



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8701659**

Nederland

⑰ NL

-
- ⑤④ **In stappen gevormde polymeerdeeltjes, waterige dispersies van in stappen gevormde polymeerdeeltjes, werkwijzen ter bereiding van in stappen gevormde polymeerdeeltjes en toepassingen van in stappen gevormde polymeerdeeltjes.**
- ⑤① Int.Cl⁴: C08F 265/00, C08F 2/26, C09D 3/80, C09J 3/14.
- ⑦① Aanvrager: Rohm and Haas Company te Philadelphia, Pennsylvanië, Ver. St. v. Am.
- ⑦④ Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8701659.
- ②② Ingediend 14 juli 1987.
- ③② Voorrang vanaf 14 juli 1986.
- ③③ Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: 885069 .
- ⑥② - -

-
- ④③ Ter inzage gelegd 1 februari 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: In stappen gevormde polymeerdeeltjes, waterige dispersies van in stappen gevormde polymeerdeeltjes, werkwijzen ter bereiding van in stappen gevormde polymeerdeeltjes en toepassingen van in stappen gevormde polymeerdeeltjes.

5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op in stappen gevormde polymeerdeeltjes, waterige dispersies van in stappen gevormde polymeerdeeltjes, werkwijzen ter bereiding van in stappen gevormde polymeerdeeltjes en toepassingen van in stappen gevormde polymeerdeeltjes. De in stappen gevormde polymeerdeeltjes van de onderhavige uitvinding zijn in het bijzonder, 10 hoewel niet uitsluitend, geschikt in waterige bindmiddel-, bekledings- en kleefpreparaten.

Filmvormende, in het algemeen bolvormige polymeerdeeltjes met kern en schede of kern en mantel zijn zeer goed bekend. Dergelijke deeltjes zijn in waterige dispersie toegepast als modificeermiddelen voor de reologie, 15 in het algemeen met een verdikkingsmiddel, bijvoorbeeld hydroxyethylcellulose of een ander synthetisch middel voor het wijzigen van de reologie, teneinde een voldoende opbouw van film en ICI-viscositeit te verkrijgen in bindmiddel-, bekledings- en kleefpreparaten. Het is een doel van de onderhavige uitvinding polymeerdeeltjes te verschaffen, die bij toepassing in waterige bind- 20 middel-, bekledings- of kleefpreparaten voldoende bijdragen aan de opbouw van film en ICI-viscositeit aan de preparaten, zodat de in het preparaat vereiste hoeveelheid verdikkingsmiddel of ander synthetisch modificeermiddel voor de reologie verminderd of uitgeschakeld wordt.

In tegenstelling tot de gebruikelijke technologie zijn de deeltjes 25 van de onderhavige uitvinding niet van het kern-mantel of kern-schede type of zelfs niet bolvormig.

Bobbelige, knobbelige of "framboos"-achtige polymeerdeeltjes kunnen soms in gebruikelijke waterigepolymeersedispersies aanwezig zijn. Voorts aggregeren dispersies van gebruikelijke bolvormige deeltjes soms onder 30 vorming van trossen, ^{die de neiging hebben te coalesceren tot} elliptische of haltervormige deeltjes. De polymeerdeeltjes van de uitvinding zijn echter geheel verschillend in structuur en gedragen zich verschillend in bindmiddel-, bekledings- of kleefpreparaten.

Een groep aan de Universiteit van Kobe, die veel resultaten boekt en die geleid wordt door Masayoshi Okubo, heeft in de loop van de laatste 35 12 jaar veel artikelen gepubliceerd op het gebied van suspensie- en emulsiepolymerisatie en was in het bijzonder geïnteresseerd in wat zij noemen: anomale en eigenaardige morfologie. Men zie bijvoorbeeld Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, Vol. 20, 45-51 (1982) en vol. 19, 143 (1981). Hoewel sommige van de artikelen van Kobe iets tonen wat deeltjes 40 lijken te zijn met een overeenkomstige structuur als die van de onderhavige

uitvinding, nemen wij bij nader onderzoek aan, dat de groep van Kobe harde deeltjes van het tweede stadium laat groeien, bijvoorbeeld styreen in een continu zacht eerste stadium, bijvoorbeeld ethylacrylaat, onder vorming van deeltjes met een bobbelige kern, omgeven door een bolvormige mantel.

5 Deze deeltjes zijn geheel verschillend in structuur van de deeltjes van de onderhavige uitvinding. Aangezien echter butylacrylaat doorschijnend is voor een elektronenbundel, tonen transmissie-elektronen-microscopische foto's van ongeharde deeltjes van de Kobe-groep een bobbelige morfologie in plaats van een bolvormige. De bolvormige morfologie van de Kobe-deeltjes
10 kan worden waargenomen met een optische microscoop en na harding van de deeltjes met een elektronenmicroscoop. Met zekerheid zullen de deeltjes van de Kobe-groep niet zo geschikt zijn als de deeltjes van de onderhavige uitvinding voor het verschaffen van bekledings-bindmiddelen met grote filmopbouw of kleefmiddelen met een grote kleverigheid in vochtige toe-
15 stand. De materialen van de Kobe-groep worden bereid volgens een werkwijze, die verschillend is van de werkwijze van de onderhavige uitvinding.

Een ander doel van de uitvinding is dispersies van polymeerdeeltjes te verschaffen voor bindmiddelen, bekledingspreparaten en kleefmiddelen, die een verbeterde filmopbouw kunnen hebben bij een vast gehalte aan vaste
20 stoffen of een geringere behoefte aan vaste stoffen bij een vaste filmopbouw.

Voor wat betreft kleefmiddelen is een doel een verbeterde kleverigheid in vochtige toestand te verschaffen.

Volgens een aspect van de uitvinding worden stapsgewijs gevormde poly-
25 meerdeeltjes verschaft, die een polymere kern omvatten, die ten minste twee polymere lobben draagt, waarbij de polymere kern een samenstelling heeft, die verschilt van en relatief onverenigbaar is met de samenstelling van de polymere lobben, en waarbij de gewichtsverhouding tussen de totale lobben en de kern meer dan 1 bedraagt.

30 Volgens een ander aspect van de onderhavige uitvinding wordt een waterige dispersie verschaft van stapsgewijs gevormde polymeerdeeltjes, omvattende een polymere kern, die ten minste twee lobben draagt, waarbij de polymere kern een samenstelling heeft, die verschilt van en betrekkelijk onverenigbaar is met de samenstelling van de lobben en waarbij de gewichts-
35 verhouding van de totale lobben tot de kern meer dan 1 bedraagt.

De polymeerdeeltjes van de onderhavige uitvinding bezitten een kern, die ten minste twee lobben draagt. Deze lobben zijn in het algemeen waar te nemen met een optische microscoop. De lobben zijn ook waar te nemen met elektronen-microscopie, en in tegenstelling tot de stand der techniek, kun-

nen zij worden waargenomen met aftast-elektronen-microscopie na behandeling met rutheniumtetra-oxide.

De polymeerdeeltjes van de onderhavige uitvinding omvatten bij voorkeur een polymere kern, die bij neutralisatie zwelt.

5 De lobben worden gepolymeriseerd uit een lobvormend monomeersysteem, dat verschillend is van het monomeersysteem voor de kern. Het verdient de voorkeur, dat het verschil tussen de beide monomeersystemen zodanig is, dat zij polymeren vormen, die thermodynamisch onverenigbaar zijn en een interactie-parameter, X_{C-L} , met elkaar hebben, die gelijk is aan of groter
10 dan 0,05.

De kern wordt gewoonlijk eerst bereid en kan zelf gekweekt worden op een entmateriaal of voorvorm, die dezelfde of een andere samenstelling kan hebben en die primair gebruikt kan worden voor regeling van de deeltjes-grootte. De samenstelling van de kern is één van de voornaamste factoren,
15 die de lobvorming regelen. Geschikte systemen voor het kernmonomeer bevatten bij voorkeur 5% of meer mono-alkenisch onverzadigde monomeren, die één of meer functionele groepen bevatten, gekozen uit de volgende: carbonzuur, carbonzuuranhydride, hydroxyl, amide, hydroxyethyl, hydroxypropyl, dihydroxypropyl, hydroxybutyl, ureido, ethyleenureido, hydroxy-
20 amide, nitrile, methylolamide, glycidyl, cyanoethyl, N.(isobutoxymethyl)-amido, diacetonamido, N.N-dimethylamido, ethoxyethyl, ethoxyethoxyethyl, furfuryl, aldehyde, fosfaat, polyethyleenglycol, polypropyleenglycol, sorbitol, glycerol en silaan met één of meer niet-ionogene of niet-functionele monomeren. De voorkeur verdienende monomeersystemen voor de kern be-
25 vatten ca. 1 - 100% monomeer of monomeren met carbonzuurfuncties, nog meer bij voorkeur ca. 20 - 50% en nog verder bij voorkeur 20 - 40% en het meest bij voorkeur ca. 30 - 40 gew.%.
30

Als geschikte carbonzuurmonomeren zijn te noemen methacrylzuur, acrylzuur, acryloxypropionzuur, methacryloxypropionzuur, acryloxyazijnzuur,
30 methacryloxyazijnzuur en monomethyl-zuur-itaconaat.

Voorbeelden van niet-ionogene of niet-functionele monomeren zijn C_1-C_{18} acrylaten of methacrylaten, vinylesters, bijvoorbeeld vinylacetaat, vinyl-ethers, vinylchloride, vinylideenchloride, styreen, gesubstitueerde styrenen, butadieen en etheen. Met vinylacetaat, methylacrylaat en andere monomeren,
35 die betrekkelijk oplosbaar in water zijn, maar waarvan de polymeren onoplosbaar in water zijn maar wel worden week gemaakt door water, kan een hoeveelheid van minder dan 5% functioneel monomeer werkzaam zijn. Homopolymeren van vinylacetaat, methylacrylaat en andere dergelijke monomeren zijn zelf werkzame eerste stadia voor het verschaffen van de vorming van deeltjes.

Voorbeelden van overeenkomstige monomeren zijn methoxymethylacrylaat of -methacrylaat, cellosolve-acrylaat of -methacrylaat, carbitolacrylaat of -methacrylaat, N-vinylpyrrolidon, hydroxyethylacrylaat of -methacrylaat en hydroxypropylacrylaat of -methacrylaat.

- 5 Het systeem voor het als eerste stadium gebruikte kernpolymeer kan bij voorkeur ook een kleine hoeveelheid van een polyalkenisch onverzadigd verknopend monomeer bevatten, bijvoorbeeld ethyleenglycoldimethacrylaat, allylmethacrylaat, 1.3-butaandioldimethacrylaat, diethyleenglycoldimethacrylaat, trimethylolpropaantrimethacrylaat of divinylbenzeen in een hoeveel-
- 10 heid van 0,1 - 10%, bij voorkeur 0,1 tot ca. 3 gew.%, betrokken op het gewicht van het eerste stadium.

- In water onoplosbare copolymeren van niet-ionogene monoalkenisch onverzadigde monomeren met 1% of meer monoalkenisch onverzadigde monomeren, die een sterke anionogene functionele groep, zoals een zwavel-oxyzuur of :
- 15 een fosfor-oxyzuur, bevatten, kunnen eveneens als centraal kernpolymeer gebruikt worden. Voorbeelden van monomeren, die dergelijke sterke functionele groepen bevatten, zijn: natriumallylsulfonaat, natriummethallylsulfonaat, natriumstyreensulfonaat, natriumvinyl-
- sulfonaat, natriumsulfoethylmethacrylaat, fosfoethylmethacrylaat, bis-
- 20 (methacryloxyethyl)fosfaat en ook acrylaatanaloga van de methacrylaten.

- De samenstellingen van de kern- en lob-polymeren moeten verschillend zijn en zij moeten betrekkelijk onverenigbaar zijn. Het verdient de voorkeur, dat de samenstellingen in zodanige mate uiteenlopen, dat de interactieparameter, X_{C-L} ; ten minste 0,05 bedraagt (De X betekent hier chi.)
- 25 De interactieparameter voor de lob- en kernpolymeren kan berekend worden volgens de methode van Krause c.s., J. Chem. Physics, 43, 2144 (1965). Geschikte waarden van de oplosbaarheidswaarden volgens Hildebrand, die nodig zijn voor de berekening, kan men vinden in Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier Publishers (New York), 1976.

- 30 Een of meer monomeren, die gekozen worden uit de volgende, verdienen de voorkeur voor het monomeersysteem voor de lobben: butylacrylaat (BA), methylmethacrylaat (MMA), ethylacrylaat (EA), 2-ethylhexylacrylaat (2-EHA), styreen (S), vinylacetaat (VA), acrylzuur (AA), methacrylzuur (MAA), isobornylmethacrylaat (IBMA), etheen (E), vinylchloride (VCL), acrylonitrile
- 35 (AN), isobutylacrylaat (IBA), butadieen (Bd), p.methylstyreen (PMA), vinyltolueen VT) en dergelijke.

 De gewichtsverhouding tussen polymere kern en totale polymere lobben bedraagt meer dan 1:1, bij voorkeur ten minste 1:2 en nog meer bij voorkeur 1:5. Bij voorkeur bedraagt de gewichtsverhouding tussen polymere kern

en totale polymere lobben niet meer dan 1:500 en nog meer bij voorkeur niet meer dan 1:200.

De overgangstemperatuur tot de glastoestand, T_g , van de kern, bedraagt bij voorkeur ten minste 5°C , meer bij voorkeur boven 15°C en nog meer bij voorkeur ten minste 100°C .

De centrale kern heeft bij voorkeur een afmeting van ca. $0,05 - 1,5\text{ }\mu\text{m}$, meer bij voorkeur ca. $0,05 - 1,0\text{ }\mu\text{m}$. De uiteindelijke diameter van de deeltjes van de onderhavige uitvinding wordt het beste bepaald aan de hand van de diameter, die een bol van overeenkomstig volume zou hebben.

Het geschikte traject van deeltjesgrootten wordt hieronder gegeven, aannemende, dat de volumeverhoudingen kern/uiteindelijk uiteenlopen van 1/1 tot 1/200, hoewel verhoudingen tot 1/500 geschikt zijn.

	Diameter, μm	Uiteindelijke diameter, μm	
	<u>Kern</u>	<u>1/1</u>	<u>1/200</u>
15	0,07	0,088	0,41
	1,0	1,26	5,86

Met een grotere deeltjesgrootte past men in het algemeen een kleinere toename van het groeivolume toe van 50X, zodoende verkrijgt men voor een kern van $2,0\text{ }\mu\text{m}$ een uiteindelijk bolvormig equivalent van de deeltjesdiameter van $7,4\text{ }\mu\text{m}$. Als de kern bij neutralisatie zwelbaar is, wordt dienovereenkomstig een verdere toename van het volume en de diameter van het deeltjes verkregen.

Een ander aspect van de onderhavige uitvinding is een werkwijze ter bereiding van stapsgewijs gevormde polymeerdeeltjes, omvattende een polymere kern, die ten minste twee polymere lobben draagt, waarbij de polymere kern een samenstelling heeft, die verschillend is van en betrekkelijk onverenigbaar met de samenstelling van de lobben en waarbij de gewichtsverhouding tussen totale lobben en kern meer dan 1 bedraagt, welke werkwijze omvat, dat men een monomeersysteem voor de lobben polymeriseert bij aanwezigheid van polymere kerndeeltjes en capillairaktief middel, waarbij het capillairaktieve middel aanwezig is in een voldoende gehalte om de lobstructuur tijdens de werkwijze te handhaven en beneden het gehalte, waarbij nieuwe deeltjes gevormd worden.

Hoewel aangenomen wordt, dat de deskundige gemakkelijk het gehalte aan capillairaktief middel kan bepalen, dat bij de werkwijze van de onderhavige uitvinding vereist is, aangezien het in de techniek bekend is om capillairaktief middel toe te passen voor het stabiliseren van het polymeer-watergrensvlak van deeltjes van een emulsiepolymeer, vindt men een beschrijving

van een methode om coagulatie te voorkomen in U.S.-A-2.520.959. Deze literatuurplaats toont aan hoe men een concentratietraject van capillairaktief middel kan berekenen op basis van de specifieke oppervlakte van het polymeerdeeltje, teneinde coagulatie te voorkomen, maar zonder de concentratie van
5 capillairaktief middel te overschrijden, waarbij nieuwe deeltjes gevormd worden. Eenzelfde logica kan toegepast worden om een concentratietraject van capillairaktief middel te verschaffen, dat tijdens het vroege stadium van de werkwijze van de onderhavige uitvinding toegepast kan worden om lobvorming te bevorderen en het lob-watergrensvlak te stabiliseren zonder
10 nieuwe deeltjes te vormen. Het specifieke concentratietraject van capillairaktief middel, dat bij de werkwijze van de onderhavige uitvinding wordt toegepast, kan variëren met de verschillende capillairaktieve middelen en met verschillende samenstellingen van lobben en verschillende samenstellingen van kernpolymeer. Het verdient de voorkeur het gehalte aan capillair-
15 aktief middel te verhogen, naarmate de werkwijze voortschrijdt, teneinde het gewenste aantal en de gewenste kwaliteit van de lobben te handhaven, waarbij de bovengrens van de concentratie van capillairaktief middel het gehalte is, waarbij zich een overmatig aantal nieuwe deeltjes vormt.

Bij voorkeur ten minste 10%, nog meer bij voorkeur ten minste 20% en
20 zelfs nog meer bij voorkeur ten minste 30% van de bij de werkwijze van de onderhavige uitvinding gevormde vaste stoffen zijn deeltjes, die een kern omvatten, welke ten minste twee lobben draagt.

Een polymerisatie in twee stappen met geleidelijke toevoeging verdient de voorkeur. De kern wordt eerst gevormd en kan gevormd worden om een ent-
25 materiaal of voorvorm, die gebruikt wordt om de kernvorming van de deeltjes (d.w.z. aantal en grootte) te regelen en die van een andere samenstelling kan zijn.

De kern kan in situ gevormd worden als eerste stap bij de werkwijze of hij kan afzonderlijk bereid en toegevoegd worden.

30 De polymeren worden bij voorkeur bereid door waterige emulsiepolymerisatie. Minder de voorkeur verdienende methoden ter bereiding van het kernpolymeer zijn door niet-waterige dispersie- of precipitatie-polymerisatie of door omzetting van een oplossing van een polymeer in organisch oplosmiddel in een waterige dispersie.

35 De lobben kunnen gevormd worden door te beginnen met een geleidelijke toevoeging van het geschikte lobvormende monomeersysteem bij aanwezigheid van voldoende capillairaktief middel en de toevoer daarna met dezelfde, maar vaak met een hogere toevoersnelheid voort te zetten tot voltooiing.

In sommige gevallen is het voordelig gebleken een eerste kleine portie

8701659

monomeer of monomeeremulsie aan de charge in het vat toe te voegen en in andere gevallen is dit vervangen door een kleine portie van een niet-polymeriseerbaar organisch oplosmiddel, zoals Texanol.

Iedere vrije radicalen producerende initiator, die geschikt is bij emulsiepolymerisatie, kan geschikt zijn voor de vorming van deeltjes van de onderhavige uitvinding. Het verdient de voorkeur redox-initiatorsystemen te gebruiken van een persulfaat als oxidatiemiddel, samen met een bisulfiet of sulfoxylaat-formaldehyde als reductiemiddel. In het bijzonder verdient het de voorkeur een eerste portie van het redox-paar of van alleen een reductiemiddel te gebruiken alvorens het lobvormende monomeersysteem in te voeren, gevolgd door geleidelijke toevoeging van het redox-paar, gelijktijdig met de monomeercharge, naarmate de polymerisatie voortschrijdt. Toevoeging van een kleine hoeveelheid van een zout van een overgangsmetaal, zoals ferrosulfaat-hepathydraat, is vaak gunstig. Deze initieringswerkwijze is ongebruikelijk en onderscheidt in combinatie met de werkwijze met capillair-actief middel vele uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding van eerdere werkwijzen. Sommige uitvoeringsvormen vereisen deze initiatieprocedure niet.

Voorbeelden van initiators zijn gebaseerd op thermische ontleding van natrium- en ammoniumpersulfaat en op redoxreactie van deze persulfaten en t.butylhydroperoxide met natriumsulfoxylaat-formaldehyde en natriumbisulfiet als reductiemiddelen. Ook geschikt zijn benzoylperoxide en 4.4'-azobis(4-cyanovaleriaanzuur) als bronnen van vrije radicalen.

Polymerisatietemperaturen van ca. 15°C tot 125°C zijn geschikt, bij voorkeur 60°C tot 85°C en nog meer bij voorkeur 75°C tot 85°C.

Anionogene capillairactieve middelen, zoals ammoniumzout van gesulfateerd nonylfenoxypoly(oxyethyleen)ethanol (Alipal CO-436), natriumdodecylbenzeensulfonaat (Siponate DS-4) en natriumdodecyldifenyloxydisulfonaat (Dowfax 2A-1) verdienen het meest de voorkeur, hoewel de meeste andere anionogene capillairactieve middelen, die geschikt zijn bij emulsiepolymerisatie ook geschikt zullen zijn voor de bereiding van de deeltjes van de onderhavige uitvinding. Niet-ionogene capillairactieve middelen in combinatie met anionogene zijn eveneens werkzaam.

Het bij voorkeur toegepaste gehalte aan capillairactief middel bedraagt ca. 0,1 - 5 gew.%, betrokken op het totale monomeer. Voor bepaalde systemen is ca. 0,4 - 0,7% optimaal. De toepassing van voldoende capillair-actief middel om de lobstructuur tijdens de werkwijze te handhaven, waarbij dit bij voorkeur continu tijdens de toevoeging van het lobvormende monomeersysteem wordt toegevoegd, verdient het meest de voorkeur.

8701659

De gebruikelijke emulsie-polymerisatieprocessen met een aantal stappen, waarbij het gewenst is initiëring van verdere deeltjes bij de additie van het mengsel voor de tweede stap te vermijden, brengt de geschoolde werker het gehalte aan capillairaktief middel tot een minimum terug op een tijdstip van toevoer van het monomeer van het tweede stadium. In tegenstelling tot gebruikelijke praktijk wordt hier de hoeveelheid capillairaktief middel, die met lobvormend monomeer wordt toegevoegd, verhoogd tot juist beneden het niveau, waarbij de vorming van nieuwe deeltjes op gang wordt gebracht. Dit verhoogde gehalte aan capillairaktief middel in combinatie met de intitiëringswerkwijze en de samenstellingen van de monomeren, veroorzaakt lobvorming op de kern. Er wordt voldoende capillairaktief middel toegevoegd met de gehele charge van lobvormend monomeer om de lobben te handhaven tot de werkwijze voltooid is.

Hogere gehalten aan capillairaktief middel binnen het genoemde traject zijn gewenst voor het initiëren en handhaven van lobben met kleinere deeltjesgrootte. Polymeriseerbare capillairaktieve middelen blijken zeer werkzaam te zijn voor het stabiliseren van de lobvorming en verdienen derhalve de voorkeur. Monomeren, die sterke zuurgroepen bevatten, zijn werkzaam bij het stabiliseren van de lobben en voor het vervangen van gebruikelijk capillairaktief middel.

Bereiding van deeltjesdispersies met grote lobfracties (> 25) en met hoog gehalte aan vaste stoffen verloopt onder de omstandigheden van de onderhavige uitvinding vlot met bijvoorbeeld copolymeren van butylacrylaat en methylmethacrylaat met methylmethacrylaatgehalten van ca. 60% of minder (T_g ca. 32% of lager) of met copolymeren van de meeste andere opgegeven monomeren van vergelijkbare T_g .

Het aantal lobben, dat op de kern gedragen wordt, blijkt af te hangen van de juiste samenstelling van de lobben. Zo toont bijvoorbeeld tabel A hoe het aantal (X) lobben, dat zich op de kern bevindt, uiteenloopt voor verschillende samenstellingen van de lobben op dezelfde kern.

In sommige gevallen vormen monomeersystemen voor de lobben, bijvoorbeeld BA/St, niet direkt de lobben, maar moet dit voorafgegaan worden door een samenstelling, die vlot lobben vormt. Voorbeelden worden gegeven in tabel B.

Bereiding van een deeltje met polystyreenlobben verloopt niet vlot met kernen met kleine deeltjesgrootte (diameter 0,1 - 0,2 μm), maar kan vlot worden uitgevoerd met een eerste stadium van dezelfde samenstelling van 1 μm (voorbeeld 8). De bij voorkeur toegepaste gewichtsverhouding tussen lobpolymer en kern loopt uiteen van meer dan 1/1 tot ca. 200/1. Vaak wordt

waargenomen, dat lobben zich vormen bij 10% tot 25% in het polymerisatieproces. Aanvraagster heeft er naar gestreefd materialen te bereiden met hoge vaste stofgehalten en de lobstructuur tijdens de gehele werkwijze te handhaven.

5 Nog een ander aspect van de onderhavige uitvinding is de toepassing van stapsgewijs bereide polymeerdeeltjes in bindmiddel-, bekledings- of hechtmiddelpreparaten. Een lijst van polymeersamenstellingen, die geschikt kan zijn, is weergegeven in tabel C.

Tabel A

10	<u>Lobsamenstelling</u>	
	<u>Lobsamenstelling</u>	<u>Gehalte aan lobben of multipliciteit</u>
	51,9 BA/46,8 MMA/1,3 AA	90% 4X, 10% 3X
	46 BA/52,7 MMA/1,3 AA	>85% 3X en 4X
15	59,6 BA/39,1 MMA/1,3 AA	>85% 3X en 4X
	70 BA/28,7 MMA/12,3 AA	90% 2X
	80 BA/18 MMA/2 MAA	90% 2X
	49 EA/49 2-EHA/2 AA	80% 3X en 4X
	49 EA/29 BA/22 2-EHA/2 AA	50% 3X en 4X
20	73 EA/25 2-EHA/2 AA	80% 3X en 4X
	39 EA/66 2-EHA/1 MAA	90% 3X en 4X
	50 BA/48 7 S/1,3 AA	Enige 2X en 4X
	95 BA/3,7 MMA/1,3 AA	Meeste 3X
	10 VA + 90 (60 BA/36,7 MMA/1,3 AA)	Verscheidene

Tabel B

25	<u>Lobsamenstellingen in twee stadia</u>	
	<u>Lobsamenstelling</u>	<u>Gehalte aan lobben of multipliciteit</u>
	1. 20% (51,9 BA/46,8 MMA/1,3 AA)	70%
	+	
30	80% (50 BA/48,75 S/1,3 AA)	
	2. 20% (52 BA/46,7 MMA/1,3 AA)	90% 3X
	+	
35	80% (98 IBMA/2 AA)	
	3. 20% (51,9 BA/46,8 MMA/1,3 AA) +	3X - 4X
	80% (polystyreen)	

Tabel C

<u>Samenstellingen en toepassingen</u>		
<u>Polymeertype</u>	<u>Polymeren of copolymeren van</u>	<u>Toepassing</u>
5 Zacht	Butylacrylaat, isobutylacrylaat, 2-ethylhexylacrylaat, ethylacrylaat	Kleefmiddelen Afdichtmiddelen Mastieksoorten voor daken
10 Filmvormers bij kamertemperatuur	Butylacrylaat, ethylacrylaat, methylacrylaat, isobutylacrylaat met methylmethacrylaat, styreen, acrylonitrile, vinylacetaat, vinylchloride. Ook copolymeren van vinylacetaat met vinylchloride, etheen,	Dragers voor heldere en/of gepigmenteerde deklagen.
Harde, thermoplastische filmvormers	Copolymeren van methylmethacrylaat, butylmethacrylaat, styreen, acrylonitrile; vinylchloride met butylacrylaat of andere zachtmakende monomeren.	Bekledingen die verhit worden.
15 Verknoopbare filmvormers	Copolymeren van de bovengenoemde samenstellingen die bovendien één of meer functionele groepen bevatten, die bij verhitting of katalyse of bestraling reageren onder verknoping van het polymeer.	Hardbare deklagen.
20 Hard en/of verknoopt	Polymeren of copolymeren van monomeren met één enkele onverzadigde groep en ook monomeren met veelvoudige onverzadiging, zoals divinylbenzeen, butadiëen en butaandiol-dimethacrylaat	Rubbersoorten, vulmiddelen, afstandselementen, verdunningsmiddelen.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de hieronder genoemde tekeningen, waarin:

Figuur 1 een foto is, die onder een optische microscoop op een donkere achtergrond het uiterlijk toont van een deeltjesdispersie, die volgens de uitvinding bereid is, vóór opzwellen.

Figuur 2 is een foto van een deeltjesdispersie, bereid volgens de uitvinding, genomen onder een optische microscoop en op een lichte achtergrond.

Figuur 3 is een foto van het uiterlijk van een deeltjesdispersie bereid volgens de uitvinding en geneutraliseerd met ammonia bij 85°C, genomen onder een optische microscoop met een lichte achtergrond.

Figuur 4 is hetzelfde als figuur 1, echter met een lagere lichtintensiteit.

Figuur 5 komt overeen met figuur 2, echter met kleinere deeltjes.

Figuur 6 is een foto met een afstast-elektronenmicroscoop van de uitvinding.

Figuur 7 is een vergelijkingsfoto met een aftast-elektronenmicroscoop van een monster bereid volgens de artikelen van de Kobe-groep.

8701359

Figuur 8 is een vergelijkende foto, die het Kobe-monster toont onder een optische microscoop.

Figuur 9 is een vergelijkende foto, die een dispersie van standaard bolvormige deeltjes onder een optische microscoop toont.

5 Figuur 10 is een vergelijkende foto van het Kobe-monster onder een transmissie-elektronenmicroscoop, gehard en gekleurd met octadieen/osmium-oplossing.

De onderstaande voorbeelden worden gegeven om enkele verschillende uitvoeringsvormen van de uitvinding toe te lichten, maar de uitvinding dient 10 niet als hiertoe beperkt beschouwd te worden.

Voorbeelden

Voorbeeld I - Verfdragers met stapsgewijze gevormde polymeerdeeltjes.

A. Kernpolymeer

Reactor: glazen kolf van 5 l met roerder, thermometer, stikstofinlaat, 15 terugvloeikoeler en verwarmingsmantel.

In de reactor brengt men 2400 g gedeïoniseerd water en 1,39 g van het ammoniumzout van gesulfateerd nonylfenoxypoly(oxyethyleen)ethanol 4 oxyethyleen-eenheden (Alipal CO-436 kwaliteit) en men verwarmt op 85°C, terwijl doorgespoeld wordt met stikstof. Een eerste charge van monomeeremulsie, bestaande uit 34 g gedeïoniseerd water, 0,32 g Alipal CO-436, 52 g butylacrylaat, 46,6 g methylmethacrylaat en 1,4 g methacrylzuur wordt aan de kolf toegevoegd, gevolgd door een oplossing van 5 g natriumpersulfaat en 50 g gedeïoniseerd water. Men laat deze eerste charge gedurende 15 minuten reageren. Hierna wordt een monomeeremulsie, bestaande uit 406 g gedeïoniseerd 25 water, 7,6 g Alipal CO-436, 55 g butylacrylaat, 604,9 g methylmethacrylaat, 440 g methacrylzuur en 5,5 g 1.3-butaandioldimethacrylaat in verloop van 3 uren bij 85°C toegevoegd. Na voltooiing van de monomeertoevoeging wordt het mengsel een half uur op 85°C gehouden en daarna tot kamertemperatuur afgekoeld. Daarna wordt het gefiltreerd om gecoaguleerd materiaal te verwijderen. De uiteindelijke dispersie bevat 30,0% vaste stoffen, heeft een 30 pH van 2 - 3 en een gemiddelde deeltjesdiameter van 150 nm, bepaald met de Nanosizer analyseerinrichting voor deeltjesgrootte (Coulter Electronics Ltd.).

B. Lobben

35 In een reactor als die welke in deel A van dit voorbeeld gebruikt is, brengt men 600 g gedeïoniseerd water en verwarmt het mengsel in de kolf tot 80°C, terwijl het met stikstof wordt doorgespoeld. Als de temperatuur egaal is geworden bij 80°C, voegt men een eerste katalysatorsysteem toe, bestaande uit 1,5 g 1% $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ oplossing, 10,5 g 4,2% natriumpersulfaatoplossing

en 10,5 g 4,2% natriumformaldehyde-sulfoxylaatoplossing in water. Bijna direkt hierna voegt men 118,3 g van de kerndispersie van deel A toe. Hierna wordt een monomeeremulsie, bestaande uit 351 g gedeïoniseerd water, 29,0 g Alipal CO-436, 896,5 g butylacrylaat, 878,5 g methylmethacrylaat en 17,9 g acrylzuur, in verloop van 2 uren en 25 minuten toegevoegd. Tegelijkertijd worden oplossingen van 4,1 g natriumpersulfaat en 1,7 g t.butylhydroperoxide in 165 g gedeïoniseerd water en 3,4 g natriumbisulfiet in 165 g gedeïoniseerd water in het vat ingevoerd. De temperatuur wordt op 80°C gehouden. Na voltooiing van het toevoeren wordt het produkt tot kamertemperatuur afgekoeld.

10 Tijdens de afkoeltijd voegt men 0,82 g t.butylhydroperoxide in 7 g gedeïoniseerd water en 0,4 g natriumdithioniet in 12 g gedeïoniseerd water toe. Het produkt bevat 56% vaste stoffen en heeft een pH van 2,0. De voor een bolvormig dispersieprodukt berekende deeltjesdiameter dient 0,56 μ m te bedragen. Bij onderzoek onder een optische microscoop blijken de daadwerkelijke deeltjes van dit produkt (in het bijzonder na neutralisatie met NH₄OH tot pH 9,0) niet bolvormig te zijn, maar twee of meer lobben per deeltje te bezitten, zodat het deeltjes zijn van de onderhavige uitvinding. Het deeltje van de onderhavige uitvinding is groter van uiterlijk dan een bolvormige deeltjesdispersie met een diameter van 0,56 μ m.

20 C. Verf

Het produkt van deel B van dit voorbeeld wordt tot een verf verwerkt (40 vol.% pigmentconcentratie en 40 vol.% vaste stoffen) als hieronder in de tabellen E en F en in het hieronder in tabel D gegeven recept vergeleken met een representatieve, in de handel verkrijgbare drager voor acrylbuitenverf met hoge filmopbouw. Het produkt van deel B (3 dln.) werd gemengd met 1 deel van de hieronder volgens voorbeeld XI bereide gebruikelijke bolvormige deeltjes met kleine deeltjesgrootte en in dezelfde verfsamenstelling vergeleken.

Tabel D

30 <u>Polymeerdispersie</u>	<u>Verfeigenschappen na 24 uur in evenwicht laten komen</u>		
	<u>pH</u>	<u>ICI</u> ¹	<u>Opbouw</u> ²
Vergelijkend	9,2	1,30	13,3
Uitvinding (mengsel)	8,9	1,45	14,2
Uitvinding (alleen)	-	1,65	-

35 ¹ Viscositeit bij hoge afschuiving (10.000 reciproke seconden) in poise, gemeten met een viscometer met kegel en plaat, ontwikkeld door Imperial Chemical Industries.

² Filmopbouw in g vochtige verf per vierkante voet.

Tabel E

<u>Maalmengsel</u>	<u>Kg</u>
Water	43,00
Dispergeermiddel voor pigment (25% in H ₂ O)	6,62
5 Bevochtigingshulpmiddel (alkaryl-polyether)	1,13
Antischuimmiddel	0,68
Ethyleenglycol	11,39
TiO ₂ , Rutiel	110,59
Talk	90,17
10 De bovenstaande materialen worden op een "Cowles Dissolver" gedurende 20 minuten met 3800 - 4500 toeren per minuut gemalen en daarna met een lagere snelheid als volgt met het volgende verdund:	

Tabel F

Latex (50% vaste stoffen)	203,8
15 Antischuimmiddel	0,45
Conserveermiddel	0,45
Coalesceermiddel ¹	5,08
Propyleenglycol	15,47
H ₂ O	5,08
20 Hydroxyethylcellulose oplossing (2,5% in H ₂ O)	<u>37,29</u>
	530,88

¹) 2.2.4-trimethylpentaandiol-1.3-monoisobutyraat.

Voorbeeld II - Verfdrager met stapsgewijs bereid polymeerdeeltje

Bereiding van deeltjes van de onderhavige uitvinding.

- 25 In een reactor als die, welke in deel A van voorbeeld I gebruikt is, brengt men 500 g gedeïoniseerd water en verwarmt de charge in het vat op 80°C, terwijl deze met stikstof wordt doorgespoeld. Als de temperatuur geëgaliseerd is bij 80°C, wordt een eerste katalysatorsysteem toegevoegd, bestaande uit 1,5 g 1% FeSO₄ · 7 H₂O oplossing, 10,5 g 4,2% natriumpersulfaat-
- 30 oplossing en 10,5 g 4,2% natriumformaldehyde-sulfoxylaatooplossing in water. Bijna direct hierna voegt men 88,7 g van de kerndispersie van deel A van voorbeeld I toe. Een monomeeremulsie, bestaande uit 300 g gedeïoniseerd water, 29 g Alipal CO-436, 896,5 g butylacrylaat, 878,5 g methylmethacrylaat en 17,9 g acrylzuur, wordt in verloop van 2 uur en 35 minuten toegevoegd.
- 35 Tegelijkertijd voert men een oplossing van 4,1 g natriumpersulfaat en 1,7 g t.butylhydroperoxide in 165 g gedeïoniseerd water en 3,4 g natriumbisulfiet in 165 g gedeïoniseerd water in het vat. De temperatuur wordt op 80°C gehouden. Na voltooiing van de toevoeren wordt het produkt tot kamertemperatuur afgekoeld. Een deel van de samen toegevoegde katalysatoroplossing wordt

8701659

tijdens het koelstadium toegevoegd om de polymerisatie te voltooien. Het produkt bevat 58,8% vaste stoffen en heeft een pH van 2,1. De berekende deeltjesgrootte van de verkregen dispersie bedraagt 0,61 μ m. Bij onderzoek met een optische microscoop blijken de deeltjes van deze dispersie groter dan verwacht was voor een dispersie van bolvormige deeltjes van 0,61 μ m en groter dan de deeltjes van voorbeeld I, aangezien ieder deeltje samengesteld is uit twee of meer lobben, terwijl de meeste deeltjes drie lobben bezitten. Wanneer men dit produkt tot een verf verwerkt als in deel C van voorbeeld I en vergelijkt met de standaard verfdrager, geeft de verf met de drager van de uitvinding een ICI van 3,7 tegen een ICI van 1,2 voor de standaardcontrole.

Voorbeeld III - Zuurgehalte in kernpolymeer

a. Bereiding van kern van hydrofiele functionele copolymeren op een gevormd materiaal van lage polariteit.

Reactoren: vier glazen kolven van 5 l met roerder, thermometer, stikstofinlaat, terugvloeiakoeler en verwarmingsmantel.

In de reactoren brengt men 2.080 g gedeïoniseerd water en 3,2 g Siponate DS-4 en verwarmt tot 82°C, terwijl met stikstof wordt doorgespoeld. Een eerste monomeercharge van 6,9 g butylacrylaat, 75,5 methylmethacrylaat en 0,9 g methacrylzuur wordt aan iedere reactor toegevoegd. Dit wordt direct gevolgd door 5,5 g natriumpersulfaat in 30 g water.

Monomeeremulsies als hieronder beschreven worden bereid voor vier copolymeermaterialen.

Tabel G

25 Monster	3A-1	3A-2	3A-3	3A-4
MAA-gehalte	10%	20%	30%	40%

Tabel H

<u>Monomeeremulsie, g</u>					
30	Gedeïoniseerd H ₂ O	406	406	406	406
	Siponate DS-4	16	16	16	16
	Butylacrylaat	55,6	55,6	55,6	55,6
	Methylmethacrylaat	944,4	834,2	722,9	611,7
	Methacrylzuur	112,2	222,4	333,4	444,9
	Butaandioldimethacrylaat	33,3	33,3	33,3	33,3

Als de eerste charge gereageerd heeft (ca. 10 minuten) wordt het toevoegen van de tweede monomeeremulsie begonnen met ca. 6 g/minuut. De temperatuur wordt op 82°C gehouden. Na 30 minuten reaktietijd wordt de toevoersnelheid verhoogd tot ca. 14 g/minuut. Als de toevoeging van de monomeren voltooid is laat men het reaktiemengsel tot kamertemperatuur afkoelen.

Het gehalte aan vaste stoffen bedraagt 32,1% en de diameters van de deeltjes bedragen ca. 0,18 μ m, gemeten met een nanosizer.

b. Bereiding van lobben om effect aan te tonen van zuurgehalten van co-polymeer.

Reactoren: glazen kolven van 5 l met roerder, thermometer, stikstofinlaat, terugvloeiakoeler en verwarmingsmantel.

- 5 Er worden vier bereidingen door emulsiepolymerisatie van polymeer van het tweede stadium op de volgens 3A-1, -2, -3 en -4 gevormde kernen uitgevoerd en dit op de volgende wijze. Voor elke bereiding wordt een mono-meeremulsie bereid, bestaande uit het volgende:

Tabel I

10 Gedeïoniseerd water	600 g
Alipal CO-436	15 g
Butylacrylaat	915 g
Methylmethacrylaat	826 g
Acrylzuur	23,2 g

- 15 In de reactoren brengt men 500 g gedeïoniseerd water en telkens 44 g van de kerndispersies 3A-1 tot en met 3A-4. Na doorspoelen van de reactor met stikstof en bij een temperatuur van de charge van de reactor van 85°C worden de volgende eerste initiatoroplossingen aan elk van de reactors toegevoegd.

Tabel J

20 Natriumpersulfaat	- 0,5 g in 10 g H ₂ O
Natriumsulfoxylaal-formaldehyde	- 0,5 g in 10 g H ₂ O
FeSO ₄ · 7 H ₂ O oplossing (0,1%)	- 15 g

- Voor elke bereiding werden ook mede in te voeren initiatoroplossingen
25 bereid.

Tabel K

Natriumpersulfaat	- 4,1 g in 54 g H ₂ O
Natriumbisulfiet	- 3,4 g in 54 g H ₂ O

- Kort na de toevoeging van de eerste initiatoroplossing wordt begonnen
30 met een langzaam toevoeren van de monomeeremulsie. Het toevoegen van de tevens ingevoerde katalysatoroplossingen wordt ook begonnen en wordt zo geprogrammeerd, dat het voortgaat tijdens het toevoeren van de monomeer-emulsie. De temperatuur wordt op 85°C gehouden. Na 20 minuten wordt de toevoersnelheid van de monomeeremulsie verhoogd, teneinde het toevoeren in
35 165 minuten te voltooien. Na voltooiing hiervan worden de dispersie langzaam afgekoeld. Het vaste stofgehalte van alle monsters 3B-1 tot 3B-4 bedraagt 58%.

Monsters van de dispersies 3B-1 tot 3B-4 worden tot een concentratie van ca. 1% met water verdund en met een optische microscoop onderzocht

onder toepassing van een visuele vergroting van 1000x. De volgende deeltje-vormen worden waargenomen.

Tabel L

<u>Monster</u>	<u>Zuurgehalte in entmateriaal</u>	<u>Deeltjesvorm</u>
5 3B-1	10%	Bol
3B-2	20%	Overwegend bollen, 10% doubletten
3B-3	30%	In hoofdzaak tripletten en quadrupletten
3B-4	40%	In hoofdzaak tripletten en quadrupletten
10		

De diameter van de bolvormige deeltjes bedraagt ca. 0,88 μ m. De diameter van elk van de lobben van een triplet bedraagt ca. 0,61 μ m.

Voorbeeld IV - Deeltjesdispersie en mengsel

a. Reactor: glazen kolf van 5 l ingericht voor emulsiepolymerisatie.

15 Men bereidt een monomeeremulsie, bestaande uit het volgende:

Gedeïoniseerd water	545 g
Alipal CO-436	14,9 g
Butylacrylaat	914 g
Methylmethacrylaat	826 g
20 Acrylzuur	23,4 g

In de reactor brengt men 600 g gedeïoniseerd water en verwarmt op 85°C onder een stikstofatmosfeer. Een eerste initiatorcharge van 20 ml 0,1% $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ en 1 g natriumsulfoxylaat-formaldehyde wordt toegevoegd, 2 minuten later gevolgd door 46,6 g kerndispersie van deel A-4 van voorbeeld 25 III, die met 10 ml water ingespoeld wordt, waarna men de mede ingevoerde initiatoroplossingen toevoert, 5 g ammoniumpersulfaat in 62 g en 3,4 g natriumbisulfit in 62 g water. De toevoersnelheid van de initiator wordt zo ingesteld, dat de volledige toevoeging in ca. 4 uren plaatsheeft. Binnen 10 minuten wordt met de toevoer van de monomeeremulsie begonnen met 5 g/30 minuut. 30 Minuten na het begin van het toevoeren van de monomeeremulsie voegt men nog 7,5 g Alipal CO-436 aan de monomeeremulsie toe en mengt goed. Na nog 30 minuten wordt de toevoersnelheid van de monomeeremulsie verhoogd tot 15 g/minuut. De reaktietemperatuur wordt op 80 - 82°C gehouden. Als het toevoeren van de monomeeremulsie voltooid is, wordt het toevoeren van 35 de initiatoroplossing voortgezet tot deze gereed is. De temperatuur wordt 22 minuten gehandhaafd en daarna laat men afkoelen. Het vaste stofgehalte van de dispersie bedraagt 55,7%. De met de nanosizer bepaalde deeltjes-grootte bedraagt 750 nm en er werd waargenomen, dat de deeltjes van de onderhavige uitvinding 3, 4 of 5 lobben bezaten.

De viscositeit van de dispersie bedraagt 50 cp. Onder deze omstandigheid zal de sedimentvorming snel verlopen. Wanneer deze dispersie echter geneutraliseerd wordt tot pH-waarden boven 8,5 neemt de viscositeit, in het bijzonder de viscositeit bij sterke afschuiving, overmatig toe.

- 5 Om gietbare dispersies met hoge pH te verschaffen en de neiging tot sedimentatie te verminderen worden de deeltjes gemengd, d.w.z. samengevoegd met een gelijke hoeveelheid op basis van de vaste stoffen van een in emulsie bereide 60% vast stoffen bevattende dispersie van uitsluitend bolvormige acryldeeltjes, die reeds geneutraliseerd was tot pH 9,2 ("standaarddispersie").
- 10 Het verkregen mengsel met 57,3% vaste stoffen had een pH van 6,3 en een viscositeit van 840 cp. Met NH_4OH werd de pH ingesteld op 9,0 en de viscositeit nam toe tot 1340 cp. Het mengen van de deeltjesdispersie gaf een dispersiemengsel, dat uitgesproken verbeterde filmopbouw vertoont in verven ten opzichte van de standaard bolvormige dispersie alleen.

15 b. Vergelijking in verven.

Er werden verven bereid van het produkt van dit voorbeeld en vergeleken met verven bereid met een controledrager en met de standaarddispersie. Deze waren in een preparaat van 40 PVC, 38% VS.

Tabel M

<u>20 Materiaal</u>	<u>ICI van verf</u>	<u>Opbouw van verffilm</u>
Controledrager	1,35	9,9
Standaarddispersie	0,80	8,3
Deeltjes van dit voorbeeld	3,00	16,5
Mengsel: 1 deel deeltjes van		
25 dit voorbeeld met 1 deel		
standaarddispersie	1,53	10,6

De controledrager is een acryldrager voor buitenverf met een goede filmopbouw.

Tabel N

30 Recept vlakke verf, 40 PVC, 38% VS

Maalmengsel

<u>Materiaal</u>	<u>Kg</u>
Hydroxyethylcellulose, 2,5% oplossing in water	34,02
Pigment-dispergeermiddel (25% vaste stoffen)	5,13
35 Water	27,22
Antischuimmiddel	0,45
Bevochtigingshulpmiddel, alkylaryl-polyether	1,09
Ethyleenglycol	10,52
Titaandioxide, rutiel	106,32
40 Aluminiumsilicaat	77,89
Silicaat	2,27

8701659

Tabel N (vervolg)

Recept vlakke verf, 40 PVC, 38% VS

<u>Verdunning</u>	<u>Kg</u>	
5	Polymeerdispersie, als 52,5% vaste stoffen	184,11
	Water	6,80
	Conserveermiddel	4,08
	Antischuimmiddel	0,45
	Coalesceermiddel	4,81
10	Propyleenglycol	14,70
	Hydroxyethylcellulose, 2,5% oplossing in water	39,51

Voorbeeld V - Deeltjes van de uitvinding met verschillende kernpolymeren.

A. Bereiding van kerndispersies van hydrofiele functionele copolymeren.

De apparatuur en werkwijze van voorbeeld IIIA wordt toegepast ter
15 bereiding van kerndispersies op 6,7% van een voorvorm met lage polariteit
en met de volgende samenstellingen:

Tabel O

- | | |
|-------|-------------------------------|
| 1. | 5 BA/55 MMA/40 HEMA |
| | + 3% butaandioldimethacrylaat |
| 20 2. | 5 BA/75 MMA/20 HEMA |
| | + 1% butaandioldimethacrylaat |
| 3. | 5 BA/55 MMA/20 MAA/20 HEMA |
| | + 1% butaandioldimethacrylaat |
| 4. | 5 BA/65 MMA/20 MAA/10 AM |
| 25 | + 3% butaandioldimethacrylaat |
| 5. | 5 BA/65 MMA/30 AA |
| | + 3% butaandioldimethacrylaat |

De samenstellingen van de geschikte monomeeremulsies zijn als volgt;
de gewichten zijn in grammen.

Tabel P

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Gedeïoniseerd water	406	406	406	406	406
Siponate DS-4	16	16	16	16	16
5 Butylacrylaat (BA)	55,6	55,6	55,6	55,6	55,6
Methylmethacrylaat (MMA)	611,2	833,4	611,2	722,3	722,3
Hydroxyethylmethacrylaat (HEMA)	444,5	222,2	222,2	--	--
Acrylamide (AM)	--	--	--	111,1	--
Acrylzuur (AA)	--	--	--	--	333,4
10 Methacrylzuur (MAA)	--	--	222,4	222,4	--
Butaandioldimethacrylaat	33,3	11,1	11,1	33,3	33,3

Het vaste stofgehalte van de zo bereide vijf dispersies bedraagt bij allemaal ca. 32,1% en de deeltjesdiameters bedragen ca. 0,8 μ m volgens een nanosizer.

- 15 B. Bereiding van deeltjes van tweede stadium met kerndispersies VA-1 tot en met VA-5

Men paste dezelfde werkwijzen en samenstellingen toe als gebruikt in IIIB met de produkten VA-1 tot en met VA-5 als kernen. De volgende resultaten werden verkregen.

20

Tabel Q

<u>Kern</u>	<u>Beschrijving van deeltje</u>
VA-1	85% tripletten en quadrupletten
VA-2	meest bolletjes
VA-3	85% deeltjes van de uitvinding
25 VA-4	95% deeltjes van de uitvinding
VA-5	10% tripletten, 40% doubletten.

Tabel R

Vergelijking in verven

	<u>I.C.I.</u>	<u>Opbouw</u>
1. Controledrager (50% vaste stoffen)	1,25	10,0
30 2. Standaarddispersie (59% vaste stoffen)	0,8	8,3
3. Mengsel van 1 deel deeltjes van voorbeeld VB onder toepassing van VA-1 als eerste stadium (55% vaste stoffen) met 1 deel standaarddispersie	1,0	9,1
35 4. Mengsel van 1 deel deeltjes van voorbeeld VB onder toepassing van VA-3 als eerste stadium met 1 deel standaarddispersie	1,2	10,5

De verfsamenstellingen, controledrager en standaarddispersie zijn als beschreven in voorbeeld IV.

Voorbeeld VI - Deeltjes van de uitvinding met polyvinylacetaatenting

A. Bereiding van entpolymeerdispersie

- Men gebruikt een kolf van 2 l, voorzien van een roerder, thermometer, terugvloeikoeler en middelen voor temperatuurregeling en stikstofatmosfeer. Een
- 5 aanvankelijke charge van 397 g gedeïoniseerd water en 0,24 g natrium-dodecylbenzeensulfonaat wordt onder een stikstofatmosfeer en onder roeren op een temperatuur van 78°C verwarmd. Er wordt een monomeeremulsie bereid uit 196 g gedeïoniseerd water, 0,22 g natriumdodecylbenzeensulfonaat, 208 g butylacrylaat, 186,8 g methylmethacrylaat en 5,21 g methacrylzuur.
- 10 Men voegt 20,8 g van deze monomeeremulsie aan de aanvankelijke charge toe, wat men laat volgen door 1,7 g natriumpersulfaat, opgelost in 10 g water. 15 Minuten later begint men geleidelijk de monomeeremulsie toe te voegen en zet dit voort, zodat de toevoeging in anderhalf uur voltooid is. Men laat de temperatuur tot 85°C stijgen en houdt hem op die waarde. 15 Minuten
- 15 nadat de monomeeradditie voltooid is, wordt het reactiemengsel afgekoeld. Men voegt 0,5 g ammonia toe om de stabiliteit te verbeteren. Het produkt bevat 40% vaste stoffen en heeft een deeltjesgrootte van 0,15 µm, bepaald met de nanosizer.

- B. Reactor: glazen kolf van 2 l met roerder, thermometer, stikstofinlaat
- 20 en terugvloeikoeler.

In de reactor brengt men 248 g gedeïoniseerd water en verwarmt tot 70°C, terwijl men stikstof door de kolf laat stromen. Als de reactortemperatuur constant wordt bij 70°C wordt het volgende toegevoegd:

Tabel S

- | | |
|----|---|
| 25 | 0,4 ml 1% $\text{FeSO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oplossing |
| | 0,12 g ammoniumpersulfaat |
| | 0,12 g natriumsulfoxylaat-formaldehyde |
| | 14,7 g van een 40% vaste stof bevattende entpolymeer- |
| | dispersie als bereid volgens VA |
| 30 | 0,47 g ijsazijn. |

Men gebruikt ca. 1 l water om indien nodig de bovenstaande materialen er in te spoelen.

Zo snel mogelijk wordt begonnen met de toevoer van monomeeremulsie A, als hieronder beschreven.

Tabel T

Monomeeremulsie A

	Gedeïoniseerd water	26 g
	Triethanolaminezout van dodecylbenzeen-	
5	sulfonzuur, 60% actief	0,65 g
	Octylfenoxypolyoxyethyleenethanol (70%)	0,75 g
	Natriumacetaat	0,09 g
	Vinylacetaat	98,1 g

Tegelijkertijd begint men met het toevoeren van vrije radicalen producerende initiatie-oplossingen, 1,12 g ammoniumpersulfaat en 0,47 g t.butylhydroperoxide in 45 g water en 0,94 g natriumbisulfiet in 46 g water, en zet dit tijdens de gehele reactie voort. Men voert de monomeeremulsie in verloop van 30 minuten toe, terwijl men de temperatuur op 70°C houdt. Als A voltooid is, voert men in verloop van 2½ uur met de temperatuur op 75°C monomeeremulsie B toe.

Tabel U

Monomeeremulsie B

	Gedeïoniseerd water	102 g
	Triethanolaminezout van dodecylbenzeen-	
20	sulfonzuur, 60% actief	2,6 g
	Octylfenoxypolyoxyethyleenethanol (70%)	3,0 g
	Natriumacetaat	0,38 g
	Vinylacetaat	98,1 g
	Butylacrylaat	157 g
25	Methylmethacrylaat	137,4 g

Men stelt de toevoer van de vrije radicalen producerende initiators zo in, dat deze nog 20 minuten voortgaat nadat de toevoer van monomeer voltooid is. Na voltooiing van de polymerisatie laat men het produkt tot 50°C afkoelen en voegt het volgende toe:

30 0,22 g t.butylhydroperoxide in 2 g H₂O gevolgd door 0,11 g Lykopen in 4 g H₂O. Men koelt nog een uur en voegt als neutralisatiemiddel 1,12 g ammoniakwater toe.

Het vaste stofgehalte bedraagt 49,1% en de deeltjesdiameter ca. 0,55 µm en de deeltjes zijn volgens de uitvinding.

35 Voorbeeld VII - Acryldeeltjes van de uitvinding met polyvinylacetaatenting

A. Bereiding van acryldeeltjes op basis van een polyvinylacetaatkern

Monomeeremulsies (M.E.) 1 en 2 worden als volgt bereid:

	<u>M.E. 1</u>	<u>M.E. 2</u>
Gedeïoniseerd water	45 g	304,5 g
Triethanolaminezout van dodecyl- benzeensulfonzuur, 60% actief	1,2 g	10,75 g
5 Octylfenoxypolyoxyethyleenethanol (70%)	1,38 g	12,44 g
Natriumacetaat	0,17 g	1,55 g
Vinylacetaat	179,3 g	-
Butylacrylaat	-	839,1 g
Methylmethacrylaat	-	753,6 g
10 Acrylzuur	-	21,0 g

De katalysatoroplossing is 1,72 g t.butylhydroperoxide + 4,09 g ammoniumpersulfaat in 166 g gedeïoniseerd water en 3,43 g natriumbisulfiet in 168 g gedeïoniseerd water.

In een voor emulsiepolymerisatie uitgeruste glazen kolf van 5 l wordt
 15 een charge van 895 g gedeïoniseerd water en 53,8 g entpolymeerdispersie van voorbeeld VIA onder roeren en onder een stikstofatmosfeer op 72°C verwarmd. Men voegt 15 g van een 0,1% waterige oplossing van $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,44 g ammoniumpersulfaat in 10 g water, 0,44 g natriumsulfoxylaats-formaldehyde in 10 g water en 1,72 g azijnzuur in 10 g water toe. 3 Minuten later begint
 20 men met de toevoeging van monomeeremulsie 1 met een zodanige snelheid, dat deze in 20 minuten voltooid is. Tegelijkertijd wordt de toevoeging van de katalysatoren uitgevoerd. De temperatuur wordt op 70 - 75°C gehouden. Na voltooiing van de toevoeging van monomeeremulsie 1 begint men met de toevoeging van monomeeremulsie 2 en zet deze op zodanige wijze voort, dat hij
 25 in 2 uren en 20 minuten voltooid is. De toevoeging van de katalysatoren wordt voortgezet. Als de toevoeging van de monomeeremulsie voltooid is, wordt de additie van de mede ingevoerde katalysator 2 voortgezet tot ook deze voltooid is, wat nog ca. 10 minuten vergt. Men laat het produkt tot 35°C afkoelen en neutraliseert het op dat tijdstip met ammoniakwater.
 30 Het gehalte aan vaste stoffen bedroeg 51,4%. Waarneming onder een microscoop toonde aan, dat de deeltjes asymmetrisch waren met een structuur van een kern en ten minste twee lobben.

Voorbeeld VIII

a. Bereiding van polymeerdispersie met kern van 1 μm .

35 Reactor: glazen kolf van 5 l met roerder, thermometer, stikstofinlaat, terugvloeikoeler en verwarmingsmantel.

In de reactor brengt men 2400 g gedeïoniseerd water en verwarmt dit op 85°C, terwijl men met stikstof doorspoelt. Men voegt een eerste charge van monomeeremulsie, bestaande uit 12 g gedeïoniseerd water, 0,058 g nonyl-

8701659

fenoxypolyoxyethyleen)ethanolsulfaat als ammoniumzout, 5,2 g butylacrylaat, 46,4 g methylmethacrylaat en 1,4 g methacrylzuur, aan de kolf toe, gevolgd door 5 g natriumpersulfaat, opgelost in 50 g gedeïoniseerd water. Men laat deze eerste charge 15 minuten reageren en voegt daarna in verloop van 5 3 uren een monomeeremulsie toe, bestaande uit 330 g gedeïoniseerd water, 1,1 g nonylfenoxypolyoxyethyleen)ethanolsulfaat als ammoniumzout, 55 g butylacrylaat, 605 g methylmethacrylaat en 440 g methacrylzuur toe, waarbij de temperatuur op 83°C wordt gehouden. Na afloop van deze toevoeging houdt men de charge een half uur op 83°C en koelt daarna tot kamertemperatuur af. 10 Er wordt gefiltreerd om een eventueel coagulum te verwijderen. De uiteindelijke dispersie bevat 31,8% vaste stoffen, heeft een pH van ca. 2 en een deeltjesdiameter van 0,45 µm.

In een overeenkomstige apparatuur en onder overeenkomstige beginomstandigheden voegt men 157 g van het bovenstaande produkt toe aan een charge 15 in de kolf van 2400 g gedeïoniseerd water, dat 2,5 g natriumpersulfaat bevat en zich op 83°C bevindt. Bij deze charge voegt men geleidelijk een oplossing van 27,5 g butylacrylaat, 302,5 g methylmethacrylaat en 220 g methacrylzuur in verloop van 2 uren, terwijl men de temperatuur op 83°C houdt. Na voltooiing van de toevoer wordt de reactiecharge een half uur 20 op 83°C verwarmd en daarna afgekoeld en gefiltreerd. Het totale vaste stofgehalte bedraagt 18,4% en de deeltjesgrootte bedraagt ca. 1,0 µm en het produkt is betrekkelijk monodisperse met slechts enkele deeltjes van een tweede kleine modus.

b. Bereiding van polystyreendeeltjes met grote deeltjesgrootte.

25 Reactor: glazen kolf van 2 l met roerder, thermometer, stikstofinlaat, terugvloeiakoeler en verwarmingsmantel.

In de kolf brengt men 500 g gedeïoniseerd water en verwarmt dit onder roeren en onder een stikstofatmosfeer op 85°C. Nadat de temperatuur is afgevlakt op 85°C voegt men 124 g van de kerndispersie van deel A van dit 30 voorbeeld toe. Vooraf heeft men een monomeeremulsie met de volgende samenstelling bereid.

Tabel V

Gedeïoniseerd water	100 g
Alipal EP-110	2,0 g
35 Styreen	297 g
Allylmethacrylaat	3,0 g
Benzoylperoxide	3,0 g

Men voegt de monomeeremulsie langzaam in verloop van 5 uren toe, waarbij de temperatuur op 85°C wordt gehouden. Als de reactie voltooid 40 is, blijkt het gehalte aan vaste stoffen 21,3% te bedragen. De deeltjes

hebben een diameter van ca. 2 μ m en bezitten vier tot zes of meer lobben. Als de dispersie geneutraliseerd wordt (na verdereverdunding) en onder een microscoop onderzocht wordt, blijken de deeltjes sterk vergroot te zijn en de lobben uitgestrekt.

- 5 Een deel van de bovengenoemde dispersie laat men verder als volgt uitgroeien.

Onder toepassing van dezelfde apparatuur brengt men 500 g gedeioniseerd water en 281,7 g van de bovengenoemde dispersie in de kolf en verwarmt op 85°C. Een monomeeremulsie wordt als volgt bereid:

10

	<u>Tabel W</u>
Gedeioniseerd water	110 g
Alipal EP-110	1,6 g
Styreen	240 g
Benzoylperoxide	2,4 g

- 15 Met de water-kerndispersie op 85°C en onder een stikstofatmosfeer wordt de monomeeremulsie langzaam in verloop van 2½ uur toegevoegd, terwijl een langzaam roeren gehandhaafd wordt. Na afloop van deze tijd is ca. 3/4 van de monomeeremulsie toegevoegd. Onderzoek van een monster toonde aan, dat het uitgangsmateriaal in grootte was toegenomen met groei van de lobben
- 20 en dat zeer weinig nieuwe deeltjes gevormd waren, en dat bijna alle groei was opgetreden op het uitgangsmateriaal. De toevoer van monomeeremulsie wordt nog een uur voortgezet tot hij voltooid is. De deeltjes zijn verder in grootte toegenomen, maar sommige van de lobben zijn samengesmolten, zodat het grootste deel van de deeltjes slechts twee of drie lobben bezit.
- 25 Het vaste stofgehalte van het uiteindelijke monster bedraagt 24,5%

Voorbeeld IX - Deeltjes met een acrylaatkern

a. Bereiding van kern met acrylzuur

Reactor: glazen kolf van 5 l met roerder, thermometer, stikstofinlaat, terugvloeiakoeler en verwarmingsmantel.

- 30 Er wordt een monomeeremulsie bereid uit de volgende bestanddelen.

35

	<u>Tabel X</u>
Gedeioniseerd water	242 g
Alipal CO-436	10,0 g
Butylacrylaat	58,1 g
Methylacrylaat	984,7 g
Azijnzuur	0,8 g
Natriumvinylsulfonaat (25%)	11,6 g

- Men neemt 63 g van de boven genoemde emulsie en zet deze apart voor toepassing als eerste charge. Daarna voegt men 116,2 g acrylzuur aan de
- 40 bovenstaande monomeeremulsie toe en maakt hem homogeen.

8701659

Een charge in de kolf van 2250 g gedeïoniseerd water wordt onder roeren en onder stikstof op 80°C verwarmd. De eerste charge van de monomeeremulsie (63 g) wordt aan de kolf toegevoegd, kort daarna gevolgd door 0,6 g azijnzuur, 40 ml 0,1% $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ oplossing, 0,2 g ammoniumpersulfaat en 10 g water. 10 Minuten later begint men de monomeeremulsie langzaam toe te voegen en tegelijkertijd begint men met toevoer van 1,2 g ammoniumpersulfaat en 1,7 g t.butylhydroperoxide in 45 ml water en van 1,9 g natriumbisulfiet in 74 ml water. De toevoersnelheden worden zodanig ingesteld, dat de toevoer van monomeer in 3 uren voltooid is en de toevoeren van de daarmee toegevoegde stoffen 15 minuten later. De dispersie wordt afgekoeld en gefiltreerd. Men verwijdert 16 g vochtige gom. Het vaste stofgehalte van de dispersie bedraagt 30%, de pH bedraagt 2,5 en de deeltjesdiameter bedraagt 154 nm met een nanosizer.

b. Bereiding van deeltjes met functionele kern van acrylzuur.

15 Men gebruikt een glazen reactor van 2 l, geschikt voor emulsiepolymerisatie. Men bereidt een monomeeremulsie uit de volgende materialen.

Tabel Y

Gedeïoniseerd water	140 g
Alipal CO-436	5,0 g
20 Butylacrylaat	278 g
Methylmethacrylaat	274,3 g
Acrylzuur	7,52 g

In de reactor brengt men 219,5 g gedeïoniseerd water en verwarmt onder stikstof op 85°C. Men voegt 1,63 g ammoniumpersulfaat in 4 g water toe, gevolgd door 29,4 g van de volgens deel A van dit voorbeeld bereide kerndispersie. Men begint langzaam de monomeeremulsie toe te voegen en stelt de snelheid daarvan zodanig in, dat de toevoer in 210 minuten voltooid is. Nadat ca. 17% van de monomeeremulsie is toegevoegd voegt men nog 5 g Alipal CO-436 en een oplossing van 0,8 g ammoniakwater aan de monomeeremulsie toe en roert tot hij homogeen is. De temperatuur wordt tussen 80° en 85°C gehouden. Na voltooiing van de toevoer laat men de dispersie langzaam afkoelen en onder koelen voegt men een portie van 0,1 g t.butylhydroperoxide in 3 g water, gevolgd door 0,06 g natriumsulfoxylaat-formaldehyde in 3 g water toe. Het vaste stofgehalte bedroeg 59%. Bij microscopische waarneming bleek het produkt volgens de uitvinding te zijn met lobben van ca. 0,55 μm .

c. Effekt van verdeling van capillairactief middel en initiator op de deeltjesvorming

De werkwijze van deel B van dit voorbeeld wordt herhaald met deze wijzigingen.

1. Men voegt slechts 0,58 Alipal CO-436 aan de aanvankelijke monomeer-emulsie toe.
2. Men voegt 9,4 g Alipal CO-436 aan de monomeeremulsie toe nadat 17% is toegevoegd.
- 5 3. Slechts 0,47 g ammoniumpersulfaat wordt aanvankelijk aan de reactor toegevoerd.
4. Een oplossing van 1,1 g ammoniumpersulfaat in 60 g water wordt gelijk-tijdig met de toevoer van de monomeeremulsie toegevoegd.

Het vaste stofgehalte van deze dispersie bedroeg 59,4%. Microscopisch
10 onderzoek toonde aan, dat de dispersie in hoofdzaak bestond uit enkelevoudige deeltjes met een bolvormig uiterlijk met wellicht enkele doubletten. De met de nanosizer gemeten deeltjesdiameter bedroeg 600 nm. Wijziging van de verdeling van capillairactief middel en initiator verminderde het aantal deeltjes, waaraan ten minste twee lobben gevormd waren, sterk of schakelde
15 ze zelfs uit.

Voorbeeld X-(vergelijkend) Toepassing van laag gehalte aan capillairactief middel

De werkwijze van voorbeeld IIIA-4 wordt toegepast ter bereiding van kerndeeltjes en voorbeeld IIIB wordt toegepast ter bereiding van de dispersies,
20 behalve dat men slechts 3 g Alipal CO-436 als capillairactief middel gebruikt. Slechts 25% van de deeltjes zijn doubletten, terwijl de rest bolvormig is.

Voorbeeld XI - Emulsiepolymeer met kleine deeltjes

Reactor: glazen kolf van 5 l met roerder, thermometer, stikstofinlaat,
25 terugvloeiakoeler en verwarmingsmantel.

In de kolf brengt men 1350 g gedeïoniseerd water en verwarmt dit onder roeren en onder stikstof op 82°C. Een monomeeremulsie wordt als volgt bereid:

Tabel Z

Gedeïoniseerd water	650	g
30 Alipal CO-436	3	g
Butylacrylaat	704	g
Methylmethacrylaat	632	g
Acrylzuur	17,6	g

Terwijl het water in de reactor zich op een temperatuur van 82°C
35 bevindt, voegt men 241 g Alipal CO-436, 4,2 g natriumcarbonaat en 4,9 g natriumpersulfaat aan de reactor toe. Terwijl de temperatuur van de reactor-charge 82°C bedraagt, begint men met het toevoeren van de monomeeremulsie met een snelheid van 3 g/minuut. Twintig minuten later wordt de toevoersnelheid verhoogd tot 6 g/minuut en weer 20 minuten later tot 12 g/minuut.

De temperatuur wordt op 82°C gehouden en de reactie is in 3 uren voltooid. Het vaste stofgehalte bedraagt 41% en de deeltjesdiameter wordt geschat op 42 nm.

Voorbeeld XII - Deeltjes voor kleefmiddel

5 a. Kerndispersie

De werkwijze van voorbeeld IA wordt gebruikt ter bereiding van een dispersie van kernpolymeer, echter onder toepassing van de hieronder genoemde bestanddelen.

Tabel AA

10 Charge in de kolf

Gedeïoniseerd water	2400 g
Siponate DS-4	11,2 g
Natriumpersulfaat	5,5 g

Aanvankelijk toegevoegde monomeeremulsie

15 Gedeïoniseerd water	28 g
Siponate DS-4	3,9 g
Butylacrylaat	6,9 g
Methylmethacrylaat	75,5 g
Methacrylzuur	0,9 g

20 Toegevoerde monomeeremulsie

Gedeïoniseerd water	406 g
Siponate DS-4	16 g
Butylacrylaat	55,6 g
Methylmethacrylaat	611 g

25 Methacrylzuur	444,6 g
1.3-butyleendimethacrylaat	33,3 g

Het ontstane vaste stofgehalte bedroeg 30,4% en de deeltjesgrootte bedroeg 107 nm.

b. Bereiding van deeltje

30 De werkwijze en materialen van voorbeeld VB werden met de volgende wijzigingen gebruikt ter bereiding van een emulsiepolymeer van de onderhavige uitvinding.

Wijzigingen: 1. De volgende monomeeremulsie wordt gebruikt.

	Gedeïoniseerd water	600 g
35	Alipal CO-436	46 g
	Butylacrylaat	1676,1 g
	Methylmethacrylaat	65,3 g
	Acrylzuur	23,0 g

2. Voor de centrale kern gebruikt men 44 g van de dispersie van deeltjes van 107 nm volgens deel A van dit voorbeeld.

Het uiteindelijke vaste stofgehalte bedroeg 55,0% en er werd waargenomen, dat de deeltjes in hoofdzaak tripletten waren. De deeltjesdiameter werd geschat op equivalent te zijn aan 0,54 μ m op basis van bolletjes.

Dit produkt, hetzij als zodanig, hetzij verdund en geneutraliseerd, is 5 geschikt als een kleefmiddel.

Voorbeeld XIII

a. Deeltjes met 80% polystyreenlobben

Reactor: een glazen kolf van 5 l, uitgerust voor emulsiepolymerisatie. Er worden twee monomeeremulsies bereid, bestaande uit het volgende.

10	<u>Tabel BB</u>
	<u>Monomeeremulsie A</u>
	Gedeioniseerd water 120 g
	Alipal CO-436 4,4 g
	Butylacrylaat 183 g
15	Methylacrylaat 165,2 g
	Acrylzuur 4,6 g
	<u>Monomeeremulsie B</u>
	Gedeioniseerd water 540 g
	Alipal CO-436 23,8 g
20	Styreen 1384 g

Een charge van 100 g gedeioniseerd water wordt onder een stikstof-atmosfeer op 82°C verwarmd. Een eerste initiatorcharge van 20 g 0,1% $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ oplossing en 1,0 g natriumsulfoxylaat-formaldehyde in 10 g water wordt aan de charge toegevoegd, gevolgd door 42,8 g van de dispersie 25 van voorbeeld IIIA-4. Men begint met de toevoeging van twee initiatoroplossingen (3,3 g ammoniumpersulfaat en 42 g water en 2,3 g natriumbisulfiet in 42 g water). Tien minuten later begint men met het toevoeren van monomeeremulsie A met 5 g/minuut. Dertig minuten later wordt de toevoersnelheid tot 15 g/minuut verhoogd. De temperatuur wordt op 82°C gehouden. Als mono- 30 meeremulsie A is toegevoegd, begint men met het toevoegen van monomeeremulsie B met 5 g/minuut. De voor A gebruikte initiatoroplossingen worden beëindigd en men begint met het toevoegen van een andere initiatoroplossing, 4,8 g ammoniumpersulfaat in 84 ml gedeioniseerd water. Tien minuten later wordt de toevoer van monomeeremulsie verhoogd tot 15 g/minuut en de 35 temperatuur tot 85°C verhoogd. Het toevoegen van deze monomeeremulsie wordt nog 2 uren en 10 minuten voortgezet en is dan voltooid. De toevoeging van de initiator wordt nog 20 minuten bij 85°C voortgezet. Hierna laat men het mengsel langzaam onder roeren afkoelen.

Het gehalte aan vaste stoffen bedraagt 47,5%.

Deeltjesdiameter: ca. 0,88 μm

Geometrie van de deeltjes: > 95% vier lobben.

Voorbeeld XIV - Deeltjes van 0,50 μm .

- De werkwijze van voorbeeld IIIB wordt toegepast ter bereiding van een
5 deeltjesdispersie, echter met de volgende materialen.

Tabel CC

<u>Monomeeremulsie</u>		
	Gedeïoniseerd water	523,6 g
	Alipal CO-436	15,1 g
10	Acrylzuur	23,3 g
	Butylacrylaat	930 g
	Methylmethacrylaat	829 g
	<u>Watercharge in de kolf</u>	572 g
<u>Eerste katalysator</u>		
15	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 1% oplossing in H_2O	20 g
	Natriumsulfoxylaat-formaldehyde-oplossing (5%)	20 g
<u>Mede toegevoegde katalysator</u>		
	Ammoniumpersulfaat	10 g
20	Water voor oplossingen	126 g
	Natriumbisulfiet	6,8 g
	Water voor oplossingen	126 g
	Kern van voorbeeld XIIIA	47,5 g

- Men gaat door met de polymerisatie als in voorbeeld IIIB met een aan-
25 vankelijke toevoersnelheid van de monomeeremulsie van 5 g/minuut. Na 30 minu-
ten toevoer voegt men 7,5 g Alipal CO-436 in 25 g water aan de monomeer-
emulsie toe en mengt grondig. Hierna verhoogt men de toevoer van de monomeer-
emulsie tot 10 g/minuut en een uur later wordt deze verhoogd tot 15 g/minuut.
De toevoer van monomeer dient in 245 minuten voltooid te zijn.

- 30 Na afkoeling en filtreren bedraagt het vaste stofgehalte 55,6% en de
deeltjesgrootte bedraagt 0,50 μm als bolvormig equivalent. De deeltjes zijn
voor ca. 60% tripletten en quadrupletten met ca. 30% doubletten en de rest
bolletjes.

Voorbeeld XV - Vergelijkende dispersies met bolvormige deeltjes.

- 35 Er werden dispersies van bolvormige polymeerdeeltjes voor vergelijkings-
doeleinden bereid volgens een overeenkomstige werkwijze als die van voor-
beeld IB met de volgende wijzigingen.

Tabel DD

<u>Monomeeremulsie</u>		
	Gedeïoniseerd water	600 g
	Alipal CO-436	3,35 g
5	Butylacrylaat	1006,5 g
	Methylmethacrylaat	908,6 g
	Acrylzuur	25,7 g
	Watercharge in kolf	663 g
<u>Eerste katalysator</u>		
10	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (1% oplossing)	1,5 g
	Ammoniumpersulfaat	0,5 g
	Natriumbisulfiet	0,5 g
<u>Mede toegevoerde katalysator</u>		
	Ammoniumpersulfaat/ H_2O	5,5 g/100 g
15	Natriumbisulfiet/ H_2O	3,8 g/100 g

Om de werkwijze uit te voeren wordt de watercharge in de kolf op 60°C verwarmd; een polymeer entmateriaal wordt toegevoegd, gevolgd door de eerste katalysator en vervolgens door de charge van de monomeeremulsie en de gelijktijdige toevoer van katalysator. De reaktietemperatuur wordt op 60°C
20 gehouden.

Er worden drie polymeerdispersies bereid met drie verschillende entcharges. Het gebruikte entmateriaal is dat, dat bereid is volgens voorbeeld VIA.

Tabel EE

25	<u>Uiteindelijke dispersie</u>			
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	Charge van entmateriaal	16,4	38,8	30,6
	% Vaste stoffen	55,8	55,9	55,2
	Deeltjesdiameter, μm	0,90	0,70	0,77
30	Viscositeit, cp	70	60	60

Voorbeeld XVI - Vergelijking van dispersies van bolvormige en stapsgewijs bereide polymeerdeeltjes in een 40 PVC, 38% VS verf.

Verschillende polymeerdispersies worden onderzocht in de in voorbeeld IV beschreven verf. Zoals blijkt uit tabel FF, verschaft de dispersie van
35 de uitvinding een hogere ICI van de verf en een betere filmopbouw dan gebruikelijke dispersies van bolvormige deeltjes.

Tabel FF

<u>Polymeerdispersie</u>	<u>Verf ICI</u>	<u>Verf filmopbouw</u>
A. Bolvormig van voorbeeld XVB, 0,70 μ m (vergelijkend)	1,75	11,9
5 B. Bolvormig van voorbeeld XVA, 0,90 μ m (vergelijkend)	1,80	13,2
C. Produkt van voorbeeld IV volgens de uitvinding, volume equivalent aan een bolletje van 0,75 μ m	3,00	16,5

C O N C L U S I E S:

1. Stapsgewijs bereide polymeerdeeltjes, gekenmerkt door een polymere kern, die ten minste twee polymere lobben draagt, waarbij de polymere kern een samenstelling heeft, die verschillend is van en betrekkelijk onverenigbaar met de samenstelling van de polymere lobben en waarbij de gewichtsverhouding tussen de totale lobben en de kern ten minste 1 bedraagt.
2. Deeltjes volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de kern een polymeer is, dat bij neutralisatie zwelt.
3. Deeltjes volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de kern gepolymeriseerd is uit een monomeersysteem voor de kern, dat onverzadigd monomeer met carbonzuurfunctie bevat.
4. Deeltjes volgens één van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de kern gepolymeriseerd is uit een monomeersysteem voor de kern, dat niet-ionogene of niet-functionele monomeren bevat.
5. Deeltjes volgens één van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding tussen polymere kern en totale polymere lobben 1:1 tot ten hoogste 1:500, bij voorkeur 1:1 tot 1:200 en nog meer bij voorkeur 1:5 tot 1:200 bedraagt.
6. Deeltjes volgens één van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de polymere kern een overgangstemperatuur tot de glastoestand van ten minste 5°C en nog meer bij voorkeur ten minste 100°C bezit.
7. Deeltjes volgens één van de voorafgaande conclusies, met het kenmerk, dat de kern een afmeting heeft van ca. 0,05 tot ca. 1,5 µm.
8. Waterige dispersie van stapsgewijs bereide polymeerdeeltjes, gekenmerkt door een polymere kern, die ten minste twee lobben draagt, waarbij de polymere kern een samenstelling heeft, die verschillend is van en betrekkelijk onverenigbaar is met de samenstelling van de lobben en waarbij de gewichtsverhouding tussen totale lobben en kern ten minste 1 bedraagt.
9. Waterige dispersie volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat deze stapsgewijs bereide polymeerdeeltjes bevat volgens één van de conclusies 2 - 6.
10. Werkwijze ter bereiding van stapsgewijs gevormde polymeerdeeltjes, die een polymere kern bevatten, welke ten minste 2 polymere lobben draagt, waarbij de polymere kern een samenstelling heeft, die verschillend is van en betrekkelijk onverenigbaar met de samenstelling van de lobben en waarbij de gewichtsverhouding tussen de totale lobben en de kern ten minste 1 bedraagt, met het kenmerk, dat men een lobben-monomeersysteem polymeriseert bij aanwezigheid van deeltjes van de polymere kern en capillairactief middel, waarbij het capillairactieve middel aanwezig is in een voldoende

8701659

hoeveelheid om de lobbenstructuur tijdens de werkwijze te handhaven, en beneden de hoeveelheid, waarbij een overmatig aantal nieuwe deeltjes gevormd worden.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat ten minste 10%,
5 nog meer bij voorkeur ten minste 20% en zelfs nog meer bij voorkeur ten
minste 30% van de bij de werkwijze gevormde vaste stoffen deeltjes zijn,
die een kern bevatten, welke ten minste twee lobben draagt.

12. Werkwijze volgens conclusie 10 of 11, met het kenmerk, dat het
gehalte aan capillairaktief middel 0,1 - 5 gew.%, betrokken op het totale
10 monomeer, bedraagt.

13. Toepassing van polymeerdeeltjes volgens één van de conclusies 1 - 6
van de waterige dispersie volgens conclusie 7 of 8 of van de met de werk-
wijze van conclusies 9 - 12 gevormde deeltjes in of als een bindmiddel-
preparaat, bekledingspreparaat of kleefpreparaat.

1/4

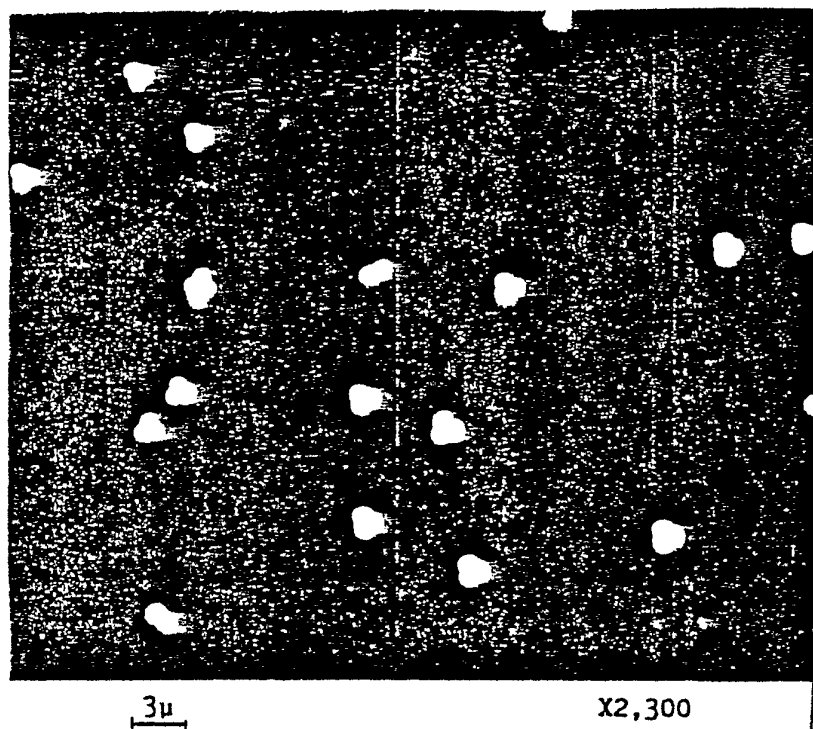


Fig. 1

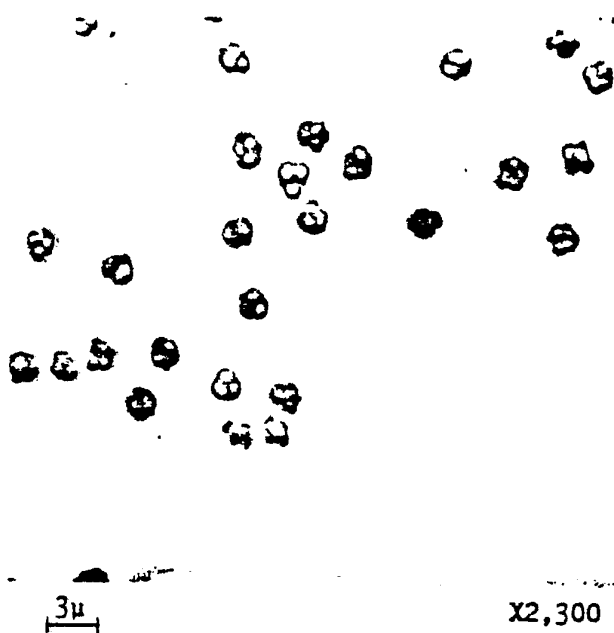


Fig. 2

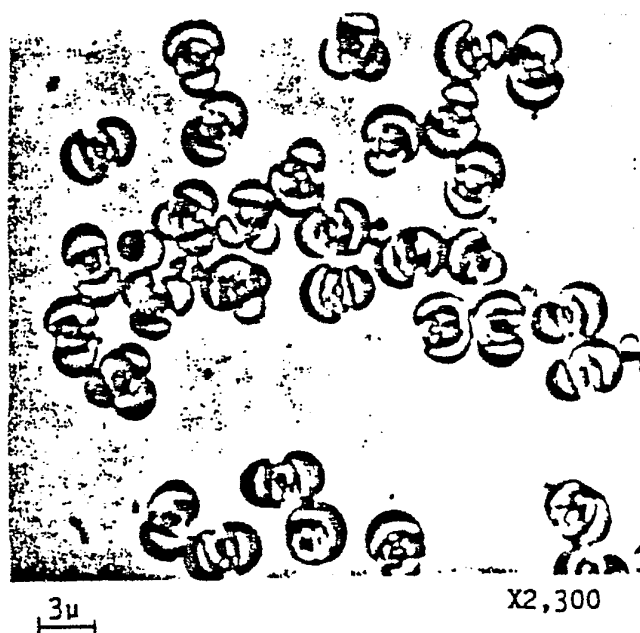


Fig. 3

8701659

2/4

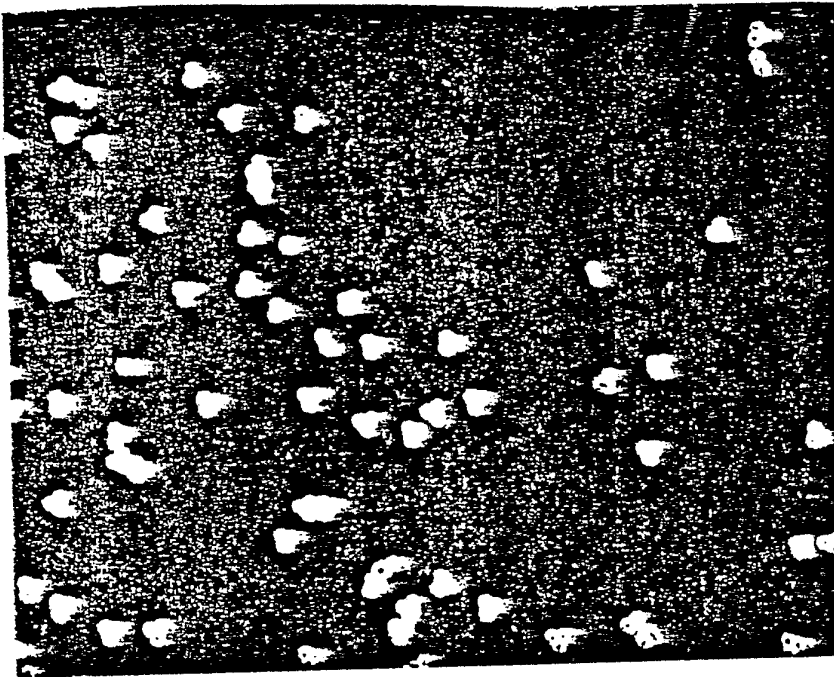


Fig. 4



Fig. 5

8701659

3/4

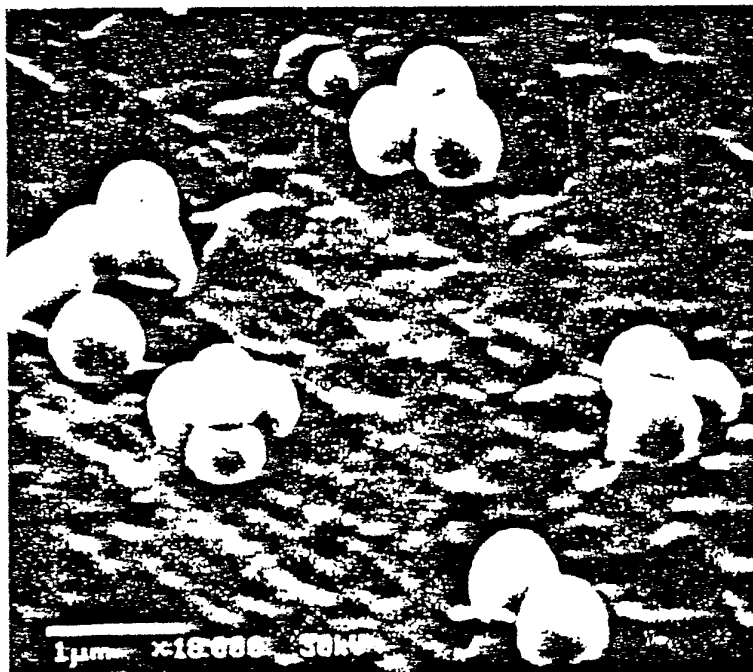


Fig. 6

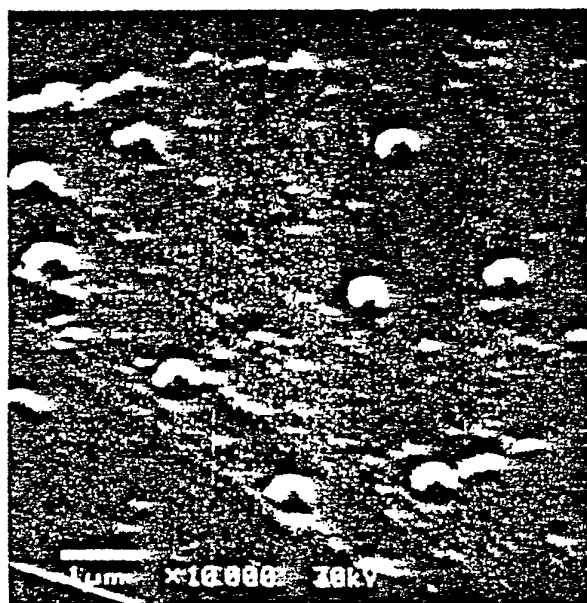


Fig. 7

8701659

4/4

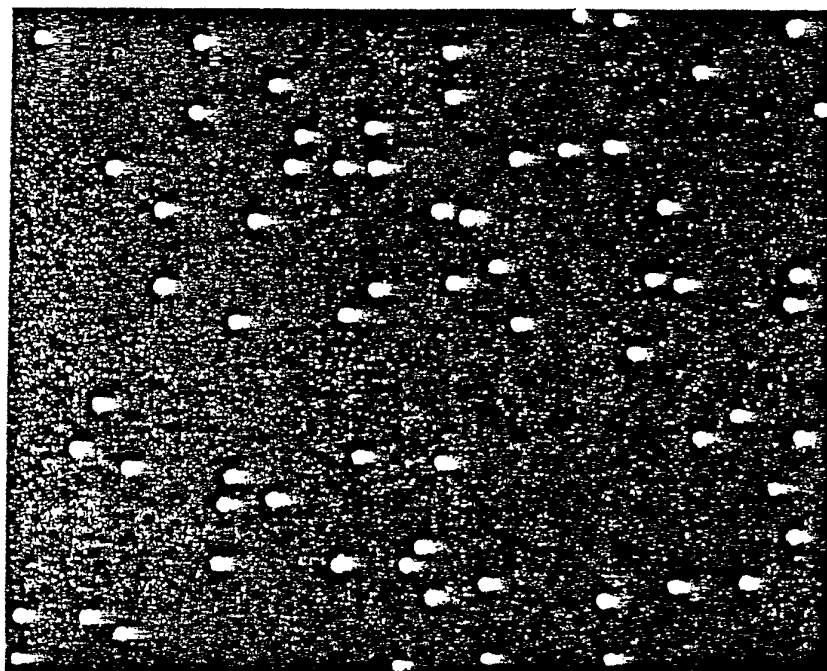


Fig. 8

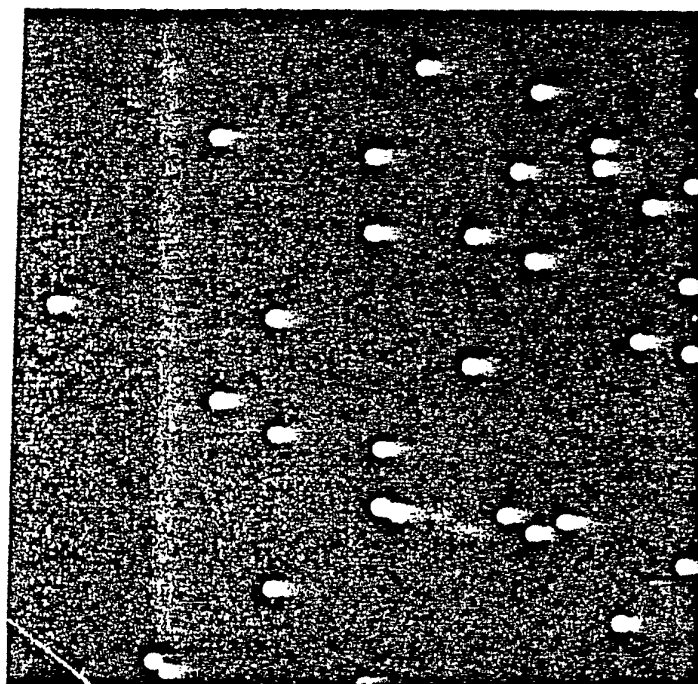


Fig. 9

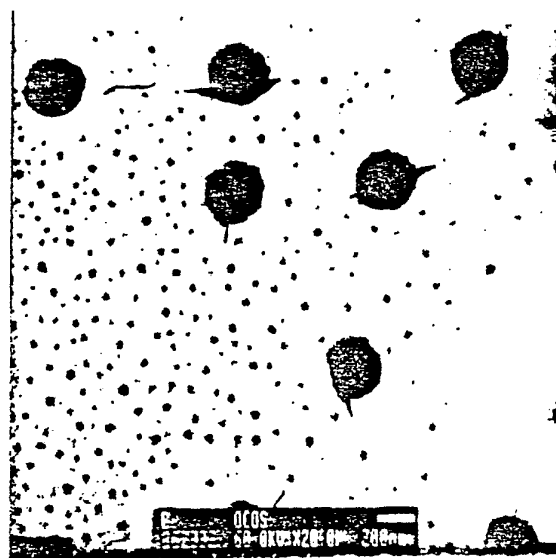


Fig. 10

8701659