(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 924969 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 924969

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C07C327/32
C08F 20/02
C08G 1/00
C08F 8/34
C08F 2/38

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.11.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.11.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.05.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

04.11.1991 US 787280

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Rohm and Haas Company,** Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Emmmons, William David,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Gross, Andrew William,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Latenttisia tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineita ja niiden käyttö polymeerisynteeseissä
Latenta kedöverföringsmedel av tiolmerkaptantyp och deras användning vid syntes av polymerer

Latentteja tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineita ja niiden käyttö polymeerien synteesissä - Latenta tiolmerkaptankedjeöverföringsämnen och deras användning vid syntes av polymerer

Tämä keksintö koskee latentteja tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineita ja niiden käyttöä polymeerien synteesissä. Lisäksi tämä keksintö koskee uusia polymeereja ja segmenttikopolymeereja, jotka on muodostettu käyttäen näitä latentteja tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineita.

"Latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine" määritellään tässä käytettynä yhdisteiksi, jotka sisältävät vähintään yhden tioliryhmäm ja vähintään yhden suojatun tioliryhmän. Polymeroinnissa käytön aikana vähintään yksi tioliryhmä reagoi vähintään yhdestä ensimmäisestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeerista muodostettavan polymeeriketjun kanssa. Tämä tuottaa polymeeriketjun, joka sisältää vähintään yhden suojatun tioliryhmän, pääasiassa ketjun päteosassa. Tätä muodostunutta polymeeria voidaan käyttää sellaisenaan tai sen voidaan antaa reagoida edelleen.

Termi "latentti" viittaa siihen, että suojattu tioliryhmä ei reagoi ensimmäisen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin tai monomeerien kanssa, vaan sen jälkeen, kun polymerointi on suoritettu, suojatusta tioliryhmästä voidaan poistaa suojaus esimerkiksi lohkaisureaktiolla, jolloin polymeeriketjuun saadaan päätetioliryhmä. Nämä päätetioliryhmät voivat sitten reagoida edelleen esimerkiksi vähintään yhden toisen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa, jolloin muodostuu segmenttikopolymeeri.

"Segmenttikopolymeerit" määritellään tässä käytettynä "lineaarisiksi" makromolekyyleiksi, jotka on muodostettu liittämällä erilaisia polymeereja tai kopolymeereja niiden päihin. Termi lineaarinen sisältää tässä käytettynä molekyylit, jotka ovat täysin lineaarisia, ja myös ne, joissa on

sivuketjuja, mutta jotka ovat silti vallitsevasti lineaarisia. Johtuen segmenttikopolymeerien kyvystä yhdistää kemiallisesti toisistaan poikkeavia polymeerisegmenttejä yhdeksi molekyyliksi niillä on ainutlaatuisia ominaisuuksia, jotka tekevät ne erityisen hyödyllisiksi niiden pinta-aktiivisten ominaisuuksien vuoksi, kuten esimerkiksi stabiloitaessa muuten sekoittumattomien polymeeristen tai monomeeristen yhdisteiden fysikaalisia seoksia.

Patenteissa US-A-4 565 854 ja US-A 4 699 950 selostetaan vedettömiä prosesseja päätetioliryhmiä sisältävän polymeerin muodostamiseksi ja sen käyttöä segmenttikopolymeerin muodostuksessa. Aluksi polymeeri saadaan polymeroimalla vähintään yhtä monomeeria, joka kyetään radikaalipolymeroimaan tiolikarboksyylihapon läsnäollessa. Tiolikarboksyylihappo toimii ketjunsiirtoaineena siten, että tiolikarboksyylihapon tioliosa reagoi polymeerin päässä muodostaen tiolikarboksyylihappoesterin. Saatettaessa polymeeri alttiiksi alkalille tai hapolle tiolikarboksyylihappoesteri hajoaa jättäen jäljelle polymeerin, jossa on päätetioliryhmiä. Tämä polymeeri voi sitten reagoida tiolipääteryhmien kautta vinyylimonomeerien kanssa muodostaen tämän jälkeen segmenttikopolymeereja vesiliuospolymeroinnin kautta.

Kuitenkin patenttien US-A-4 565 854 ja US-A-4 699 950 vesiliuospolymeroinnit kärsivät siitä epäkohdasta, että ne muodostavat liuoksia, joilla on pienet kiintoainepitoisuudet, kun valmistetaan polymeereja, joilla on korkeat moolimassat. Toinen näiden tekniikoiden ongelma on, etteivät ne ole tehokkaita prosesseja, koska tiolikarboksyylihapot kärsivät heikosta ketjunsiirtotehosta. Tämän lisäksi tiolietikkahapon (CH_3COSH) on havaittu olevan tehoton ketjunsiirtoaineena eikä se ole tämän vuoksi toivottava latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine (kts. vertailuesimerkki 4).

Tämä keksintö pyrkii voittamaan aikaisempaan tekniikkaan

liittyneet ongelmat.

Tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukaisesti aikaansaadaan latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine, joka sisältää ainakin yhden funktionaalisen tioliryhmän ja vähintään yhden suojatun tioliryhmän.

Tämän keksinnön toisen kohdan mukaisesti aikaansaadaan polymeeri, joka sisältää etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin polymeroituja yksiköitä ja jossa on funktionaalinen päätetioliryhmä, joka on peräisin latentista tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineesta.

Tämän keksinnön kolmannen kohdan mukaisesti aikaansaadaan segmenttikopolymeeri, joka sisältää (a) vähintään yhden ensimmäisen segmentin, joka koostuu vähintään yhden ensimmäisen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin ja vähintään yhden latentin tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineen polymeroiduista yksiköistä; ja (b) vähintään yhden toisen segmentin, joka koostuu vähintään yhden toisen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin polymeroiduista yksiköistä; jossa kyseinen ensimmäinen segmentti sisältää vähintään yhden funktionaalisen päätetioliryhmän; ja jossa kyseinen vähintään yksi toinen segmentti on kiinnittynyt kyseiseen vähintään yhteen ensimmäiseen segmenttiin vähintään yhden funktionaalisen päätetioliryhmän kautta.

Tämän keksinnön neljännen kohdan mukaisesti aikaansaadaan polymeerikoostumus, joka koostuu tämän keksinnön kolmannen kohdan mukaisesta segmenttikopolymeerista dispergoituna veteen.

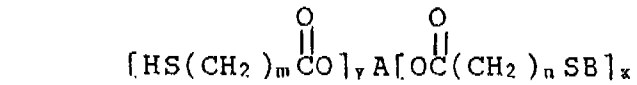
Tämän keksinnön viidennen kohdan mukaisesti aikaansaadaan menetelmä segmenttikopolymeerien valmistamiseksi, jossa menetelmässä a) polymeroidaan kaksivaiheisen emulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa vähintään yhtä latenttia tiolimerkaptaaniketjunsiirtoainetta ja vähintään yhtä en-

simmäistä etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, jolloin muodostuu polymeeri, jossa on suojattuja funktionaalisia tioliryhmiä; b) poistetaan suojatuista funktionaalisista tioliryhmistä suojaus funktionaalisten tioliryhmien muodostamiseksi; ja c) polymeroidaan mainittu ensimmäisessä vaiheessa muodostettu polymeeri vähintään yhden toisen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa.

Tämän keksinnön kuudennen kohdan mukaisesti aikaansaadaan vesipohjainen pinnoite, joka sisältää tehokkaan määrän tämän keksinnön toisen kohdan mukaista polymeeria tai tämän keksinnön kolmannen kohdan mukaista kopolymeeria tai tämän keksinnön neljännen kohdan mukaista koostumuksen dispersiota tai kopolymeeria, joka on valmistettu tämän keksinnön viidennen kohdan mukaisella menetelmällä, sekoitettuna sopivaan kantoaineeseen tai laimentimeen, joka pinnoite on liima, mastiksi tai tilkitysaine.

Tämän keksinnön seitsemännen kohdan mukaisesti aikaansaadaan tämän keksinnön kolmannen kohdan mukaisen kopolymeerin tai tämän keksinnön neljännen kohdan mukaisen koostumuksen dispersion tai tämän keksinnön viidennen kohdan mukaisella menetelmällä valmistetun kopolymeerin käyttö sekoittuvuutta parantavana aineena vähintään kahden polymeerin fysikaalisille seoksille.

Latentilla tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineella on edullisesti yleinen kaava:



jossa A on moniarvoinen orgaaninen radikaali; x ja y ovat positiivisia kokonaislukuja siten, että x + y on sama kuin radikaalin A valenssi; B on orgaaninen asyyliradikaali; ja n ja m ovat kokonaislukuja 1 - 6.

Edullisesti A on C_{1-6}-hiilivetyradikaali; B on asetyyli-

tai asetoasetyyliryhmä; ja n ja m ovat positiivisia kokonaislukuja 1 - 2.

Latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine valitaan edullisesti ryhmästä, johon kuuluvat: mono-, bis- ja tris-S-asetyyli-pentaerytritoli-tetra-3-merkaptopropionaatti; mono-, bis- ja tris-S-asetoasetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaatti; mono- ja bis-S-asetoasetyylitrimetylolipropaanitri-3-merkaptopropionaatti; mono- ja bis-S-asetyylitrimetylolipropaanitri-3-merkaptopropionaatti; 1-(S-asetyyli-3-merkaptopropoksi)-3-merkapto-2-asetoksipropaani; ja 1-(S-asetyyli-3-merkaptopropoksi)-3-merkapto-2-hydroksipropaani.

Edullisesti polymeerissa funktionaalinen päätetioliryhmä on latentti funktionaalinen päätetioliryhmä.

Etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri valitaan edullisesti ryhmästä, johon kuuluvat akrylaattiesterit ja -hapot; metakrylaattiesterit ja -hapot; akyylinitriili; metakryylinitriili; akroleiini; metakroleiini; vinyyliaromaattiset yhdssiteet; orgaanisten happojen vinyyliesterit; N-vinyyliyhdisteet; tyydyttymättömät halogenoidut yhdisteet; akryyliamidi, metakryyliamidi ja substituoidut akryyliamidit ja metakryyliamidit; polymeroituvat sulfonihapot ja niiden suolat; ja vinyyliesterit.

Latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine, jota käytetään polymeerin muodostamiseen, sisältää edullisesti vähintään yhden funktionaalisen tioloryhmän, joka reagoi sen polymeerin kanssa, joka on muodostettu kyseisestä vähintään yhdestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeerista; ja vähintään yhden suojatun tioliryhmän.

Latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine on edullisesti tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukainen aine.

Segmenttikopolymeeri sisältää edullisesti noin 5 - 95 (edullisesti 20 - 80 ja vielä edullisemmin 40 - 60) painoposenttia kohdan (a) polymeroituja yksiköitä ja noin 5 - 95 (edullisesti 20 - 80 ja vielä edullisemmin 40 - 60) painoprosenttia kohdan (b) polymeroituja yksiköitä.

Segmenttikopolymeerin ensimmäinen segmenttikopolymeeri on edullisesti tämän keksinnön toisen kohdan mukainen kopolymeeri.

Kyseinen vähintään yksi toinen etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri valitaan edullisesti ryhmästä, johon kuuluvat akrylaattiesterit ja -hapot; metakrylaattiesterit ja -hapot; akryylinitriili; metakryylinitriili; akroleiini; metakroleiini; vinyyliaromaattiset yhdisteet; orgaanisten happojen vinyyliesterit; N-vinyyliyhdisteet, tyydyttymättömät halogenoidut yhdisteet; akryyliamidi, metakryyliamidi ja substituoidut akryyliamidit ja metakryyliamidit; polymeroidut sulfonihapot ja niiden suolat; ja vinyyliesterit.

Segmenttikopolymeerissa kyseinen vähintään yksi latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine on edullisesti tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukainen aine.

Polymeerikoostumuksen kiintoainepitoisuus on edullisesti noin 20 - 60 % laskettuna koostumuksen kokonaispainosta.

Kopolymeeri dispergoidaan edullisesti hiukkasina, joiden koko on alle 800 (edullisesti noin 50 - 200) nanometriä.

Koostumuksen dispersiossa kopolymeerit ovat edullisesti tämän keksinnön kolmannen kohdan mukaisia kopolymeereja.

Menetelmässä latenttia tiolimerkaptaaniketjunsiirtoainetta on edullisesti läsnä emulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa korkeintaan noin 10 (edullisesti 5 ja vielä edul-

lisemmin 2) mooliprosentin pitoisuus.

On keksitty, että tämän keksinnön segmenttikopolymeerituotteita voidaan käyttää suoraan vesipohjaisissa emulsiopinnoitteissa, elastomeereissa, liimoissa, tilkintämassoissa ja mastikseissa. Muita näiden kopolymeerien käyttöjä ovat käyttö muovien lisäaineina, joita käytetään polymeeri-polymeeriseosten sekoittuvuutta parantavina aineina.

Kuten edellä mainittiin latentit tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineet ovat yhdisteitä, jotka sisältävät vähintään yhden tioliryhmän ja vähintään yhden suojatun tioliryhmän. Polymeroinnissa käytön aikana kyseinen vähintään yksi tioliryhmä reagoi polymeeriketjun kanssa, joka muodostetaan vähintään yhdestä ensimmäisestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeerista, mikä johtaa polymeeriketjuun, joka sisältää vähintään yhden suojatun tioliryhmän, pääasiassa ketjun pääteosassa. Tätä muodostunutta polymeeria voidaan käyttää sellaisenaan tai sen voidaan antaa reagoida edelleen. Suojatusta tioliryhmästä voidaan esimerkiksi poistaa suojaus päätetioliryhmän saamiseksi polymeeriketjuun. Nämä päätetioliryhmät voivat sitten reagoida vähintään yhden toisen etyleenisesti tyydyttyneen monomeerin kanssa, jolloin muodostuu segmenttikopolymeeri.

Tämän keksinnön mukaiset latentit tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineet ovat yhdisteitä, jotka sisältävät vähintään yhden tioliryhmän ja vähintään yhden suojatun tioliryhmän. Esimerkkejä latenteista tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineista ovat yhdisteet, joilla on seuraava rakenne;

$$[HS(CH_2)_mCO]_yA[OC(CH_2)_nSB]_x$$

jossa A on moniarvoinen orgaaninen radikaali;
x ja y ovat sellaisia positiivisia kokonaislukuja, että x + y on sama kuin radikaalin A valenssi; B on orgaaninen asyyliradikaali; ja n ja m ovat kokonaislukuja 1 - 6.

Edullisempaa on, että A on C_{1-6}-hiilivetyradikaali; B on asetyyli- tai asetoasetyyliryhmä; ja n ja m ovat 1 tai 2.

Tyypillisiä esimerkkejä latenteista tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineista ovat; mono-, bis- ja tris-S-asetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaatti; mono-, bis- ja tris-S-asetoasetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaatti; mono- ja bis-S-asetoasetyylitrimetylolipropaanitri-3-merkaptopropionaatti; mono- ja bis-S-asetyylitrimetylolipropaanitri-3-merkaptopropionaatti; 1-(S-asetyyli-3-merkaptopropoksi)-3-merkapto-2-asetoksipropaani; ja 1-(S-asetyyli-3-merkaptopropoksi)-3-merkapto-2-hydroksipropaani.

Kun latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine on bis-S-asetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaatti, se voidaan valmistaa esteröimällä pentaerytritoli 3-merkaptopropionihapolla tetraesterin saamiseksi, joka sisältää neljä vapaata tioliryhmää. Osa tioliryhmistä voidaan sitten konvertoida tioasetaateiksi antamalla tetraesterin reagoida etikkahappoanhydridin kanssa. Vaikka saadaan osittain asetyloitujen tiolien tilastollinen seos, mono-, di- ja triasetyloidut materiaalit toimivat ekvivalenttisesti reaktio-olosuhteissa. Jos samassa molekyylissä on kaksi tai useampia vapaita tioleja, niille tapahtuu molekyylinsisäinen ketjunsiirto ja tämän vuoksi ne käyttäytyvät karkeasti kuten monotioli. Vastaavaa menettelyä voidan noudattaa bis-S-asetyylitrimetylolipropaanitri-3-merkaptopropionaatilla paitsi, että pentaerytritoli korvataan trimetylolipropaanilla.

1-(S-asetyyli-3-merkaptopropoksi)-3-merkapto-2-hydroksipropaanin valmistuksessa tiolietikkahapon annetaan reagoida allyyliglysidyylieetterin kanssa t-butyylihydroperoksidin läsnäollessa tioasetaattiepoksidin muodostamiseksi. Lisämäärän tiolietikkahappoa annetaan sitten reagoida epoksidin kanssa märkäkatalyytin läsnäollessa bis-tioasetaatin muo-

dostamiseksi. Bis-tioasetaattia voidaan sitten käsitellä hapolla tai emäksellä, edullisesti ammoniakilla, trietyyliamiinilla tai p-tolueenisulfonihapolla ja vielä edullisemmin p-tolueenisulfonihapolla tuotteen muodostamiseksi. Hydroksyyliryhmän viereinen tioasetaatti on labiilimpi ja lohkeaa selektiivisesti.

Näitä latentteja tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineita voidaan käyttää kaikentyyppisissä reaktioissa, joissa alaan perehtyneet tuntevat hyvin ketjunsiirtoaineiden käytön, esimerkiksi liuos- ja emulsiopolymeroinneissa.

Tämän keksinnön segmenttikopolymeerien muodostamiseen on edullista käyttää kaksivaiheista vesiemulsiopolymerointia. Ensimmäisessä vaiheessa latenttia tiolimerkaptaaniketjunsiirtoainetta sisältyy vesiemulsiopolymerointiin korkeintaan noin 10 mooliprosentin pitoisuus, edullisemmin korkeintaan noin 5 mooliprosenttia ja vielä edullisemmin korkeintaan noin 2 mooliprosenttia.

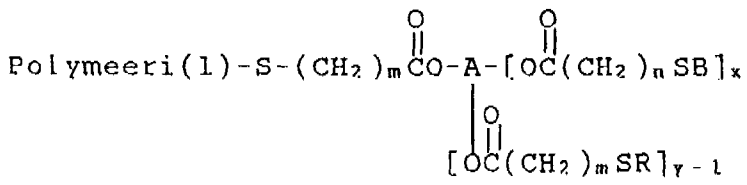
Tämän ensimmäisen vaiheen aikana kyseinen vähintään yksi tioliryhmä reagoi polymeeriketjun kanssa, jota muodostetaan vähintään yhdestä ensimmäisestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeerista, polymeeriketjun muodostamiseksi, joka sisältää vähintään yhden suojatun tioliryhmän, pääasiassa ketjun pääteosassa.

Etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri, joka on hyödyllinen ensimmäisessä vaiheessa segmenttikopolymeerin valmistamiseksi, voi olla mikä tahansa etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri, esimerkiksi: akrylaattiesterit ja -hapot; metakrylaattiesterit ja -hapot; akryylinitriili; metakryylinitriili; akroleiini; metakroleiini; vinyyliaromaattiset yhdisteet, kuten styreeni, substituoitu styreeni, vinyylipyridiini ja vinyylinaftaleeni; orgaanisten happojen vinyyliesterit kuten vinyyliasetaatti; N-vinyyliyhdisteet, kuten N-vinyylipyrrolidoni; tyydyttymättömät halogenoidut yhdis-

teet, kuten vinyylikloridi ja vinylideenikloridi; akryyliamidi, metakryyliamidi ja substituoidut akryyliamidit ja metakryyliamidit; polymeroituvat sulfonihapot ja niiden suolat, kuten styreenisulfonihappo, natriumvinyylisulfonaatti, sulfoetyyliakrylaatti, sulfoetyylimetakrylaatti ja akryyliamidopropaanisulfonihappo (AMPS); vinyylieetterit; tai niiden yhdistelmät.

Emulsiopolymerointi tulisi suorittaa siten, että latentista tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineesta peräisin oleva suojattu tioliryhmä pysyy oleellisesti koskemattomana ensimmäisen vaiheen polymeroinnin aikana. Lisäksi on edullista suorittaa ensimmäisen vaiheen emulsiopolymerointireaktio inertissä atmosfäärissä, esimerkiksi typpiatmosfäärissä.

Tällä vesiemulsiopolymeroinnin vaiheessa yksi muodostetulla polymeerilla on esimerkiksi rakenne:



jossa polymeeri (1), joka on muodostettu vähintään yhdestä ensimmäisestä etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeerista ja R on polymeerin (1) segmentti, jonka polymeroitumisaste on noin 1 - 10.

Kun polymeeriketju, jossa on suojatut päätetioliryhmät, on muodostettu vesiemulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa, polymeerille voidaan suorittaa suojauksen poistoreaktio, esimerkiksi lohkaisureaktio tai terminen lämmitys, jolloin suojatuista tioliryhmistä (latenteista tioliryhmistä) poistuu suojaus muuttaen ne tioliryhmiksi.

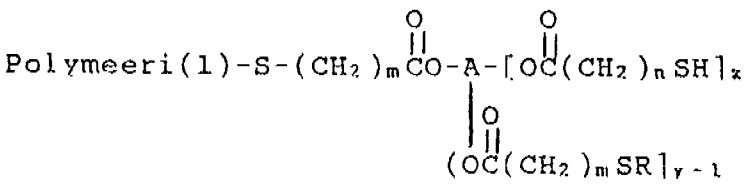
Kun ensimmäisen vaiheen emulsiopolymeroinnissa tuotettujen polymeeriketjujen suojatusta tioliryhmästä poistetaan suo-

jaus käyttäen lohkaisureaktiota, esimerkiksi kun suojattu tioliryhmä on tioasetaatti, mitä tahansa alaan perehtyneiden hyvin tuntemaa lohkaisutekniikkaa voidaan käyttää. On kuitenkin edullista lohkaista tioasetaattiryhmä esimerkiksi ammoniakilla, hydroksyyliamiinilla, N-propyyliamiinilla, dietyyliamiinilla, morfoliinilla, dimetyyliaminoetanolilla ja hydratsiinilla. Edullisempia lohkaisuaineita ovat ammoniakki, dimetyyliaminoetanoli ja hydratsiini ja vielä edullisempi on hydratsiini. Yleensä lohkaisureaktio suoritetaan lämpötilavälillä noin 15 - 95 °C ja edullisemmin noin 65 - 75 °C.

On edullisempaa muodostaa vaiheen yksi polymeeri käyttäen latenttia tiolimerkaptaaniketjunsiirtoainetta, jossa tioliryhmä on suojattu tioasetoasetaattina. Tämä tekee mahdolliseksi suorittaa suojauksenpoistoreaktio vaarattomilla yhdisteillä, esimerkiksi tertiäärisellä amiinilla tai alkalilla ja se johtaa lisäksi suojauksenpoistoreaktion myrkyttömämpiin sivutuotteisiin.

Kun suojatuista tioliryhmistä on poistettu suojaus päätetioliryhmien muodostamiseksi, ensimmäisen vaiheen emulsiopolymeroinnissa tuotettu polymeeriketju voidaan eristää esimerkiksi spray-kuivauksella, käyttää sellaisenaan tai säilyttää myöhempää jatkoreaktiota varten.

Suojauksenpoistoreaktion jälkeen muodostuneilla polymeereillä on esimerkiksi seuraava rakenne:



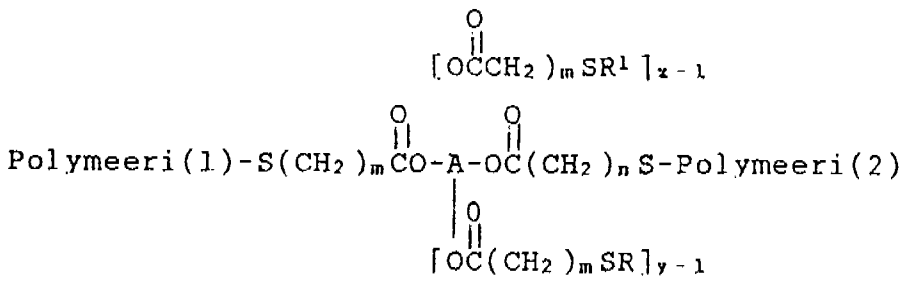
On erittäin edullista, että toisen vaiheen monomeeriemulsio lisätään suoraan vaiheen yksi polymeeriemulsioon segmenttikopolymeerin muodostamiseksi. Eräs tämän prosessin ratkaisevista eduista on, että vaiheen yksi polymeeria ei tarvit-

se eristää ennen reakitota vaiheessa kaksi ja vaihe kaksi voi tapahtua yksinkertaisesti lisäämällä vaiheen kaksi monomeeria.

Vesiemulsiopolymeroinnin vaiheessa kaksi vähintään yhtä toista etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, joka on edullisesti vesiemulsion muodossa, lisätään reaktioseokseen, joka sisältää polymeeriketjun, joka on muodostettu vesiemulsiopolymeroinnin ensimmäisen vaiheen aikana. Koska ensimmäisestä vaiheesta saatu polymeeriketju on ketjunsiirtoaine, joka sisältää päätetioliryhmiä, on edullista lisätä kaikki toisen vaiheen monomeeri yhdellä kertaa. Kuitenkin, jos toisen vaiheen monomeeri lisätään vähitellen, jonkin verran ei-segmenttikopolymeeria muodostuu, mikä johtaa seokseen, jossa on segmenttikopolymeeria ja toisen vaiheen monomeerista syntynyttä polymeeria. Tällä seoksella saattaa olla joitakin edullisia käyttöjä.

Mainittu vähintään yksi toinen etyleenisesti tyydyttymätön monomeeri voi olla mikä tahansa etyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista, jotka lueteltiin edellä käyttökelpoisiksi kyseisenä vähintään yhtenä ensimmäisenä etyleenisesti tyydyttymättömänä monomeerina.

Vesiemulsiopolymeroinnin toisen vaiheen jälkeen muodostuneilla segmenttikopolymeereilla on esimerkiksi seuraavat rakenteet:



jossa polymeeri(2) on polymeeri, joka on muodostunut mainitusta vähintään yhdestä toisesta etyleenisesti tyydyttymättömästä monomeerista ja R^1 on polymeeri(2):n segmentti,

jonka polymeroitumisaste on noin 1 - 10.

Tämän keksinnön vesiemulsiokopolymerointitekniikka perustuu kaksivaiheiseen polymerointiin, jossa monomeerin lisäystapa ensimmäisessä vaiheessa ei ole kriittinen ja monomeerin yhtäaikainen lisäys toisessa vaiheessa on edullinen. Tässä keksinnössä käytetty vesiemulsiokopolymerointitekniikka on alaan perehtyneiden hyvin tuntema. Reaktion lämpötilan kummassakin näissä vaiheissa tulisi olla noin huoneenlämpötilasta noin 150 °C:seen ja edullisemmin välillä noin 50 - 90 °C.

Tämän keksinnön prosessissa voidaan käyttää emulgaattoria ja se voi olla anionisen, katonisen tai ionittoman emulgaattorin yleistä tyyppiä. Edullisempia emulgaattoreita ovat anioniset ja ionittomat emulgaattorit ja vielä edullisempia ovat anioniset emulgaattorit, kuten sulfaatit ja sulfonaatit, kuten natriumlauryylisulfaatti ja natriumdodekyylibentseenisulfonaatti. Käytetty emulgaaattorin määrä voi olla noin 0,05 - 10% ja edullisemmin noin 0,3 - 3% laskettuna monomeerien kokonaispainosta. Monia muita emulgaattoreita voidaan käyttää ja ne ovat hyvin tunnettuja emulsiopolymeroinnin alalla.

Lateksin hiukkaskoko on säädettävissä vain noin 50 - 200 nanometristä (nm) jopa 800 nanometriin säätämällä käytetyn emulgaattorin tyyppiä ja määrää. Hiukkaskoko on edullisesti alle 500 nm.

On edullista initioida ja katalysoida reaktio näissä kahdessa vaiheessa tavanomaiseen tapaan. Mitä tahansa yleisesti tunnettuja, vapaita radikaaleja synnyttäviä initiaattoreita, kuten persulfaatteja, peroksideja, hydroperoksideja, perestereitä ja atsoyhdisteitä voidaan käyttää. Tyypillisiä esimerkkejä ovat bentsoyyliperoksidi, tert.-butyylihydroperroksidi, atsodi-isobutyronitriili ja natrium-, kalium- ja ammoniumpersulfaatit. Edullisempia ovat natrium-, ka-

lium- ja ammoniumpersulfaatit, joita voidaan käyttää sellaisenaan, termisesti aktivoituina tai redoksisysteemissä. Kun niitä käytetään redoksisysteemissä, pelkistysaineita, kuten natriumformaldehydisulfoksylaattia, isoaskorbiinihappoa ja natirumbisulfiittia voidaan käyttää yhdessä jouduttimen, kuten esimerkiksi raudan tai muiden kanssa, jotka ovat alaan perehtyneiden hyvin tuntemia. Terminen initiointi on edullisempaa. Initiaattorin määrä on yleensä välillä noin 0,1 - 3,0 paino-% laskettuna monomeerien kokonaispainosta.

Toisessa vaiheessa käytetyt reaktio-olosuhteet riippuvat suojatun tioliryhmän suojauksenpoistomenetelmästä. Jos esimerkiksi ammoniakin avulla tapahtuvaa lohkaisureaktiota käytetään suojatun tioliryhmän suojauksen poistoon, on edullista initioida toisen vaiheen polymerointi termisesti käyttäen ammoniumpersulfaattia tai redoksi-initiaattoreilla, joita ovat tert.-butyylihydroperoksidi ja natriumformaldehydisulfoksylaatti tai isoaskorbiinihappo. Jos hydroksyyliamiinia käytetään suojatun tioliryhmän suojauksen poistoon lohkaisurektiolla, on edullista neutraloida amiini esimerkiksi etikkahapolla ennen toisen vaiheen polymerointia. Jos hydratsiinia käytetään suojatun tioliryhmän lohkaisemiseen, on edullista kompleksoida hydratsiini 2,4-pentaanidionilla ennen vaiheen kaksi emulsiopolymerointia.

Lisäinitiaattori- tai katalyyttisysteemejä voidaan lisätä vaiheen kaksi polymeroinnin jälkeen mahdollisen jäännösmonomeerin vähentämiseksi.

Yleensä muodostetun segmenttipolymeeria sisältävän vesiemulsion kiintoainepitoisuus on noin 20 - 60 % laskettuna vesipitoisen koostumuksen kokonaispainosta. Tämän vesiemulsiopolymeroinnin segmenttikopolymeerituotteet voidaan eristää esimerkiksi spray-kuivaamalla, koaguloimalla tai muulla alaan perehtyneiden hyvin tuntemalla tekniikalla. On kuitenkin edullista käyttää kopolymeeria sisältävää ve-

siemulsiota sellaisenaan.

Tätä keksintöä kuvataan nyt seuraavilla ei-rajoittavilla esimerkeillä.

Esimerkit 1, 2 ja 3: Latenttien tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineiden valmistus.

Esimerkki 1

1-(S-asetyyli-3-merkaptopropoksi)-3-merkapto-2-hydroksipropaanin ja 1-(S-asetyyli-3-merkaptopropoksi)-3-merkapto-2-asetoksipropaanin seoksen valmistus

Vaihe 1

Taulukko 1

Esimerkin 1 vaiheen 1 reagenssit

Allyyliglysidyylieetteri	156 g, 1,37 mol
Tiolietikkahappo	104 g, 1,37 mol
t-butyylihydroperoksidi	10 g

1 litran 4-kaulaiseen kolviin, joka oli varustettu palautusjäähdyttäjällä, termoparilla ja lisäyssuppilolla, lisättiin allyyliglysidyylieetteriä (156 g). Tiolietikkahappo lisättiin suunnilleen 20 g:n jakeina ja jokainen jae initioitiin lisäämällä 0,5 g t-butyylihydroperoksidin 70 %:sta liuosta. 10 - 20 °C:n eksotermi havaittiin jokaisen jakeen kohdalla huolehtien siitä, että reaktiolämpötila pysyi alle 65 °C:ssa.

NMR-analyysi tiolietikkahapon yhden ekvivalentin lisäyksen jälkeen osoitti 30 - 40 % jäännösallyyliglysidyylieetteriä. Lisää tiolietikkahappoa (40 g) lisättiin sitten kahtena annoksena ja kumpikin annos initioitiin kuten edellä. NMR-analyysi osoitti allyyliglysidyylieetterin yli 95 %:n konversiota.

Vaihe 2

Taulukko 2

Esimerkin 2 vaiheen 2 reagenssit

Tiolietikkahappo	104 g, 1,37 mol
Trietyyliamiini	1,5 g
Etanoli	250 g

Vaiheessa 1 kuvatun reaktiotuotteen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan ja se laimennettiin sitten 250 g:lla etanolia. Tiolietikkahappo lisättiin ja sitä seurasi katalyyttinen trietyyliamiini. Havaittiin eksotermi huoneenlämpötilasta suunilleen 60 °C:seen 1 tunnin aikana.

Vaihe 3

Vaiheesta 2 saadun bis-tioasetaatin näyte laimennettiin yhtä suurella tilavuusmäärällä etanolia ja sen jälkeen lisättiin 1 paino-% p-tolueenisulfonihappoa (2 g). Seosta kuumennettiin refluksoiden 4 tuntia.

NMR-analyysi osoitti hydroksyyliryhmän viereisen triasetaatin täydellistä muuntautumista, jolloin muodostui kahta tuotetta: 1-(S-asetyyli-3-merkaptopropoksi)-3-merkapto-2-hydroksipropaania ja 1-(S-asetyyli-3-merkaptopropoksi)-3-merkapto-2-asetoksipropaania.

Esimerkki 2

Bis-S-asetyylipentaerytritolitetra(3-merkaptopropionaatti):n valmistus

Taulukko 3

Esimerkin 2 reagenssit

Pentaerytritolitetramerkaptopropionaatti	50 g
Etikkahappoanhydridi	20,89 g
4-dimetyyliaminopyridiini (DMAP)	0,1 g
Methyleenikloridi	100 g

Tetraesteri liuotettiin metyleenikloridiin, joka sisälsi DMAP:n. Etikkahappoanhydridi lisättiin ja seurauksena oli lievä eksotermi. Seos lämmitettiin 40 °C:seen 1 tunniksi. NMR-analyysi osoitti konversiota halutuksi osittain suoja-

tuksi ketjunsiirtoaineeksi. Merkaptaanin titraus hopeanitraatilla osoitti noin 90%:sta ketjunsulkutehoa. Päätuote oli bis-S-asetyylipentaerytritolitetra(3-merkaptopropionaatti)yhdessä pienempien määrien kanssa mono- ja trisasetyyliyhdisteitä.

Esimerkki 3

Pentaerytritolitetramerkaptopropionaattidiasetoasetaatin valmistus

Liuokseen, jossa oli 20,0 g (0,041 mol) pentaerytritolitetramerkaptopropionaattia 20 g:ssa asetonitriiliä, lisättiin 7,9 g (0,094 mol, 2,3 ekviv.) diketeeniä. Lisättäessä tristyyliamiinikatalyyttiä (30 mg) havaittiin 17 °C:n eksotermi. 30 minuutin kuluttua reaktioseos lämmitettiin 70 °C:seen vielä 30 minuutiksi täydellisen reaktion varmistamiseksi. Liuotin poistettiin kiertohaihduttimella.

Tiolin titraaminen hopeanitraatilla osoitti 2,05 mekviv. tiolia/g materialia. Päätuote oli bis-S-asetoasetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaatti yhdessä pienempien määrien kanssa mono- ja trisasetoasetyyliyhdisteitä.

Esimerkit 4 ja 5: emulsiopolymerointi

Esimerkki 4

Vaihe yksi

Emulsiokopolymeerin valmistus, jossa 99,5 osaa butyyliakrylaattia ja 0,5 osaa metakryylihappoa, jossa 2,24 paino-% monomeerin painosta bis-S-asetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaattia (polymeroitumisaste 200)

5 litran 4-kaulaiseen kolviin, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä ja lämpömittarilla, lisättiin 1080 g vettä ja 14 g natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 2,3 %:sta vesiliuosta ja seos lämmitettiin 85 °C:seen. Valmistettiin monomeeriemulsio, joka sisälsi 400 g vettä, 20 g natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23

%.sta vesiliuosta, 1393 g butyyliakrylaattia, 7 g metakryylihappoa ja 31,35 g bis-S-asetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaattia esimerkistä 2.

Osa monomeeriemulsiosta (185 g) lisättiin 85 °C:ssa olevaan kolviin, mitä seurasi 2 g ammoniumpersulfaattia liuotettuna 68 g:aan vettä. Kun alkueksotermi oli laskenut (5 minuuttia), loput monomeeriemulsiosta syötettiin 85 °C:ssa olevaan kolviin 2,5 tunnin aikana. Seosta pidettiin 85 °C:ssa vielä 30 minuuttia ja se jäähdytettiin sitten 60 °C:seen. t-butyylihydroperoksidia (0,3 g 70%:sta liuosta) 10 ml:ssa vettä ja 0,2 g natriumformaldehydisulfoksylaattia lisättiin kolviin. Teoreettinen saanto oli 47,4 % kiintoainetta; todellinen saanto oli 47,2 % kiintoainetta.

Suojauksen poisto vaiheen yksi kopolymeerista lohkaisureaktiolla

Edellä valmistettu vaiheen yksi lateksi, 99,5 osaa butyyliakrylaattia ja 0,5 osaa metakryylihappoa, jossa 2,24 % bis-S-asetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaattia, 400 g kiintoainetta, asetettiin 3 litran 4-kaulaiseen kolviin (8,96 g ketjunsiirtoainetta, 0,031 moolia latentteja tioliryhmiä läsnä). Laitteistoa huuhdeltiin typellä. Hydratsiinia (2,0 g, 0,0625 mol, 2 ekviv.) lisättiin ja seos lämmitettiin 70 °C:seen. Kahden tunnin kuluttua 0,25 g:n kiintoainejakeen hopeanitraattitraus osoitti oleellisen kvantitatiivista tiolin vapautumista. Tämän jälkeen lisättiin 2,4-pentaanidionia (6,88 g, 0,06875 mol) hydratsiinin kompleksoimiseksi.

Vaihe kaksi

Seoksen 50 osaa (99,5 butyyliakrylaattia/0,5-metakryylihappoa, jossa 2,24 % bis-S-asetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaattia)//50 osaa metyylimetakrylaattia emulsiopolymerointi

Suojauksen poiston päätyttyä valmistettiin toisen vaiheen

monomeeriemulsio:
MMA 400 g
Dodekyylibentseenisulfonaatti (23 %) 3 g
Vesi 500 g

Tämä emulsio lisättiin lateksiin ja lämpötilan annettiin palautua 60 °C:seen. Ferrosulfaatti/EDTA-liuoksia (1 ml 0,15%:sta liuosta) lisättiin ja sen jälkeen yksivaihepolymerointi initioitiin lisäämällä 1,0 g 70%:sta t-butyylihydroperoksidia 10 g:ssa vettä ja sen jälkeen 1,37 g isoaskorbiinihappoa 10 g:ssa vettä. 25,5 °C:n eksotermi havaittiin 15 minuutin aikana. Reaktion annettiin jäähtyä 60 °C:seen ja sen jälkeen lisättiin kahdesti liuokset, joissa oli 0,3 g t-BHP/5g vettä ja 0,3 g natriumformaldehydisulfoksylaatti/5 g vettä. Teoreettinen saanto oli 45,1 % kiintoainetta; todellinen saanto oli 44,8 % kiintoainetta.

Tämän segmenttikopolymeerin MFT-arvon (minimi kalvonmuodostuslämpötila) havaittiin olevan 3 °C. Butyyliakrylaatin ja metyylimetakrylaatin satunnaiskopolymeerilla, jolla oli sama koostumus ja moolimassa, oli MFT-arvo 22 °C.

Esimerkki 5

Vaihe yksi

Emulsiokopolymeerin valmistus seoksesta 99 osaa butyyliakrylaattia/1 osa metakryylihappoa, jossa 2,57 paino-% monomeerin painosta bis-S-asetoasetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaattia (polymeroitumisaste 200).

3 litran 4-kaulaiseen kolviin, joka oli varustettu mekaanisella sekoittimella, palautusjäähdyttäjällä ja lämpömittarilla, lisättiin 570 g vettä ja 7,0 g natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 2,3%:sta vesiliuosta ja seos lämmitettiin 85 °C:seen. Valmistettiin monomeeriemulsio, joka sisälsi 200 g vettä, 10 g natriumdodekyylibentseenisulfonaatin 23 %:sta vesiliuosta, 693 g butyyliakrylaattia, 7,0 g metakryylihappoa ja 18,0 g bis-S-asetoasetyylipentaerytritoli-

tetra-3-merkaptopropionaattia esimerkistä 3.

Osa monomeeriemulsiosta (93 g) lisättiin 85 °C:ssa olevaan kolviin, minkä jälkeen lisättiin 1,0 g ammoniumpersulfaattia liuotettuna 34 g:aan vettä. Kun alkueksotermi oli laskenut (5 minuuttia), loput monomeeriemulsiosta syötettiin 85 °C:ssa olevaan kolviin 2,4 tunin aikana. Seosta pidettiin 85 °C:ssa vielä 30 minuuttia ja jäähdytettiin sitten 60 °C:seen. t-butyylihydroperoksidia (0,2 g 70%:sta liuosta) 10 ml:ssa vettä ja 0,2 g natriumformaldehydisulfoksylaattia 10 ml:ssa vettä lisättiin sitten kolviin. Teoreettinen saanto oli 45,1% kiintoainetta; todellinen saanto oli 44,9% kiintoainetta. Hiukkaskoko oli 284 nm.

Suojauksen poisto vaiheen yksi kopolymeerista lohkaisureaktiolla

Edellä valmistettu vaiheen yksi lateksi, 99 osaa butyyliakrylaattia/1 osa metakryylihappoa, jossa 2,57 % bis-S-asetoasetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopropionaattia, 100 g kiintoainetta, asetettiin 1 litran 4-kaulakolviin. Laite huuhdottiin typellä. Dimetyyliaminoetanolia (1,51 g, 0,017 mol, 2 ekviv.) lisättiin ja seos lämmitettiin 70 °C:seen. Yhden tunnin kuluttua hopeanitraattititraus osoitti olennaisesti kvantitatiivista tiolin vapautumista. Pinta-aktiivista ainetta Aerosol® A-103 (3,0 g 33%:sta vesiliuosta) lisättiin ja seos hapotettiin pH-arvoon 7,8 käyttäen etikkahapon 15 %:sta vesiliuosta.

Vaihe kaksi

Seoksen 50 osaa (99 osaa butyyliakrylaattia/1 osa metakryylihappoa, jossa 2,57 % bis-S-asetoasetyylipentaerytritolitetra-3-merkaptopriopionaattia)//50 osaa metyylimetakrylaattia emulsiopolymerointi

Suojauksen poiston päätyttyä valmistettiin toisen vaiheen monomeeriemulsio:

MMA (100 g) ja dodekyylibentseenisulfonaatti (23 %) (0,6 g) ja vesi (135 g).

Tämä emulsio lisättiin lateksiin yhtenä annoksena ja lämpötilan annettiin palautua 60 °C:seen. Ferrosulfaatti/EDTA-liuoksia (2 ml 0,15 %:sta liuosta) lisättiin ja sen jälkeen yksivaihepolymerointi initioitiin lisäämällä 0,5 g 70 %:sta t-butyylihydroperoksidia 10 ml:ssa vettä ja sen jälkeen 0,7 g isoaskorbiinihappoa 10 ml:ssa vettä.

21 °C:n eksotermi havaittiin 12 minuutin jakson aikana. Reaktioseoksen annettiin jäähtyä 60 °C:seen ja sen jälkeen lisättiin liuokset, joissa oli 0,2 g t-BHP 10 g:ssa vettä ja 0,2 g natriumformaldehydisulfoksylaattia 10 g:ssa vettä.

Teoreettinen saanto oli 40,0 % kiintoainetta ja todellinen saanto oli 39,7 % kiintoainetta. Hiukkaskoko oli 358 nm.

Esimerkki 6 - Vertailu

Tiolietikkahapon käyttöä ketjunsiirtoaineena arvioitiin. Vertailutulokset voidaan nähdän taulukosta 4, joka osoittaa, että annetulla väkevyydellä tiolietikkahappo on tehottomampi moolimassan säädössä.

Tiolietikkahapon on havaittu muodostavan merkittäviä määriä mono-addukteja akrylaattimonomeerien kanssa. Poistettaessa suojaus tämä materiaali johtaa alhaisen moolimassan tioliin, joka ei ole kiinnittynyt polymeeriin ja tämän vuoksi tuloksena ovat segmenttikopolymeerin pienentyneet saannot.

Taulukko 4

Ketjunsiirtoaineiden vertailu

Ketjunsiirtoaine[x]	Teoreettinen Mn	Kokeellinen Mn
1. tiolietikkahappo	3650	3260
2. tiolietikkahappo	1440	3540
3. tiolietikkahappo	720	4360
4. tiolietikkahappo	1440	5100

5. tiolietikkahappo	3650	5650
6. tiolietikkahappo	1500	2605
7. tiolietikkahappo	4500	8300
8. butyylimerkaptopro-pionaatti	4500	4390
9. tiolietikkahappo	2500	>10 000
10. tiolibentsoehappo	2500	7500
11. butyylimerkapto-propionaatti	2500	2870
12. tiolietikkahappo	10 000	17 500
13. butyylimerkapto-propionaatti	10 000	10 200

---

x) 1 - 3 Akryylihapon liuospolymerointi isopropanolissa
4 - 5 Akryylihapon liuospolymerointi n-propanolissa
6 - 8 Metyylimetakrylaatin liuospolymerointi tolueenissa
9 - 11 Etyyliakrylaatin emulsiopolymerointi
12 - 13 Butyyliakrylaatti/metyylimetakrylaatin emulsiopolymerointi

Kokeilu paljasti, että tämän keksinnön mukaisilla näytteillä on edullisia ominaisuuksia, kun niitä käytetään sellaisissa koostumuksissa kuin liimoissa, mastikseissa ja tilkintäseoksissa. Kokeilu osoitti myös, että tämän keksinnön mukaiset näytteet ovat hyviä polymeerien sekoittuvuutta parantavia aineita.

Patenttivaatimukset

1. Latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vähintään yhden funktionaalisen tioliryhmän ja vähintään yhden suojatun tioliryhmän.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine, t u n n e t t u siitä, että aineella on yleinen kaava:



jossa
A on moniarvoinen orgaaninen radikaali;
x ja y ovat positiivisia kokonaislukuja siten, että x + y on sama kuin A:n valenssi;
B on orgaaninen asyyliradikaali; ja
n ja m ovat kokonaislukuja 1 - 6.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine, t u n n e t t u siitä, että
A on C_{1-6}-hiilivetyradikaali;
B on asetyyli- tai asetoasetyyliryhmä; ja
n ja m ovat positiivisia kokonaislukuja 1 - 2.

4. Polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se sisältää etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin polymeroituja yksiköitä ja siinä on funktionaalinen päätetioliryhmä, joka on peräisin latentista tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineesta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine on minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen aine.

6. Segmenttikopolymeeri, joka sisältää

(a) vähintään yhden ensimmäisen segmentin, joka on muodostunut vähintään yhden ensimmäisen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin ja vähintään yhden latentin tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaineen polymeroiduista yksiköistä; ja

(b) vähintään yhden toisen segmentin, joka on muodostunut vähintään yhden toisen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin polymeroiduista yksiköistä; t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä segmentissä on vähintään yksi funktionaalinen päätetioliryhmä; ja että mainittu vähintään yksi toinen segmentti on liittynyt maninittuun vähintään yhteen ensimmäiseen segmenttiin mainitun vähintään yhden funktionaalisen päätetioliryhmän kautta.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen segmenttikopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen segmenttikopolymeeri on patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen kopolymeeri.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen segmenttikopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että mainittu vähintään yksi latentti tiolimerkaptaaniketjunsiirtoaine on minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen aine.

9. Polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää minkä tahansa patenttivaatimuksen 6 - 8 mukaista segmenttikopolymeeria dispergoituna veteen.

10. Menetelmä segmenttikopolymeerien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) polymeroidaan kaksivaiheisen emulsiopolymeroinnin ensimmäisessä vaiheessa vähintään yhtä latenttia tiolimerkaptaaniketjunsiirtoainetta ja vähintään yhtä ensimmäistä etyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria, jolloin muodostuu polymeeri, jossa on suojatut funktionaaliset tioliryhmät;

b) poistetaan suojaus suojatuista funktionaalisista tioli-

ryhmistä funktionaalisten tioliryhmien muodostamiseksi; ja

c) polymeroidaan mainittu enismmäisessä vaiheessa muodostettu polymeeri vähintään yhden toisen etyleenisesti tyydyttymättömän monomeerin kanssa.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kopolymeerit ovat minkä tahansa patenttivaatimuksen 6 - 8 mukaisia kopolymeereja.

12. Vesipohjainen pinnoite, t u n n e t t u siitä, että se sisältää tehokkaan määrän kumman tahansa patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukaista polymeeria tai minkä tahansa patenttivaatimuksen 6 - 8 mukaista kopolymeeria tai patenttivaatimuksen 9 mukaista koostumusdispersiota tai patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukaisella menetelmällä valmistettua kopolymeeria sekoitettuna sopivaan kantoaineeseen tai laimentimeen, joka pinnoite on liima, mastiksi tai tilkitysseos.

13. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 6 - 8 mukaisen kopolymeerin, patenttivaatimuksen 9 mukaisen koostumusdispersion tai patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukaisella menetelmällä valmistetun kopolymeerin käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu vähintään kahden polymeerin fysikaalisten seosten sekoittuvuutta parantavana aineena.