



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGGNINGSSKRIFT 72528

C (45) Patentti myönnetty
Patent granted 6 03 83 1987

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 F 2/24, 4/04, 220/12

(21) Patentihakemus — Patentansökning 831774
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 19.05.83
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag 19.05.83
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 21.11.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 27.02.87
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 20.05.82
Englanti-England(GB) 8214675
Toteennäytetty-Styrkt

(71) Imperial Chemical Industries PLC, Imperial Chemical House, Millbank, London, Englanti-England(GB)

(72) Stephen Parry Davies, Slough, Berkshire, Morice William Thompson, Slough, Berkshire, Englanti-England(GB)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä steerisesti stabiloidun polymeeri-vesidisersion valmistamiseksi - Förfarandet för framställning av en steriskt stabiliserad polymer-vattendispersion

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on menetelmä steerisesti stabiloidun polymeerin vesidisersion valmistamiseksi emulgoimalla veteen etyleenisesti tyydyttämätöntä (tyydyttämättömiä) monomeeria (monomeereja), joka liukenee veteen 0,08-8 paino-%:in saakka, mutta saa aikaan polymeerin, joka on liukenematon, ja polymeroimalla monomeeri(t) siinä tilassa (a) ionisoitumattoman atsoinitiaattorin läsnäollessa, joka on vesiliukoinen ja oleellisesti monomeeriin liukenematon ja (b) rakenteeltaan määritellyn lohko- tai oksastuskopolymeeristabilointiaineen läsnäollessa.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett förfarande för framställning av en steriskt stabiliserad vattenhaltig polymerdispersion genom emulgering av en eller flera omättade monomerer i vatten, vilka har en löslighet i vatten i området 0,08-8 vikt-% men ger upphov till en polymer som är olöslig i vatten, och polymeriserande av monomeren(-erna) i detta tillstånd i närvaro av
a) en icke-joniserbar, organisk azopolymerisationsinitiator, vilken är vattenlöslig men väsentligen olöslig i monomeren, och
b) en stabilisator av specificerad struktur i form av en block- eller ympsampolymer.

Menetelmä steerisesti stabiloidun polymeeri-vesidispersioon valmistamiseksi

Tämän keksinnön kohteena on dispersioitten valmistus vesiväliaineessa polymeereistä, jotka on johdettu etyleenisesti tyydyttämättömistä monomeereistä, tarkemmin sanoen tällaisten dispersioitten valmistusmenetelmä, jonka avulla vältetään ionisoituvan aineen käyttäminen polymeraatioinitiaattorina, monomeerin emulgaattorina tai polymeerin dispersiofaasin stabilointiaineena, ja jonka tuloksena muodostuu dispersio, jonka dispersiofaasin stabilointi on luonteeltaan kokonaan steerinen.

Niin kutsuttu etyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien vesiemulsiopolymeraatio on hyvin tunnettu menetelmä. Se on nimetty harhaan johtavasti sikäli, että vaikka suurin osa polymeroitavasta monomeeristä esiintyykin aluksi käytettyyn vesiväliaineeseen emulgoituina pieninä pisaroina, varsinainen polymerointi ei tapahdu alun perin näissä pisaroissa vaan vesiväliaineessa, jossa koko menettelyn ajan pidetään yllä huomattavaa liunneen monomeerin väkevyyttä. Tästä syystä tämä tekniikka ei ole sovellettavissa monomeereihin, joiden liukoisuus veteen on mitätön. Tästä johtuen menetelmä vaatii ensinnäkin vesiväliaineeseen liunneen pintaaktiivisen aineen läsnäoloa, jolloin emulgoituneet monomeeripisarot stabiloituvat samalla kun ne itse asiassa muodostavat varaston, josta liuoksessa olevaa monomeeriä vesiväliaineessa tulee käyttöön polymeroitumisen edetessä; toiseksi se vaatii vapaa radikaali-tyyppisen polymeraatioinitiaattorin läsnäoloa, joka liukenee vesiväliaineeseen, jotta saadaan tapahtumaan liunneen monomeerin polymeroituminen eikä emulgoituneen aineen polymeroituminen. On tullut tavaksi käyttää molempiin näihin toimintoihin ionisoituvia yhdisteitä. Siten käytetään yleisesti pintaaktiivisina aineina sellaisia anionisia aineita kun natriumdodekyylibentseenisulfonaattia, natriumdioktyylisulfosukki-naattia ja sulfonoitujen rasva-alkoholien ammoniumsuoloja

ja polymeraatioinitiaattoreina vesiliukoisia per-yhdisteitä kuten ammoniumpersulfaattia tai kaliumpersulfaattia. Saaduissa dispersioissa dispersiofaasin polymeerihiukkaset on stabiloitu yleistä kokkaroitumista tai aggregaatin muodostusta
5 vastaan niiden pinnalle sijoittuneitten sähköisesti varautuneitten hiukkasten avulla, jotka ovat peräisin näistä ionisoituvista pinta-aktiivisista aineista ja/tai initiaattoreista. Tämä dispersiofaasin stabiilisuus häiriintyy kuitenkin melko helposti tiettyjen ulkoisten vaikutusten vuoksi,
10 si, joilla dispersiot voivat joutua alttiiksi, erikoisesti leikkausvoimien, polyvalenttisten ionien lisäyksen, pakastus-sulastusolosuhteitten tai pH-vaihteluitten vaikutuksen vuoksi.

Brittiläisessä patenttijulkaisussa GB 1 196 247 on
15 esitetty synteettisten polymeerien vesidispersioitten valmistus, jossa polymeerihiukkaset stabiloidaan yleistä kokkaroitumista vastaan erilaisella, steerisellä mekanismilla, nimittäin dispersiossa läsnäolevan amfipaattisen polymeerisen stabilointiaineen avulla, jolla on kyky muodostaa joko
20 kaisen hiukkasen ympärille suojakerros polymeeriketjuista, jotka ovat solvatoituneet vesiväliaineeseen. Tällä menetelmällä vältetään tavanomaisesta ionisesta pinta-aktiivisesta aineesta peräisin olevien varautuneiden hiukkasten muodostamien polymeeriosasten läsnäolo, mutta yllä mainitussa julkaisussa ei mainita, että on toivottavaa myös välttää
25 ionisten initiaattoreitten käyttöä, ja julkaisussa jopa ehdotetaan sellaisten aineitten kuin ammoniumpersulfaatin tai kaliumpersulfaatin käyttöä.

Brittiläisessä patenttijulkaisussa GB 1 544 335 on
30 myös jo kuvattu menetelmä etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin polymeroimiseksi vedessä katalysaattorin läsnäollessa ja myös lohkokopolymeeridispersiostabilointiaineen läsnäollessa, joka sisältää vähintään kaksi polymeerilohkoa, joista toinen on hydrofiilinen ja toinen on hydrofobinen,
35 jolloin hydrofiilisen lohkot toimivat tuottaen stabiloivan estekerroksen polymeerihiukkasten ympärille. Tässäkin väl-

tetään varautuneitten hiukkasten lisääminen tavanomaisen pinta-aktiivisen aineen muodossa, mutta mitään viitettä ei ole ionittomien initiaattoreitten käytön edullisuudesta ja kuvatut sopiviksi katsotut initiaattorit sisältävät joukon
5 ionityyppejä.

Nyt on havaittu, että kokonaan varauksettomia stabiileja synteettisten additiopolymeerien vesidispersioita voidaan tehdä yhdistämällä yllä mainittu polymeeristabiloinnin steerinen muoto ionittomien vapaa radikaali polymeeraatioinitiaattorien käyttöön, joille on ominaista, että ne liukenevat vesifaasiin mutta ovat oleellisesti liukenemattomia monomeerifaasiin.
10

Tämän keksinnön mukaisesti esitetään steerisesti stabiloidun polymeerivesidisersion valmistusmenetelmä, jossa vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttömätöntä monomeeriä, jonka liukoisuus veteen on alueella n. 0,08-8 paino-% mutta joka saa aikaan veteenliukenemattoman polymeerin, emulgoidaan veteen ja se polymerisoidaan (a) ionisoitumattoman vesiliukoisen ja oleellisesti monomeeriin tai monomeereihin
20 liukenemattomaan orgaaniseen atsoyhdisteeseen perustuvan vapaa radikaali-polymeraatioinitiaattorin läsnäollessa ja (b) muodostuneille polymeerihiukkasille tarkoitetun amfiopaattisen steerisen stabilointiaineen läsnäollessa, joka on lohko- tai oksaskopolymeeri, joka molekyyllissään sisältää ensimmäisen tyyppisen polymeerisen aineosan, jonka molekyyllipaino on vähintään 700 ja joka on vesifaasiin solvatoituva, ja toisen tyyppisen polymeerisen aineosan, jonka molekyyllipaino on vähintään 700 ja joka ei ole vesifaasiin solvatoituva ja joka pystyy liittymään mainittuihin polymeerihiukkasiin.
30

Vesifaasiin solvatoituvan aineosan molekyyllipaino on edullisesti vähintään 1000 ja vesifaasiin solvatoitumattoman aineosan molekyyllipaino on edullisesti vähintään 2000.

Etyleenisesti tyydyttämättömiin monomeereihin, jotka
35 voidaan polymeroida keksinnön menetelmällä, kuuluvat esimerkiksi akryylimonomeerit, kuten metyyylimetakrylaatti,

etyylimetakrylaatti, butyylimetakrylaatti, metoksi-propyyli-
metakrylaatti, sykloheksyylimetakrylaatti, bentsyylimetakry-
laatti, hydroksietyylimetakrylaatti, hydroksi-propyyli-
akrylaatti, dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, etyyliakry-
5 laatti, butyyliakrylaatti, hydroksibutyliakrylaatti, N-
butoksimetyyliakryyliamidi, N-butoksimetyylimetakryyliamidi,
glysidyyliakrylaatti ja glysidyylimetakrylaatti, vinyyli-
monomeerit kuten vinyyliasettaatti, vinyylipropionaatti,
styreeni, vinyylitolueeni, metoksistyreeni ja vinyylipyri-
10 diini ja halogenoidut vinyylimonomeerit kuten vinyliklori-
di ja vinylideenikloridi. Kaikilla näillä monomeereillä il-
menee tarvittava minimiliukoisuus veteen. Haluttaessa voi-
daan käyttää yhdessä yhden tai useamman tällaisen monomee-
rin kanssa pienekköä osaa monomeeriä, jolla on merkitykse-
15 tön liukoisuus veteen, esimerkiksi 2-etyyliheksyyliakrylaat-
tia tai stearyylimetakrylaattia, joka ei yksinään olisi
polymeroitavissa vesiemulsiomenetelmällä.

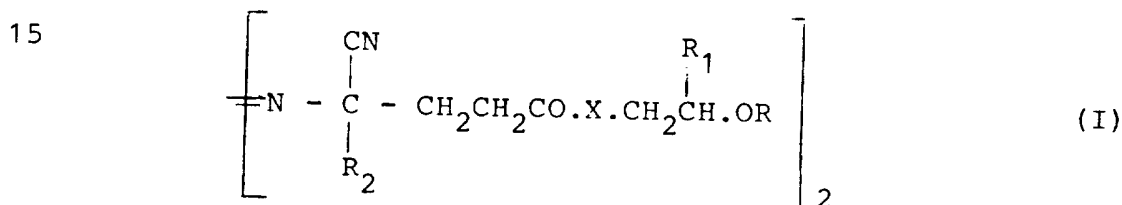
Keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa kahden
erilaisen laajan toteutusmuodon mukaan. Ensimmäisessä näis-
20 tä veteen liukeneva atsopolymerointi-initiaattori ja lohko-
tai oksaskopolymeeristabilointiaine, kuten edellä on mää-
ritelty, ovat erillisiä aineita, jotka erikseen suoritta-
vat niille kuuluvia toimintoja. Initiaattori lisätään sel-
laisenaan polymerointiseokseen, kun taas stabilointiaine
25 voidaan lisätä joko ennalta muodostettuna kopolymeerinä tai
se voidaan muodostaa in situ polymeroinnin aikana sopivasta
vesiliukoisesta polymeerisestä prekursorista. Toisessa to-
teutusmuodossa initiaattori itsessään sisältää vesiliukoi-
sen polymeeriketjun, ja sen lisäksi, että se toimii vapaa
30 radikaali-lähteenä, se pystyy saamaan aikaan stabiloivan
kopolymeerin polymeroinnin aikana.

Näistä toteutusmuodoista ensimmäisessä sopivat käytet-
täviksi orgaaniset atsoyhdisteet, jotka pystyvät lämmitet-
täessä hajoamaan luovuttaen vapaita radikaaleja, eivät si-
35 sällä ionisoituvia tai varautuneita ryhmiä eivätkä pysty
saamaan aikaan ionisia tai varautuneita hiukkasia polyme-

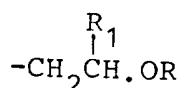
rintireaktion aikana ja ovat valikoivasti vesiliukoisia siinä mielessä, että vaikkakaan ne eivät ole kokonaan liu- kenamttomia polymeroituvaan monomeeriin tai polymeroituviin monomeereihin, kun vettä ei ole läsnä, ne ovat polymerointi-
 5 seoksessa pääasiassa vesifaasissa. Edullisia tämän tyyppi- siä initiaattoreita ovat ne, joiden jakaantumissuhde veden ja puhtaan styreenin välille on vähintään 12 ja edullisesti vähintään 20.

Molekyylissään veteen solvatoivia ryhmiä sisältäviin
 10 atsoyhdisteluokkiin, jotka ovat soveltuvat käytettäviksi kyseisessä toteutusmuodossa kuuluvat seuraavat:

(i) Yhdisteet, jotka tyydyttävät edellä esitetyn ja- kaantumissuhdevaatimuksen ja joilla on yleinen kaavan (I)

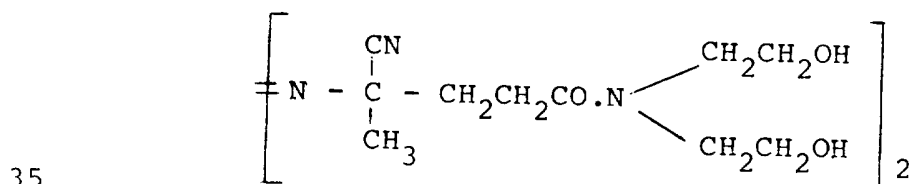


20 jossa R ja R₁ ovat toisistaan riippumatta vety tai metyyli- ryhmä, R₂ on alkyyliryhmä, joka sisältää 1-4 hiiliatomia, ja X on happi tai ryhmä -NR₃, jossa R₃ on vety tai ryhmä

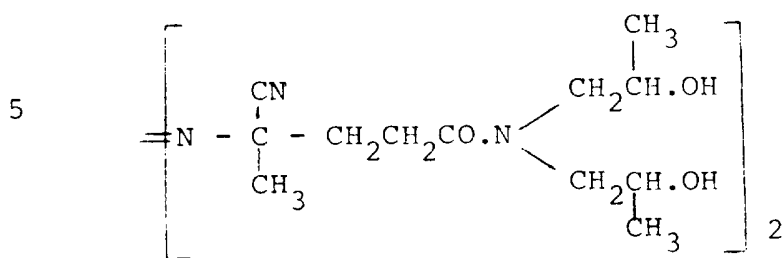


25

Kysymyksessä olevat yhdisteet ovat siis joko atso- biskarboksyylihapon estereitä tai substituoituja amideja. Esimerkkeihin sopivista tämän luokan initiaattoreista kuu-
 30 luvat 4,4'-atsobis(syaanipentaanikarboksyylihapon)bis- (dietanoliamidi), kaavaltaan



jonka jakaantumisuhde veteen ja styreeniin on 463, ja vastaava bis(di-isopropanoliamidi), kaavaltaan

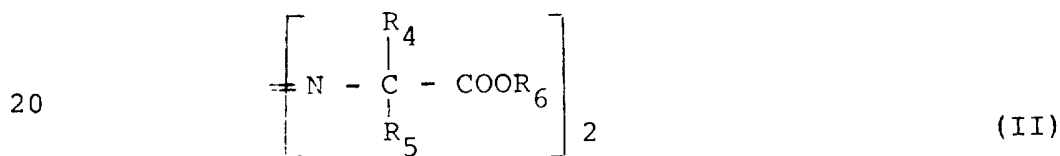


jonka jakaantumisuhde veteen ja styreeniin on 23.

10 Vastaava bis(etanoliamidi) ei ole sopiva käytettäväksi menetelmässä, sillä sen jakaantumisuhde on noin 10.

Yllä esitetyt yhdisteet voidaan valmistaa saattamalla sopiva atsobiskarboksyylihappohalogenidi reagoimaan sopivan hydroksi- tai aminoyhdisteen kanssa tunnetulla tavalla halogeenivetyakseptorin läsnäollessa.

(ii) Yhdisteet, jotka tyydyttävät edellä esitetyn jakaantumisuhdevaatimuksen ja joilla on yleinen kaava (II)



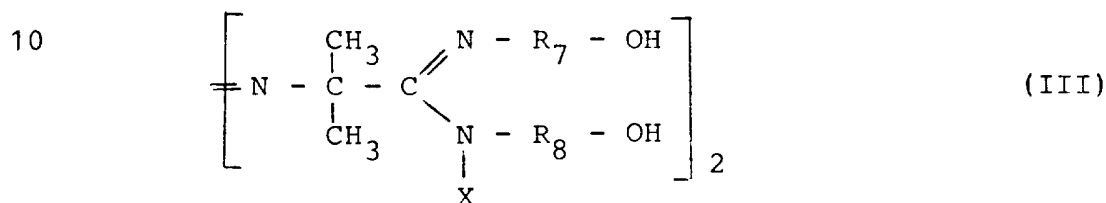
jossa R_4 on metyylliryhmä R_5 on metyyli- tai etyylliryhmä tai R_4 ja R_5 yhdessä niiden välisen hiiliatomin kanssa muodostavat sykloheksyylliryhmän ja R_6 on monohydroksiyhdisteen jäännös.

Esimerkkeihin tämän luokan sopivista initiaattoreista kuuluvat 2,2'-atsobis(2-metyylipropaanikarboksyylihapon) bis-esterit oktanolin ja 2-etoksietanolin kanssa.

30 Nämä esterit voidaan valmistaa Pinner'in reaktion avulla, jolloin esimerkiksi 2,2'-atsobis(2-metyylipropionitriili) saatetaan reagoimaan vedettömissä olosuhteissa sopivan ylimäärin käytettävän hydroksiyhdisteen kanssa kloorivedyn läsnäollessa iminoeetterin muodostamiseksi; tämä väli-
35 tuote hydrolysoidaan sitten, jolloin saadaan vastaava karboksyylihappoesteri. Edullisesti tällaisten yhdisteiden

valmistuksessa voidaan käyttää Pinner'in reaktion muunnella, joka on kuvattu hakemusjulkaisuissa EP 80275 ja GB 2 111 979. Tässä muunnelmassa hydroksiyhdistettä tarvitaan käytettäväksi vain stökiometrisessä suhteessa eetteriryhmän sisältävän yhdisteen läsnäollessa.

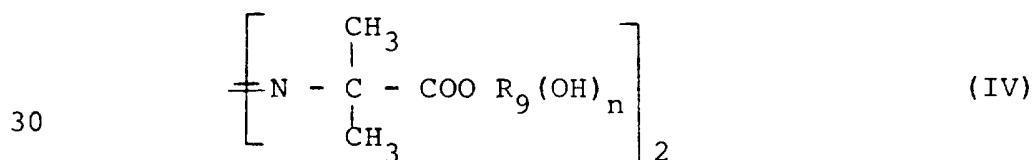
(iii) Yhdisteet, jotka tyydyttävät edellä esitetyn jakaantumissuhdevaatimuksen ja joilla on yleinen kaava (III)



15 jossa R_7 ja R_8 ovat lineaarisia tai haarautuneita 2-4 hiiliatomia sisältäviä alkyleeniryhmiä ja X on vety tai ryhmä $R_8\text{-OH}$.

Nämä yhdisteet on kuvattu saksalaisessa hakemusjulkaisussa DE 2841033 ja Euroopan patenttihakemuksessa EP 20 009186, ja ne voidaan saada saattamalla atsobis(2-metyyli-propionitriilistä) johdettu iminoeetteri reagoimaan Pinner'in reaktiolla mono- tai dialkanoliamiinin kanssa ja mahdollisesti (jos on käytetty monoalkanoliamiinia) saattamalla tuote edelleen reagoimaan alkyleenioksidin kanssa.

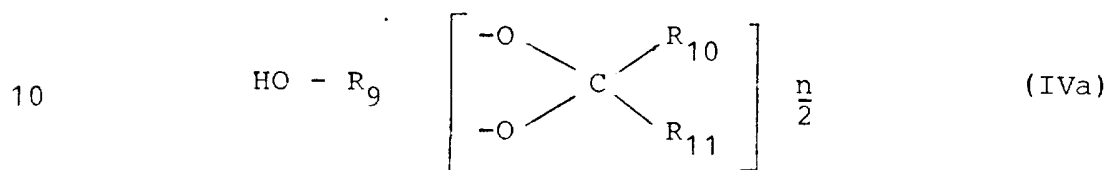
25 (iv) Yhdisteet, jotka tyydyttävät edellä esitetyn jakaantumissuhdevaatimuksen ja joilla on yleinen kaava (IV)



jossa R_9 on alifaattisen polyhydroksiyhdisteen $R_9(\text{OH})_{n+1}$ jäännös, kun siitä on poistettu yksi hydroksyyli-ryhmä ja n on 2 tai 4. Esimerkkeihin sopivista tämän luokan initi-
35 aattoreista kuuluvat 2,2'-atsobis(2-metyylipropaanikarbok-

syylihapon) bis(1,2-dihydroksipropyyli)esteri ja saman hapon bis(5,6-dihydroksiheksyyli)esteri.

Nämä esterit voidaan valmistaa brittiläisessä hakemus-
julkaisussa GB 2120238 kuvatun menetelmän mukaan, jossa 2,2'-
5 atsobis(2-metyylipropionitriili saatetaan reagoimaan stö-
kiömetrisen määrän kanssa asetaali- tai ketaalijohdannais-
ta, jolla on kaava (IVa)



jossa R_9 ja n merkitsevät samaa kuin edellä, R_{10} on vety
tai alkyyli- tai aryyli-ryhmä, tai R_{10} ja R_{11} yhdessä niiden
15 välisen hiiliatomin kanssa muodostavat sykloalkyyli-ryhmän,
kloorivetykaasun läsnäollessa vedettömissä olosuhteissa,
mitä seuraa välituoteiminoetterihydrokloridin ja asetaali-
tai ketaali-ryhmän tai -ryhmien hydrolyysi.

Vesiliukoisen polymerointi-initiaattorin osuus, jota
20 käytetään tässä ensimmäisessä keksinnön toteutusmuodossa,
voi vaihdella huomattavasti riippuen kulloinkin polymeroi-
tavista monomeereistä ja nopeudesta, jolla polymeroitumisen
haluttaisiin etenevän, ja optimimäärä voidaan helposti var-
mistaa yksinkertaisella kokeella. Tyypillisesti kuitenkin
25 initiaattoria käytetään määrä, joka on alueella 0,1 mooli-%
- 3,0 mooli-% laskettuna monomeerin määrästä.

Edelleen tämän keksinnön ensimmäisessä toteutusmuo-
dossa amfipaattinen steerinen stabilointiaine, jota on ol-
tava läsnä polymeraation aikana muodostuneiden polymeeri-
30 hiukkasten stabiloimiseksi niin etteivät ne kokkaroidu,
voidaan kuten edellä esitettiin joko lisätä alussa polyme-
raatioseokseen aikaisemmin muodostettuna aineena, tai se
voidaan muodostaa in situ polymeraation aikana sopivasta
prekursorimolekyylistä.

35 Mikäli käytetty stabilointiaine on muodostettu ai-
kaisemmin, se on lohko- tai oksaspolymeeri, joka sisältää

molekyyllissään ensimmäisen tyyppisen polymeerisen aineosan, joka solvatoituu vesifaasiin siinä mielessä, että mikäli kysymyksessä oleva aineosa olisi itsenäinen molekyyli eikä osa oksaspolymeeristä, se itse asiassa liukenisi tähän faasiin; tämän solvatoituvan luonteensa ansiosta tämän aineosan polymeeriketjut omaksuvat vesifaasissa pidentyneen konfiguraation muodostaen steerisen esteen hiukkasten ympärille. Kopolymeeri sisältää molekyyllissä myös toisen tyyppistä polymeeristä aineosaa, joka ei ole vesifaasiin solvatoituva ja pystyy liittymään polymeerihukkasiin. Esimerkkeihin sopivista vesiliukoisista polymeereistä, joista stabilointiaineen solvatoituva aineosa voi olla peräisin, kuuluvat polyetyleeniglykolit ja niiden monoalkyylietterit, joissa alkyyliiryhmä sisältää 1-4 hiiliatomia, poly(etyleenioksidi)poly(propyleenioksidi)kopolymeerit, jotka sisältävät vähintään 40 % etyleenioksidia ja tällaisten kopolymeerien monoalkyylietterit, polyvinyylipyrrolidoni, polyakryyliamidi, polymetakryyliamidi, polyvinyylialkoholi ja polybis(hydroksietyyli)metakryyliamidi. Tämän aineosan molekyy-
lipaino on vähintään 700 ja edullisesti vähintään 1000. Edulliset solvatoituvat aineosat ovat peräisin polyetyleeniglykoleista tai niiden monometyyliettereistä ja molekyy-
lipainoltaan alueella 2000-4000.

Toinen lohko- tai oksaskopolymeerin aineosa, joka
pystyy liittymään dispergoituneihin hiukkasiin, voi olla yksinkertaisimmassa tapauksessa kemialliselta koostumukseltaan identtinen tai samankaltainen kuin dispergoitunut polymeeri itse, joka määritelmän mukaan on liukenematon (ja sen vuoksi solvatoitumaton) vesiväliaineeseen. Tällaisella polymeerisellä aineosalla on luontainen taipumus liittyä dispergoituneeseen polymeeriin. Kuitenkin mikä tahansa polymeeri, joka tyydyttää yleisen solvatoitumattomuusvaatimuksen, sopii toiseksi aineosaksi. Esimerkkeihin toisista polymeerisistä aineosista kuuluvat metyylimetakrylaatista, etyyliakrylaatista, butyyliakrylaatista ja vinyyliaasetaatista johdetut polymeerit ja kopolymeerit; yhteen tai useam-

paan tällaiseen monomeeriin voi olla myös liittyneenä funktionaalinen monomeeri kuten akryylihapo, metakryylihapo, 2-hydroksietyylimetakrylaatti ja 2-hydroksi-isopropyyli-metakrylaatti.

5 Edeltä muodostettu lohko- tai oksaskopolymeerin rakenne voi vaihdella yksinkertaisista lohkokopolymeereistä tyypiltään AB, ABA tai BAB, jossa A ja B esittävät vastavasti solvatoituvaa ja solvatoitumatonta aineosaa, monilohkoisten lohkokopolymeerien tyypiltään ABABAB... kautta
10 "kampa"-tyyppisiin oksaskopolymeereihin rakenteeltaan $A_n B$, joissa lukuisia solvatoituvia A-aineosia on kiinnittynyt jaksottain polymeerin runkoon, jonka muodostaa hydrofobinen assosioituva B-aineosa. Edullisesti kopolymeeri on tätä viimeksi mainittua "kampa"-tyyppiä, ja solvatoituvilla aineosilla A on pieni painoylimäärä verrattuna solvatoitumattomiin aineosiin B, esimerkiksi suhteessa 1,1:1 - 2:1. On myös edullista, että tämän tyyppisessä kopolymeerissä suuri n eli kuhunkin B-aineosaan kiinnittyneiden A-aineosien lukumäärä olisi alueella 3-10.

20 Kuten edellä mainittiin jokaisen solvatoituvan A-aineosan molekyylipaino on vähintään 700 ja edullisesti vähintään 1000; jokaisen solvatoitumattoman B-aineosan molekyylipaino on vähintään 700 ja edullisesti vähintään 2000. Edelleen on edullista, että kopolymeerin kokonaismolekyylipaino olisi vähintään 5000.

Lohko- tai oksaskopolymeeri voidaan valmistaa millä tahansa, alalla hyvin tunnetulla menetelmällä. Siten solvatoituva aineosa voidaan valmistaa ensin ja sitten kopolymeeroida sopivien monomeerien kanssa, niin että muodostuu
30 solvatoitumaton, assosioituva aineosa in situ, tai solvatoitumaton aineosa voidaan valmistaa ensin ja solvatoituva aineosa valmistetaan sitten in situ. Vaihtoehtoisesti yksittäiset aineosat voidaan molemmat valmistaa erikseen ja liittää sitten toisiinsa kovalenttisesti sopivien keskenään reagoivien ryhmien avulla. Siten esimerkiksi edullisten
35 "kampa"-tyyppisten oksaspolymeerien valmistuksessa voi-

daan vesiliukoinen polymeeri, joka soveltuu A-aineosaksi, kuten polyetyleeniglykolin monometyylietteri molekyyli-
painoltaan 2000-4000, muuttaa akryyli- tai metakryylieste-
riksi, ja tälle välituotteelle voidaan sitten suorittaa
5 vapaa radikaali-initioitu kopolymeraatio muiden tyydyttä-
mättömien monomeerien kuten styreenin, etyyliakrylaatin
tai metyyliakrylaatin kanssa, jotta saadaan aikaan so-
piva solvatoitumaton polymeerirunko, joka muodostaa B-aine-
osan, johon on liittynään lukuisia A-aineosasisivuketjuja.
10 Toinen sopiva additiokopolymeerityyppi voidaan valmistaa;
ionipolymeraatiomenetelmällä, esimerkiksi valmistamalla
"living"-polystyreeniryhmä ja saattamalla tämä sitten rea-
goimaan etyleenioksidin kanssa siihen kiinnittyvän poly-
(oksietyleni)lohkon muodostamiseksi.
15 Haluttaessa stabilointiaineena käytetyn lohko- tai
oksaspolymerin solvatoitumaton aineosa voi sisältää ryh-
mittymiä, jotka pystyvät reagoimaan keksinnön mukaisella
menetelmällä polymeroitavan monomeerin tai monomeerien
kanssa. Tällä tavalla stabilointiaine kytkeytyy kovalent-
20 tisesti dispergoituneeseen polymeeriin ja jälkimmäisen
stabiilisuutta kokkaroitumista vastaavan voidaan parantaa.
Sopiviin reaktiivisiin ryhmittymiin kuuluvat etyleenisesti
tyydyttämättömät ryhmät, jotka voivat kopolymeroitua mono-
meerin kanssa, tai funktionaalisesti ryhmät, jotka voivat
25 reagoida kopolymeraatio-olosuhteissa monomeerin täydentävien
funktionaalisten ryhmien kanssa, esim. epoksidiryhmät, jot-
ka voivat reagoida hydroksyyli- tai hydroksyylimonomeerin
kuten 2-hydroksi-
etyyliakrylaatin kanssa. Menetelmät tällaisten reaktii-
visten ryhmien liittämiseksi kopolymerimolekyyliin ovat
30 alan asiantuntijoille ilmeisiä; esimerkiksi "kampa"-tyyp-
pisten oksaskopolymerien yllä kuvatussa valmistuksessa
tyydyttämättömät monomeereihin, joiden kanssa välituottee-
na oleva polyetyleeniglykolin akryyli- tai metakryylieste-
ri kopolymeroidaan, voi kuulua epoksidiryhmän sisältävä mo-
35 nomeeri, kuten glysidyyliakrylaatti tai glysidyyliakry-
laatti. Tällä tavalla rakennettava kopolymerin solvatoi-

tumaton polymeerirunko saadaan sisältämään siihen liittyneitä glysidyyliiryhmiä. Jälkimmäinen voidaan käyttää suoraan reagoimaan funktionaalisen ryhmän, kuten hydroksyyli-ryhmän, sisältävän pääasiallisen monomeerin kanssa keksinnön polymeeraatiomenetelmän aikana. Vaihtoehtoisesti glysidyyliiryhmiä sisältävä oksaskopolymeeri voidaan saattaa edelleen reagoimaan etyleenisesti tyydyttämättömän hapon kuten akryyli- tai metakryylihapon kanssa, jolloin kopolymeerin solvatoitumattomaan aineosaan viedään kaksoissidoksia, jotka voivat kopolymeroitua pääasiallisen monomeerin tai monomeerien kanssa polymeeraatiomenetelmän aikana.

Mikäli lohko- tai oksaskopolymeeri sisältää yllä kuvattuja reaktiivisia ryhmittymiä, on edullista, että kussakin kopolymeerimolekyylissä olisi läsnä keskimäärin 1-20 tällaista ryhmittymää.

Kun kopolymeeristabilointiaine tuotetaan in situ polymeeraation aikana sen sijaan, että se liitettäisiin polymeeraatioseokseen ennalta muodostettuna aineosana, se voi muodostaa edeltäjäyhdisteestä, joka sisältää molekyylissä polymeeriketjun, joka sinänsä on vesifaasiin liukeneva (ja josta stabilointiaineen solvatoituva aineosa johdetaan); prekursoriyhdisteeltä vaaditaan kyky oksastua jonkin tai jokaisen polymeeroitavan monomeerin kanssa; tähän voidaan päästä joko siten, että prekursoriyhdiste sisältää tyydyttämättömän ryhmän, jonka kanssa monomeeri tai monomeerit voivat kopolymeroitua, tai prekursoriyhdisteessä läsnä olevien vetyatomien avulla, jotka ovat erotettavissa polymeeraatio-olosuhteissa. Oletettavasti tällaisen kopolymeeraation tai oksastuksen tuloksena muodostuu amfipaattinen oksaskopolymeeri, jolla on samat yleiset ominaisuudet, kuin ennalta muodostetulla lohko- tai oksaskopolymeerillä, johon aikaisemmin viitattiin. Vesiliukoinen polymeeri, josta kopolymeroituva prekursori johdetaan, voi olla mikä tahansa niistä polymeereistä, jotka on yllä kuvattu ennalta muodostetun lohko- tai oksaskopolymeerin yhteydessä. Edullisia vesiliukoisia polymeerejä ovat jälleen polyetyleeniglykolit tai niiden monoalkyylietterit, joiden molekyylipaino on

alueella 2000-4000. Siinä tapauksessa, että prekursori on tyydyttymätön polyetyleeniglykolin tai sen monoalkyylietterin johdannainen, se voi sopivasti olla sen esteri kopolymeroituvan tyydyttymättömän hapon, kuten metakryylihapon, itakonihapon tai maleiinihapon kanssa; esimerkki sellaisesta prekursorista on polyetyleeniglykolin, molekyyllipainoltaan 2000, monoetyylieetterin metakryylihappoesteri. Glykolin tai sen eetterin esteröinti voidaan toteuttaa vaihtoesteröintireaktiolla tyydyttymättömän hapon alemman alkyyliesterin kanssa, esimerkiksi metyyylimetakrylaatin kanssa; vaihtoehtoisesti glykoli tai sen eetteri voidaan saattaa reagoimaan sopivan happokloridin, esimerkiksi metakrylyyli-kloridin, kanssa kloorivetyakseptorin läsnäollessa. Glykoli tai sen eetteri voidaan kuitenkin myös saattaa reagoimaan suoraan tyydyttämättömän hapon kanssa esterin saamiseksi, tai sen anhydridin kanssa puoliesterin muodostamiseksi. Muita sopivia prekursoreita voidaan saada saattamalla karboksyylipääteryhmäinen polyvinyylipyrrolidoni (katso brittiläinen patenttijulkaisu GB 1 096 912) reagoimaan glysydyylimetakrylaatin kanssa. Vielä muita sopivia prekursoreita voidaan saada menetelmällä, joka on kuvattu julkaisussa brittiläisessä patenttihakemuksessamme GB 2051096, eli saattamalla vesiliukoinen polyalkyleeniglykoli tai sen monoalkyylietteri reagoimaan syklisen alifaatisen karboksyylihappoanhydridin kanssa ja sitten saattamalla saatu puoliesteri reagoimaan polymeroituvan kaksoissidoksen sisältävän epoksiyhdisteen kanssa. Esimerkiksi polyetyleeniglykolin monoetyylieetteri saatetaan reagoimaan meripihkahappoanhydridin kanssa ja tuote kondensoidaan sitten glysydyylimetakrylaatin kanssa, jolloin saadaan prekursori, joka sisältää vinyylipääteryhmän. Kuten yllä mainitussa hakemusjulkaisussa on esitetty, tämä prekursorin valmistusmenetelmä on mukava, koska siinä ei ole tarpeen poistaa sivutuotteita ja ylimääräreagensseja, jotka voisivat vaikuttaa prekursorin seuraavaan käyttöön; näiden poistaminen on välttämätöntä useimmissa muissa yllä esitetyissä mene-

telmissä. Toinen sopiva prekursori on polyetyleeniglykolin monometyylimonovinyylibentsyylietteri, joka saadaan saatamalla vinyylibentsyylikloridi reagoimaan polyetyleeniglykolin monometyylieetterin natriumjohdannaisen kanssa.

5 Erotettavia vetyatomeita sisältävä vesiliukoinen polymeeri, joka siis voidaan oksastaa polymeroitavalla monomeerilla (monomeereilla), voi olla lineaarinen tai haaroittunut ja joko homopolymeerinen tai haaroittunut ja joko homopolymeerinen tai kopolymeerinen luonteeltaan, mutta se
10 on "yksinkertainen" siinä mielessä, että kaikki molekyylin polymeeriaineosat liukenevat vesiväliaineeseen (päinvastoin kuin sen tyyppinen amfipaattinen lohko- tai oksaskopolymeeri, joka toimii varsinaisessa stabiloivana aineena menetelmässä). Käytännössä mikä tahansa vesiliukoinen polymeeri on
15 sopiva, koska kaikki sellaiset polymeerit sisältävät joitakin mahdollisesti erotettavia vetyatomeita, mutta edullisiin polymeereihin kuuluvat polyvinyylipyrrolidoni, polyvinyylialkoholi, hydroksialkyyliselluloosa, erikoisesti hydroksietyyliselluloosa, polyakryyliamidi, polymetakryyli-
20 amidi, vesiliukoiset polyalkyleenioksidit, joihin sisältävät poly(etyleenioksidi) ja etyleenioksidin propyleenioksidin kanssa muodostetut tilastolliset kopolymeerit, jotka sisältävät vähintään 40 % etyleenioksidia, ja tällaisten polyalkyleenioksidien monoalkyylietterit. Muihin sopiviin
25 polymeereihin kuuluvat vesiliukoiset typpihartsit, kuten vesiliukoiset melamiiniformaldehydikondensaatit. Edullisesti liukoinen polymeeri voi sisältää molekyylissä tahallisesti liitettyjä ryhmiä, jotka ovat erityisen herkkiä läheisen vapaan radikaalin aiheuttamalle vedyn irtoamiselle. Tällaisiin ryhmiin kuuluvat merkpto-, sek.-butyyli-,
30 syaanimetyyli- ja $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3$ -ryhmät ja esimerkkejä sopivista vesiliukoisista näitä sisältävistä polymeereistä ovat vinyylipyrrolidonin kopolymeerit pienehköjen dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti-, sek.-butyylimetakrylaatti- tai
35 vinyyliasyaniasetaattiosuuksien kanssa. Tämä menetelmä, jossa stabiloiva kopolymeeri muodostetaan in situ, ei käyt-

tännössä ole niin edullinen kuin menetelmä, jossa käytetään kopolymeroituvan ryhmittymän sisältävää prekursoria, siitä syystä, että vetyatomien irtoaminen tapahtuu tavallisesti tyydyttävämmin, kun läsnä on peroksidityypisiä polymeraatiointiaattoreita, kuin käytettäessä atsotyyppisiä initiaattoreita, joita tämä keksintö edellyttää.

Ennalta muodostetun stabiloivan kopolymerin, tai prekursoriyhdisteen (tapauksesta riippuen), osuus, joka lisätään polymerointiseokseen keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisen toteutusmuodon mukaan, vaihtelee jossain määrin riippuen kulloinkin käytävästä dispergoitavasta polymeeristä ja dispergoituneitten hiukkasten koosta, joka halutaan saatavalle dispersiolle, mutta optimiosuus missä tahansa yksittäisessä tapauksessa voidaan helposti löytää yksinkertaisella kokeella. Tyypilliset stabiloivan aineen osuudet ovat alueella 0,5-50 % ja tarkemmin 5-10 % polymeroitavan monomeerin painosta.

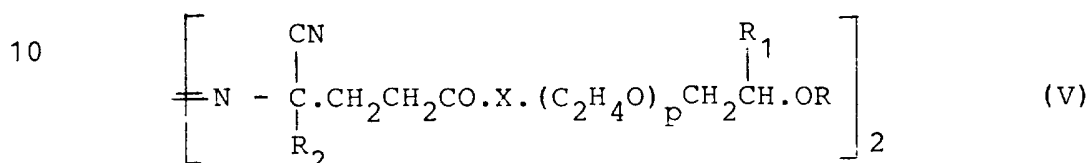
Prekursoria käytettäessä sitä tarvittavat osuudet ovat tietysti suhteessa hiukan näitä pienemmät.

Keksinnön toisen toteutusmuodon mukaan polymeraatioinitiaattori itsessään sisältää molekyylissä vesiliukoisen polymeeriketjun ja silloin ei erillisen lohko- tai oksaskopolymerin käyttö tai sen erillisen prekursorin käyttö ole tarpeellista, vaikka näitä aineosia voi lisäksi olla haluttaessa läsnä. Menetelmän tässä muodossa initiaattorin termisesti hajotessa muodostuva vapaa radikaali toimii lähtökohtana polymeeriketjun kasvulle, joka muodostuu polymeroitavista monomeeriyksiköistä, ja tämän uskotaan johtavan amfipaattisen oksaskopolymerin muodostumiseen, joka on tyyppiltään samanlainen kuin aikaisemmin käsitellyt, mutta lisäksi itsessään vapaa radikaali. Initiaattorimolekyylissä olevan polymeeriketjun molekyylipainon on välttämättä oltava vähintään 700 ja sen on oltava polymerointiseoksen vesifaasiin solvatoituva; tämä tarkoittaa, että jos kysymyksessä oleva ketju olisi itsenäinen molekyyli, se todella olisi vesifaasiin liukeneva. Kuten keksinnön

ensimmäisessä toteutusmuodossa edellä kuvattiin, edullisia tämän tyyppisiä initiaattoreita ovat ne, joiden jakaantumisuhde veteen ja puhtaaseen styreeniin on vähintään 12 ja edullisesti vähintään 20.

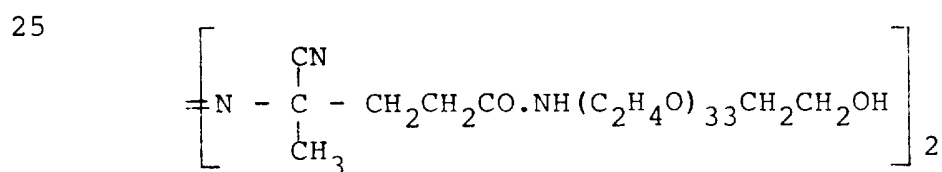
5 Tässä toteutusmuodossa käytettäviksi soveltuviin atsoyhdisteluokkiin kuuluvat seuraavat:

(v) Yhdisteet, jotka tyydyttävät edellä esitetyn jakaantumisuhdevaatimuksen ja joilla on yleinen kaava (V)



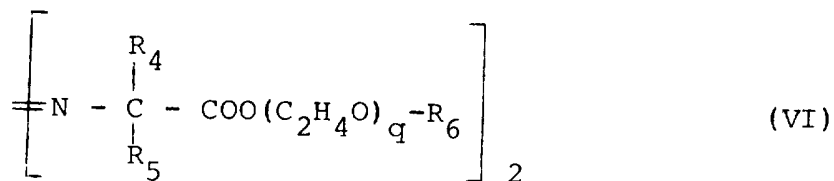
jossa R, R₁ ja R₂ ovat merkitykseltään samat kuin kaavassa (I) yllä, X on happi tai ryhmä -NH- ja p on kokonaisluku välillä 10-100, edullisesti välillä 20-50.

Kysymyksessä olevat yhdisteet ovat siten joko atso-biskarboksyylihapon estereitä tai substituoituja amideja ja ne sisältävät poly(oksietyleeni)-ryhmiä ja joissakin tapauksissa myös hydroksyyli-ryhmiä. Esimerkki sopivasta tämän luokan initiaattorista on 4,4'-atsobis(syaanipentaanikarboksyylihapon) bisamidi ja α-amino-ω-hydroksi-poly(oksietyleeni), jonka molekyylipaino on 1600 ja jonka kaava on:



30 Tämän yhdisteen valmistaminen aminohydroksiyhdisteestä ja vastaavasta happokloridista ja rakenteeltaan läheisten yhdisteiden valmistus on kuvattu brittiläisessä hakemusjulkaisussa GB 2115810.

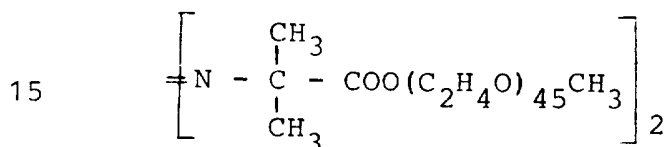
(vi) Yhdisteet, jotka tyydyttävät edellä esitetyn jakaantumisuhdevaatimuksen ja joilla on yleinen kaava (VI)



5

jossa R_4 , R_5 ja R_6 ovat merkitykseltään samat kuin kaavassa (II) yllä ja q on kokonaisluku välillä 10 ja 100, edullisesti välillä 20-50.

Esimerkki sopivasta tämän luokan initiaattorista on polyetyleeniglykolin monometyylieetterin, molekyylipaino 2000, ja 2,2'-atsobis-(2-metyylipropaanikarboksylihapon) bis-esteri, jolla on kaava

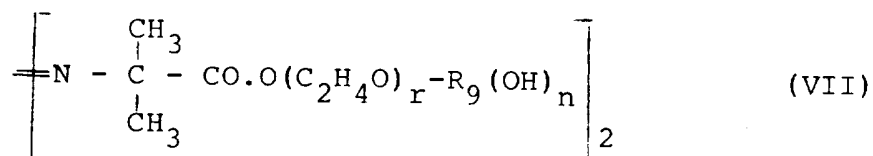


15

Tätä yhdistettä on kuvattu tarkemmin patenttjulkaisussa EP 80276 ja hakemusjulkaisussa GB 2110666, ja sen valmistus stökiömetrisissä suhteissa 2,2'-atsobis(2-metyylipropionitriilistä) ja polyetyleeniglykolin monometyylieetteristä vastaavan bis(iminoeetterin) kautta, kuvataan hakemusjulkaisuissa EP 80275 ja GB 2111979.

(vii) Yhdisteet, jotka tyydyttävät edellä esitetyn jakaantumissuhdevaatimuksen ja joilla on yleinen kaava (VII)

30



jossa R_9 ja n ovat merkitykseltään samat kuin kaavassa (IV) yllä ja r on kokonaisluku välillä 10-100, edullisesti välillä 20-50. Esimerkkeihin sopivista tämän luokan initiaattoreista kuuluvat 2,2'-atsobis(2-metyylipropaanikarboksylihapon) esterit 1-[poly-(etyleenioksi)]-glyserolin kanssa, joka sisältää 30 (etyleenioksi)yksikköä, ja kondensaatin

35

kanssa, jonka muodostavat 1 mooli D-glukofuranoosia ja 24 moolia etyleenioksidia. Näiden yhdisteiden valmistus on kuvattu brittiläisessä hakemusjulkaisussa GB 2120238, johon jo viitattiin.

5 Sopivat vesiliukoisia polymeeriketjuja sisältävien initiaattorien osuudet, joita voidaan käyttää tämän keksinnön toisen toteutusmuodon mukaan, ovat alueella 5 % - 10 % polymeroitavan monomeerin painosta. Kuitenkin edullinen menetelmä tässä käytettävässä on käyttää molekyylissään

10 vesiliukoisen polymeeriketjun sisältävän initiaattorin lisäksi edellä määritellyn tyyppistä initiaattoria, joka ei sisällä sellaista ketjua. Annetussa initiaattorin painossa läsnä oleva atsoryhmien osuus on selvästi matalampi polymeerityyppisessä tapauksessa kuin se on ei-polymeerityypin

15 tapauksessa, ja sen vuoksi polymeeri-initiaattorin käyttö- taso, joka on tyydyttävä tarvittavan amfipaattisen oksaskopolymeeristabilointiaineen tuotantonäkökohdalta, voi olla riittämätön vapaiden radikaalien syntymisen suhteen ja sen seurauksena myös monomeerin tai monomeerien polymeroi-

20 tumisnopeuden suhteen. Vapaan radikaalin syntymistasoa voidaan nostaa vaikuttamatta oksaskopolymeerin muodostukseen sisällyttämällä mukaan sopiva osuus ei-polymeeri-initiaattoria. Jälleen optimisuhteet voidaan helposti määrittää kokeella, mutta käytetyn ei-polymeeri-initiaattorin osuus

25 on edullisesti riittävä tuomaan kummankin initiaattorin kokonaismäärä aikaisemmin esitetylle alueelle 0,1 mooli-% - 3 mooli-%.

Ensimmäinen vaihe suoritettaessa keksinnön menetelmää on polymeroitavien monomeerien tai monomeerien emulgoi-

30 minen polymerointiseoksen vesifaasiin, joka tavallisesti sisältää veden lisäksi myös vesiliukoisen polymeraatioinitiaattorin ja voi myös sisältää seurattavan keksinnön käytettävän mukaan lohko- tai oksaskopolymeeristabilointiainetta, tai prekursoria, josta stabilointiaine johdetaan. Voi olla

35 mahdollista varmistaa ja ylläpitää riittävän hienoasteinen monomeeripisaroitteen emulsio siten, että polymeraatioseok-

selle suoritetaan vain suursekoitus käyttäen suuria leik-
kausvoimia tai ultraäänikäsittely, mutta yleensä on toivot-
tavaa sisällyttää seoksen pinta-aktiivinen aine, jolla emul-
goitumista voidaan auttaa. Tällaisten pinta-aktiivisen ai-
5 neen täytyy tietenkin olla ionitonta tyyppiä, jotta se vas-
taisi tämän keksinnön kohdetta, joka tuottaa polymeeridis-
persion tuottaminen, joka dispersio on täysin ionisia tai
varautuneita hiukkasia sisältämätön. Esimerkkeihin sopivis-
ta ionittomista pinta-aktiivisista aineista kuuluvat alkyy-
10 lifenolien etyleenioksidikondensaattit, esim. 1 moolin no-
nyylifenolia kondensaatti 20 moolin kanssa etyleenioksidia
(kaupallisesti saatavissa nimellä "Levelan" P208) tai poly-
etyleeniglykoli, molekyylipaino 400, öljyhappoesteri (kau-
pallisesti saatavissa nimellä "Ethylan" A4). ("Levelan" ja
15 "Ethylan" ovat rekisteröityjä tavaramerkkejä).

Polymeraatiomenetelmän aikana voi läsnä olla myös
ketjunsiiirtoaine, joka initiaattorin tavoin on vesiväli-
aineeseen liukeneva. Esimerkki sopivasta aineesta on tio-
glykolihappo. Ketjunsiiirtoainetta voidaan käyttää 0,1-2 %
20 monomeerin painosta. Ketjunsiiirtoaineen vaikutus on säädel-
lä dispergoituneen polymeerin molekyylipainoa ja lopulta
vähentää hienompien hiukkasten osuutta dispersiofaasissa
ja siten suurentaa keskimääräistä hiukkaskokoa. On kuiten-
kin edullista olla käyttämättä ketjunsiiirtoainetta, kun
25 polymeeristabilointiaine on muodostettava liukoisesta poly-
meeristä, jossa on erotettavia vetyatomeita.

Suoritettaessa keksinnön menetelmää on mahdollista
lisätä koko polymeroitavien monomeerin tai monomeerien
määrä vesiväliaineeseen yhtä aikaa; tätä voidaan kutsua
30 "panos"-menetelmäksi. Kuten jo esitettiin, tämä monomeeri
emulgoituu vesiväliaineeseen ja toimii varastona, josta
monomeeri vähitellen otetaan käyttöön polymeroitumisen
edetessä, kunnes se on kaikki muuttunut dispergoituneeksi
polymeeriksi. Vaihtoehtoinen ja edullinen menetelmä on li-
35 sätä aluksi vesiväliaineeseen vain osa monomeerista, jol-
loin tämä emulgoituu ja sen annetaan polymeroitua muodos-

tamaan hienojen "siemen"-polymeerihiukkasten dispersio, minkä jälkeen loput monomeeristä lisätään asteittain, mistä on seurauksena hiukkasten kasvaminen. Tätä voidaan kutsua "seed and feed"-menetelmäksi; sen pääasiallinen etu on siinä, että se mahdollistaa saavutettavan polymeeridisersion hiukkaskoon paremman hallinnan.

Menetelmä voidaan suorittaa laajalla lämpötila-alueella riippuen kulloinkin käytettävästä polymeroitavasta monomeeristä tai monomeereistä, käytetystä initiaattorista ja halutusta polymeraationopeudesta; lisäksi on tärkeätä, että lämpötila ei ole niin korkea, että stabilointiaineen solvatoituva aineosa lakkaa olemasta tehokkaasti vesifaasin solvatoima. Useimmissa tapauksissa polymeraatiolämpötila on kuitenkin alueella 50-100°C, edullisesti 50-80°C.

Yleensä polymeraatiomenetelmä suoritetaan seuraten toimintamenetelmiä ja käyttäen laitteita (esim. reaktioastia- ja sekoitinkonfiguraatio), jotka ovat emulsiopolymeraatioalalla hyvin vakiintuneita ja alan asiantuntijoiden hyvin tuntemia.

Keksintöä kuvataan seuraavilla esimerkeillä, joissa prosentit ovat painoprosentteja. Saaduille polymeerilatekseille suoritettiin hiukkaskoko- ja jakaantumamääritys "Nanosizer" laitteen avulla (rekisteröity tavaramerkki), laite, jota Yhdistyneessä Kuningaskunnassa markkinoi Coulter Electronics Limited. Tämän määrityksen tulokset on ilmaistu kahdella luvulla, esim. 3:361; ensimmäinen luku on lateksihiukkasten polydispergoituvuusasteen mitta mielivaltaisella asteikolla 0 (monodisperssi) - 10, ja toinen luku on keskimääräinen hiukkaskoko nanometreinä.

30 Esimerkki 1

Polyetyleeniglykolin monometyylietterin, molekyyli-paino 2000, metakryylihapoesteri, (1,38 g) liuotettiin veteen (80 g). 4,4'-atsobis-(syaanivaleriaanahapon)bis(di-etanolihamidi) (0,138 g) liuotettiin puoleen saadusta liuoksesta, samalla kun metyyli-metakrylaattia (6 g) suspendoitiin toiseen puoleen käyttäen ultraäänisekoitusta. Nämä

kaksi nestettä yhdistettiin ja niitä sekoitettiin ultra-
 äänellä 50°C:ssa typpi-ilmakehässä 4,5 tunnin ajan. Saatu
 polymeerilateksi oli kokkareeton ja "Nanosizer"-tutkimus
 antoi tuloksen 0:330. Lateksi ei näkyvästi paakkuuntunut
 5 lisättäessä 10-%:ista kalsiumkloridin vesiliuosta.

Kun yllä esitetty menettely toistettiin, mutta sillä
 erotuksella, että bis(dietaanoliamidi)- ja metyyylimetakry-
 laattipanokset lisättiin yksinkertaisesti koko polyetylee-
 niglykolieetterierin vesiliuokseen ja yhdistettyä reak-
 10 tioseosta lämmitetään sekoittaen 45 minuutin ajan typpi-
 ilmakehässä, samalla kun sitä lämmitettiin vesihauteessa,
 joka pidettiin 65-70°C:ssa, huomattava koaguloitumismäärä
 kehittyi, mutta tuotteen lateksiosa antoi "Nanosizer"-mää-
 rityksessä tulokseksi 5:334. Tämä lateksi ei myöskään näky-
 15 västi paakkuuntunut lisättäessä 10-%:ista kalsiumkloridin
 vesiliuosta.

Esimerkki 2

α -amino- ω -hydroksipoly(oksietyleenin), molekyyli-
 paino 1600, ja 4,4'-atsobis(syaanivaleriaanahapon) bisami-
 20 di (1,0 g) liuotettiin veteen (80 g) ja liuos panostettiin
 typen sisääntulolla varustettuun pyöreäpohjaiseen kolviin
 ja sitä sekoitettiin magneettisekoittimella. Kolvin sisäl-
 töä lämmitettiin vesihauteen avulla, joka pidettiin 65 -
 70°C:ssa ja metyyylimetakrylaattia (6 g) lisättiin. Kun
 25 lämmittämistä sekoittaen oli jatkettu 1,5 tunnin ajan, saa-
 tiin polymeerilateksi, jonka "Nanosizer"-tutkimuksen tulok-
 seksi saatiin 6:612.

Vertaileva esimerkki A

Polyetyleeniglykolin monometyylieetterin molekyyli-
 30 paino 2000, metakrylihappoesteri, (1,38 g) liuotettiin
 veteen (80 g) ja 2,2'-atsobis(2-metyylipropionitriiliä)
 (59 g) lisättiin seuraten metyyylimetakrylaatilla (6 g).
 Seosta lämmitettiin sekoittaen 65-70°C:ssa typpi-ilmakehäs-
 sä 3 1/2 tunnin ajan, jonka ajan lopussa huomattiin, ettei
 35 mitään lateksin muodostusta ollut tapahtunut.

Vertaileva esimerkki B

Polyetyleeniglykolin monometyylieetterin, molekyyli-
paino 2000, metakryylihapoesteri (1,38 g) liuotettiin
veteen. 2,2'-atsobis(2-metyylipropionitriiliä) (59 g) liuo-
5 tettiin metyylimetakrylaattiin (6 g). Nämä kaksi liuosta
yhdistettiin sitten ja seosta lämmitettiin sekoittaen
65-70°C:ssa typpi-ilmakehässä 3 tunnin ajan. Tämän ajan
lopulla suuri koagulaattimäärä oli muodostunut; oheisen
lateksin "Nanosizer"-tutkimus antoi tulokseksi 9:2640.

10 Esimerkit 1 ja 2 yllä kuvaavat keksinnön mukaisia
"panos"-menetelmiä, joissa käytetään prekursoria steerisen
stabilointiaineen muodostamiseksi in situ ja vastaavasti
stabiloivan polymeeriryhmittymän sisältävää initiaattoria.
Vertailevat esimerkit A ja B osoittavat vaikutuksen, jonka
15 ensisijaisesti veteen liukenevan initiaattorin korvaaminen
initiaattorilla, joka on oleellisesti veteen liukenematon,
mutta monomeeriin liukenevaa, saa aikaan; mitään merkittä-
vää polymeroitumista ei tapahdu, ellei tämä initiaattori to-
della edeltä käsin ole liuennut monomeeriin, ja tulos täl-
20 löin on pääasiassa "mikrobulk"-polymeraatio, jota seuraa
koaguloituminen.

Esimerkit 3-6 kuvaavat keksinnön mukaisia "seed-and-
feed"-menetelmiä, joissa käytetään stabiloivan aineen pre-
kursoria ja pinta-aktiivista ainetta eri pitoisuuksina.

25 Esimerkit 7 ja 8 kuvaavat saman tyyppistä menetelmää, mutta
niissä jätetään käyttämättä sekä prekursori että pinta-ak-
tiivinen aine ja näiden asemesta käytetään initiaattoria,
joka sisältää stabiloivan polymeeriketjun.

Esimerkki 330 "Seed"-panos

| | |
|---|--------|
| vesi | 300 g |
| polyetyleeniglykolin monometyylieetterin, molekyyli-paino 2000, metakryylihapoesteri | 7,0 g |
| nonyylifenolin + 20 moolin etyleenioksidia | |
| 35 kondensaatti | 10,0 g |
| butyyliakrylaatti | 10,0 g |

- "Seed"-panos (jatkoa)
- | | | |
|--|--|--------|
| | metyylimetakrylaatti | 13,0 g |
| | 4,4'-atsobis-(syaanivaleriaanahapon bis(dietanoli- amidi) | 1,0 g |
- 5 Ensimmäinen "feed"-panos
- | | | |
|--|--|--------|
| | Metakryylihapoesteri-stabilointiaine-edeltäjä (kuten "seed"-panoksessa) | 7,0 g |
| | nonyylifenoli-etyleenioksidikondensaatti | 10,0 g |
| | butyyliakrylaatti | 30,0 g |
- 10 metyylimetakrylaatti 39,0 g
- Toinen "feed"-panos
- | | | |
|----|--|--------|
| | Metakryylihapoesteri-stabilointiaine-edeltäjä (kuten "seed"-panoksessa) | 7,0 g |
| | nonyylifenoli-etyleenioksidikondensaatti | 10,0 g |
| 15 | butyyliakrylaatti | 40,0 g |
| | metyylimetakrylaatti | 52,0 g |
- "Seed"-panos sijoitettiin 700 ml:n pyöreäpohjaiseen kolviin, joka oli varustettu sisääntulolla typpi-ilmakehän ylläpitämiseksi, ankkurityyppisellä sekoittimella, jossa suuntauste, vesijäähdytteisellä jäähdyttimellä, tiputussuppilolla ja tulpitulla sisäänkäynnillä initiaattorin lisäystä varten. Kolvin sisältöä sekoitettiin ja lämmitettiin vesihautteessa, joka pidettiin 70-80^oC:ssa. 1 tunnin kuluttua tuotteen "Nanosizer"-tutkimus antoi tulokseksi 3:68. Sil-
- 25 loin ensimmäinen "feed"-panos lisättiin 3 tunnin aikana ja sen jälkeen bis-(dietanoli-amidi)-initiaattori (0,5 g) lisättiin kolmena annoksena, joista kukin oli liuotettu pieneen vesimäärään. Toinen "feed"-panos lisättiin 80 minuutin aikana, mitä seurasi bis(dietanoli-amidi)-initiaattorin (1 g) lisäys. Sitten reaktioseos jäähdytettiin ja sitä sekoitettiin edelleen 16 tunnin ajan. "Nanosizer"-tutkimus saadusta lateksista antoi tulokseksi 3:124; kuiva-
- 35 ainepitoisuus oli 25,6 %. Lisää initiaattoria (1 g) lisättiin ja reaktioseosta lämmitettiin 80^oC:ssa 2 tunnin ajan. Tuote oli koagulaattia sisältämätön lateksi kuiva-ainepitoisuudeltaan 38 %. "Nanosizer"-tulos oli nyt 1:162.

Yllä esitettyssä valmistuksessa pinta-aktiivisen aineen ja stabilointiaine-prekursorin määrät olivat 16,3 % ja 11,4 % vastaavasti, laskettuna käytetystä kokonaismonomeeristä.

5

Esimerkki 4"Seed"-panos

| | | |
|----|--|--------|
| | vesi | 300 g |
| | polyetyleeniglykolin monometyylieetterin molekyyli- painoltaan 2000, metakryylihapoesteri | 7,0 g |
| 10 | nonyylifenolin + 20 moolin etyleenioksidia kondensaatti | 4,0 g |
| | metyyli- <u>metakrylaatti</u> | 13,0 g |
| | butyyliakrylaatti | 10,0 g |
| | 4,4'-atsobis-(syaanivaleriaanahapon) bis- | |
| 15 | (dietanoli- <u>amidi</u>) (erät 1 g ja 2 g) | 3,0 g |

Ensimmäinen "feed"-panos

| | | |
|----|--|--------|
| | metakryylihapoesteri- <u>stabilointiaine</u> prekursori (kuten "seed"-panoksessa) | 7,0 g |
| | nonyylifenoli- <u>etyleenioksidikondensaatti</u> | 4,0 g |
| 20 | metyyli- <u>metakrylaatti</u> | 39,0 g |
| | butyyliakrylaatti | 30,0 g |

Toinen "feed"-panos

| | | |
|----|--|--------|
| | metakryylihapoesteri- <u>stabilointiaine</u> prekursori (kuten "seed"-panoksessa) | 7,0 g |
| 25 | nonyylifenoli- <u>etyleenioksidikondensaatti</u> | 4,0 g |
| | metyyli- <u>metakrylaatti</u> | 52,0 g |
| | butyyliakrylaatti | 40,0 g |

Käyttämällä samaa laitetta kuin esimerkissä 3, "seed"-panosta, joka sisälsi 1 g bis-(dietanoli-amidi)-initiaattoria sekoitettiin ja lämmitettiin 80°C:ssa 1 tunnin ajan, jota seurasi loppu 2 g initiaattoria. Edelleen tunnin lämmityksen jälkeen "Nanosizer"-tutkimus antoi tuloksen 0:92. Ensimmäinen syöttönopeus lisättiin tällöin, jota seurasi 2 g bis-(dietanoli-amidi)-initiaattoria 100 minuutin kuluessa, 35 jonka lopulla lisättiin vielä 2 g initiaattoria. Toinen syöttönopeus lisättiin sitten 3 tunnin kuluessa, jolloin

4 g initiaattoria lisättiin kahtena samankokoisena annokse-
na saman ajan kuluessa. Lopulta reaktioseosta lämmitettiin
edelleen 2 tunnin ajan. Saadun lateksin kuiva-ainepitoisuus
oli 36 % ja "Nanosizer"-tutkimus antoi tulokseksi 3:171.

- 5 Yllä esitettyssä valmistuksessa pinta-aktiivisen ai-
neen ja stabilointiaineprekursorin määrät olivat 6,5 % ja
11,4 % vastaavasti, laskettuna käytetystä kokonaismonomee-
rimäärästä.

Esimerkki 5

| | | |
|----|--|--------|
| 10 | <u>"Seed"-panos</u> | |
| | vesi | 300 g |
| | polyetyleeniglykolin monometyylietterin mole- kyylipaino 2000, metakryylihapoesteri | 7,0 g |
| | nonyylifenolin + 20 moolin etyleenioksidia | |
| 15 | kondensaatti | 4,0 g |
| | metyylimetakrylaatti | 13,0 g |
| | butyyliakrylaatti | 10,0 g |
| | 4,4'-atsobis-(syaanivaleriaanahapon)-bis- (dietanoliamidi) (erät 1,5 g ja 2,2 g) | 3,7 g |
| 20 | <u>Ensimmäinen "feed"-panos</u> | |
| | metakryylihapoesteristabilointiaineprekursori (kuten "seed"-panoksessa) | 14,0 g |
| | nonyylifenoli-etyleenioksidikondensaatti | 4,0 g |
| | metakryylimetakrylaatti | 65,0 g |
| 25 | butyyliakrylaatti | 50,0 g |
| | N-butoksimetyyliakryyliamidi (60 % liuos buta- nolissa) | 16,0 g |
| | metakryylihapo | 4,0 g |
| | <u>Toinen "feed"-panos</u> | |
| 30 | nonyylifenoli-etyleenioksidikondensaatti | 2,0 g |
| | metyylimetakrylaatti | 26,0 g |
| | butyyliakrylaatti | 20,0 g |
| | N-butoksimetyyliakryyliamidi (60 %) | 4,0 g |
| | metakryylihapo | 1,0 g |

- 35 Käyttämällä samaa laitetta kuin esimerkissä 3 "seed"-
panosta sekoitettiin ja lämmitettiin 80°C:seen, jolloin en-

simmäinen annos (1,5 g) bis-(dietanolihamidi)-initiaattoria lisättiin; toinen annos (2,2 g) lisättiin 30 minuuttia myöhemmin. Vielä 30 minuutin kuluttua ensimmäinen "feed"-panos lisättiin tipoittain noin 2 tunnin aikana, jolloin 1 g initiaattoria lisättiin alussa ja 2 g lopussa. Reaktioseoksen annettiin jäähtyä ja sitä sekoitettiin yli yön. Tämän välituotteen "Nanosizer"-tutkimus antoi tulokseksi 7:647. Seos lämmitettiin sitten 80°C:seen, 2 g initiaattoria lisättiin ja toinen "feed"-panos johdettiin sitten sisään 1 tunnin aikana. Sen jälkeen lisättiin vielä 2 g initiaattoria ja lämmittämistä jatkettiin vielä 2 tunnin ajan. Saadun lateksin, joka sisälsi joitakin kokkareita, kuiva-ainepitoisuus oli 39 % ja viskositeetti (määritettynä suurileikkauksisella kartio ja laatta-viskosimetrillä) 5,6 poisea. "Nanosizer"-tutkimus antoi tulokseksi 7:310. Yllä kuvatussa valmistuksessa käytetyt pinta-aktiivisen aineen ja stabilointiaineprekursorin määrät olivat 5 % ja 10,5 % vastaavasti, laskehtuna käytetystä kokonaismonomeeristä.

Esimerkki 6

| | | |
|----|--|--------|
| 20 | <u>"Seed"-panos</u> | |
| | vesi | 300 g |
| | polyetyleeniglykolin monometyylieetterin, molekyylipaino 2000, metakryylihapoesteri nonyylifenolin + 20 moolin etyleenioksidia | 4,5 g |
| 25 | kondensaatti | 3,7 g |
| | metyylietakrylaatti | 13,0 g |
| | butyyliakrylaatti | 10,0 g |
| | 4,4'-atsobis-(syaanivaleriaanahapon) bis-(di- etanolihamidi) | 1,0 g |
| 30 | <u>Ensimmäinen "feed"-panos</u> | |
| | metakryylihapoesteristabilointiaineprekursori (kuten "seed"-vaiheessa) | 8,4 g |
| | nonyylifenoli-etyleenioksidikondensaatti | 3,7 g |
| | metyylietakrylaatti | 65,0 g |
| 35 | butyyliakrylaatti | 50,0 g |

Toinen "feed"-panos

| | |
|--|--------|
| nonyylifenoli-etyleenioksidikondensaatti | 1,8 g |
| metyyylimetakrylaatti | 26,0 g |
| butyyliakrylaatti | 20,0 g |

- 5 Käyttämällä samaa laitetta kuin esimerkissä 3 "seed"-panosta sekoitettiin ja lämmitettiin 80°C:seen 1 tunnin ajan; tämän jälkeen ensimmäinen "feed"-panos johdettiin sisään 2 tunnin kuluessa yhdessä 30 ml:n kanssa bis-(di-etanoliamidi)-initiaattoriliuosta (7 g) vedessä (50 ml).
- 10 Toinen "feed"-panos lisättiin sitten 1 tunnin kuluessa yhdessä lopun initiaattoriliuoksen kanssa ja reaktioseos pidettiin lopuksi 80°C:ssa edelleen 90 minuutin ajan. Kokka-reeton lateksi oli tuloksena, josta "Nanosizer"-määritys antoi tuloksena 4:195. Yllä kuvatussa valmistuksessa käytettyjen pinta-aktiivisen aineen ja stabilointiprekursorin
- 15 määrä olivat 5 % ja 7 % vastaavasti, laskettuna käytetystä kokonaisuonomeerista.

- Yllä esitetty menettely toistettiin käyttämällä seuraavat eri määrät pinta-aktiivista ainetta ja stabilointi-
- 20 aineprekursoria:

| | <u>"Seed"-panos</u> | <u>Ensimmäinen "feed"-panos</u> | <u>Toinen "feed"-panos</u> | <u>Kokonaismäärä (kokonaisuonomeerista)</u> |
|--|---------------------|---------------------------------|----------------------------|---|
| 25 Nonyylifenoli-etyleenioksidikondenssaatti | 1,8 g | 1,8 g | 1,0 g | 2,5 % |
| metakryyliesteriprekursori | 6,1 g | 12,3 g | - | 10,0 % |
| 30 Saatu lateksi oli karkea ("Nanosizer"-määritys antoi arvot 8:435) ja reaktioastian seinillä oli jonkin verran koagulaattimuodostusta. | | | | |

Esimerkki 7"Seed"-panos

| | |
|-----------------------|--------|
| 35 vesi | 200 g |
| metyyylimetakrylaatti | 5,25 g |
| butyyliakrylaatti | 5,0 g |

- "Seed"-panos (jatkoa)
 4,4'-atsobis(syaanivaleriaanahapon ja
 α -amino- ω -hydroksipoly(oksietyleenin)-
 bisamidi, molekyylipaino 1600 4,0 g
- 5 Ensimmäinen "feed"-panos
 metyylimetakrylaatti 48,7 g
 butyyliakrylaatti 41,3 g
 N-butoksimetyyliakryyliamidi (60 % butanolissa) 11,0 g
 metakryylihappo 2,75 g
- 10 Toinen "feed"-panos
 metyylimetakrylaatti 20,0 g
 butyyliakrylaatti 18,0 g
 N-butoksimetyyliakryyliamidi (60 %) 5,0 g
 metakryylihappo 3,0 g
- 15 "Seed"-panos sijoitettiin 2-litran pyöreäpohjaiseen
 kolviin, joka oli varustettu typpi-ilmakehän ylläpitämis-
 sisääntulolla, turbiinisekoittimella, vesijäähdyttimellä
 ja kahdella tiputussuppilolla. Panosta lämmitettiin (vesi-
 hauteen avulla 80°C:ssa) ja sekoitettiin. 30 minuutin ku-
 20 luttua huomattiin kolvin seinillä jonkin verran koagulaat-
 tin muodostumista. 1 tunnin kuluttua otettiin näyte "Nano-
 sizer"-tutkimusta varten, jolloin saatiin tulos 1:299. En-
 simmäinen "feed"-panos lisättiin silloin, nopeudella noin
 1 ml/min., yhdessä polyoksietyleeniamidi-initiaattorin
 25 kanssa (kuten "seed"-panoksessa) (3,6 g) ja 4,4'-atsobis-
 (syaanivaleriaanahapon) bis-(dietanoliamidin) (3,5 g) kans-
 sa, jota seurasi 2 tunnin kuluttua toinen "feed"-panos,
 samalla nopeudella, yhdessä 0,5 g:n kanssa bis-(dietanoli-
 amidi)-initiaattoria. Saatu lateksi suodatettiin nailon-
 30 verkon läpi huomattavan koagulaattimäärän poistamiseksi;
 suodatetun aineen "Nanosizer"-tulos oli 3:1870.

Esimerkki 8

- "Seed"-panos
 vesi 300 g
- 35 metyylimetakrylaatti 13 g
 butyyliakrylaatti 10 g

"Seed"-panos (jatkoa)

polyetyleeniglykolin monometyylieetterin,
molekyyllipaino 2000 ja 2,2'-atsobis-(2-
metyylipropaanikarboksyylihapon) biesteri

5 g

5 "Feed"-panos

metyylimetakrylaatti

65 g

butyyliakrylaatti

50 g

Biesteri-initiaattori/stabilointiaineprekursori liuo-
tettiin veteen ja liuos panostettiin 700 ml:n pyöreäpohjai-
seen kolviin, joka oli varustettu sisääntulolla typpi-ilma-
kehän ylläpitämiseksi, jäädyttimellä, monomeerin ja lisä-
initiaattorin syöttöjärjestelmällä, ja turbiinisekoittimel-
la. "Seed"-panosmonomeerit lisättiin ja seosta lämmitettiin
sekoittan 80°C:ssa 2 tunnin ajan. Tämän ajan lopussa siemen-
dispersion "Nanosizer"-tutkimus antoi tulokseksi 4:164.

"Feed"-monomeeripanos lisättiin sitten 4 tunnin aikana bis-
esteri-initiaattori/stabilointiaineprekursorin (20 g) kanssa
liuotettuna veteen (20 g). Reaktioseos pidettiin 80°C:ssa
vielä 1 tunnin ajan liäsystemen loputtua, sitten sen annet-
tiin jäähtyä ja se suodatettiin nailonverkon läpi kokkareit-
ten poistamiseksi. Saadun lateksin "Nanosizer"-määrittystu-
los oli 0:651.

Esimerkit 9-13, jotka seuraavat, kuvaavat "panos"-
menetelmiä, joissa käytetään stabilointiaineprekursoria ja
pinta-aktiivista ainetta. Vertaileva esimerkki C osoittaa
sellaisen initiaattorin käytön vaikutuksen, joka ei täytä
edellä määriteltyä jakaantumissuhderajaa, vaan on liian
liukoinen käytettyyn monomeeriin.

Esimerkki 9

30 Nonyylifenolin kondensaattia 20 moolin kanssa etylee-
nioksidia (2,0 g) ja polyetyleeniglykolin molekyylipaino
2000, metakryylihapoesteriä (2 g) liuotettiin deionisoi-
tuun veteen (100 g), sitten lisättiin vinyyliasetaattia
(20 g) ja 4,4'-atsobis-(syaanivaleriaanahapon) bis (dieta-
35 noliamidia) (0,52 g) liuotettuna pieneen määrään deioni-
soitua vettä. Seosta lämmitettiin typpi-ilmakehässä vesi-

hauteessa, joka pidettiin 80°C:ssa sekoittaen 5 tunnin ajan. Tuote oli kokkareeton polymeerilateksi, jonka kuiva-ainepitoisuus vastasi monomeerien 74-%:ista konversiota ja antoi "Nanosizer"-tuloksen 4:602.

5 Esimerkki 10

Esimerkin 9 menettely toistettiin, mutta vinyyliasettaatti korvattiin samalla painolla styreeniä. Kun oli lämmitetty 4 tunnin ajan, huomattiin hiukan koaguloitunutta polymeeriä reaktioastian seinällä, mutta suurin osa tuotteesta oli kokkareetonta lateksia, jonka kuiva-ainepitoisuus vastasi 96-%:ista monomeerin konversiota; "Nanosizer"-määritys tulos oli 7:209.

Esimerkki 11

15 Nonyylifenolin kondensaatti 20 moolin kanssa etyleenioksidia (1 g) ja polyetyleeniglykolin monometyylieetterin, molekyyllipaino 2000, metakryylihappoesteri (2 g) liuotettiin veteen (200 g) ja liuos panostettiin 700 ml pyöreäpohjaiseen kolviin yhdessä metyylimetakrylaatin (10 g), butyyliakrylaatin (10 g) ja 4,4'-atsobis-(syaanivaleriaanahapon) bis(di-isopropanoliamidin) (0,5 g) kanssa. Reaktioseosta lämmitettiin typpi-ilmakehässä sekoittaen 70°C:ssa 4 tunnin ajan. Saatu polymeerilateksi oli kokkareeton ja sen kuiva-ainepitoisuus vastasi monomeerien 86-%:ista konversiota "Nanosizer" määritys antoi tulokseksi 1:181.

25 Esimerkki 12

Esimerkin 11 menettely toistettiin, mutta sisällytettiin monomeeripanokseen lisäksi dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia (10 g). Saavutettiin monomeerin 64-%:inen konversio 3 tunnin 75°C:ssa lämmittämisen jälkeen tuloksena lateksi, joka sisälsi jonkin verran kokkareita ja antoi "Nanosizer"-tuloksen 2:405.

Esimerkki 13

35 Esimerkin 12 menettely toistettiin, mutta käytettiin initiaattorina 4,4'-atsobis(syaanivaleriaanahapon) bis(dietanoliamidia) (0,5 g) bis(di-isopropanoliamidin) asemesta. 4 tunnin lämmittämisen jälkeen 70°C:ssa oli mono-

meerin konversio 64 % ja tuloksena oli lateksi, joka sisälsi joitakin kokkareita ja antoi "Nanosizer"-tuloksen 4:387.

Vertaileva esimerkki C

5 Esimerkin 9 menettely toistettiin, mutta monomeeri-panoksena käytettiin etyyliakrylaatin (20 g) ja bentsyyli-
metakrylaatin (10 g) seosta ja initiaattorina 4,4'-atso-
bis(syaanivaleriaanahapon) bis(etanoliamidia). 3 tunnin
reaktion jälkeen 75°C:ssa saatiin tuote, joka sisälsi suu-
10 ren osan kokkareita; "Nanosizer"-määrittys kokkareista erotetusta lateksista antoi tulokseksi 7:638. Monomeerin konversio oli 91,5 %.

Seuraavissa esimerkeissä 14 ja 15 kuvataan edelleen "seed-and-feed"-menetelmiä, joissa käytetty reaktioastia
15 oli tasapohjainen ja pystysivuinen ("viljelyastia"-tyyppi) niin, että PTFE-melaisen sekoittimen yhteydessä käytettäessä reaktionopeus saatettiin syvän pyörteen muotoon, johon sisään tulevat monomeerin syötettiin nopean ja tehokkaan sekoittumisen aikaan saamiseksi. Astia oli varustettu typ-
20 pi-ilmakehän ylläpitämislaitteella. Esimerkissä 15 pintaaktiivisen aineen tasoa nostettiin huomattavasti edellä olevien esimerkkien tasoista, josta tuloksena oli kokka-
reenmuodostumisen väheneminen. Vertaileva esimerkki D osoittaa taas liian monomeeriliukoisen initiaattorin käy-
25 tön vaikutuksen.

Esimerkki 14

"Seed"-panos

| | | |
|----|--|-------|
| | deionisoitu vesi | 170 g |
| | polyetyleeniglykolin monometyylietterin, | |
| 30 | molekyylipaino metakryyliesteri | 2 g |
| | nonyylifenolin + 20 moolin etyleenioksidia | |
| | kondensaatti | 1 g |
| | metyyliakrylaatti | 10 g |
| | butyyliakrylaatti | 10 g |
| 35 | 4,4'-atsobis(syaanivaleriaanahapon) | |
| | bis(di-isopropanoliamidi) | 0,5 g |

"Feed"-panos

| | | |
|---|---|--------------------|
| | metyylietakrylaatti | 40 g |
| | butyyliakrylaatti | 40 g |
| 5 | metakryylihapoesteristabilointiainepre- kursori (kuten "seed"panoksessa) | 4,4 g |
| | nonyylifenoli-etyleenioksidikondensaatti bis(di-isopropanoliamidi) (kuten "seed"-panoksessa; liuotettuna 20 ml:aan vettä | 1,2 g 2,5 g |
| | "Seed"-panos polymeroitiin lämmittämällä 80°C:ssa 2 1/2 tunnin ajan. "Feed"-panos lisättiin 3 tunnin kuluessa samassa lämpötilassa. Saatu lateksi sisälsi joitakin kokkareita: "Nanosizer"-määritys antoi tulokseksi 3:202. | |

15

Esimerkki 15"Seed"-panos

| | | |
|----|---|-------|
| | deionisoitu vesi | 200 g |
| | metakryylihapostabilointiaineprekursori (kuten esimerkissä 14) | 2,2 g |
| 20 | nonyylifenolin + 20 moolin etyleenioksidia kondensaatti | 2,2 g |
| | metyylietakrylaatti | 9,6 g |
| | butyyliakrylaatti | 8,3 g |
| 25 | bis(di-isopropanoliamidi)initiaattori (kuten esimerkissä 14: liuotettuna 20 ml:aan vettä) | 0,9 g |

Ensimmäinen "feed"-panos

| | | |
|----|---|--------|
| | metyylietakrylaatti | 69,8 g |
| | butyyliakrylaatti | 60,8 g |
| 30 | hydroksi-isopropylietakrylaatti | 16,8 g |
| | metakryylihapoesteristabilointiainepre- kursori (kuten esimerkissä 14) | 8,8 g |
| | nonyylifenoli-etyleenioksidikondensaatti | 5,9 g |
| 35 | bis(di-isopropanoliamidi)initiaattori (kuten esimerkissä 14: liuotettuna 20 ml:aan vettä) | 7,38 g |

Toinen "feed"-panos

| | | |
|---|--|--------|
| | metyyylimetakrylaatti | 17,2 g |
| | butyyliakrylaatti | 14,2 g |
| | hydroksi-isopropyyylimetakrylaatti | 3,6 g |
| 5 | nonyylifenoli-etyleenioksidikondensaatti | 1,4 g |
| | bis(di-isopropanoliamidi)initiaattori | |
| | (kuten esimerkissä 12) liuotettuna 10 ml:aan vettä | 1,7 g |

"Seed"-panosta polymeroitiin 75-80°C:ssa 3 tunnin ajan; sitten "Nanosizer"-määritys antoi tuloseksi 3:147. "Feed"-panos 1 lisättiin 3 tunnin aikana ("Nanosizer"-tulos, 1:224) jota seurasi "feed"-panos 2 yhden tunnin kuluessa yhdessä lisäinitiaattorierän kanssa (0,9 g, liuotettuna 2 ml:aan vettä). Lopulta saatu lateksi oli kuiva-ainepitoisuudeltaan 44 %, joka osoitti 92 %:n monomeerikonversiota. Joidenkin kokkareitten poistamisen jälkeen (niitä oli noin 2 %) suodattamalla "Nanosizer"-määritys antoi tulokseksi 3:236.

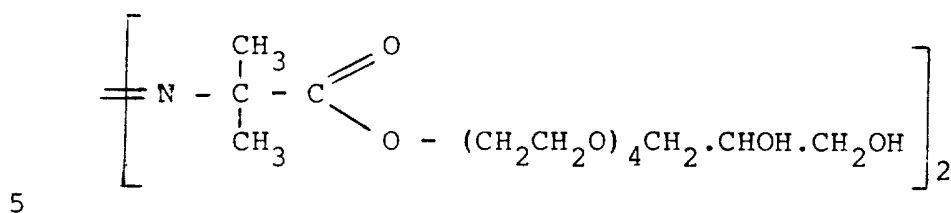
Vertaileva esimerkki D

20 Yritettiin toistaa esimerkin 15 menettely korvaamalla bis(di-isopropanoliamidi)-initiaattori vastaavalla bis(etanoliamidilla). Jo "seed"-vaiheessa saatiin hyvin kokkareinen ja karkea lateksi ("Nanosizer"-tulos 9:601) ja kokeesta luovuttiin.

25 Seuraavissa esimerkeissä 16 ja 17 käytetyt reaktioastia ja sekoitin olivat saman tyyppiset kuin esimerkeissä 14 ja 15 kuvatut, mutta käytettiin "panos"-menetelmää.

Esimerkki 16

30 Nonyylifenolin kondensaatti 20 moolin kanssa etyleenioksidia (2,0 g) ja polyetyleeniglykolin, monometyyli-
eetterin, molekyyllipaino 2000, metakryylihapoesteri (2,0 g) liuotettiin styreeniin (20 g) ja liuos sekoitettiin
hämmentäen deionisoituun veteen (100 g). Sitten lisättiin
2,2'-atsobis(2-metyylipropaanikarboksyylihapon) ja 1-[tet-
35 ra(etyleenioksi)]glyserolin esterin, kaavaltaan



(1,0 g) liuos pienessä määrässä vettä. Reaktioseosta lämmitettiin vesihauteella 75°C:ssa typpi-ilmakehässä 3 tunnin ajan. Tuote sisälsi joitakin kokkareita (noin 1,1 g), mutta kun nämä oli erotettu lateksista, jälkimmäisen kuiva-ainepitoisuudeksi totettiin 14,2 (vastaten 78 %:n monomeerikonversiota). "Nanosizer"-määrityksen tulos oli 9:266.

Esimerkki 17

Nonyylifenolin kondensaatti 20 moolin kanssa etyleenioksidia (2,0 g) liuotettiin deionisoituun veteen (200 g).
 15 Polyetyleeniglykolin monometyylieetterin, molekyyllipaino 2000, metakryylihapoesteri (2,0 g) liuotettiin styreeniin (20 g) ja saatu liuos sekoitettiin sitten vesiliuokseen. Käytetty initiaattori oli analoginen yhdiste esimerkissä 16 kuvatun kanssa, mutta se sisälsi ketjussa keskimäärin
 20 6,2 (etyleenioksi)yksikköä 4:n asemesta. 1,0 g tätä initiaattoria lisättiin pieneen määrään vettä liuotettuna edellä mainittuun seokseen. Polymerointi suoritettiin 70-75°C:ssa 3 tunnin ajan typpi-ilmakehässä. Saatu lateksi sisälsi vain pienen osan kokkareita ja sen kuiva-ainepitoisuus oli 16,9 %, joka vastasi 93-%:ista monomeerin
 25 konversiota. "Nanosizer"-määrityksen tulos oli 2:179.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä steerisesti stabiloidun polymeerivesi-
dispersion valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
5 vähintään yhtä etyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeriä,
jonka liukoisuus veteen on alueella n. 0,08-8 paino-% mutta
joka saa aikaan veteenliukenemattoman polymeerin, emulgoi-
daan veteen ja se polymerisoidaan (a) ionisoitumattoman
vesiliukoisen ja oleellisesti monomeeriin tai monomeereihin
10 liukenemattomaan orgaaniseen atsoyhdisteeseen perustuvan
vapaa radikaali-polymeraatioinitiaattorin läsnäollessa ja
(b) muodostuneille polymeerihiukkasille tarkoitetun amfi-
paattisen steerisen stabilointiaineen läsnäollessa, joka on
lohko- tai oksaskopolymeeri, joka molekyyllissään sisältää
15 ensimmäisen tyyppisen polymeerisen aineosan, jonka molekyylipaino on vähintään 700 ja joka on vesifaasiin solvatoitu-
va, ja toisen tyyppisen polymeerisen aineosan, jonka mole-
kyyllipaino on vähintään 700 ja joka ei ole vesifaasiin sol-
vatoituva ja joka pystyy liittymään mainittuihin polymeeri-
20 hiukkasiin.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että atsoinitiaattorin jakaantumissuhde
veden ja puhtaan styreenin välillä on vähintään 12.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n -
25 n e t t u siitä, että initiaattori on 4,4'-atsobis(syaano-
pentaanikarboksyylihapon) bis(dietanolihamidi) tai bis(di-
isopropanolihamidi).

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-3 mukainen
menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lohko- tai oksasko-
30 polymeerin solvatoituva aineosa on polyetyleeniglykoli tai
sen monometyylieetteri molekyyllipainoltaan n. 2000-4000.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-4 mukai-
nen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lohko- tai
oksaspolymeerin solvatoitumaton aineosa on metyylietarky-
35 laatin, etyyliakrylaatin, butyyliakrylaatin tai vinyyliase-
taatin polymeeri tai kopolymeeri, vapaavalintaisesti yhdes-

sä akryylihapon, metakryylihapon, 2-hydroksietyyli-
metakrylaatin tai 2-hydroksi-isopropyyli-
metakrylaatin kanssa.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-5 mukainen
menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lohko- tai oksas-
5 kopolymeeri muodostetaan paikalla polymeraation aikana
prekursioyhdisteestä, joka molekyylissä sisältää polymeeri-
ketjun, joka sinänsä on vesifaasiin liukeneva, ja tyydyt-
tämättömän ryhmittymän, jolla monomeeri tai monomeerit voi-
vat kopolymeroitua.

10 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että atso-
polymeraatioinitiaattori sisäl-
tää molekyylissä vesiliukoisen polymeeriketjun molekyyli-
painoltaan vähintään 700 ja toimii sekä initiaattorina
että prekursorina muodostettaessa amfipaattista steeristä
15 stabilointiainetta paikalla.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että atsoinitiaattorilla ja prekursorilla
jakaantumissuhde veden ja puhtaan styreenin välillä on
vähintään 12.

20 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että initiaattori ja prekursori on 4,4'-
atsobis(syaanopentaanikarboksyylihapon) ja α -amino- ω -
hydroksipoly(oksietyleenin), molekyylipainoltaan 1600,
bisamidi.

25 10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että initiaattori ja prekursori on poly-
etyleeniglykolin monometyylieetterin, jonka molekyylipaino
on 2000, ja 2,2'-atsobis(2-metyylipropaanikarboksyylihapon)
bisesteri.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av en steriskt stabiliserad vattenhaltig polymerdispersion, k ä n -
5 n e t e c k n a t därav, att åtminstone en etyleniskt omättad monomer, vilken har en löslighet i vatten inom området 0,08-8 vikt-% men ger upphov till en polymer som är olöslig i vatten, emulgeras i vatten och polymeriseras i närvaro av
- 10 a) en icke joniserbar, friradikal-polymerisationsinitiator, vilken baserar sig på en organisk azoförening och är vattenlöslig men väsentligen olöslig i monomeren eller monomererna, och
- b) en amfipatisk, sterisk stabilisator för de producerade
15 polymerpartiklarna, vilken består av en block- eller ymp-sampolymer som i molekylen har en polymerkomponent av en sådan typ som har en molekylvikt av åtminstone 700 och solvatiseras av vattenfasen, och en polymerkomponent av en annan typ, vilken har en molekylvikt av åtminstone 700, ej
20 solvatiseras av vattenfasen och förmår förena sig med de nämnda polymerpartiklarna.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att azoinitiatoren uppvisar ett fördelningsförhållande mellan vatten och ren styren av åt-
25 minstone 12.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att initiatoren är bis(diethanolamid) eller bis(diisopropanolamid) av 4,4'-azobis(cyanpentankarbonsyra).
- 30 4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den solvatiserbara komponenten i block- eller ymp-sampolymeren är en polyetylen-glykol eller en monometyleter därav, med en molekylvikt i området 2000-4000.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att den icke solvatiserade komponenten i block- eller ympolymeren är en polymer eller sampolymer av metylmetakrylat, etylakrylat, butylakrylat eller vinylacetat, eventuellt tillsammans med akrylsyra, metakrylsyra, 2-hydroxietylmetakrylat eller 2-hydroxiisopropyl-metakrylat.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att block- eller ympolymeren bildas in situ under polymerisationen från en prekursorförening, vilken i molekylen innehåller en polymerkedja som i och för sig är löslig i vattenfasen och en omättad gruppering, med vilken monomeren eller monomererna kan sampolymerisera.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att azopolymerisationsinitiatorn i molekylen innehåller en vattenlöslig polymerkedja med en molekylvikt av åtminstone 700 och att den utför uppgiften som både initiator och föregångare för bildandet av den amfipatiska, steriska stabilisatorn in situ.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att azoinitiatorn och föregångaren uppvisar ett fördelningsförhållande mellan vatten och ren styren av åtminstone 12.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, attä initiatorn och föregångaren är bis-amiden av 4,4'-azobis(cyanopentankarbonsyra) och α -amino- ω -hydroxypoly(oxietylen) med molekylvikten 1600.

10. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att initiatorn och föregångaren är bis-estern av monometyleter av polyetylenglykol med molekylvikten 2000 och 2,2'-azobis(2-metylpropankarbonsyra).

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Iso-Britannia-Storbri-tannien(GB) 2 064 561 (C 08 F 2/20), 2 064 562 (C 08 F 2/20).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 196 247 (C 08 f 1/13), 1 544 335 (C 08 F 2/20).

USA(US) 4 322 328 (C 08 L 33/04). EP 13478 (C 08 F 2/16).