



SUOMI-FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63038**

C (45) Patentti myönnetty 11 04 1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 2/26 // B 32 B 25/10
C 08 F 212/08, 236/06, 222/06

(21) Patentihakemus — Patentansökningsdag 770052
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 07.01.77
(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag 07.01.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 08.07.77
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.12.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 07.01.76

USA(US) 647017

(71) Uniroyal, Inc., 1230 Avenue of the Americas, New York, N.Y. 10020,
USA(US)

(72) Robert Henry McCoy, Cheshire, Connecticut, Woodrow Wilson White,
Oxford, Connecticut, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Emulsiopolymerointiprosessi polymeerilateksin valmistamiseksi ja
tällä prosessilla saatu lateksi - Emulsionspolymeriseringsprocess
för framställning av polymerlatex och latex erhållen enligt denna
process

Tämä keksintö koskee emulsiopolymerointiprosessia ja tällä
prosessilla saatua lateksia.

Valmistettaessa polymeerilatekseja tavanomaisilla emulsiopoly-
merointiprosesseilla tapahtuu toisinaan, että lateksi ei ole
niin stabiili kuin olisi toivottavaa. Lateksin riittämätön
stabiilisuus emulsiopolymerointireaktorissa saattaa johtaa
epämiellyttävään koagulaatin muodostumiseen reaktorissa poly-
meroinnin aikana tai ongelmallista ja epätaloudellista koagu-
laattia voi muodostua lateksin käsittelyn, varastoinnin tai
kuljetuksen aikana. Edelleen ellei lateksi ole riittävän sta-
biili se vaikuttaa haitallisesti lateksin käyttäytymiseen sekoi-
tuksen aikana tai käytössä, esimerkiksi mattoalusverkkosovellu-
tuksessa. Erityistä vaikeutta saattaa syntyä sellaisten poly-
merointien tapauksessa, joihin liittyy happo-(karboksyyli)-
monomeeri, jolloin polymerointi suoritetaan matalalla pH-ar-
volla happaman monomeerin liittämiseksi optimaalisella tavalla

polymeeriin. Tässä tapauksessa tavanomaisesti käytetyt kaupallisesti saatavat anioniset pinta-aktiiviset aineet initioivat tavallisesti liian monia hiukkasia ja johtavat lateksin epästabiilisuuteen.

On ymmärrettävä, että lateksin stabiilisuus on mm. suhteessa lateksissa olevien polymeerihukkasten pinta-alaan ja läsnä olevan pinta-aktiivisen aineen määrään. Pienet hiukkaset aikaansaavat suuren pinta-alan ja siihen liittyy huonompi stabiilisuus kuin pieneen pinta-alaan, joka on seurausta suurista polymeerihukkasista muiden tekijöiden ollessa samoja. On myös olemassa riippuvuussuhde hiukkaskoon ja polymerointinopeuden välillä erityisesti, kun siihen vaikuttaa emulgointiaine annettussa emulsiopolymerointireseptissä. Niinpä tavanomaiset emulgointiaineet, joita usein suositetaan emulsiopolymerointiresepteissä ja jotka antavat nopean polymeroinnin initioinnin, tuottavat luontaisesti myös alussa suuren määrän polymeerihukkasia; hiukkaskoko lopullisessa lateksissa on pieni, pinta-ala suuri ja stabiilisuus pyrkii olemaan huono. Tällaisen emulgointiaineen suuremman määrän käyttö reseptissä ei johda stabiiliin lateksiin; se aiheuttaa yksinkertaisesti vielä enemmän nopeaa initioitumista muodostaen vielä enemmän hiukkasia (ja näin ollen pienempiä hiukkasia, joilla on suurempi pinta-ala). Tällaisen emulgointiaineen määrän pienentäminen ei paranna tilannetta, sillä pienennetyilläkin määrillä initiointinopeus on vielä niin suuri, että muodostuu enemmän hiukkasia, kuin voidaan riittävästi stabiloida läsnä olevalla emulgointiaineen määrällä.

Tanskalaisesta patenttijulkaisusta 141 998 tunnetaan kaksivaiheinen menetelmä sellaisen lateksin valmistamiseksi, joka sisältää samoja lähtöaineita, kuin kyseessä oleva lateksi ja jota vieläpä käytetään olennaisesti samoihin tarkoituksiin ko. keksinnön mukaisen lateksin kanssa. Mainitussa julkaisussa käytetään pelkästään yhtä emulgaattoria, joka on orgaanista alkuperää ja on esimerkiksi EDTA:n tetranatriumsuola. Suolalla on tunnettu taipumus muodostaa kelaatteja.

Norjalaisessa patenttijulkaisussa 137 829 esitetään menetelmä polymeridisersion valmistamiseksi käyttäen lähtöaineina vinyylidikloridia ja akryylihapon tai maleiinihapon esterinä tai vinyyliesterinä tai etyleeniä. Menetelmässä käytetään kahta emulgaattoria, joista toinen on anioninen ja toinen ei-ioninen. Anionisina emulgaattoreina on esitetty esimerkiksi alkyyli- tai aryyli-sulfonaatit, rikkihapon esterit ja polyoksietyloidut alkoholisulfaattit. Ei-ionisina emulgaattoreina esitetään erityisesti oksietyloidut polyoksi-propyleenit, alkyyli-fenolit, alkoholit jne. Dispersion käyttötarkoituksena on lisätä sitä laastiin tarttuvuuden parantamiseksi.

Ruotsalainen patenttijulkaisu 411 215 käsittelee suhteellisen pienen partikkelikoon omaavan lateksin valmistamista yhden anionisen emulgaattorin läsnäollessa. Lateksin lähtöaineina käytetään monomeeriseosta, joka käsittää vinyyliaromaatteja, akryli-nitriiliä, diolefiineja, tyydyttämätöntä karboksyyli-happoa ja viimeksimainitun amidia. Käytetty emulgaattori on sulfaatti- tai sulfonaattityyppiä.

Tämä keksintö perustuu odottamattomaan havaintoon, että lignosulfo-naattisuola-emulgaattorin käyttö tavanomaisen anionisen emulgointi-aineen kanssa johtaa lateksiin, jolla on merkittävästi suurempi keskimääräinen hiukkaskoko hämmästyttävästi parantuneine stabiili-suuksineen. Lignosulfo-naattisuolan läsnäolon seurauksena polymeroinnin initioimisnopeus näyttää laskevan, jolloin ilmeisesti muodostuu vähemmän polymeerihiukkasia. Seurauksena oleva stabiilisuuden paraneminen saavutetaan yllättäen erinomaisilla polymerointinopeuksilla. Keksinnön mukaisen menetelmän ja vastaavasti lateksin tunnusomaiset piirteet on annettu vaatimuksessa 1 ja vastaavasti 6.

Keksintö on sovellettavissa minkä tahansa monomeerin emulsiopolymerointiin (mukaanluettuna monomeerien yhdistelmät), joita totuttu polymeroidaan (johon sanontaan sisältyy kopolymerointi) emulsioprosessilla polymeerilateksin muodostamiseksi. Tällaisia monomeerejä ovat polymeroituvat yhdisteet, joissa on yksi etyleeninen kaksoissidos, kuten aromaattiset vinyyliyhdisteet (erityisesti styreeni, alfa-metyylistyreeni, vinyylipyridiini), esterit (etyyliakrylaatti, metyyli-metakrylaatti jne.), hapot (akryylihappo, metakryylihappo, etak-

ryylihappo), vinyyliasettaatti jne, sekä yhdisteet, joissa on useampia kuin yksi etyleeninen kaksoissidos, kuten konjugoiduissa diolefiineissa, esim. butadieeni, isopreeni, kloropreeni jne. Erityisen mielenkiintoisia ovat konjugoitujen dieenien, kuten butadieenin tai isopreenin kopolymeerit (johon sanontaan sisältyvät kaksi tai useampia monomeerejä sisältävät sekapolymeerit), vähintään yhden kopolymeroituvan monoetyleenisesti tyydyttämättömän yhdisteen, kuten styreenin, alfametyylistyreenin, akryylnitriilin, metakryylnitriilin, alkyliakrylaattien tai -metakrylaattien, vinyyliasettaatin jne. kanssa. Erityisen suositeltavia ovat sellaiset kopolymeerit, joissa vähintään yhdessä monoetyleenisesti tyydyttämättömässä monomeerissä on karboksyylireaktiokykyä, olipa se monokarboksyylihappo tai polykarboksyylihappo (esim. dikarboksyylihappo), kuten itakonihappo, akryylihappo, metakryylihappo, fumaarihappo, sitrakonihappo, maleiinihappo, etyylihappomaleaatti jne. Esimerkkejä sopivista kopolymeereistä ovat butadieeni-styreenikopolymeeri, butadieeni-akryylihappokopolymeeri, isopreeni-styreeni-itakonihappokopolymeeri jne. Monissa tapauksissa kopolymeerit sisältävät konjugoidun diolefiinin (esim. butadieenin) ja kaksi kopolymeroituvaa monometyleenisesti tyydyttämättömää monomeeria, joista eräs on vinyyliaryylimonomeeri (esim. styreeni) ja joista toinen on karboksyylihappo. Niiden polymeerien latekseista, jotka sisältävät tällaista karboksyylireaktiokykyä, käytetään yleisesti nimitystä karboksylidut lateksit tai happolateksit.

Kuten alaan perehtyneet hyvin ymmärtävät emulsiopolymeroinnit suoritetaan tavanomaisesti sekoittamalla polymeroitavaa monomeeria tai monomeereja vesipitoisessa väliaineessa suljetussa astiassa emulgointiaineen, emulsiopolymerointikatalyytin ja tavallisesti polymerointisäätelyreagenssiin, kuten ketjunsiiroaineen läsnäollessa. Lisäksi voidaan erilaisia muita valinnaisia emulsiopolymerointiaineoita, kuten kelatointiainetta, hidastinta tai inhibiittoria haluttaessa sisällyttää seokseen. Usein emulsiopolymerointiprosessi suoritetaan lämpötiloissa välillä 5-80°C. Prosessi voidaan suorittaa panoksittain tai jatkuvana; monomeeri(t) tai erilaiset muut aineosat voidaan haluttaessa syöttää pieninä lisäyksinä sopivissa tapauksissa. Tavallisesti n. 10-30 tunnin reaktioaika on riittävä aikaansaamaan monomeerien oleellisen konversion polymeeriksi.

Kuten mainittiin tämä keksintö poikkeaa tavanomaisesta käytännöstä

siinä, että käytetään tavanomaisen anionisen emulgointiaineen ohella emulsiomodifiointiainetta, joka on lignosulfonaattisuola. Lignosulfonaattisuolan muodostama emulsiomodifiointiaine toimii ilmeisesti hiliten primäärisen pinta-aktiivisen aineen (anioninen emulgointiaine) aiheuttamaa hiukkasten initiointinopeutta. Tämän seurauksena saadulla polymeerilateksilla on suurempi hiukkaskoko kuin olisi odotettavissa ilman lignosulfonaatin läsnäoloa. Tällaiset hiukkaset voivat vaihdella kooltaan välillä 500-5000 Ångströmiä (keskimääräinen halkaisija määritettynä sameusmittauksin) ja mieluummin välillä 1000-3000 Ångströmiä. Tällaisella suuren hiukkaskoon lateksilla on parantunut stabiilisuus verrattuna muuten samanlaiseen lateksiin, joka on valmistettu pelkän primäärisen pinta-aktiivisen aineen (anioninen emulgointiaine) kanssa ja ilman keksinnön lignosulfonaattisuolan muodostamaa emulsiomodifiointiainetta.

Tässä keksinnössä käytetyt lignosulfonaattisuola-emulsiomodifiointiaineet ovat tunnettuja pinta-aktiivisia aineita. Niiden kemiallista selostetaan joinekin yksityiskohtineen teoksessa: The Chemistry of Lignin, Ervin A. Pearl New York - M. Dekker 1967, tiedonannossa otsikolla "Lignosol" (tavaramerkki), julkaisija Lignosol Chemicals, ja tiedonannossa otsikolla "Chemicals from Wood", julkaisija American Can Company heidän tiedonantonaan n:o 131 sekä kirjasssa "The Orzan (tavaramerkki) Products", julkaisija Crown Zellerbach. Nämä aineet ovat selluloosan valmistusprosessista saadun sulfiittilipeän sivutuotteita ja ne ovat sulfonoidun ligniinin, polysakkaridien ja puusokerien seoksia. Niitä voidaan modifioida poistamalla sokerit, konvertoimalla erilaisiksi suolamuodoiksi ja hydrolyysillä ja polymeeroimalla. Kuitenkin tämän keksinnön tarkoituksiin modifioimattomia tuotteita voidaan käyttää yhtä hyvin kuin modifioitujakin tuotteita.

Niiden eri tyyppisten lignosulfonaattien tyypilliset ominaisuudet, jotka ovat kaupallisesti saatavana kauppanimellä "Lignosol", esitetään taulukossa I, jossa HCX, SFX ja D-30 ovat natriumsuoloja ja BD on kalsiumsuola. Näitä suoloja käytetään alla olevissa käyttöesimerkeissä.

TAULUKKO I

Tyypilliset analyyyttiset tiedot lignosulfonaateille

<u>Lignosol:</u>	<u>HGX</u>	<u>SFX</u>	<u>D-30</u>	<u>BD</u>
Kalkkia CaO:na, %	0,25	0,4	nolla	6,0
Tuhkaa, %	35,0	27,0	24,7	10,0
Kokonaisrikkiä, %	3,2	5,0	4,6	5,0
Sulfonaattirikkiä, %	2,9	3,4	2,9	3,5
pH	10,0	6,8	10,3	4,6
Liuosta, %	30	50	27	50
Liukenemattomia (27 %:nen liuos)	2	3	0,1	0,2
Metoksyyliryhmiä, %	6,0	6,9	6,7	7,6
Natriumia Na:na, %	-	-	-	0,0

Emulsion modifiointiin keksinnössä käytetty lignosulfonaattisuola voi olla mikä tahansa vesiliukoinen lignosulfonihapon suola, joka on muodostettu minkä tahansa kationin, kuten metallin, erityisesti alkalimetallin, kuten natriumin, kaliumin tai litiumin tai maa-alkalimetallin, kuten kalsiumin tai batriumin samoin kuin alumiinin, magnesiumin tai ammoniakkin tai amiinin, kuten alemman alkyyli-, hydroksialkyyli- tai alkoksiamiinien (esim. metyyliammoniumin, hydroksietyyliammoniumin tai dimetyylihydroksietyyliammoniumin), aromaattisten amiinien tai vastaavien heterosyklisten amiinien, kuten morfoliinin (morfolinoammoniumin) kanssa. Erityisen mielenkiintoisia ovat ammoniumin, alkalimetallien, maa-alkalimetallien ja jaksollisen järjestelmän ryhmien I B ja II B alkuaineiden suolat. Usein tällaista suolaa voidaan kuvata lignosulfonihapposuolaksi, jossa on alkalimetallikationi, maa-alkalimetallikationi, siirtymämetallikationi, kvaternäärinen ammoniumkationi, kvaternäärinen fosfoniumkationi tai primäärinen, sekundäärinen tai tertiäärinen orgaaninen emäskationi.

Mikä tahansa tavanomainen anioninen emulgointiaine, jollaista tavallisesti käytetään emulsiopolymerointiprosessissa, sopii käytettäväksi tässä keksinnössä lignosulfonaattisuola-emulsiomodifiointiaineen ohella. Tavanomaisia anionisia emulgointiaineita selostetaan esimerkiksi sellaisissa perusteoksissa kuin "High Polymer Latices", toimittanut D.C. Blackley, Vol. 1, sivut 98-107 ja "Encyclopedia of Surface Active Agents" toimittaneet Sisley ja Wood, sivut 33-35. Tyypillisiä anionisia emulgointiaineita ovat alkyylisulfonaatit, sulfonoidut betainijohdannaiset, difenyylisulfonaatit, sukkinatien sulfojohdannaiset, alkoholisulfaatit, etoksiloidut alkoholi-

sulfaatit, etoksiloitujen alkyylifenolien sulfaatit ja sulfonaatit, alkaryyli- sulfonaatit mukaanluettuna dodekyyli- ja tridekyyli- benseenisulfonaatit, benseenin, toluenin ja ksyleenin sulfonaatit, kondensoitujen naftaleenien sulfonaatit, dodekyyli- ja tridekyyli- benseenien sulfonaatit, naftaleenin ja alkyylinaftaleenien sulfonaatit. Erityisen suositeltavia ovat alkyyliaryylisulfonaatit, alfa-olefiinisulfaatit, korkeampien alkyylisulfaattien natriumsuolat ja alkyyli- tai sykloalkyylisubstituoitujen sulfosukkinaattien natriumsuolat.

Lignosulfonaattisuolan määrä, jota käytetään emulsiomodifiointiaineena yhdessä anionisen emulgointiaineen kanssa tätä keksintöä toteutettaessa on sopivasti 0,1-6 paino-osaa, mieluummin 0,2-5 paino-osaa ja kaikkein mieluummin 0,5-3 paino-osaa 100 paino-osaa kohti läsnä olevaa monomeeria.

Anionisen emulgaattorin määrät voidaan pienentää niiden tavallisesta 3-6 osasta n. 0,1-3 osaan, tavallisesti 0,5-1,5 osaan 100 paino-osaa kohti koko läsnä olevaa monomeeria.

Kuten mainittiin emulsiopolymerointiresepti voi edelleen haluttaessa sisältää muita tavanomaisia aineosia, kuten polymerointihidastimia, tai inhibiittoreita (esim. nitrobenseeniä, nitrosobenseeniä, bensokinonia, trifenyylimetaania jne.) ja ketjunsiirotaaineita (esim. merkaptaaneja, hiilitetrakloridia, tetrakloorietaania jne.). Kelaointiaineita, erityisesti aminopolykarboksyylihappo- ja hydroksikarboksyylihappotyyppejä olevia käytetään usein kaikkien systeemissä olevien hivenmetallien tehokkaaksi poistamiseksi, jotka saattavat vaikuttaa haitallisesti polymerointiin, kuten raudan poistamiseksi, joka aiheuttaa katalyytin aktivointia.

Keksinnön suositeltava toteutus suuntautuu yllä kuvatun karboksyloidun lateksin tuotantoon vesiemulsiopolymerointiväliaineessa, jonka pH on 2-6 ja tavallisesti 2-3,5 polymeroinnin aikana; polymeroinnin päätyttyä reaktorin sisältö neutraloidaan normaalilla tavalla.

Lateksin hiukkaskokoa voidaan arvioida sameusmittauksista tunnetun käytännön mukaisesti. Sameus voidaan määrittää seuraavan menettelyn mukaisesti: 1,0 g:n (\pm 0,2 mg) näyte lateksista asetetaan 100 ml:n mittalasiin käyttäen analyysivaakaa. 30 ml tislattua vettä lisätään

välittömästi punnituksen jälkeen ja lisää vettä panostetaan kokonais-tilavuuden saattamiseksi 100 ml:an. 5 ml yllä esitettyä laimennettua lateksia siirretään pipetillä toiseen 100 ml:n mittapulloon, johon panostetaan 95 ml tislattua vettä. Toisen pullon sisältöä sekoitetaan perusteellisesti ja pieni jae asetetaan 1 cm:n ($\pm 0,01$ cm) piidioksidikennoon. Kenno kiinnitetään Beckman DU (tavaramerkki)-spektrofometriin ja optinen tiheys määritetään käyttäen rakoleveyttä 1,5 aallonpituudella 700 millimikronia. Sameus (T)-arvo lasketaan käyttäen seuraavaa yhtälöä.

$$T = \frac{OD \times 1000}{(W) \times (S) \times (A)}$$

jossa

OD = optinen tiheys

W = näytteen paino

S = näytteen kuiva-aineen paino-%

A = jakeen suuruus, ml

Alla oleva luettelo esittää tyypillisiä riippuvuuksia sameuden ja hiukkaskoon (nm) välillä:

<u>T</u>	<u>Hiukkaskoko, nm</u>
0,04	50
0,1	80
0,5	140
1,0	194
1,8	250

Yleensä emulsiopolymerointi suoritetaan seuraavien vaiheiden mukaisesti: vettä sekä katalyytin (5 %), emulgaattorin (10 %), emulsiomodifiointiaineen (10 %), kelatointiaineen (etyleenidiamiinitetraetikkahapon, EDTA natriumsuola) (1 %) ja happoreaktiokykyä sisältävän monomeerin (esim. itakonihapon 5 %, kaikki painosta laskettuna) vesiliuoksia panostetaan reaktoriin. Näiden vesiliukoisten aineosien jälkeen lisätään ketjunsiiirtoainetta (esim. t-dodekyylimerkaptaania) ja monomeereja (esim. butadieenia, styreeniä). Suoritettaessa pienen mittakaavan polymerointeja (pulloissa) on tapana panostaa n. 5 %:n ylimäärä butadieenia, jonka annetaan sen jälkeen haihtua tarkoituksena huuhtoa reaktorissa oleva jäännös silmä pois. Tämän jälkeen pullo suljetaan tulpalla, joka on varustettu itsetiivistävällä tiivisteellä, joka tekee mahdolliseksi näytteen poiston käyttäen ruiskeneulaa. Reaktori kuumennetaan sitten haluttuun polymerointilämpötilaan ja sisältöä

sekoitetaan sopivasti. Tämän keksinnön mukaisesti saaduilla polymeereilla on yleensä 2 prosentin tai pienempi, mieluummin alle 1 prosentin koagulaatti ja kaikkein mieluummin niillä on mitätön tai ei lainkaan koagulaattia.

Seuraavat esimerkit, joissa kaikki määrät on ilmoitettu painon mukaan, palvelevat kuvaten keksinnön käyttöönsoveltamista yksityiskohtaisemmin.

Esimerkki 1

Ajot 1 - 16

Valmistetaan butadieeni-styreeni-itakonihiappoterpolymeeri yllä hahmotellun yleisen menettelyn mukaisesti käyttäen seuraavaa valmistusohjetta: 200 ml tislattua vettä (vähennettynä niillä vesimäärillä, joitakäytetään eri aineosien liuoksiin) sekä (vesiliuoksina, kts. yllä) katalyyttiä ($K_2S_2O_8$ taulukossa II ilmoitetut määrät, jossa "phM" tarkoittaa osaa 100 paino-osaa kohti monomeeria), emulgaattoria (lineaarisen alkyylibenseenisulfonaatin natriumsuolaa, jossa alkyyliryhmä sisältää keskimäärin 12 hiiliatomia; Biosoft-100 (kauppanimi), kts. taulukon II muunnelmia), natriumlignosulfonaatti-emulsiomodifiointiaainetta (Lignosol; kts. taulukon II muunnelmia, eri Lignosol-tuotteiden analyyttisten tietojen suhteen kts. taulukko I), EDTA:a (0,1 g) ja itakonihiappoa (kts. vaihtelevia määriä, taulukko II) panostetaan polymerointipulloon. Tämän jälkeen t-dodekyyli-mekaptaaniketjunsäirtoainetta (0,3 g) ja butadieenia ja styreeniä (taulukossa II ilmoitetut määrät) panostetaan pulloon. Kun n. 5 prosentin ylimäärä butadieenia, joka on lisätty jäännösilman poistamiseksi, on laskettu ulos, pullo suljetaan tulpalla, joka on itsestivistyvä tiiviste ja se asetetaan $60^{\circ}C$ hauteeseen, jossa pulloa pyöritetään pohja ylöspäin kierrosluvulla 7 kierr/min taulukossa II ilmoitetun ajan. Näytteet otetaan 16 tunnin polymeroinnin jälkeen ja keskimääräinen polymerointinopeus määritetään konversioprosenttina tunnissa kuiva-aineprosentin perusteella 16 tunnin kohdalla $\sqrt{6,25}$ %:n tuloksia on pidettävä minimiarvoina tunnissa, sillä varsinaista aikaa (alle 16 tuntia) 100 %:n konversioon ei tunneta⁷. Kokonaispolymerointiaikaa ei venytetä yli 22 1/2 tunnin. Tulokset taulukossa II, osissa I ja II osoittavat, että tuotetuilla latekseilla on poikkeuksellisen suuri hiukkaskoko sekä suuri konversio ja hyvä lateksin stabiilisuus. Mitään koagulaattia yli hyväksyttävän 2 prosentin tason ei muodostu ja useimmissa tapauksissa koagulaatin määrä on joko mitätön (alle 0,05 %) tai sitä ei ole lainkaan (taulukossa II "mitätön" tarkoittaa alle 0,05 % koagulaattia).

TAULUKKO II, Osa I
Lateksiipolymerointi

Ajo n:o	1	2	3	4	5	6	7	8
<u>Monomeerit</u>								
Butadieeni, g	67,5							
Styreeni, g	81,0							
Itakonihapo, g	2,0							
<u>Katalyytti</u>								
K ₂ S ₂ O ₈ , g	1,0	1,5	2,0	2,0	1,0	1,5	1,5	2,0
" , phM	0,66	1,0	1,33	0,33	1,66	1,0	1,33	1,33
<u>Emulgaattori</u>								
Biosoft-100, g	1,6	1,2	0,8	1,6	2,2	2,0	2,4	1,8
" , phM	1,07	0,8	0,53	1,07	1,46	1,33	1,6	1,2
<u>Emulsiomodifiointaine</u>								
Lignosol HCX, g	1,0	2,0	1,0	1,0	-	-	-	-
" D30, g	-	-	-	-	3,0	4,0	2,0	1,0
" BD, g	-	-	-	-	-	-	-	-
" phM	0,66	1,33	0,66	0,66	2,0	2,67	1,33	0,66
Reaktioaika, h	16	20	22	16	16	22	16	16
Konversio, %	100	100	94	100	100	100	100	100
" nopeus, %/h	6,25	4,06	3,71	6,25	6,25	3,88	6,25	6,25
Sameus	0,85	1,57	2,08	0,92	2,33	2,61	1,97	2,19
Hiukkaskoko, nm	190	230	>250	200	>250	>250	250	>250
Koagulaatti, %	< 0,25	mitätön	1,73	mitätön	mitätön	mitätön	mitätön	mitätön

TAULUKKO II, Osa II
Lateksipolymerointi

Ajo n:o	9	10	11	12	13	14	15	16
<u>Monomeerit</u>								
Butadieeni, g			→	60				→
Styreeni, g			→	88,5				→
Itakonihappo, g			→	4	6	8	2	6
<u>Katalyytti</u>								
K ₂ S ₂ O ₈ , g	2,0	2,5	2,5	1,5	2,0	1,5	1,0	2,0
" , phM	1,33	1,67	1,67	0,99	1,32	0,99	0,66	1,32
<u>Emulgaattori</u>								
Biosoft-100, g	2,2	1,0	1,5	2,2	1,8	2,0	1,6	1,6
" , phM	1,46	0,67	1,0	1,45	1,18	1,32	1,05	1,05
<u>Emulsiomodifiointiaine</u>								
Lignosol HCX, g	-	-	-	-	-	-	-	-
" D30, g	3,0	1,6	3,2	2,0	1,0	2,0	-	-
" BD , g	-	-	-	-	-	-	1,5	1,5
" phM,	2,0	1,07	2,14	1,32	0,66	1,32	0,99	0,99
Reaktioaika, h	16	22	1/2	16	16	16	22	20
Konversio, %	100	100	93	100	100	100	100	100
" nopeus, %/h	6,25	2,95	3,77	6,25	6,25	6,25	4,10	4,26
Sameus	2,39	3,10	2,64	1,99	1,88	1,68	-	2,20
Hiukkaskoko, nm	>250	>250	>250	>250	250	170	-	>250
Koagulaatti, %	0	mitätön	mitätön	mitätön	mitätön	mitätön	1,7	mitätön

Esimerkki IIAjot 17 - 20

Lateksipolymeroinnit suoritetaan kuten esimerkissä I lukuunottamatta taulukossa III mainittuja muunnoksia. Nämä ajot ovat tämän keksinnön ulkopuolella ja osoittavat, että pelkän lignosulfaattiemulsiomodifiointiaineen käyttö (ajot 17 ja 18), Lignosol SFX, natriumlignosulfonaatti; analyttiset tiedot taulukossa I) ei saa aikaan latekseja hyväksyttävillä polymerointinopeuksilla ilman anionista emulgaattoria [ajoissa 17 ja 18 konversioopeutta, sameutta (hiukkaskokoa) ja koagulaattia ei määritetty pienestä konversiosta johtuen]. Emulgaattorin käyttö määrinä, jotka yleensä sopivat tämän keksinnön tarkoituksiin, mutta ilman emulsiomodifiointiainetta (ajot 19 ja 20) johtaa hyvillä konversioopeuksilla lateksiin, joilla on pieni hiukkaskoko ja/tai huono lateksin stabiilisuus (koagulaattia yli 2 %). Ajon 19 a tapauksessa saavutetaan 90 nm:n hiukkaskoko, mutta vain ei-hyväksyttävän suurella koagulaattimäärällä, mikä osoittaa lateksin epästabiilisuutta.

TAULUKKO IIILateksipolymerointi

<u>Ajo n:o</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>
<u>Monomeerit</u>				
Butadieeni, g	30	30	67	60
Styreeni, g	89	89	81	88,5
Itakoni happo, g	2	2	2	4
<u>Katalyytti</u>				
K ₂ S ₂ O ₈ , g	2,5	2,5	1,5	1,5
" , pHM	2,06	2,06	1,0	0,99
<u>Emulgaattori</u>				
Biosoft 100, g	-	-	2,0	2,0
" , pHM	-	-	1,33	1,32
<u>Emulsiomodifiointiaine</u>				
Lignosol SFX, g	2	4	-	-
" , pHM	1,65	3,3	-	-
Reaktioaika, h	40	40	16	16
Konversio, %	39	24	100	100
" nopeus, %/h	-	-	6,25	6,25
Sameus	-	-	0,19	-
Hiukkaskoko, nm	-	-	90	-
Koagulaatti, %	-	-	2,3	13,3

Esimerkki IIIAjot 21 - 23

Tämä keksintö kuvaa anionisten emulgaattoreiden suurta joukkoa, joka sopii keksinnön toteuttamiseen. Lateksipolymeroinnit suoritetaan

oleellisesti kuten esimerkissä I lukuunottamatta taulukossa IV lueteltuja monomeerin, katalyytin, emulgaattoreiden ja natriumlignosulfonaatti-emulsiomodifiointiaineen (Lignosol D-30) eri määriä. Käytetyt emulgaattorit luonnehditaan seuraavasti: Lakeway (kauppamerkki) 301 on alfa-olefiinisulfonaatti, sen 43-prosenttinen vesiliuos, jonka ominaispaino on 1,07 24°C:ssa; Dupanol (kauppamerkki) WAQ on natriumlauryylisulfäätti; ja Aerosol (kauppamerkki) A-196 on natriumdisykloheksyyliisulfosukkinaatti.

Polymerointiajat kaikissa ajoissa on rajoitettu 16 tuntiin, koska initiointivaihe on kriittisin lateksin stabiilisuuden ja konversionopeuden suhteen. Taulukko IV osoittaa, että stabiileja latekseja saadaan laajalla polymerointinopeuksien alueella. Ajojen 22 ja 23 suhteellisesti pienemmät konversionopeudet osoittavat poikkeuksellisen suuria hiukkaskokoja (so. yli 230 nm).

TAULUKKO IV
Lateksipolymerointi

<u>Ajo n:o</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>
<u>Monomeerit</u>			
Butadieeni, g	60	60	60
Styreeni, g	88,5	88,5	88,5
Itakonihappo, g	2	2	2
<u>Katalyytti</u>			
K ₂ S ₂ O ₈ , g	2,5	2,5	2,5
" , phM	1,65	1,65	1,65
<u>Emulgaattori</u>			
Lakeway 301, g	2,0	-	-
Dupanol WAQ, g	-	2,0	-
Aerosol A-196, g	-	-	2,0
Emulgaattori, phM	1,32	1,32	1,32
<u>Emulsiomodifiointiaine</u>			
Lignosol D-30, g	1,6	4,8	1,6
" , phM	1,05	3,2	1,05
Reaktioaika, h	16	16	16
Konversio, %	100	71	46,5
" nopeus, %/h	6,25	4,3	2,9
Koagulaatti, %	mitätön	mitätön	mitätön

Esimerkki IV

Ajot 24 - 26

Eri lignosulfonaatti-emulsiomodifiointiaineita arvioidaan tässä esimerkissä, joka osoittaa suuren lignosulfonaattien valikoiman sovel-

tuvuutta tämän keksinnön tarkoituksiin. Polymeroinnit suoritetaan kuten esimerkissä I lukuunottamatta taulukossa V mainittuja muunnoksia. Modifiointiaine SFX identifioidaan taulukossa I yllä; HCX-65 on oleellisesti sama kuin HCX taulukossa I lukuunottamatta pienempää puusokeripitoisuutta; D-70 on oleellisesti sama kuin HCX-65 lukuunottamatta pienempää fenolipitoisuutta.

Kaikilla saaduilla latekseilla on hyväksyttävät koagulaattitasot hyvällä konversiolla 16 tunnin jälkeen. Mitään polymeroinneista ei jatkettu yli 16 tunnin ajan samoista syistä kuin esimerkissä III.

Taulukko V
Lateksipolymerointi

<u>Ajo n:o</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>
<u>Monomeerit</u>			
Butadieeni, g	60	60	60
Styreeni, g	88,5	88,5	88,5
Itakoni happo, g	2	2	2
<u>Katalyytti</u>			
K ₂ S ₂ O ₈ , g	2,5	2,5	2,5
, phM	1,65	1,65	1,65
<u>Emulgaattori</u>			
Biosoft-100, g	2,0	1,50	1,0
" , phM	1,33	1,0	0,67
<u>Emulsiomodifiointiaine</u>			
Lignosol HCX-65, g	1,6	-	-
" SFX, g	-	3,2	-
" D-70, g	-	-	4,8
Modifiointiaine, phM	1,06	2,0	3,2
Reaktioaika, h	16	16	16
Konversio, %	97	74	100
" nopeus, %/h	6,1	4,6	6,25
Koagulaatti, %	1,0	2,0	0,02

Esimerkki V

Tämä esimerkki kuvaa tämän keksinnön prosessin mittakaavan suurentamisen toteutettavuutta: 75,7 litran autoklaavi, joka on varustettu laitteilla lämpötilan ja paineen säätämiseksi ja sekoittajalla, huuhdotaan butadieenilla ja vedetään tyhjöö. Tämän jälkeen syötetään huoneenlämpötilassa reaktoriin liuos, jossa on 1,98 kg Biosoft-100-emulgaattorin 16 %:sta liuosta, 0,36 kg tetranatriummetyleenidiamiinitetraetikkahappoa ja 0,25 kg Lignosol BD-emulsiomodifiointiainetta 9,1 kg:n kanssa ionivaihdettua vettä. Ketjunvaihtoainetta (t-dodekyylimerkaptaania, 0,55 kg) liuotetaan 14,8 kg:an styreeniä

ja liuos siirretään reaktoriin, minkä jälkeen lisätään 0,36 g itakoni-happoa 9,1 kg:ssa vettä (lämmitettyä 46°C:en). Katalyytti ($K_2S_2O_8$; 0,36 kg) liuotetaan 14,5 kg:an vettä ja seos panostetaan reaktoriin. Lisäksi panostetaan 12,3 kg butadieenia, sekoitus (200 kierr/min) aloitetaan ja reaktori kuumennetaan 60°C:en. Noin 6 tunnin kuluttua kuiva-ainepitoisuus on saavuttanut 16,1 % ja 0,55 kg ketjunsiiroainetta 0,1 kg:ssa styreeniä lisätään. 16 tunnin polymeroinnin jälkeen (kuiva-ainepitoisuus n. 30 %) lisätään toinen 0,55 kg t-dodekyylimerkaptania 2,45 kg:ssa styreeniä ja sen jälkeen välittömästi syötetään vielä 2,04 kg butadieenia. Tuntia myöhemmin lisätään styreeniä (2,45 kg) ja butadieenia (2,04 kg). 20 1/2 tunnin polymeroinnin jälkeen reaktiolämpötila nostetaan 71°C:en ja sekoitusnopeus asetetaan 175 kierr/min. Kun on saavutettu 46,7 %:n kokonaiskuiva-ainepitoisuus (konversio 94,3 %) 26 tunnin kuluttua, 2,9 kg NaOH:n 10 %:sta vesiliuosta lisätään hitaasti reaktoriin lateksin neutraloimiseksi ja saatu tuote poistetaan reaktorista suodattaen. Lateksissa on 11,0 g (0,03 %) koagulaattia ja sameusarvo 2,18, mikä osoittaa erinomaista stabiilisuutta ja suurta (n. 250-nm) hiukkaskokoa.

Esimerkki VI

Styreeni-butadieeni-itakoni-happo (43/40/1 osaa)-kumilateksia, joka on valmistettu ajon 10 mukaisesti, joka sisältää mitättömän määrän koagulaattia ja jonka hiukkaskoko on yli 250 nm (sameus 3,10) käytetään maton alustaan. Lateksi sekoitetaan käyttäen alla olevaa reseptiä.

Lateksia (n. 50 % kuiva-ainetta)	200,0	osaa
Tetranatriumpyrofosfaattia	0,75	"
Antioksidanttiemulsiota ⁽¹⁾ (aktiivinen)	0,5	"
Kalsiumkarbonaattia	350,0	"
Polyakrylaattipaksunninta ⁽²⁾	7,0	"

- (1) Seos, jossa on 2,2'-metyleenibis(4-metyyli-6-nonyylifenolia) ja 2,6-bis(2-hydroksi-3-nonyyli-5-metyyllibensyyli)-p-kresolia.
- (2) Paragum (kauppamerkki) 104-natriumpolyakrylaattipaksunnin, jota on kaupallisesti saatavana 13 % kuiva-ainetta sisältävänä vesiliuoksena.

Sekoitetun lateksin Brookfield-viskositeetti on 11 800 cP huoneen lämpötilassa (neula #5 kierrosnopeudella 20 kierr/min). Lateksi

levitetään kudotun polypropyleeniverhon takapinnalle (tuftattu nylonkuidulla) kaavinterän avulla. Sen jälkeen sekundäärinen alusta (kudottua juuttiverkkoa) rullataan lateksikerroksen päälle pienen paineen alaisena ja laminaattia kuivataan 20 minuuttia 125-150°C:ssa. Vetokoneen avulla mitataan sekundäärisen alustan adheesio tuftattuun osaan (n. 12 kPa/lineaarinen cm), mikä osoittaa tämän keksinnön mukaisesti valmistetun lateksin sopivuutta mattokäyttöön.

Patenttivaatimukset

1. Emulsiopolymerointiprosessi polymeerilateksin valmistamiseksi, jossa sekoitetaan 5-80°C lämpötilassa ja pH-arvossa 2-6 veden, konjugoidun dieenin, erityisesti butadieenin, vinyyliryylimonomeerin, erityisesti styreenin ja etyleenisesti tyydyttämättömän karboksyylihapon, erityisesti itakonihapon, seosta emulsiopolymerointikatalyytin läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että prosessissa käytetään emulgaattori-seosta, jonka muodostaa 0,1-6 osaa, 100 paino-osaa kohti monomeeriainesta, lignosulfonaattisuolaemulgaattoria ja 0,1-3 osaa, 100 paino-osaa kohti monomeeriainesta, anionista emulgaattoria.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että lignosulfonaattisuola on alkalimetalli- tai maa-alkalimetallilignosulfonaatti.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että anioninen emulgaattori on natriumdodekyylibentseenisulfonaatti, alfaolefiinisulfonaatti, natriumlauryylisulfaatti tai natriumdisykloheksyyliulfosukkinaatti.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että lignosulfonaattisuola on natriumlignosulfonaatti tai kalsiumlignosulfonaatti.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että pH on 2-3,5 ja polymerointi suoritetaan siten, että läsnä on 0,2-5 osaa, 100 paino-osaa kohti monomeeriainesta, lignosulfonaatin alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisuolaemulgaattoria ja 0,5-1,5 osaa 100 paino-osaa kohti monomeeriainesta, anionista emulgaattoria.

6. Polymeerilateksi, joka on stabiili ja jonka hiukkaskoko on 50-500 nm määritettynä sameusmittauksen avulla ja joka on valmistettu emulsiopolymerointiprosessilla, sekoittamalla 5-80°C lämpötilassa ja pH:ssa 2-6 vettä, konjugoitua dieeniä, erityisesti butadieeniä, vinyyliaryylimonomeeriä, erityisesti styreeniä ja etyleenisesti tyydyttämätöntä karboksyylihappoa, erityisesti itakoni-happoa emulsiopolymerointikatalyytin läsnäollessa, ja joka on tarkoitettu erityisesti käytettäväksi maton alustana, t u n n e t t u siitä, että emulgaattorina on käytetty seosta, joka muodostuu 0,1-6 osasta, 100 paino-osaa kohti monomeeriainesta, lignosulfonaattisuolaemulgaattoria ja 0,1-3 osasta, 100 paino-osaa kohti monomeeriainesta, anionista emulgaattoria.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukaisen menetelmän ja/tai patenttivaatimuksen 6 mukaisen lateksin käyttö maton alustan valmistamiseksi, vastaavasti maton alustana.

Patentkrav

1. Emulsionspolymeriseringsprocess för framställning av en polymerlatex, varvid man blandar, i temperatur av 5-80°C och i pH-värde av 2-6, en blandning av vatten, en konjugerad dien, speciellt butadien, en vinylarylmonomer, speciellt styren, och en etyleniskt omättad karboxylsyra, speciellt itakonsyra, i närvaro av en emulsionspolymeriseringskatalysator, k ä n n e t t e c k n a d av att man i processen använder en emulgatorblandning, som bildas av 0,1-6 delar, mot 100 viktdelar monomer-material, av en lignosulfonatsaltemulgator och av 0,1-3 delar, mot 100 viktdelar monomermaterial, av en anjonisk emulgator.

2. Process enligt patentkravet 1, k ä n n e t t e c k n a d av att lignosulfonatsaltet är ett alkalimetall- eller jordalkalimetalllignosulfonat.

3. Process enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t t e c k n a d av att den anjoniska emulgatorn är natriumdodecylbensensulfonat, alfaolefinsulfonat, natriumlaurylsulfat eller natriumdicyklohexylsulfosuccinat.

4. Process enligt något av patentkrav 1-3, k ä n n e t t e c k n a d

n a d av att lignosulfonatsaltet är natriumlignosulfonat, eller kalciumlignosulfonat.

5. Process enligt något av patentkrav 1-4, k ä n n e t e c k - n a d av att pH ligger mellan 2-3,5 och polymeriseringen utförs så, att närvarande är 0,2-5 delar, mot 100 viktdelar monomermaterial, en alkalimetall- eller jordalkalimetallsaltemulgator och 0,5-1,5 delar, mot 100 viktdelar monomermaterial, en anjonisk emulgator.

6. Polymerlatex, som är stabil och har en partikelstorlek mellan 50-500 nm, bestämd med hjälp av en turbiditetsmätning, och som är framställd genom en emulsionspolymeriseringsprocess genom blandning i temperatur av 5-80°C och i pH av 2-6 vatten, en konjugerad dien, speciellt butadien, en vinylarylmonomer, speciellt styren och en etyleniskt omättad karboxylsyra, speciellt itakon-syra i närvaro av en emulsionspolymeriseringskatalysator, och som är speciellt avsedd att användas som ett mattunderlag, k ä n n e t e c k n a d av att man använt som emulgator en blandning, som bildas av 0,1-6 delar, mot 100 viktdelar monomermaterial, en lignosulfonatsaltemulgator och av 0,1-3 delar, mot 100 viktdelar monomermaterial, en anjonisk emulgator.

7. Användning av förfarandet enligt något av patentkraven 1-5 och/eller latexen enligt patentkravet 6 för framställning av ett mattunderlag respektive som ett mattunderlag.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Norja-Norge(NO) 137 829 (C 08 F 2/24). Ruotsi-Sverige(SE) 411 215 (C 08 F 2/26). Tanska-Danmark(DK) 141 998 (C 08 F 2/22).