvor R er den universelle gaskonstant, T er temperatur i grader Kelvin, V_s og V_p er molvoluminerne af hhv. opløsningsmidlet (vand) og hydrofoben, δ_s og δ_p er opløselighedsparametre for hhv. opløsningsmidlet (vand) og hydrofoben, og x er
 10 koncentrationen af tilstedeværende hydrofob som brøkdelen af voluminet. Denne ligning for kemisk potentiale kan udledes fra teorien om væskers opløselighed i væsker fremsat i The Solubility of Non-Electrolytes af J.H. Hildebrand og R.L. Scott på side 253, udg. af Dover Publication, Inc., New
 15 York, N.Y. i 1964. Jo mere negativ værdien er af $\Delta\mu$, jo stærkere er tilbøjeligheden til dannelsen og opretholdelse af micelle-lignende samlinger. Således er stærke hydrofobe samlinger mulige, når der er stor ulighed mellem molvoluminerne af opløsningsmidlet (vand) og de hydrofobe samt en
 20 stor forskel mellem opløselighedsparametrene. Svage samlinger forekommer, når der kun forekommer små forskelle mellem disse to faktorer. Når det kemiske potentiale er 0 eller positivt, kan der ikke forventes aggregering ved hjælp af hydrofob samling, dvs. micelle-lignende samling, og systemet
 25 er under kritisk micelle-koncentration, CMC. Faktisk skal materialer under sådanne betingelser være indbyrdes opløselige.

Det kritiske træk ved den foreliggende opfindelse er tilvejebringelsen i den vandopløselige polymer af hydrofobe
 30 segmenter, der har monovalente hydrofobe grupper, dvs. hydrofobe, hvor mindst ét af disse hydrofobe segmenter har mindst to hydrofobe, hvorved der dannes en gruppering af hydrofobe inden for det pågældende hydrofobe segment. Især er de hydrofobe inden for et grupperet hydrofobsegment i tæt nærhed og
 35 er fortrinsvis adskilt fra hinanden med ikke mere end 50, særlig foretrukket mindre end 25, covalent bundne atomer

forbundet i rækkefølge, hvilket er tilstrækkeligt til at tilvejebringe forøget fortykkelse af vandige opløsninger, der indeholder polymeren, ved hjælp af dannelsen af intermolekylære, micelle-lignende samlinger. Et hydrofobt segment er defineret som den del af den vandopløselige polymer, der har mindst én hydrofob, idet mindst et hydrofobt segment i polymeren har mindst to hydrofobe. Sådanne grupperinger har alene den funktion at tilvejebringe kernetdannelse af usædvanligt stærke, intermolekylære micelle-lignende samlinger, når de inkorporeres i et vandigt medium. Ved foretrukne udførelsesformer indeholder den vandopløselige polymer gennemsnitligt mere end 0,25, fortrinsvis fra 0,4 til 11 grupperede hydrofobsegmenter pr. polymermolekyle. Polymeren kan indeholde op til en væsentlig andel hydrofobe segmenter med grupperede hydrofobe. Ved en anden udførelsesform har hovedsagelig alle de hydrofobe segmenter i den vandopløselige polymer grupperede hydrofobe.

Det gennemsnitlige antal hydrofobe pr. hydrofobt segment er fortrinsvis større end 1,2. Det gennemsnitlige antal hydrofobe pr. grupperet hydrofobsegment ligger fortrinsvis fra 2 til 6, og særlig foretrukket fra 3 til 4 hydrofobe pr. hydrofobt grupperet hydrofobsegment. Antallet af hydrofobe pr. hydrofobt segment, der er nødvendigt for at tilvejebringe optimal fortykkelseeffektivitet, kan ned-sættes ved enten at forøge den hydrofobe molære volumen eller ved at reducere dens bidrag til opløselighedsparameteren.

Polymeren indeholder fortrinsvis fra 2 til 25 hydrofobe segmenter, både grupperede og ikke-grupperede, og særlig foretrukket fra 7 til 11 segmenter pr. molekyle. Antallet af hydrofobe segmenter er ikke kritisk, når blot der tilvejebringes et tilstrækkeligt antal grupperede hydrofobsegmenter til at muliggøre dannelsen af intermolekylære, micelle-lignende samlinger, når polymeren foreligger i vandig opløsning.

Fordelene ved den foreliggende opfindelse kan i mange

tilfælde opnås ved en forholdsvis lav koncentration af polymermolekyler, der indeholder grupperede hydrofobe blandet med polymermolekyler, der ikke indeholder sådanne hydrofobe.

Sammensætningen af de hydrofobe forbindelser, hvorfra de hydrofobe er afledt, er ikke kritisk, når blot de hydrofobe tilvejebringer et bidrag i molvolumen på mere end 70 cm³ pr. mol og fortrinsvis mere end 160 cm³ pr. mol og yder et nominelt bidrag til den beregnede opløselighedsparameter på mindre end 19,4 (J/cm³)^{1/2} og fortrinsvis fra 13,3 til 17,4 (J/cm³)^{1/2}. De forskellige hydrofobes bidrag med hensyn til molvolumen og opløselighed kan let skønnes ud fra deres struktur, ved hjælp af metoder, der er rigeligt beskrevet i litteraturen, jfr. "New Values Of The Solubility Parameter From Vapor Pressure Data" af K.L. Hoy, Journal of Paint Technology, bd. 482., 116 (1970), "Solubility Parameters For Film Formers", af H. Budell, Official Digest, 726 (1955), "Molar Volume Additivity of Polymers", af R. Kawai, Chemistry of High Polymers (Japan), bd. 13, side 139-147 (1956) og Properties of Polymers af D.W. Van Krevelan, Elsevier/North-Holland, Inc., New York, N.Y. kapitel 7, 129, (1976).

Nogle foretrukne hydrofobe omfatter: alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl, aralkyl-carbonhydrider med 6 eller flere carbonatomer med fluor substitueret alkyl, cycloalkyl, aryl, alkaryl og aralkyl med 3 eller flere carbonatomer og mindst ét fluoratom samt organosiloxan indeholdende organiske grupper.

I tabel I anføres de udregnede molvoluminer og opløselighedsparametre for forskellige udvalgte hydrofobe.

0

Tabel I

Beregnete molvolumener og opløselighedsparametre for udvalgte

5

		<u>hydrofobe</u>	
	Hydrofobe	Molvolumen cm ³ /mol	Opløselighedsparameter (J./cm ³) ^{1/2}
	Perfluorethylmethyl	78,7	13,96
10	n-Pentyl	83,7	16,50
	Tolyl	90,1	18,50
	n-Hexyl	99,2	16,62
	Perfluorpropylmethyl	104,6	13,80
	Ethylphenyler	105,6	18,32
15	n-Heptyl	114,7	16,72
	Cumyl	115,2	18,32
	n-Propylphenyler	121,2	18,20
	n-Octyl	130,3	16,79
	Perfluorbutylmethyl	130,6	13,69
20	n-Butylphenyler	136,7	18,10
	n-Nonyl	145,8	16,85
	n-Pentylphenyler	152,3	18,01
	Perfluorpentylmethyl	156,6	13,61
	n-Decyl	161,3	16,89
25	Isohexylphenyler	161,8	17,67
	n-Hexylphenyler	167,8	17,95
	n-Undecyl	176,9	16,93
	n-Heptylphenyler	183,4	17,89
	Lauryl	192,4	16,97
30	n-Octylphenyler	198,9	17,85
	Isononylphenyler	208,5	16,91
	n-Nonylphenyler	214,5	17,81
	n-Tetradecyl	223,5	17,01

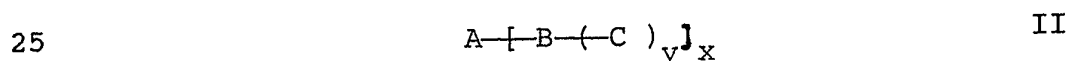
35

Tabel I (forts.)

Hydrofobe	Molvolumen cm ³ /mol	Opløselighedsparameter (J/cm ³) ^{1/2}
n-Decylphenyler	230,0	17,77
5 n-Undecylphenyler	245,6	17,75
n-Hexadecyl	254,5	17,05
Isodoecylphenyler	255,1	17,07
n-Dodecylphenyler	261,1	17,73
Stearyl	285,6	17,09
10 n-Tetradecylphenyler	292,2	17,67
n-Hexadecylphenyler	338,9	17,65
Isooctadecylphenyler	348,5	16,81

Molvolumenbidrag på mindre end 70 cm³ pr. mol er uønsket
 15 til vandige påføringer, eftersom dynamiske dimere, trimere
 og tetramere vandmolekylophobninger (dannet af vandmoleky-
 lernes hydrogenbinding) er overvejende i sådanne opløsninger.
 Som sådan vil hydrofobe, der tilvejebringer et molvolumen-
 bidrag på mindre end 70 cm³ pr. mol ikke give en signifikant
 20 forskel mellem molvoluminet af de aggregerede vandmolekyler
 og sådanne mindre hydrofobe.

Polymerene ifølge den foreliggende opfindelse kan
 strukturelt defineres som omfattende forbindelser med formlen



hvor A er et vandopløseligt polymersegment, B er et divalent
 forbindende segment med en covalent binding eller et poly-
 valent organisk radikal, C er en monovalent hydrofob gruppe,
 30 antallet af hydrofobe segmenter, x, defineret ved B-(C)_y,
 er større end 0, og antallet af hydrofober, C, i hvert hydro-
 fobsegment, defineret som y, er større end eller lig med 1,
 hvilket giver et gennemsnit af alle y-værdier, $\bar{y}$, over 1,
 dvs.

$$35 \quad \bar{y} = \frac{\sum_{n=1}^x y_x}{x} > 1 \quad \text{III}$$

y-Værdien i ligning II angiver antallet af hydrofobe pr. hydrofobt segment. x-Værdien angiver det gennemsnitlige antal hydrofobe segmenter pr. molekyle. Ligningen III angiver den nødvendige mængde hydrofob-grupperinger, derved at det
 5 gennemsnitlige antal hydrofobe pr. hydrofobt segment, $\bar{y}$, er større end 1. Det gennemsnitlige antal hydrofobe pr. hydrofobt segment, $\bar{y}$, defineres som det samlede antal hydrofobe (dvs. summen af alle hydrofobe pr. hydrofobt segment, $\sum y_x$), divideret med det samlede antal hydrofobe segmenter, $\sum x$.

10 Det forbindende segment B, kan være vandopløseligt eller vanduoopløseligt. De hydrofobe segmenter, $B-(C)_y$, kan være knyttet vedhængende til $\sum x$ endestillede og/eller interne bindinger i den vandopløselige polymergrundkæde A, eller det forbindende segment, B, kan være inkorporeret som en del af
 15 polymergrundkæden mellem flere vandopløselige polymersegmenter.

Produktgenskaber

Polymerene ifølge den foreliggende opfindelse finder anvendelse i såvel vandige som ikke-vandige systemer. De kan anvendes til at behandle uorganiske findelte materialer såsom
 20 fyldstoffer og pigmenter til ændring af disses overfladekarakteristika, hvorved partikelfugtningen forøges, når de inkorporeres i et harpikssystem. Således kan fyldstoffer som siliciumoxid, zinkoxid, wollastonit, calciumcarbonat, glasfiber, lerarter, molekylesigter og lignende suspenderes mere effektivt i harpikssammensætninger, der indeholder en forholdsvis
 25 lille mængde af polymerene ifølge opfindelsen. Polymerene kan også anvendes til behandling af overflader af disse findelte materialer, før de tilsættes eller inkorporeres i en harpikssammensætning. Hvis det findelte materiale, der tilsættes harpiksen, har et vandrigt lag på overfladen eller hydratiseres, forventes det, at den vandopløselige del af polymeren ifølge opfindelsen i en vis udstrækning vil opløses i
 30 dette lag og derved tilvejebringe i det mindst et monolag af polymerstrukturen omkring det findelte materiale. Følgelig
 35 vil de hydrofobe grupperinger i polymeren strække sig bort fra den vandrige del af overfladen på partiklerne og vil blive

inkorporeret i den kontinuerlige fase (matrice) af harpiks-sammensætningen, hvortil disse findelte materialer tilsættes. Fordelen i dette særlige tilfælde er, at ved at fugte overfladen med et materiale, der er forligeligt med den pågældende overflade og ved at forsyne den med hydrofobe grupperinger, der er stærkt forligelige med harpiksen, hvori det findelte materiale skal inkorporeres, vil det blive lettere at fugte det findelte materiale med harpiksen, hvortil det tilsættes, hvorved det findelte materiale på en mere effektiv måde suspenderes i harpiksen.

Når den vandopløselige, termoplastiske organiske polymer ifølge opfindelsen anvendes i en vandig opløsning, tilvejebringes den i en mængde, der er tilstrækkelig til at give en fortykkelse af den vandige opløsning. "En mængde, der er tilstrækkelig til effektiv fortykkelse" defineres som den mængde polymer, hvadenten den er alene eller kombineret med kendte polymerfortykkelsesmidler, der er nødvendig for at give forøget fortykkelse. En sådan mængde ligger i reglen i intervallet mellem ca. 0,05 og ca. 10 vægtprocent, fortrinsvis mellem ca. 0,1 og ca. 5 vægtprocent og særlig foretrukket mellem ca. 0,2 og ca. 2 vægtprocent af den samlede sammensætning. Sådanne fortykkede sammensætninger er anvendelige til et bredt udvalg af anvendelsesformål, såsom latexmidler.

Med hensyn til vandige systemer foreligger der yderligere understøtning af den "micellære brodannelsesteori ved sammenligning mellem reaktionen over for tilsat overfladeaktivt middel på viskositeten af opløsninger af polymere med en enkelt hydrofob pr. segment og polymere med grupperinger af sådanne hydrofobe pr. segment. Som det fremgår af eksempel 51, udviser polymere, der indeholder grupperede hydrofobsegmenter, en nedgang i viskositet, når overfladeaktive forbindelser i begyndelsen tilsættes til opløsningen. Tilsætningen af overfladeaktive forbindelser, der resulterer i en nedgang i viskositeten af opløsninger af polymere med grupperinger af hydrofobe, skyldes formentlig loven om massevirkning, derved at det tilsatte frie overfladeaktive middel

konkurrerer med andre hydrofobe i micelle-lignende samlinger. Med andre ord, det tilsatte frie overfladeaktive middel har en tendens til at danne ikke-tværbindende micelle-lignende samlinger med enkelte hydrofobe segmenter, hvorved den inter-
5 molekylære samling mellem to eller flere hydrofobe segmenter fra forskellige polymere undertrykkes. I modsætning hertil omtales det, at kendte polymere, der indeholder enkelte hydrofobe pr. hydrofobt segment, udviser stigende begyndelsesviskositet ved tilsætning af overfladeaktive midler, således som det er omtalt tidligere. Sådanne viskositetsstigninger kan skyldes dannelsen af micelle-lignende samlinger, hvor de overfladeaktive midler tilvejebringer en tilstrækkelig masse af monomert frit overfladeaktivt middel, så at der opstår en tilnærmelse til CMC for en sådan "hydrofob-
15 fattig" polymeropløsning. Polymere med segmenter med enkelte hydrofobe udviser også en nedgang i viskositet, når først en maksimal viskositet er nået ved tilsætning af overfladeaktivt middel. Ud over dette maksimum overvinder virkningen af tilsætning af mere frit overfladeaktivt middel den fremmede virkning, som tilsætning af overfladeaktivt middel har på de "hydrofob-fattige" kendte polymere (dvs. med kun enkelte hydrofobe i hvert segment).

Polymerfremstilling

Polymerene ifølge opfindelsen kan fås ved omsætninger, hvori er involveret vandopløselige monomere eller polymere
25 reagenser og hydrofobe reagenser, dvs. forbindelser, der indeholder monovalente hydrofobe grupper. Eventuelt kan der også foreligge en forbindende monomer som en bindende forbindelse mellem det vandopløselige reagens og det hydrofobe
30 reagens.

Polymerene ifølge opfindelsen kan fremstilles ved:

(A) at binde de ønskede hydrofobe til et vandopløseligt polymert udgangsemne med en gennemsnitlig molekylvægt efter vægt på mindst 10.000 indeholdende funktionelle grupper, der er tilgængelige for binding af de hydrofobe til
35 polymeren uden at forlænge kædelængden i polymerens vand-

opløselige del,

(B) at omsætte kondensationsmonomere og/eller præpolymere til dannelse af kondensationspolymere (herunder tilføjes af en isocyanat til en funktionel gruppe, der indeholder et aktivt hydrogen), hvoraf mindst én indeholder den nødvendige hydrofobe komponent, eller

(C) at omsætte olefinisk umættede monomere og/eller præpolymere ved additionspolymerisation, hvoraf mindst én indeholder den nødvendige hydrofobe bestanddel.

10 Polymeren, der er betegnet (A) ovenfor, kan være en hvilken som helst vandopløselig naturligt forekommende polymer, en hvilken som helst vandopløselig modificeret naturligt forekommende polymer eller en hvilken som helst vandopløselig syntetisk fremstillet polymer, f.eks. afledt af de præpolymere, der herefter er beskrevet for (B) og (C).

15 Som eksempler på sådanne naturligt forekommende polymere kan nævnes: gelatine, naturlige gummiarter, kasein, stivelse og alginater. Modificerede naturligt forekommende polymere er modificerede cellulosepolymere, hvor modifikationen bevirker, at cellulosepolymeren bliver vandopløselig. 20 Eksempler på sådanne polymere er stivelsesderivater, hydroxyethylcelluloser dannet ved at omsætte ethylenoxid med cellulose i en sådan grad, at der dannes en polymer, der er opløselig i en vis mængde vand, vandopløselig carboxymethylcellulose, med kvaterniseret ammonium substituerede celluloser 25 såsom "Polymer JR"® fra Union Carbide Corporation, som er en cellulospolymer omhandlet i USA patentskrift nr. 3.472.840, og andre sådanne cellulosederivater. De andre naturligt forekommende polymere kan alle oxyethyleres ved omsætning med 30 ethylenoxid eller omsættes med andre reagenser, der tilvejebringer funktionalitet og ikke væsentligt hindrer polymerenes egentlige opløselighed i vand.

Med hensyn til kondensationspolymerene under betegnelse (B) ovenfor omfatter eksempler herpå kondensationspolyaminder og -polyestere, polyethere og polyurethaner. 35 Med hensyn til sidstnævnte defineres udtrykket kondensa-

tionspolymer som omfattende ikke blot sådanne polymere, der dannes ud fra monomermolekyler, der forenes med tab af enkle molekyler såsom vand, men omfatter også polymere dannet ved kemiske reaktioner, hvor omlejringen af de funktionelle molekyldele i monomermolekylerne under polymerisation gør, at der ikke forekommer tab af et simpelt molekyle.

Disse polymere opnås ved kendte kondensationsreaktioner ved at omsætte polyfunktionelle reagenser, der har tilstrækkelige komplementære funktionelle grupper, til at der sker kondensation og polymerisation. Eksempler på sådanne funktionelle grupper, der anses for komplementære til udvirkning af kondensation og polymerisation, er følgende:

	<u>Funktionel gruppe</u>	<u>Komplementær funktionel gruppe</u>
		-N=C=O
		-COOH
	-NH ₂	-COCl
	-OH	
	-SH	$\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$
		-C-Cl (Williamson syntese)
		-COOR ^O (OR ^O er en esterdannende gruppe)
		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \end{array} \quad (\text{Michael tilsætning})$
		-CHO
		-CH ₂ OH (methyolol)

Det er klart, at kombinationer af andre funktionelle grupper end de ovenfor omtalte kan anvendes ved udøvelsen af den foreliggende opfindelse.

Polymerene betegnet (C) ovenfor er et produkt af omsætningen af monomere eller præpolymere bestanddele, der reagerer indbyrdes ved additionspolymerisation via olefinisk umættede dobbeltbindinger. Med hensyn til additionspolymere omfatter eksempler herpå polyacrylsyreforbindelser såsom polyacrylater, polymethacrylater, polyhydroxyethylacrylater og polyacrylamider og polyvinylforbindelser.

I bredeste forstand kan de vandopløselige termoplastiske organiske polymere ifølge opfindelsen fremstilles ved anvendelse af en af to grundmetoder. Ved en første udførelsesform for fremstilling af kondensationspolymere (B) eller ad-
5 ditionspolymere (C) som beskrevet ovenfor omsættes de hydrofobe reagenser og de vandopløselige polymere eller monomere reagenser og eventuelt forbindende monomere enten før eller under polymerisationen til dannelse af polymeren ifølge opfindelsen med grupperede hydrofobe segmenter. Ved en anden udførelsesform for fremstilling af en hvilken som helst af polymerene
10 (A), (B) eller (C) ovenfor er det vandopløselige polymerreagens en polymer med forholdsvis høj molekylvægt med en gennemsnitsmolekylevægt efter vægt på mindst 10.000. Ved denne udførelsesform har det vandopløselige polymerreagens flere funktionelle
15 side- og/eller endestillede grupper, der er reaktionsdygtige med funktionelle grupper i monofunktionelle, polyhydrofobe forbindelser, der tillader binding på den vandopløselige termoplastiske organiske polymer, så at der tilvejebringes en vis mængde hydrofob-grupperinger, der er tilstrækkelig til at til-
20 vejebringe forøget fortykkelse af vandige opløsninger, der indeholder polymeren.

Ved den første udførelsesform kan der benyttes en række forskellige polymerisationsmetoder til fremstilling af polymere med grupperede hydrofobsegmenter. En af disse metoder,
25 der er ret effektiv, er forud at danne en polyhydrofob forbindelse med en hydrofob-gruppering før polymerisation. På denne måde sikres inkorporeringen af grupperede hydrofobsegmenter. Ved anvendelse af en sådan metode kan den foregående dannelse af det polyhydrofobe reagens ske ved at omsætte hydrofobe
30 reagenser, der indeholder en hydrofob, sammen eller med en forbindende monomer til fremstilling af et polyhydrofobt reagens med grupperede hydrofobsegmenter. Disse polyhydrofobe reagenser kan derefter polymeriseres med et vandopløseligt polymert eller monomert reagens til opnåelse af en vandoplø-
35 selig termoplastisk organisk polymer med en gennemsnitsmolekylvægt efter vægt på mindst 10.000.

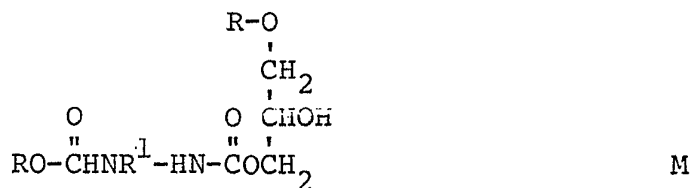
Ved en anden polymerisationsproces benyttes kinetikken i polymerisationsreaktionen til at tilvejebringe dannelse af grupperede hydrofobsegmenter. Ved at tilvejebringe en difunktionel forbindende monomer med funktionelle molekyldele, 5 der selektivt polymeriserer med funktionelle molekyldele i det hydrofobe reagens, selv i nærvær af det vandopløselige polymerreagens (med funktionelle molekyldele, der er mindre reaktionsdygtige med den forbindende monomer), kan der først dannes grupperede hydrofobsegmenter, efterfulgt af forlængelse af 10 polymeren med det vandopløselige polymerreagens. Således kan en polymer på urethanbasis afledes ud fra en polyoxyethylenglycol som vandopløselig polymereagens, et diisocyanat som forbindende monomer og en hydrofob diamin som det hydrofobe reagens. Eftersom aminer almindeligvis reagerer langt hurtigere med isocyanater end alkoholer, vil tilsætning af et diisocyanat til en opløsning af polyoxyethylenglycolen og den 15 hydrofobe diamin resultere i gruppering af den hydrofobe diamin efterfulgt af polymervækst, når polyetherglycolen inkorporeres.

En tredje polymerisationsmetode omfatter fremstilling 20 af en præpolymer af det vandopløselige polymersegment og forning af sådanne præpolymere med en ækvivalent eller større molær mængde hydrofobe forbindelser med enkelte hydrofobgrupper. Ved hjælp af en sådan metode sikres dannelsen af grupperede hydrofobsegmenter på basis af statistiske overvejelser. 25 Når molforholdet mellem hydrofobe reagenser og præpolymer forøges, forøges antallet af hydrofobe pr. gruppering tilsvarende.

Som beskrevet for hver af de ovennævnte grundmetoder kan inkorporeringen af hydrofobe grupperinger i sådanne polymere, hvad enten det er polymer (A), (B) eller (C), ske 30 ved fremstillingen af grupperede hydrofobe associeret inden for de polyhydrofobe forbindelser, der har den nødvendige funktionelle gruppe, der muliggør, at de grupperede hydrofobe kan blive introduceret i og udgøre en del af den polymere struktur. Dette belyses af det følgende og i eksempler. I 35 disse illustrerende eksempler er R en monovalent hydrofob gruppe.

0

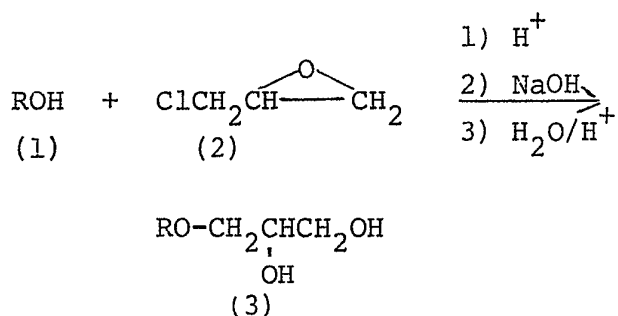
I.



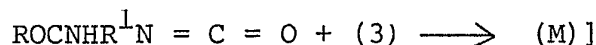
5

["(M)"] dannes ved hjælp af reaktionerne i nedenstående reaktionsskema:

10



15

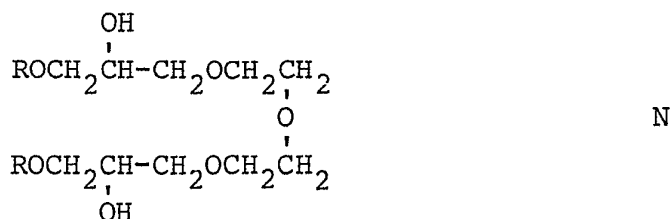


hvor R^1 er en hvilken som helst organisk gruppe forenet til to (2) isocyanatogrupper, der danner en forbindende monomer som defineret nedenfor, såsom 2,4- og/eller 2,6-toluendiisocyanater, 1,4-tetramethylendiisocyanat, 1,6-hexamethylendiisocyanat, bis(4-isocyanatophenyl)methan, norbornyldiisocyanaterne og lignende. Andre anvendelige diisocyanater omtales nedenfor.

25

II.

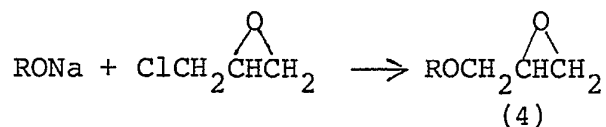
30



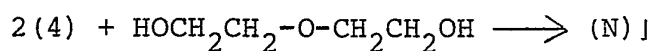
["(N)"] kan dannes ved følgende reaktionsrække:

35

0

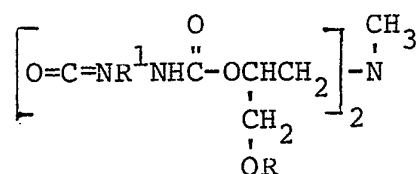


5



III.

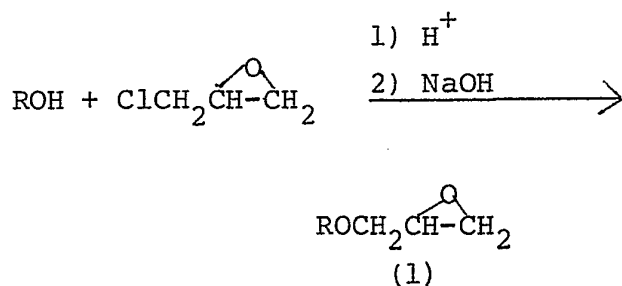
10



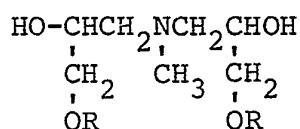
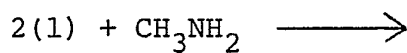
O

["(O)"] kan dannes ved følgende reaktionsrække:

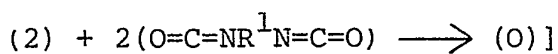
15



20

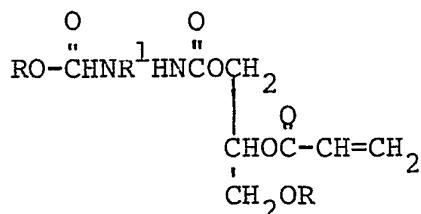


25



IV.

30



P

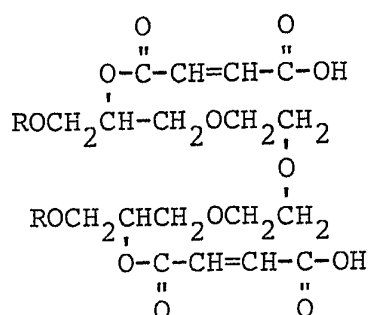
35

["(P)"] kan dannes ved at omsætte acryloylchlorid med "(M)" ovenfor]

0

V.

5

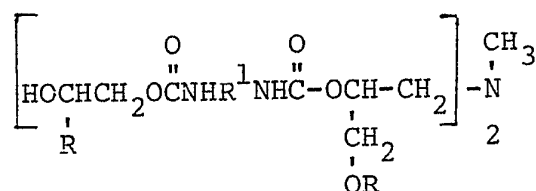


Q

10 ["Q"] dannes ved at omsætte maleinsyreanhydrid med "(N)" ovenfor.

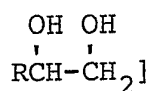
VI.

15



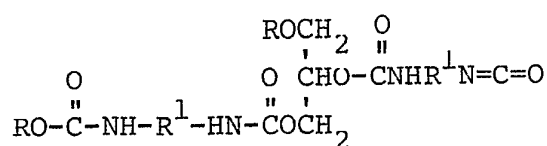
S

["(S)"] kan dannes ved at omsætte 1 mol "(O)" med to mol



20

VII.



T

25

["(T)"] kan dannes ved at omsætte 1 mol "(M)" ovenfor med 1 mol af et diisocyanat.]

30 Polymerene ifølge den foreliggende opfindelse indeholder hydrofobe afledt af hydrofobe reagenser, der kan omsættes direkte eller gennem en forbindende monomer med de vandopløselige polymerreagenser eller kan bindes på den vandopløselige polymergrundkæde eller en sidegruppe knyttet til grundkæden. De hydrofobe reagenser indeholder mindst én monovalent

35 hydrofob gruppe eller ved en foretrukket udførelsesform består af polyhydrofobe forbindelser, der indeholder flere monovalente hydrofobe grupper. De hydrofobe forbindelser kan være

0

monofunktionelle eller difunktionelle afhængigt af den reaktionsproces, der er nødvendig, for kemisk at binde de hydrofobe reagenser til det vandopløselige reagens eller til den forbindende monomer.

5

Nogle af de specifikke eksempler på foretrukne hydrofobe reagenser, der kan anvendes til dannelse af grupperinger af hydrofobe, der kan inkorporeres i polymeren enten vedhænge eller som en bestanddel under passende reaktionsbetingelser eller reaktionsrække, er: 1) 1,2-epoxider såsom 1,2-octenoxid, 1,2-dodecenoxid, 1,2-hexadecenoxid og 1,2-octadecenoxid, 2) alkyl- eller isoalkyl-1,2- og -1,3-dioler såsom 1,2-octandiol, 1,2-decandiol, 1,2-dodecandiol, 1,2-tetradecandiol, 1,2-hexadecandiol, 1,2-octadecandiol, 1,2-eicosandiol, 1,3-nonandiol, 1H, 1H, 2H, 2H, 3H-perfluornonan-1,2-diol, reaktionsproduktet af diethylenglycol og et alkylenoxid såsom 1,2-octenoxid, 1,2-dodecenoxid, 1,2-hexadecenoxid og 1,2-octadecenoxid, 1H, 1H, 2H, 3H, 3H-perfluornonylenoxid, reaktionsproduktet af lauryl- eller cetylalkoholer og 1,2-dodecenoxid eller 1,2-hexadecenoxid, og polyoxyalkylerede reaktionsprodukter af de ovennævnte forbindelse, 3) hydroxyaminer såsom di(hydroxyethyl)dodecylamin, di(hydroxyethyl)hexadecylamin, polyoxyethyl-dodecylamin, polyoxyethylhexadecylamin, 1-amino-2-hydroxy-dodecan, 1-amino-2-hydroxytetradecan og 1-(N-dodecylamino)-2-hydroxytetradecan, 4) alkener såsom 1-dodecen, 1-tetradecen og 1-hexadecen, 5) diaminer såsom 1,2-diaminododecan og 6) dicarboxylsyrer såsom laurylmalonsyre og octylravsyre.

De mest foretrukne hydrofobe reagenser omfatter alkyler med mindst ca. 6 carbonatomer. Foretrukne polyhydrofobe forbindelser omfatter polyetheralkoholer. En særligt foretrukket hydrofob forbindelse er 1,2-hexadecandiol.

Mængden af hydrofobe forbindelser, der kan tilsættes for at producere de hydrofobe på de vandopløselige polymere, kan ligge i intervallet fra ca. 0,01 til ca. 10 vægtprocent, særlig foretrukket ca. 0,1 til ca. 5 vægtprocent og mest foretrukket fra ca. 0,5 til ca. 2,5 vægtprocent af det samlede polymerprodukt.

35

Med hensyn til de polymere reagenser med betegnelsen (A) kan de polyhydrofobe forbindelser være koblet til sådanne polymerreagenser via en funktionel gruppe langs med polymeren. De funktionelle grupper af de vandopløselige polymerreagenser indeholder molekyldele, der giver den nødvendige reaktionsdygtighed for kemisk at binde det vandopløselige polymerreagens til de hydrofobe reagenser. Sådanne molekyldele kan enten være aktivt hydrogen, f.eks. hydroxyl, sulfhydryl eller amino eller den tilsvarende komplementære funktionalitet hos isocyanat, carboxylat eller anhydrid. I de tilfælde, hvor reagenserne i det vandopløselige polymerreagens og det hydrofobe reagens er identiske, kan der anvendes en forbindende monomer af den tilsvarende komplementære type til at binde den hydrofobe til den vandopløselige polymer.

Andre eksempler på sådanne funktionelle grupper omfatter hydroxyler, sulfhydryler, aminoforbindelser, ethylenisk umættede forbindelser, epoxider, carboxylsyrer, carboxylestere, carboxylsyrehalogenider, amider, phosphater, sulfonater, sulfonylhalogenider, organiske silaner, acetylenner, phenoler, cykliske carbonater, isocyanater og carbodiimider. Koblingen af sådanne polyhydrofobe forbindelser til polymeren via sådanne aktive hydrogen kan opnås ved reaktioner, hvori sådanne aktive hydrogen deltager såsom de funktionelle kondensationsgrupper, der er vist ovenfor.

Således kan f.eks. hydroxyethylcellulose, polyvinylalkohol eller polyacrylamider få en grupperet hydrofob-substituering indført ved at omsætte funktionelle hydroxyethyl-, hydroxyl- eller aminogrupper respektivt på disse polymere med en komplementær funktionel polyhydrofob forbindelse såsom T ovenfor. Der kan anvendes mange andre slags komplementære funktionelle forbindelser indeholdende grupperede hydrofobe.

Med hensyn til de polymere reagenser med betegnelsen (B) er det hydrofob-holdige reagens typisk polyfunktionelt, fortrinsvis difunktionelt, så at dannelsen af en termoplas-

tisk polymer sikres. Eksemplerne bidrager til listen over den type forbindelser, der kan anvendes. Mange andre slags komplementære difunktionelle forbindelser indeholdende grupperede hydrofobe, der falder inden for omfanget af den foreliggende forbindelse, kan anvendes.

Ved en foretrukket udførelsesform fås en forbindende monomer også som en bindende forbindelse mellem det vandopløselige polymerreagens og et hydrofobt reagens med en monovalent hydrofob gruppe. Den forbindende monomer er fortrinsvis difunktionel med mindst to endestillede difunktionelle grupper, der sørger for den reaktionsdygtighed, der er nødvendig for kemisk at bindes til de hydrofobe reagenser og til det vandopløselige polymereagens.

Mængden af forbindende monomere, der kan omsættes til et vandopløseligt reagens eller hydrofobe reagenser, kan ligge i intervallet fra ca. 0,1 til ca. 10 vægtprocent, yderligere foretrukket fra ca. 0,5 til ca. 7 vægtprocent og mest foretrukket fra 1,5 til ca. 4 vægtprocent af det samlede polymerprodukt.

Den forbindende monomer er fortrinsvis en diisocyanatforbindelse med formlen



hvor R^1 er alkylen, cycloalkylen eller arylen, eventuelt substitueret med grupper såsom halogen, alkyl og/eller aryl. Nogle eksempler på sådanne forbindelser er følgende:

2,6- og 2,4-tolylen-diisocyanat (dvs. toluendiisocyanat), bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (dvs. methylen-dianilin-diisocyanat), 1-isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (dvs. isophoron-diisocyanat), 1,4-tetramethylen-diisocyanat, 1,6-hexamethylen-diisocyanat, 2,2,4-trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-decamethylen-diisocyanat, 1,4-cyclohexylen-diisocyanat, bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, m- og p-phenylen-diisocyanat, 4-chlor-1,3-phenylen-diisocyanat, 1,5-naphthalen-diisocyanat, 1,5-tetrahydronaphthalen-dii-

0 socyanat og blandinger deraf. Foretrukne diisocyanater omfatter toluen-diisocyanat, isophoron-diisocyanat og methylen-dianilin-diisocyanat.

Det hydrofobe reagens' funktionalitet vil være
 5 komplementær med de andre reagensers, som anført ovenfor, ved fremstillingen af den ønskede vandopløselige polymer. Foretrukne funktionelle grupper omfatter dioler til hydrofobe forbindelser og diisocyanater til forbindende monomere. Når sådanne polymere skal gøres vandopløselige, må de komplementære reagenser indeholde polære grupper, der ikke er funktionelle grupper, der deltager i kondensationsreaktionen for
 10 at gøre polymeren tilstrækkelig vandopløselig. Når polymeren dannes, vil den enten have den ønskede vandopløselighed eller den kan gøres vandopløselig ved ionisering eller ved
 15 podning af polære grupper såsom methylol eller hydroxyethylgrupper på molekyldele, der indeholder aktivt hydrogen, langs med polymerkæden. I et foretrukket tilfælde indeholder mindst ét af de komplementære reagenser, dvs. det vandopløselige polymerreagens, der anvendes til dannelse af polymer, tilstrækkeligt mange gentagelses-oxyethylengrupper eller aminoethylgrupper til at gøre den opnåede polymer vandopløselig, selv om
 20 polymeren har det omhandlede indhold af hydrofob-grupperinger.

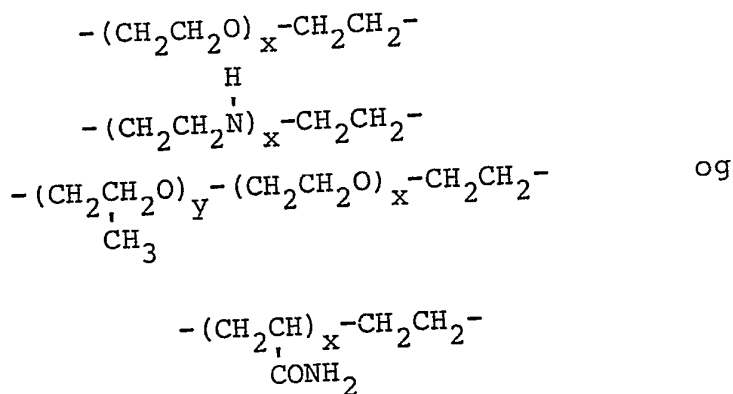
En eksempelvis del af kondensationspolymeren, der har betegnelsen (B), er:

25



VI

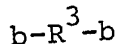
hvor (1) X er en divalent gruppe afledt af et vandopløseligt polymereagens med følgende struktur: $a-R^2-a$, hvor a er en af
 30 de ovenfor anførte funktionelle grupper, og R^2 er en divalent gruppe, såsom



10

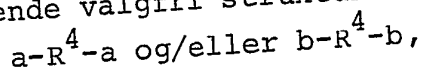
hvor x er et helt tal, der er stort nok til at bevirke, at den opnåede polymer har vandopløselighed, og y er et helt tal, der er mindre end x,

(2) Y er en divalent gruppe afledt af en forbindende monomer med følgende formel



hvor b er en af de ovenfor anførte funktionelle grupper, der er komplementær funktionel, og R^3 er en hvilken som helst divalent organisk gruppe, som ved sammensætning med R^2 og Z sørger for den ønskede vandopløselighed, og

(3) Z er en divalent gruppe afledt af et hydrofob reagens med følgende valgfri struktur:



hvor R^4 har mindst en hydrofob-holdig molekyldel, a og b har den ovenfor anførte betydning, og valget af hver afgøres af det støkiometriske forhold mellem a og b, så at polymeren får den ønskede molekylevægt, og af, at inkorporeringen af bundtede hydrofobe Z i den polymere struktur sikres. Når R^4 kun indeholder en hydrofob, skal den selektive reaktionsdygtighed mellem Y og Z og størrelsen af Y være tilstrækkelig til at tilvejebringe gruppering af hydrofobe i Z. Med andre ord, Y skal være tilstrækkelig lille og skal adskille mindst to hydrofobe i Z-grupperne for at tilvejebringe hydrofobe med tilstrækkelig nærhed til at give micelle-lignende samlinger, der resulterer i forøget fortykkelse af vandige opløsninger med indhold af sådanne polymere.

0

En foretrukket type vandopløselige polymere omfatter polyether-polyurethaner. Sådanne polymere kan afledes fra omsætning af en polyetherdiol som difunktionelt vandopløseligt polymerreagens, et diisocyanat som en difunktionel
5 forbindende monomer og en ikke-ionisk hydrofob dihydroxyforbindelse som difunktionelt hydrofobt reagens med en monovalent hydrofob gruppe.

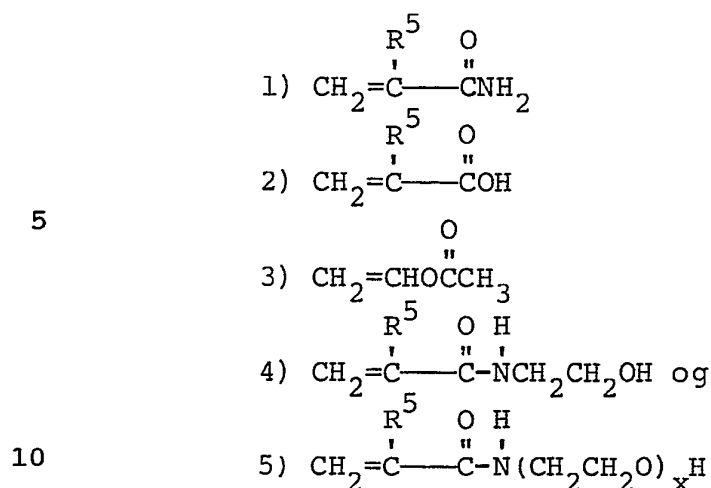
Især polyetherdiolen er fortrinsvis en divalent ikke-ionisk hydrofil polyethergruppe med en molekylvægt fra
10 ca. 600 til ca. 50.000, fortrinsvis fra ca. 1000 til ca. 14.000. Sådanne forbindelser omfatter homopolymere og copolymere af ethylenoxid og andre lavere alkylenoxider.

Med hensyn til de polymere, der har betegnelsen C følger polymerdannelsen reglerne for polymer B ovenfor,
15 dvs. reagenserne vælges, så at der fås en polymer, der er vandopløselig og som indeholder de nødvendige grupperede hydrofobe. Polymerisationen af de olefinisk umættede monomere, der udgør polymer C, kan opnås ved hjælp af en hvilken som helst af de kendte additionspolymerisationer, såsom fri-radikal-, an-
20 ionisk, kationisk eller metal-koordinationsmetoder. Polymerisationen kan foregå ved grænseflader, i opløsning, emulsion, suspension og lignende. I typiske tilfælde vil der ved polymerisationen blive anvendt mindst to copolymeriserbare komponenter, hvoraf en sørger for at polymeren bliver vandopløse-
25 lig (enten på grund af copolymerisation eller på grund af behandling efter copolymerisation), og den anden sørger for det ønskede indhold af grupperede hydrofobe i polymeren.

Eksempler på sådanne vandopløseliggørende komponenter er følgende:

30

35



hvor R^5 er CH_3 - eller H -, og x er som defineret ovenfor i R^2 . Det tredje eksempel på vinylacetat kræver hydrolyse af acetylgruppen for at få tilstrækkeligt med vinylalkohol-molekyldele til at opnå vandopløselighed.

Andre vandopløseliggørende komponenter kan anvendes. Som eksempler på olefinisk umættede komponenter, der indeholder grupperede hydrofobe kan nævnes P og Q ovenfor.

3. og 4. olefinisk umættede monomere komponenter kan medtages ved fremstilling af polymer C-strukturen, såsom vinylacetat (ikke hydrolyseret bagefter), vinylpropionat, vinylbutyrat, styren, α -methylstyren, maleinsyreanhydrid, myresyre, methylfumarat, p-chlor-styren, methylacrylat, methylmethacrylat, 1-hydroxypropylacrylat, 2-hydroxy-ethylacrylat og lignende.

De forholdsvise molmængder af vandopløselige polymerreagenser, hydrofobe reagenser og forbindende monomere kan variere afhængigt af reaktionsmetoden, der anvendes til opnåelse af gruppering af hydrofobe. Binding af monofunktionelle polyhydrofobe reagenser til polyfunktionelle vandopløselige polymerreagenser med flere funktionelle sidegrupper kan ske med en mængde, der er tilstrækkelig til at give polymere med grupperede hydrofobsegmenter, der tilvejebringer forøget fortykkelse af vandige opløsninger indeholdende sådanne polymere. Molforholdet mellem monofunktionelt, polyhydrofobt reagens og det vandopløselige polymerreagens vil fortrinsvis

være fra ca. 0,25:1 op til ca. 6:1. Molforhold ved copolymerisering af vandopløselige polymerreagenser, forbindende monomere og hydrofobe reagenser ligger fortrinsvis i intervallet fra ca. hhv. 2:3:1 op til ca. 16:21:6.

- 5 Med hensyn til de foretrukne hydrofobgruppeholdige polyetherpolyurethaner ifølge opfindelsen kan der fremstilles segmenter af grupperede hydrofobe ved hjælp af en hvilken som helst af flertrinsvækstpolymerisationsmetoder. En metode indebærer, at der fremstilles et vandopløseligt polymer-
- 10 reagens ud fra en polyetherdiol og en andel diisocyanat-forbindende-monomer. Når denne reaktion er fuldstændig, tilsættes de nødvendige mængder af den diisocyanat-forbindende monomer for at opnå den ønskede mængde hydrofob-grupperinger og molekylvægtforøgelse. Ved en alternativ metode fremstilles
- 15 et polyhydrofobt reagens ved at omsætte et hydrofobt diol-reagens med en diisocyanat-forbindende monomer efterfulgt af forlængelse med de nødvendige mængder vandopløseligt polyetherdiolreagens og en anden portion diisocyanat-forbindende monomer. Af disse to metoder er den første foretrukket,
- 20 fordi vand, der absorberes af polyetherdiolen, let kan fjernes ved azeotrop destillation, hvis der anvendes et passende opløsningsmiddel såsom benzen, toluen eller xylen. Alternative foretrukne udførelsesformer omfatter forudgående dannelse af de polyhydrofobe bundter i en polyetherdiol såsom
- 25 det produkt, der dannes ved at omsætte diethylendiol og α -olefinepoxid, eller ved i forvejen at danne højere ethyoxylater af sådanne forbindelser. Det foretrækkes, at det samlede isocyanat/aktivthydrogen-forhold i disse trinvis-vækst-polyetherpolyurethaner er mindre end eller lig med 1 for
- 30 at undgå uønskede sidereaktioner.

Yderligere foretrukne udførelsesformer for den foreliggende opfindelse omfatter modifikationer af de vandopløselige polymere, der er kendt, såsom vilkårlige kam-polymere og polymere med endestillede hydrofobe, ved at substituere

35 grupperinger af hydrofobe segmenter i stedet for nogle eller alle de individuelle hydrofobe, der tidligere har været

benyttet. Sådanne hydrofob-grupperinger i kendte polymere kan opnås ved at forsyne en kendt vandopløselig polymer med flere funktionelle sidegrupper i stedet for de enkelte hydrofobe grupper, der er beskrevet for sådanne polymere. Disse vandopløselige polymere reagenser kan derefter omsættes med monofunktionelle, polyhydrofobe reagenser, så at der fås en vandopløselig, termoplastisk organisk polymer med grupperede hydrofobsegmenter. Det monofunktionelle, polyhydrofobe reagens kan fås som tidligere omtalt.

10 Temperaturen under polymerisationsreaktionen kan variere afhængigt af den særlige type polymere, der fremstilles. Til de foretrukne polyetherpolyurethaner ligger et passende interval fra ca. 40 til ca. 120°C, fortrinsvis fra ca. 60 til ca. 110°C. Reaktionstemperaturen skal vælges således, at der 15 fås en rimeligt hurtig reaktionshastighed uden uønskede sidereaktioner, såsom allophanatdannelse. Det vandopløselig termoplastiske organiske polymerprodukt kan isoleres fra reaktionsmediet ved velkendte metoder på området, herunder afdampning, destillation, fældning, filtrering og andre isolationsmetoder.

20 Ved en typisk udførelsesform fyldes en rundbundet reaktionskolbe udstyret med mekanisk omrører, termometer, kondensator og nitrogenskylning med polyetherdiol og toluenopløsningsmiddel. Blandingen bringes op til tilbagesvaling for azeotrop at fjerne residualvand og afkøles derefter til 25 60°C i ca. 24 timer. Den hydrofobe forbindelse og den anden portion diisocyanat tilsættes derefter, og omrøringen fortsættes endnu et døgn. Produktet kan derefter isoleres ved afdampning af toluenet ved atmosfæriske betingelser.

Hjælpestoffer

30 Der kan anvendes egnede hjælpestoffer under dannelsen af de vandopløselige, termoplastiske, organiske polymere ifølge opfindelsen, herunder opløsningsmidler og katalysatorer, der er velkendt af fagfolk.

Almindeligvis vælges der katalysatorer til at fremme 35 de kemiske reaktioner, der anvendes til fremstilling af polymerene ifølge opfindelsen.

Fri-radikal-additionspolymerisationsmetoden kan foregå ved hjælp af enten termisk dannede frie radikaler eller ved anvendelse af et redox-system. Hyppigt anvendte fri-radikal-katalysatorer omfatter persulfater, perphosphater, perborater, hydrogenperoxid, organiske acylperoxider og organiske azoforbindelser. I redox-systemer kan reduceringsmidlerne være sulfiter, natriumformaldehyd, sulfoxylat, ascorbinsyre og lignende. Spormængder af polyvalente metalioner såsom Fe^{++} -ion kan anvendes for yderligere at aktivere katalysatoren i disse systemer. Desuden kan der anvendes kædeoverføringsmidler såsom mercaptaner til at regulere molekylvægten og molekylvægtfordelingen i slutpolymeren.

Ved kondensationspolymerisationsmetoden vælges der atter katalysatorer baseret på den type kemiske reaktioner, der anvendes. Til polyestere fremstillet ved direkte esterificering vil de kendte syre- og basekatalysatorer være gode nok, medens der til transesterificering kan anvendes metalalkoxider eller organiske metalsalte såsom alkyltitanater, aluminater, stannater, plumbater og lignende.

Ved fremstilling af de foretrukne polyetherpolyurethaner foregår polymerisationsreaktionen i reglen rent eller i et aprotisk opløsningsmiddel såsom toluen eller andre kendte urethanpolymerisationsopløsningsmidler. Typiske katalysatorer omfatter opløselige tungmetallcarboxylater såsom phenylmercuriacetat, bismuthoctanoat, dibutyltindilaurat og stannooctanoat, tertiære aminer såsom bis[2-(N,N-dimethylamino)ethylether], triethylamin og triethylendiamin eller en hvilken som helst anden sur eller basisk katalysator, der er kendt inden for urethanområdet. En særlig foretrukket katalysator er dibutyltindilaurat.

Opfindelsen vil i det følgende blive nærmere belyst ved hjælp af eksempler, hvor viskositeten i disse vandige opløsninger måles på et "Brookfield RVT"-viskosimeter ved 5 omdr./min ved hjælp af standardmetoder, der er velkendt af fagfolk.

De kemiske betegnelser, der anvendes i eksemplerne, er som følger:

	<u>Betegnelse</u>	<u>Betydning</u>
5	DBTDL	Dibutyltin-dilaurat
	DMDPD	3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyldi-isocyanat
	H ₁₂ MDI	4,4'-Methylen-bis(isocyanatocyclohexan)
10	IPDI	Isophoron-diisocyanat
	PEG	Polyethylenglycol
	PMA	Phenylmercuri-acetat
	SMA	Styren/maleinsyreanhydrid, copolymer med en molekylvægt på ca. 50.000
15	TDI	Toluen-diisocyanat

Sammenlignende analyse

Eksempel 1-8

Eksempel 1 omhandler fremstillingen af en foretrukket hydrofob forbindelse. Eksemplerne 2 og 3 angår fremstillingen af polymere med vilkårligt placerede, enkelte hydrofobe til sammenlignende analyse. Eksemplerne 4-7 angår fremstilling af polymere ifølge opfindelsen med segmenter af grupperede hydrofobe. Eksempel 8 omhandler egenskaber hos et standardfortykkelsesmiddel, hydroxyethylcellulose, som sammenligning. I tabel II anføres sammensætningerne og Brookfield-viskositeterne af 2%'s vandopløsninger af de forskellige polymere.

En sammenligning mellem polymere med segmenter af enkelte hydrofobe, der er vilkårligt placeret vs. grupperede hydrofobe i lignende sammensætninger, dvs. eksempel 2 med eksemplerne 4 og 5, samt eksempel 3 med eksemplerne 6 og 7, kan foretages. Der ses højere viskositeter for de polymere, der har segmenter af grupperede hydrofobe, end for tilsvarende polymere med en vilkårlig konfiguration af enkelte hydrofobe.

0

Eksempel 1

En fire-halset rundbundet kolbe udstyret med mekanisk omrører, termometer, tilsætningstragt, kondensator og nitrogenskylning fyldes med 646 g (1,0 mol) af et 10 mol ethylen-oxid-addukt af nonylphenyl, og der skylles med nitrogen. Der tildryppes 10 g stannichlorid under omrøring under nitrogentæppe. Omrøringen fortsættes i en halv time, hvorefter der tilsættes 102 g (1,1 mol) epichlorhydrin med en hastighed, der er så langsom, at den forhindrer exovarmen i at overstige 60°C. Når tilsætningen er afsluttet, justeres temperaturen til 60°C, og reaktionsblandingen omrøres natten over. Derefter afkøles reaktionsblandingen til under 30°C, og der tilsættes 96 g af en 50%'s vandig natriumhydroxidopløsning med en sådan hastighed, at reaktionstemperaturen holdes under 30°C. Blandingen omrøres i yderligere 3 timer. Der tilsættes isopropanol, og reaktionsblandingen befries helt for opløsningsmiddel og filtreres (oxiran-oxygenindhold = 2,11%). En portion på 500 g af dette reaktionsprodukt og 300 g glym fyldes i en fire-halset rundbundet kolbe udstyret med mekanisk omrøring, termometer, kondensator, tilsætningstragt og nitrogenskylning, og der skylles med nitrogen. En opløsning indeholdende 25 g svovlsyre og 225 g vand tilsættes langsomt under omrøring. Reaktionsblandingen opvarmes til tilbagesvaling og holdes her natten over. Syren neutraliseres med 41,2 g af en 50%'s vandig natriumhydroxidopløsning. Opløsningsmidlet fjernes fuldstændig fra reaktionsblandingen, der filtreres, hvilket giver et produkt med et hydroxyltal på 154 og et vicinal diolindhold på 83%.

30

35

0

Eksempel 2-3
Vilkårlig polymerisation

Eksempel 2

En fire-halset rundbundet kolbe udstyret med mekanisk omrører, termometer, Dean-Stark-apparat med kondensator og nitrogenskylning fyldes med 285 g PEG med en molekylvægt på ca. 8000, 15 g af den hydrofobe forbindelse, der fremstilles i eksempel 1, og 1000 g toluen. Blandingen opvarmes ved tilbagesvaling, så at eventuelt tilstedeværende vand fjernes azeotropt. Blandingen afkøles til 60°C, og der tilsættes 0,25 g dibutyltin-dilaurat efterfulgt af 9,9 g toluen-diisocyanat. Reaktionsblandingen bliver meget viskos i løbet af nogle få timer. Efter omrøring ved 60°C i ca. 4 dage hældes reaktionsblandingen i flade skåle, så at toluenen får lov at afdampe ved atmosfæriske betingelser.

10

Eksempel 3

Ved hjælp af samme metode som beskrevet i eksempel 2 fremstilles en polymer med vilkårligt placerede hydrofobe ved anvendelse af de mængder reagenser, der er anført i tabel II.

20

Eksempel 4-7GrupperingspolymerisationEksempel 4

En fire-halset rundbundet kolbe udstyret som beskrevet i eksempel 2 fyldes med 285 g PEG med en molekylvægt på 8000 og 1000 g toluen. Denne blanding bringes op til tilbagesvalingstemperatur for azeotropisk at fjerne eventuelt tilstedeværende vand. Derefter afkøles blandingen til 60°C, og der tilsættes 0,25 g dibutyltin-dilaurat og 5,4 g toluen-diisocyanat. Reaktionen omrøres natten over ved 60°C, hvorefter der tilsættes 15 g af den hydrofobe forbindelse fra eksempel 1, 200 ml toluen og 4,5 g toluendiisocyanat. Efter omrøring i yderligere 2 dage ved 60°C hældes reaktionsblandingen i flade skåle, så at toluenen kan fordampe ved atmosfæriske betingelser.

30

35

0

Eksempel 5-7

Ved hjælp af samme metode som beskrevet i eksempel 4 fremstilles en polymer, med segmenter indeholdende grupperede hydrofobe, idet der anvendes de reagensmængder, der er anført i tabel II.

5

Tabel II

Eks. nr.	Polymer-konf.	Vægt (g)				Sammensætn. (vægt%)			Viskositet	
		PEG	1. TDI	Diol	2. TDI	PEG	Diol	TDI		
10	2	Vilk.	285	-	15	9,9	91,8	4,8	3,4	44
	3	Vilk.	270	-	30	13,1	86,2	9,6	4,2	1100
	4	Grupp.	285	5,4	15	4,5	91,8	4,8	3,4	1900
	5	Grupp.	285	5,9	15	4,0	91,8	4,8	3,4	184
	6	Grupp.	270	5,1	30	8,0	86,2	9,6	4,2	1940
	7	Grupp.	270	5,6	30	7,5	86,2	9,6	4,2	1540
15	8	Hydroxy-ethylcel-lulose								25000

20 Fremstilling af hydrofobe forbindelserEksempel 9Fremstilling af 1,2-hexadecandiol

En 3000 ml 4-halset, rundbundet kolbe udstyret med mekanisk omrører, varmekappe, termometer og kondensator fyldes med 480 g (2 mol) C_{16} - α -olefinepoxid, 1000 g glym, 400 g vand og 8 g svovlsyre. Blandingen opvarmes til tilbagesvaling under omrøring og holdes der i ca. 16 timer. Reaktionsblandingen afkøles under tilbagesvalingstemperatur, og svovlsyren neutraliseres med 13 g 50%'s natriumhydroxidopløsning. Glym og hovedparten af vandet fjernes ved destillation. Residualvand fjernes azeotropt med overskud af toluen. Den varme toluenopløsning filtreres for at fjerne det uopløselige salt og fortyndes med toluen til et volumen på ca. 3,5 liter. Krystallerne, der udskilles ved henstand i stuetemperatur, opsamles ved filtrering og lufttørres, hvilket giver 332 g af et voksagtigt pulver med et smeltepunkt på 76-77°C.

35

0

Eksempel 10Fremstilling af 1H,1H,2H,3H,3H-perfluornonan-1,2-diol

5 Dette produkt fremstilles ud fra 1H,1H,2H,3H,3H-perfluornonylenoxid på en måde, der er analog med den, der anvendes til fremstilling af 1,2-hexadecandiol i eksempel 9. Produktet er et hvidt voksagtigt, krystallinsk materiale med et smeltepunkt på 65-66°C.

Eksempel 11-1610 Fremstilling af polyhydrofobe dioler

En 500 ml 4-nalset rundbundet kolbe udstyret med mekanisk omrører, varmekappe, termometer, kondensator og N₂-skylning fyldes med diethylenglycol og bortrifluoridetheratkatalysator (ca. 1% af den samlede reaktionsblanding). Blandingen opvarmes til 75-80°C, og det hydrofobe epoxid tilsættes med en sådan hastighed, at reaktionstemperaturen på 75-80°C kan opretholdes uden ydre opvarmning. Reaktionen holdes derefter på denne temperatur en time efter, at epoxidtilsætningen er afsluttet, hvorefter opløsningsmidlet afdampes ved 10-20 mm Hg.

20 I tabel III anføres den type epoxid, der anvendes, tillige med mængderne af reagenser i hvert enkelt eksempel.

Tabel III

		Diethylen-		Hydrofobt e-
25	Eks.	glycol, mol	Hydrofobt epoxid	poxid, mol
	11	1	C ₁₂ -α-olefindpoxid	3
	12	1	C ₂₀ -α-olefinepoxid	3
	13	1	C ₂₄₋₂₈ -α-olefinepoxid	3
	14	1	C ₁₆ -α-olefinepoxid	2
30	15	1	C ₁₆ -α-olefinepoxid	3
	16	1	C ₁₀ -α-olefinepoxid	4

35

0

Eksempel 17-19Fremstilling af ethoxylerede polyhydrofobe dioler

En 4-halset rundbundet kolbe udstyret med mekanisk omrører, en trykudlignings-tilsætningstragt, et destillations-
 5 topstykke med kondensator og nitrogenskylning fyldes med den polyhydrofobe diol og opvarmes til 60-80°C. Der tilsættes langsomt en methanolisk opløsning af kaliumhydroxid (ca. 20 mol% KOH baseret på polyhydrofob alkohol), og methanolen fjernes foroven. Når tilsætningen af kaliumhydroxidopløsningen er
 10 afsluttet, hæves reaktionstemperaturen til ca. 100°C, og trykket reduceres til 5-10 mm Hg, medens der opretholdes en kontinuerlig nitrogenstrøm. Denne temperatur og dette tryk opretholdes i 1-2 timer for at fjerne spor af methanol og vand. Blandingen afkøles derefter til 60-80°C. Den smeltede blanding
 15 fyldes i en Parr-trykbeholder udstyret med mekanisk omrører, en fødepumpe og passende kontrolanordninger for temperatur og tryk. Reaktionsystemet bringes op på 100-120°C under et tryk på ca. 9 kg nitrogen, og den ønskede mængde ethylenoxid tilsættes i hele tidsrummet. Afhængigt af den ønskede molekylvægt
 20 kan reaktionen foregå i to trin, ved at påfylde en portion under første trin og fortsætte tilsætningen af ethylenoxid. Når alt ethylenoxidet er blevet tilsat, opvarmes reaktionsblandingen i yderligere 1-2 timer ved 100-120°C. Derefter behandles det smeltede produkt med magnesiumsilicat og filtreres. Molekylvægtene er anført i tabel IV.

Tabel IV

Eks.	Polyhydrofob diol	Produktets molekylvægt
17	Eks. 14	7030
30 18	Eks. 15	6720
19	Eks. 16	7810

Eksempel 20Fremstilling af en polyhydrofob alkohol

35 Polyhydrofobe alkoholer kan fremstilles på en måde, der er analog med den, der er beskrevet for polyhydrofobe dioler med undtagelse af, at der anvendes en aktiv hydrogenfor-

0 bindelse med et enkelt aktivt hydrogen i stedet for diethylenglycol. I dette eksempel tilsættes der 2 mol C_{16} - α -olefin-epoxid til 1 mol cetylalkohol med bortrifluorid som katalysator, hvilket giver en trihydrofob alkohol.

5 Eksempel 21-22

Fremstilling af ethoxylerede polyhydrofobe alkoholer

Disse produkter fremstilles ud fra polyhydrofobe alkoholer på en måde, der er analog med den, der er beskrevet for ethoxylerede polyhydrofobe dioler. Den polyhydrofobe alkohol og produktets molekylvægt er anført i tabel V.

Tabel V

Eks.	Polyhydrofob diol	Produktets molekylvægt
15 21	Cetylalkohol	2000
22	Eksempel 20	2200

Fremstilling af polymere med grupperede hydrofobe

Eksempel 23-33

I. Fremstilling af vandige polymeropløsninger

A. En passende mængde polymer og vand afvejes i et kar med stor åbning. Karret lukkes og bringes til at rulle på en valsemølle, indtil opløsningen er fuldstændig. Alternativt kan polymeren opløses ved at omrøre blandingen med mekanisk omrører, indtil opløsningen er fuldstændig.

B. En 15-30%'s blanding af polymer i en blanding af 20 dele diethylenglycol-monobutylether og 80 dele vand fremstilles ved omrørere eller rulle passende mængder polymer, diethylenglycol-monobutylether og vand på en valsemølle. Vandige opløsninger med lavere koncentrationer fås ved at fortynde 15-30%'s blandingen med vand.

II. Fremstilling af polymere ud fra 1,2-dioler

En 4-halset rundbundet kolbe udstyret med mekanisk omrører, termometer, nitrogenskylning og en Dean-Stark-fælde med kondensator fyldes med polyether og nok toluen til, at der fås en 20-30%'s opløsning af slutpolymeren. Blandingen bringes op på tilbagesvalingstemperatur for azeotropt at fjerne

0 vand, hvorefter der afkøles til 60-85°C. Katalysatoren (0,1-
 0,4% baseret på vægten af slutpolymer) tilsættes efterfulgt af
 den første portion af diisocyanatet. Omrøring fortsættes ved
 60-85°C i 3-24 timer. Den hydrofobe diol tilsættes efterfulgt
 5 af den anden portion diisocyanat, og reaktionen omrøres ved
 60-85°C i yderligere 3-24 timer. Det viskose produkt hældes
 i flade skåle, så at toluenopløsningsmidlet kan fordampe ved
 atmosfæriske betingelser.

Reagensmaterialerne er opført i tabel VI svarende til
 10 molmængderne af polyethylenglycolpolyetheren, diisocyanatet i
 to omgange og hydrofob diol. Polymerproduktets struktur anfø-
 res ved hjælp af gennemsnitsværdier af parametrene i ligning II.

Mængden af hydrofobe pr. gruppering, defineret som vær-
 dien af y , der giver den optimale fortykkelseeffektivitet, kan
 15 beregnes ud fra y -værdierne og 2% vandige viskositeter, der
 er anført i eksempel 23-26. Regression af disse data giver
 ligningen:

$$\log \eta_{2\%} = -0,571 + 3,44 y - 0,505 y^2$$

20 med en R^2 -værdi på 0,98. Differentiering af ligningen, hvor
 $d \log \eta_{2\%} / dy = 0$, og løsning med hensyn til y , viser, at den
 optimale værdi for y inden for denne datarække er 3,4.

Tabel VI

Sammensætning															
Materialer				Molvægt		Vandig									
PEG		Diiso-		Diiso-		viskositet									
Eks. molv.	cyanat	Diol	Katal.	PEG	cyanat	Diol	cyanat	A	B ^a	C	$\bar{y}$	x	Metode	2%	
23	8000	TDI	Eks.9	DBTDL	81	72	11	19	9-(TDI-PEG) ₉ -TDI-	0,1 n-C ₁₄ H ₂₉ ⁻	1,1	10	A	384	
24	8000	TDI	Eks.9	DBTDL	42	36	15	20	6-(TDI-PEG) ₉ -TDI-	1,14 n-C ₁₄ H ₂₉ ⁻	2,14	7	A	54.000	
25	8000	TDI	Eks.9	DBTDL	81	72	31	39	9-(TDI-PEG) ₉ -TDI-	2,10 n-C ₁₄ H ₂₉ ⁻	3,10	10	A	117.000	
26	8000	TDI	Eks.9	DBTDL	42	36	29	34	6-(TDI-PEG) ₇ -TDI-	3,14 n-C ₁₄ H ₂₉ ⁻	4,14	7	A	130.000	
27	8000	TDI	Eks.9	DBTDL	15	12	13	15	3-(TDI-PEG) ₅ -TDI-	2,25 n-C ₁₄ H ₂₉ ⁻	3,25	4	A	95.000	
28	8000	TDI	Eks.9	DBTDL	27	24	13	15	3-(TDI-PEG) ₉ -TDI-	2,25 n-C ₁₄ H ₂₉ ⁻	3,25	4	A	120.000	
29	8000	TDI	Eks.9	DBTDL	45	36	31	39	9-TDI-PEG) ₅ -TDI-	2,10 n-C ₁₄ H ₂₉ ⁻	3,10	10	A	98.000	
30	8000	TDI	1,2-	DBTDL	42	36	29	34	6-(TDI-PEG) ₇ -TDI-	3,14 n-C ₆ H ₁₃ ⁻	4,14	7	A	96	
octan-															
diol															
31	8000	IPDI	Eks.10	PMA	42	36	15	20	6-(IPDI-PEG) ₇ -IPDI	1,14 CF ₃ (CF ₃) ₅ CH ₂ ⁻	2,14	7	B	62.000	
32	14000	H ₁₂ MDI	Eks.9	PMA	15	12	5	7	3-(H ₁₂ MDI-PEG) ₅ H ₁₂ MDI-	0,25 n-C ₁₄ H ₂₉ ⁻	1,25	4	B	5.600	
33	14000	DMDPD	Eks.9	PMA	15	12	5	7	3-(DMDPD-PEG) ₅ -DMDPD-	0,25 n-C ₁₄ H ₂₉ ⁻	1,25	4	B	5.200	

a - alle B'er har strukturen $-O-CH_2-CH-O-$ (DI ISO-O-CH₂-CH-O)_n, hvor DI ISO er det egnede diisocyanat, og n er anført i kolonnen for B.

0

Eksempel 34-39Fremstilling af polyhydrofobe og ethoxylerede polyhydrofobe
diolpolymere i opløsning

Der anvendes samme metode som i eksemplerne 23-33
5 med undtagelse af, at begyndelseschargen er sammensat af toluen,
polyetheren og en polyhydrofob eller ethoxyleret polyhydrofob
diol. Vand fjernes azeotropt, temperaturen indstilles til 60-
85°C, og der tilsættes katalysator. Alt diisocyanatet tilsæt-
tes på én gang, og reaktionsblandingen omrøres ved 60-85°C i
10 3-24 timer. Det viskose produkt hældes i flade skåle, så at
opløsningsmidlet toluen kan fordampe ved atmosfæriske betingel-
ser, og resultaterne er anført i tabel VII.

15

Sammensætning

Sammensætning										Vandig		
Materialer					Molvægt		viskositet					
PEG Diiso-					Diiso-							
Eks. molv.	cyanat	Diol	Katal.	PEG	cyanat	Diol A	B ^a	$\bar{y}$	x	Metode	2%	
34	8000	IPDI	eks.11	27	31	5	6 - (PEG-IPDI) _{3,5} PEG-	n-C ₁₀ H ₂₁ -	3,0	5	B	72.000
35	8000	IPDI	eks.12	27	31	5	6 - (PEG-IPDI) _{3,5} PEG-	n-C ₁₈ H ₃₇ -	3,0	5	B	27.000
36	8000	IPDI	eks.13	27	31	5	6 - (PEG-IPDI) _{3,5} PEG-	b1. af C ₂₂₋₂₆ -carb. hydrider	3,0	5	B	45.000
37	8000	TDI	eks.17	36	43	5	9 - (PEG-TDI) ₃ PEG-	n-C ₁₄ H ₂₉ -	2,0	8	B	70.000
38	8000	TDI	eks.18	72	82	11	12 - (PEG-TDI) ₅ PEG-	n-C ₁₄ H ₂₉ -	3,0	11	B	100.000
39	8000	TDI	eks.19	36	43	5	9 - (PEG-TDI) ₃ PEG-	n-C ₁₄ H ₂₉ -	4,0	8	B	50.000

a - strukturen for B er $\text{-DIISO-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_m\text{-O-CH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$
 $\text{-(CH}_2\text{-CH-O)}_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_m\text{-DIISO}$, hvor DIISO er det pågældende diiso-
 cyanat, og m og n er anført i kolonne B.

0

Eksempel 40-43Fremstilling af polymere ud fra ethoxylerede polyhydrofobe
dioler i masse

5 Polyetheren af de ethoxylerede polyhydrofobe dioler
fyldes i et polypropylenbæger og opvarmes i en ovn ved 85-120°C-
Phenylmercuri-acetat-katalysatoren (0,1-0,4% baseret på rea-
gensernes samlede vægt) påfyldes, og blandingen omrøres godt
med en luftdrevet mekanisk omrører. Diisocyanatet tilsættes,
og blandingen omrøres atter godt i 15-60 sekunder. Derefter
10 hældes blandingen i en 3 mm tyk glas- eller polypropylenform
og hærdes ved 85-120°C i 1-5 timer. Produktet afkøles, fjer-
nes fra formen og skæres i mindre stykker. Resultaterne er
vist i tabel 8.

15

Tabel VIII

Sammensætning

Materialer				Molvægt		Vandig									
PEG Diiso-		Diiso-		viskositet											
Eks. molv.	cyanat	Diol	Katal.	PEG	cyanat	Diol	A	B ^a	C	$\bar{y}$	x	Metode	2%		
40	8000	IPDI	eks.17	PMA	36	43	8	9 - (PEG-IPDI) ₃	PEG-	m=73 n=1	n-C ₁₄ H ₂₉	2,0	8	B	26.000
41	8000	IPDI	eks.18	PMA	45	55	11	12 - (PEG-IPDI) _{2,75}	PEG-	m=67 n=2	n-C ₁₄ H ₂₉	3,0	11	B	89.000
42	8000	IPDI	eks.18	PMA	72	82	11	12 - (PEG-IPDI) ₅	PEG-	m=67 n=2	n-C ₁₄ H ₂₉	3,0	11	B	93.000
43	8000	TDI	eks.19	PMA	36	43	8	9 - (PEG-TDI) ₃	PEG-	m=77 n=3	n-C ₁₄ H ₂₉	4,0	8	B	52.000

a - strukturen af B er $-(\text{DIISO} + \text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_n(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{DIISO}$,
 hvor DIISO er en passende diisocyanat, og m og n er anført i kolonne B.

Eksempel 44-47Sammenlignende analyse af polymere

I dette eksempel sammenlignes polymerene ifølge USA patentskrift nr. 4.079.028 og tilsvarende polymere, der
5 imidlertid indeholder segmenter af grupperede hydrofobe i stedet for de endestillede hydrofobe, der omhandles i ovennævnte patentskrift, idet der anvendes den metode, der er beskrevet i eksemplerne 18-74T i patentskriftet. Ved anvendelse af de hydrofobe alkoholforbindelser, der er anført i
10 tabel IX, og de tidligere beskrevne metoder med endestillede grupperinger, fås resultater, der viser de yderst overlegne fortykkelsesdata for de polymere, der indeholder segmenter af grupperede hydrofobe i eksemplerne 45 og 47 med en y-værdi på 3, dvs. 3 hydrofobe pr. bundt, i sammenligning med de
15 kendte polymere i eksemplerne 44 og 46.

Tabel IX

Sammensætning											
Materialer			Molvægt		Vandig visk.						
Eks.	Alkohol	PEG	Diiso-	Alkohol	PEG	Diiso-	B	C	$\bar{Y}$	Me- tode	
	molv.	molv.	cyanat	cyanat	cyanat	A			x	2%	
44	cetylal-	8000	TDI	2	6	7	-(PEG-TDI) ₅ -PEG	-O-TDI-	n-C ₁₆ H ₃₃ -	1,0 2 A	6.400
	kohol										
45	Eks. 20	8000	TDI	2	6	7	-(PEG-TDI) ₅ -PEG-	-O-(CH ₂ -CH-O) ₂ - -TDI-	2 n-C ₁₆ H ₃₃ - 4 n-C ₁₄ H ₂₉ -	3,0 2 A	49.000
46	cetyl	8000	TDI	2	12	13	-(PEG-TDI) ₁₁ -PEG-	-O-TDI	n-C ₁₆ H ₃₃ -	1,0 2 A	1.100
47	Eks. 20	8000	TDI	2	11	12	-(PEG-TDI) ₁₀ -PEG-	-O-(CH ₂ -CH-O) ₂ - -TDI-	2 n-C ₁₆ H ₃₃ - 4 n-C ₁₄ H ₂₉ -	3,0 2 A	20.000

Eksempel 48-50Sammenligningsanalyse af polymere

I dette eksempel sammenlignes de polymere, der er omhandlet i USA patentskrift nr. 3.779.970 og fremstillet ved fremgangsmåder, der er beskrevet i eksemplerne 1 og 2, med polymere, der er modificeret således, at de har hydrofobe segmenter, der indeholder grupperinger af hydrofobe i stedet for de enkelte hydrofobe i USA-patentskriftet, idet der anvendes de metoder til endestilling af grupperingerne, der tidligere er beskrevet. Resultaterne i tabel C viser klart den stærkt overlegne fortykkelsesvirkning, der udvises af de grupperede polymere i eksemplerne 49 og 50 med en grupperingsværdi, $\bar{y}$, på 3, selv når polymerene gennemsnitligt indeholder forholdsvis få grupperede segmenter pr. polymermolekyle, nemlig hhv. 1,2 og 0,4.

Tabel X

Sammens. vægt%									
Eks.	Alkohol	SMA	Alkohol	A	B	C	$\bar{y}$	x^a	2% vandig viskositet
48	Eks. 21	95	5	SMA	$-(O-CH_2CH_2)_{40}-O-$	$n-C_{16}H_{33}-$	1,0	1,3	620
49	Eks. 22	95	5	SMA	$-(O-CH_2CH_2-O)_2-(CH_2-CH_2-O)_{34}-$	1 $n-C_{16}H_{33}-$ 2 $n-C_{14}H_{29}-$	3,0	1,2	57.000
50	Eks. 22	98,2	1,8	SMA	$-(O-CH_2CH_2-O)_2-(CH_2-CH_2-O)_{34}-$	1 $n-C_{16}H_{33}-$ 2 $n-C_{14}H_{29}-$	3,0	0,4	33.000

a - Det skal bemærkes, at selv når gennemsnitsværdien af x er 0,4, vil ca. 7% af molekylerne indeholde

2 eller flere hydrofob-grupperinger og 34% 1 eller flere hydrofob-grupperinger; når gennemsnitsværdien af x er 1,2 vil 34% af molekylerne indeholde 2 eller flere hydrofob-grupperinger og 70% 1 eller flere hydrofob-grupperinger.

0

ProduktanalyserEksempel 51Tilsætning af overfladeaktivt middel til polymere med hydrofobe
-grupperinger

5 I dette eksempel illustreres, at tilsætning af overfladeaktive midler til de fortykkede polymere ifølge opfindelsen i vandig opløsning vil resultere i en indledende nedgang i viskositet. Resultaterne er anført i tabel XI og angår polymeren, der er fremstillet i eksempel 50, hvortil den anførte

10 vægtprocent af den ethoxylerede cetylalkohol ifølge eksempel 21 er tilsat som overfladeaktivt middel. Resultaterne viser en viskositetsnedgang efter indledende tilsætning af det overfladeaktivt middel til forskel fra de "hydrofob-fattige" polymere, der er omtalt i den kendte teknik, og som indeholder in-

15 gen eller utilstrækkelige hydrofob-grupperinger, hvilke polymere siges at udvise begyndelsesstigning i viskositet efter tilsætning af overfladeaktivt middel.

Tabel XI

20 Tilsætning af overfladeaktivt middel til polymer med grupperede
hydrofobe i vandig opløsning

Overfl.akt.

	<u>midt., vægt%</u>	<u>Viskositet</u>	<u>Log viskositet</u>
	0	39.000	4,59
25	0,1	15.320	4,19
	0,2	8.920	3,95
	0,3	5.240	3,72
	0,4	2.176	3,34
	0,5	832	2,92
30	0,6	378	2,58
	0,7	192	2,28
	0,8	120	2,08
	0,9	92	1,96
	1,0	68	1,83
35	1,25	50	1,70
	2.0	26	1,41

0

Eksempel 52Ikke-vandig anvendelse - Bundfældningshastighed for CaCO_3 i styren

En krukke med stor åbning fyldes med styren og en 20%'s styrenopløsning af polymeren. Opløsningen sker ved at rulle den lukkede krukke på en valsemølle. Til denne opløsning tilsættes calciumcarbonat-, CaCO_3 ,-fyldstof. Den lukkede krukke anbringes atter på valsemøllen i ca. 1 time. Blandingen fjernes fra møllen, og den tid, der går, før CaCO_3 bundfældes, således som dette kommer til udtryk ved et klart flydende øverste lag, noteres. De polymere, der er fremstillet i de foregående eksempler og er anført i tabel XII, afprøves, og resultaterne viser, at suspensionstiden forøges på grund af tilsætning af polymere ifølge den foreliggende opfindelse.

15

Tabel XIIPolymere med hydrofob-grupperinger som suspenderingsmidler

	Poly-	Sammens., vægt%				
	mer,		20%		Vægt%	Tid
20	Eks.	Styren	Polymer	CaCO ₃	Polymer	(min)
	ingen	100	0	100	0	0,25
	23	95	5	100	0,5	5
	41	95	5	100	0,5	6
	23	75	25	100	2,5	60
25	41	75	25	100	2,5	70

25

Eksempel 53-58Malingsammensætninger indeholdende polymere med hydrofob-grupperinger

30

I disse eksempler findes egenskaberne hos forskellige polymere ifølge den foreliggende opfindelse i malingsammensætninger, med de i tabel XIII anførte resultater, baseret på følgende acryllatexmalinger:

35

0			
	<u>Materiale</u>	<u>kg/liter</u>	<u>kg/liter</u>
	Formalet pigment:		0,414-0,416 ^{a)}
	Propylenglycol	0,009	
	Dispergeringsmiddel	0,0014	
5	("Tamol SG-1")		
	Afskumningsmiddel ("Deefo 495")	0,003	
	Pigment, TiO ₂		
	("Zopaque RCL-9")	0,036	
	Konserveringsmiddel ^{b)}	0,0012 (0,0036)	
10	Øvrige (våde) bestanddele:		
	Acryl-latex		
	("Rhoplex AC 388")		0,60
	Afskumningsmiddel ("Deefo 495")		0,003
	Propylenglycol		0,024
15	Sammenløbningsopløsningsmiddel		0,024
	("Texanol")		
	Anionisk overfladeaktivt middel		0,0006
	("Triton GR-7M")		
	Ammoniak, koncentrat 28%		0,0024
20	Forsøgsfortykkelsesmiddel		
	(2,5% faststoffer), se tabel XIII		
	Vand op til		1 liter
	a) eksemplerne 53-55 indeholder 0,414 kg/liter formalet pigment		
25	eksemplerne 56-58 indeholder 0,416 kg/liter formalet pigment.		
	b) eksemplerne 53-55 indeholder 0,001 kg "Super-Ad-it" (mid-		
	del mod skimmel) som konserveringsmiddel, eksemplerne		
30	56-58 indeholder 0,004 kg "Nuosept-95" som konserverings-		
	middel		

Tabel XIII
Målingsanalyse

Ma-	Polymer-	ling fortyk.	Mængde, kg/100 l	Viskositet ^{b)}			ICI	Ieneta		Påstrykningssegenskaber
				Brookf. Stormer	K.U.	Poise		"Gardiner"	Udjævning	
eks.	midel	2,5% opl.	Fastst.	cps.						"Gardiner" Udjævning
53	Eks. 23	1104	27,6	115	83	0,9	6	-	let	9
54	" 24	1392	34,8	840	100	0,9	14	-	0	8
55	Hydroxy-									
	ethylcel. a)	840	21,0	1000	82	0,9	20	-	0	6
56	Eks. 41	1104	27,6	1520	78	0,8	25	8	lav	8
57	Eks. 42	1680	42,0	1600	89	1,1	30	7	0	7
58	Hydroxy-									
	ethylcel. a)	840	21,0	1800	88	1,1	20	6	0	6

a) med en 2% vandig Brookfield viskositet på 15.000 cps.

b) efter 24 timer

P a t e n t k r a v :

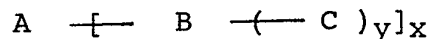
1. Vandopløselig, termoplastisk, organisk polymer med en gennemsnitsmolekylvægt efter vægt på mindst 10.000, og som indeholder hydrofobe segmenter, der hver har mindst
5 én monovalent hydrofob gruppe covalent bundet til polymeren, k e n d e t e g n e t ved, at polymeren har en sådan mængde hydrofob-grupperinger med mindst to monovalente hydrofobe grupper pr. hydrofobt segment, at den er tilstrækkelig til at give forøget fortykkelse af vandige opløsninger, der
10 indeholder polymeren, i sammenligning med en polymer med i det væsentlige samme struktur, men med enkelte monovalente hydrofobe grupper i stedet for grupperede monovalente hydrofobe grupper, og at hver monovalent hydrofob gruppe giver et molvolumenbidrag på mere end 70, fortrinsvis mere end
15 160 cm³ pr. mol og medfører et nominelt bidrag til den beregnede opløselighedsparameter på mindre end 19,4, fortrinsvis 13,3 til 17,4 (J/cm³)^{1/2}.

2. Polymer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at hver hydrofob-gruppering har mindst to monovalente
20 hydrofobe grupper, der er adskilt fra hinanden med højst 50 covalent bundne og i række forbundne atomer.

3. Polymer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af hydrofob-grupperinger er gennemsnitligt fra 0,4 til 11, fortrinsvis gennemsnitligt ca. 0,25, grup-
25 perede hydrofobe segmenter pr. molekyle.

4. Polymer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den i gennemsnit har mere end 1,2 monovalent hydrofob gruppe pr. hydrofobt segment, og at de grupperede segmenter gennemsnitligt har fra 2 til 6, fortrinsvis fra 3 til 4
30 monovalente hydrofobe grupper, at polymeren har et antal grupperede segmenter, der er tilstrækkeligt til at sørge for dannelsen af micelle-lignende samlinger, når polymeren foreligger i vandig opløsning, at en væsentlig del, fortrinsvis alle hydrofobe segmenter har grupperede hydrofober, og
35 at polymeren indeholder fra 2 til 25, fortrinsvis fra 7 til 11 hydrofobe segmenter.

5. Polymer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at dens struktur er



hvor A er et vandopløseligt polymersegment, B er et divalent
5 forbindende segment med en covalent binding eller et organisk
radikal, C er en monovalent hydrofob gruppe, antallet af
hydrofobe segmenter, x defineret ved $B \text{---} (C)_y$, er større
end 0, og antallet af hydrofober, C, i hvert hydrofobsegment,
defineret som y, er større end eller lig med 1, hvilket
10 giver et gennemsnit af alle y-værdier, der er større end 1.

6. Polymer ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at den vandopløselige polymer er en polyetherpolyur-
ethan.

7. Polymer ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t
15 ved, at polyetherpolyurethanet er fremstillet ud fra et
organisk diisocyanat, en polyetherdiol og en hydrofob dihy-
droxyforbindelse.

8. Polymer ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at den hydrofobe dihydroxyforbindelse er 1,2-hexadecan-
20 diol.

9. Fremgangsmåde til fremstilling af en polymer ifølge
krav 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at

(a) (1) en hydrofob udgangsforbindelse indeholdende
en funktionel gruppe og med en hydrofobgruppering dannet
25 af mindst to monovalente hydrofobe grupper bindes med (2) et
vandopløseligt polymert udgangsemne indeholdende en komple-
mentær funktionel gruppe, hvorved den hydrofobe gruppering
bindes covalent med polymeren, eller

(b) (1) en funktionel hydrofob udgangsforbindelse
30 med mindst to monovalente hydrofobe grupper i hydrofobgrup-
peringen omsættes med (2) en komplementær funktionel, vand-
opløselig præpolymer eller monomer, hvorved de to copolymeri-
seres til dannelsen af en vandopløselig polymer indeholdende
de hydrofobe grupperinger, eller

35 (c) (1) en funktionel hydrofob udgangsforbindelse
med en monovalent hydrofob gruppe omsættes med (2) en komple-

mentær funktionel vandopløselig præpolymer, hvorved de to copolymeriseres til dannelse af en vandopløselig polymer med mindst én hydrofobgruppering indeholdende mindst to monovalente hydrofobe grupper.

- 5 10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g -
n e t ved, at der tilsættes en funktionel forbindende mono-
mer med komplementær funktionalitet til de hydrofobe og vand-
opløselige udgangsforbindelser til dannelse af et bindende
segment mellem de vandopløselige og hydrofobe dele af poly-
10 meren, således at den polymeriserer selektivt med enten den
hydrofobe udgangsforbindelse eller den vandopløselige præpo-
lymer i trin (c) til dannelse af hydrofobgrupperingen.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 10, k e n d e t e g -
n e t ved, at det hydrofobe reagens er en alkyldiol, den
15 forbindende monomer et organisk diisocyanat, og det vand-
opløselige polymerreagens er en polyetherdiol, idet poly-
etherdiolen har en molekylvægt fra ca. 600 til ca. 50.000,
hvorved der fås en polyetherpolyurethan.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g -
20 n e t ved, at det organiske diisocyanat er isophoron-diiso-
cyanat, et toluen-diisocyanat eller et methylen-dianilin-
diisocyanat.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g -
n e t ved, at polyetherdiolen er en ethylenoxid-homopolymer
25 eller -copolymer med et lavere alkylenoxid.

FIG. 1
(KENDT TEKNIK)

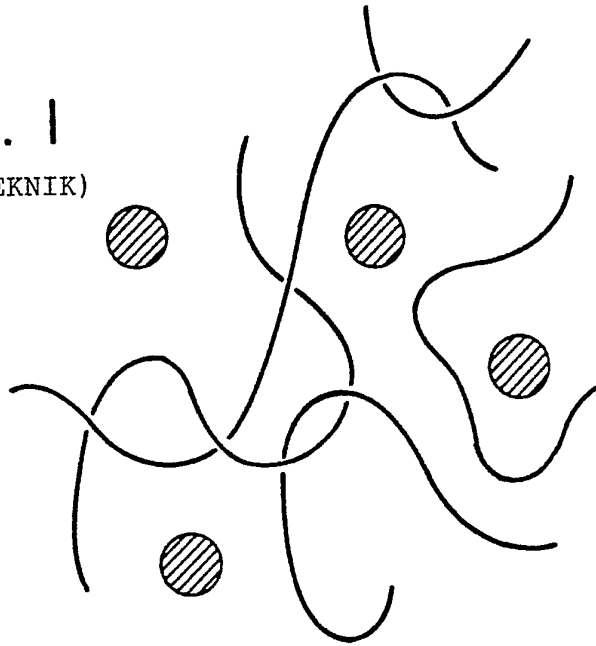


FIG. 2
(KENDT TEKNIK)

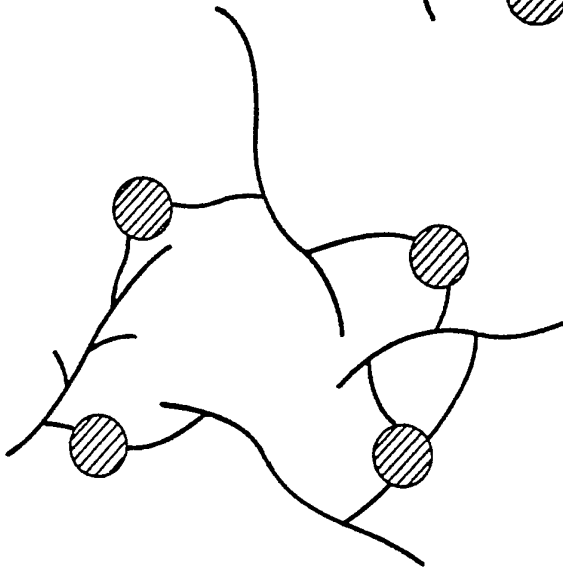


FIG. 3

