



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGKNINGSSKRIFT 70912

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 27 10 1980

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 08 F 283/01, C 09 D 3/68

(21) Patentihakemus — Patentansökning	823945
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	17.11.82
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	17.11.82
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	21.05.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	18.07.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	20.11.81
Iso-Britannia-Storbritannien(GB)	8135114
Toteennäytetty-Styrkt	

(71) Tioxide Group PLC, 10 Stratton Street, London W1A 4XP, Iso-Britannia-Storbritannien(GB)

(72) Edmund John Lawson, Stockton-on-Tees, Cleveland,
Charles Garrow Waterfield, Middlesbrough, Cleveland,
Iso-Britannia-Storbritannien(GB)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä huokoisten polymeerihelmien valmistamiseksi - Förfarande för framställning av porösa polymerpärlor

(57) Tiivistelmä

Rakkulaisten pallosten valmistukseen on kehitetty menetelmä, jota voidaan käyttää puolikiilto- tai kiiltopintaisten maalien valmistukseen. Menetelmässä sekoitetaan keskenään öljyfaasi, joka sisältää silloittuvaa polyesterihartsia liuoksena hartsin kanssa kopolymeroituvassa monomeerissä, ja vesifaasi, joka sisältää emulgoivaa ainetta, sellaisissa olosuhteissa, että muodostuu öljyfaasin pallosia, joiden halkaisija on alle 1,5 μm . Palloset sisältävä emulsio sisältää myös emästä, ja emulgoivan aineen määrä on 3-16 g/100 ml öljyfaasia ja tilavuusosuuden arvo on 0,2-0,4 ja emulgoivan aineen määrästä ja tilavuusosuudesta riippuvan suureen X arvo määritellyssä muodossa on 4-8. Palloset on edullisesti pigmentoitu titaanidioksidipigmentillä.

(57) Sammandarg

Ett förfarande har utvecklats för framställning av porösa pärlor, som kan användas för framställning av halvglänsande eller glänsande färger. I förfarandet blandas en oljefas innehållande ett tvärbindbart polyesterharts i en lösning av en monomer som är kopolymeriserbart med hartset, och en vattenfas innehållande en emulgator under sådana förhållanden att det bildas oljefaspärlor med en diameter under 1,5 μm . Emulsionen som innehåller pärlorna innehåller även en bas och mängden emulgator är 3-16 g per 100 ml oljefas och volymfraktionen har ett värde på 0,2-0,4 och beroende på mängden emulgator och volymfraktionen har storheten X i definierad form ett värde på 4-8. Pärlorna har fördelaktigen pigmenteras med titandioxidpigment.

Menetelmä huokoisten polymeerihelmien valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää sellaisten huokoisten polymeerihelmien valmistamiseksi, joiden keskitilavuushalkaisija on alle 1 μm .

Tunnetut menetelmät rakkulaisten polymeeripallosten eli huokoisten polymeerihelmien valmistamiseksi tuottavat tuotteita, jotka ovat hyödyllisiä himmeiden maalien valmistuksessa. On olemassa tarvetta parannelulle menetelmälle huokoisten helmien valmistamiseksi, joita voidaan käyttää puolikiiltävien tai kiiltopintaisten maalien valmistuksessa ja joilla helmillä on myös riittävä huokoisuusaste maalin tekemiseksi hyväksyttävän läpi-kuultamattomaksi.

Tämä keksintö koskee näin ollen menetelmää huokoisten polymeerihelmien valmistamiseksi, joiden keskitilavuushalkaisija on alle 1 μm , sekoittamalla keskenään: öljyfaasi (A), joka koostuu silloittuvasta, veteen liukenemattomasta, karboksyyliä sisältävästä, tyydyttämättömästä polymeerihartsista liuoksessa hartsin kanssa kopolymeroitavissa olevan eteenisesti tyydyttämättömän monomeerin kanssa, vesifaasi (B), joka koostuu emulgointiaineesta vesiliuoksessa, ja emäs (A):n pallosten emulsion muodostamiseksi (B):hen, ja polymeroimalla pallosten hartsi haluttujen huokoisten helmien muodostamiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että faasit (A) ja (B) sekoitetaan keskenään siten, että pääosalla näin muodostetuista palloista (A) on halkaisija alle 1,5 μm , että emulgointiaineen määrä on 3 - 16 g/100 ml (A), että emäksen kokonaismäärä on 0,3 - 10 ekvivalenttia hartsin karboksyyliiryhmää kohti, että tilavuusosuudella R on arvo 0,2 - 0,4, jossa

$$R = \frac{(A):n \text{ tilavuus}}{(A + B):n \text{ tilavuus}}$$

ja että X:n arvo on 4 - 8, jossa

$$X = \frac{R \cdot (\text{emulgointiaineen määrä})}{(1-2R)}$$

jolloin emulgointiaineen määrä on ilmaistu grammoina 100 ml (A) kohti.

Sanonnalla huokoinen tai rakkulainen tarkoittaa, että helmet eli palloset sisältävät useita rakkuloita.

Tämän keksinnön menetelmällä tuotetaan rakkulaisia palloja, joiden keskitilavuushalkaisija on alle 1 μm ja 95 %:lla pallosten tilavuudesta halkaisija on alle 1,5 μm . Palloset ovat hyvin rakkulaisia näillä pienillä kokoalueilla ja niitä voidaan käyttää kiilto- tai puolikiilto- tai puolikiilto- maalien valmistukseen. Keksinnön menetelmässä voidaan saada palloja, joiden keskitilavuushalkaisija on n. 0,5-1 μm ja haluttaessa ne voivat olla pigmentoituja.

Havaitaan, että tähän menetelmään liittyy kriittisten parametrien soveltaminen eri reagenssien määriin ja niiden väliin suhteeseen ja näitä selostetaan yksityiskohtaisemmin jäljempänä.

Tässä keksinnössä käytetty polymeerihartsi on tyydyttämätön ja voi olla mikä tahansa sellainen hartsi, joka kykenee reagoimaan eteenisesti tyydyttämättömän orgaanisen monomeerin kanssa alle 100°C:n lämpötiloissa muodostaen jäykän silloittuneen polymeerin, jolla on sopivat fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet pallojen muodostukseen. Tämän keksinnön menetelmässä on edullista käyttää hartseja, jotka on muodostettu kondensoimalla kaksiarvoista alkoholia (tai sen vastaavaa oksidia) tietyn määrän kanssa alifaattista dikarboksyylihappoa ja tietyn määrän kanssa aromaattista dikarboksyylihappoa (tai vastaavia anhydridejä).

Tyydyttämättömien polyesterihartsien, jotka on muodostettu kondensoimalla etyleeni-, propyleeni-, tetra-, penta- tai heksametyleeniglykoleja tai niiden vastaavia oksideja tyydyttämättömien kaksiamäksisten happojen, kuten fumaari- tai maleiinihapon (tai jälkimmäisessä tapauksessa anhydridien) kanssa ja tietyn määrän kanssa aromaattista happoa, kuten isoftaali- tai ftaalihappoa (tai ftaalihappoanhydridiä) on havaittu olevan erityisen sopivia kyseessä olevaan menetelmään. Propyleeniglykolin, fumaarihapon tai maleiinihappoanhydridin ja ftaalihapon (tai -anhydridin) kondensaatiotuote on erityisen sopiva.

Yleensä on toivottavaa, että komponenttien suhteet ja kondensaatioaste ovat sellaiset, että saadun tyydyttämättömän polyesterihartsin happoluku on välillä 5-100 (ilmoitettuna mg:ina KOH/g hartsia) ja erityisesti se on välillä 10-35.

On myös havaittu edulliseksi käyttää tyydyttämättömiä polyesterihartseja, joiden viskositeetti on välillä 5-60 poisea ja erityisesti välillä 20-40 poisea (mitattuna 70 paino-%:sena liuoksena tyydyttämättömässä monomeerissä, esim. styreenissä 25°C:ssa).

Saattaa myös olla edullista modifioida tyydyttämätöntä polyesterihartsia liittämällä hartsiin polyetyleenioksidiketjuja, sillä tällaiset hartsit voivat myös muodostaa tässä keksinnössä vaaditun tyyppisiä stabiileja emulsioita.

Tämän keksinnön menetelmässä polyesterihartsi liuotetaan aluksi tyydyttämättömään monomeeriin, jota on läsnä riittävä määrä hartsikomponentin tarvittavan silloittumisen aikaansaamiseksi. Läsnä olevan monomeerin määrä on normaalisti vähintään 30 paino-% hartsista ja edullisesti sitä on läsnä määrä välillä 40-70 %.

Tyydyttämätön monomeeri, johon hartsi liuotetaan, on oleellisesti liukenematon veteen ja kuten mainittiin kykenee kopolymeroitumaan hartsin kanssa tuottaen silloitettua tuotetta. Yleensä tyydyttämätön monomeeri on tyydyttämätön aromaattinen hiilivety ja edullisesti se on vinyyliaromaattinen hiilivety, kuten styreeni, divinylibentseeni, alfametyylistyreeni tai sekamonomeerit, joita on kaupallisesti saatavana vinyylitolueenin nimellä. Haluttaessa tyydyttämätöntä alifaattista komonomeeriä voidaan sekoittaa tyydyttämättömään monomeeriin ja tyyppillisiä komonomeerejä ovat akryyli- tai metakryylihappojen esterit, kuten metyyliakrylaatti, metyyylimetakrylaatti, etyyliakrylaatti ja n-butyyliaakrylaatti ja muut polymeroituvat yhdisteet, kuten akryylinitriili, vinyyliaetaatti ja etyleeni-glykolidimetakrylaatti.

Valmistettava vesifaasi (B) koostuu emulgointiaineesta vesiliuoksessa. Emulgointiaineen tehtävänä on stabiloida öljy vedessä-tyyppisiä emulsioita ja eräs esimerkki tällaisesta emulgointiaineesta on fenolimodifioitu polyalkyleenioksidi, mutta edullisesti emulgointiaine on osittain hydrolysoitu polyvinyyliasetaatti. Tyypillisellä hyödyllisellä, osittain hydrolysoidulla polyvinyyliasetaatilla on molekyylipaino jopa 150 000, esim. 100 000 ja 85-95 % sen hydrolysoituvista ryhmistä on hydrolysoitu.

Vesifaasi sisältää myös edullisesti emästä, jonka on kyettävä ainakin osittain ionisoimaan hartsin karboksyyliiryhmiä auttaakseen hartsipallosten stabiloinnissa ja auttaakseen kehittämään pallosten sisäistä rakkulanmuodostusta. Yleensä mitä tahansa sopivaa orgaanista tai epäorgaanista emästä voidaan käyttää, mutta käytännössä edullinen emäs on epäorgaaninen ja erityisesti se on alkali, kuten ammoniakki tai sen alkalisuola, kuten ammoniumkarbonaatti tai alkalimetallikarbonaatti.

Vaikka on edullista, että vesifaasi sisältää emästä, asian ei välttämättä tarvitse olla näin. Emäs voidaan lisätä emulsioon muodostuksen jälkeen tai osa emäksen kokonaismäärästä voi olla läsnä vesifaasissa ja osa voidaan lisätä joko emulsion muodostuksen aikana tai sen jälkeen. Edullisimmassa menetelmässä osa emäksestä on läsnä vesifaasissa (B) ja osa emäksestä lisätään emulsioon sekoituksen aikana, jolla emulsio muodostetaan.

Emulgointiaineen todellinen väkevyys riippuu vaaditusta määrästä, joka tarvitaan tämän keksinnön tarkoituksiin, ja veden määrästä, jota arvellaan toivottavaksi käyttää ja yleensä öljyfaasin (A) ja vesifaasin (B) välisestä tilavuussuhteesta. Tavallisesti kuitenkin emulgointiaineen todellinen väkevyys vesifaasissa on 0,7-11 painoprosenttia faasin (B) kokonaispainosta. Kuitenkin prosessissa käytetyn emulgointiaineen määrän on oltava 3-16 g/100 ml (A) ja edullisesti 5-12 g/100 ml (A).

Emäksen väkevyys faasissa (B) riippuu myös samalla tavoin

lukuisista tekijöistä, mutta keksinnön prosessissa käytetty kokonaismäärä on välttämättä 0,3-10 ekvivalenttia emästä faasissa (A) olevan hartsin karboksyyliiryhmää kohti. Edullisesti emäksen määrä on 1-4 ekvivalenttia hartsin karboksyyliiryhmää kohti. Näin ollen arvioidaan, että emäksen todellisen väkyyden vesifaasissa (B) tulee olla sellainen, että se aikaansaa vaaditun kokonaismäärän tässä esitetylle alueelle, kun se lisätään mahdolliseen uuteen määrään, joka lisätään komponenttiin (A) ja (B) sekoituksen aikana tai sen jälkeen.

Vesifaasi voi sisältää myös paksunninta, joka auttaa emulsion muodostamisessa keksinnön prosessissa ja tyypillinen paksunnin on hydroksietyyliselluloosa. Läsnäolevan paksuntimen määrä voi olla 0-0,6 g/100 ml vesifaasia (B).

On tavallista liittää pigmenttiä, kuten titaanidioksidia, rautaoksidia tai magnesiumtitanaattia tai orgaanista pigmenttiä pallosiin ja tämä voidaan toteuttaa jauhamalla pigmenttiä faasin (A) kanssa ennen kuin kaksi faasia (A) ja (B) sekoitetaan keskenään keksinnön mukaisesti. Pigmenttiä jauhetaan öljyfaasin (A) kanssa tavallisesti sellainen määrä (riippuen kulloisestakin pigmentistä), että valmiisiin pallosiin liitetään jopa 60 paino-% pallosten kokonaispainosta.

Mitä tahansa sopivan tyyppistä titaanidioksidipigmenttiä voidaan käyttää keksinnön prosessissa, mutta edullisesti titaanidioksidi on pigmenttirutiilititaanidioksidia, jonka pinnalla voi olla "niinkutsuttu" päällyste metallin, kuten titaanin, alumiinin, sirkoniumin, sinkin, sesiumin yhtä tai useampaa kidevedellistä oksidia tai piidioksidia tai fosfaattia.

Tämän keksinnön mukaisesti kahta faasia (A) ja (B) sekoitetaan määrättyllä tilavuusosuudella R, jota esitetään lausekkeella

$$R = \frac{(A):n \text{ tilavuus}}{(A + B):n \text{ tilavuus}}$$

ja jonka arvo on 0,2-0,4. Edullisin on prosessi, jossa faaseja (A) ja (B) sekoitetaan sellaisissa suhteissa, että edellä

mainitun lausekkeen esittämällä tilavuusosalla (R) on arvo 0,25-0,35.

Edelleen keksinnön prosessi suoritetaan siten, että

$$\frac{R \text{ (emulgointiaineen määrä)}}{(1-2R)} = X$$

kun emulgointiaineen määrällä on arvo 3-16 g/100 ml (A) ja kun R:llä oli arvo 0,2-0,4, X:n arvon tulisi olla 4-8.

Kahden faasin (A) ja (B) sekoittamista suoritetaan, kunnes muodostettujen (A):n pallosten pääosan koko on alle 1,5 μm ja tavallisesti tämä merkitsee, että n. 95 tilavuusprosentilla palloista on halkaisijan koko alle 1,5 μm . Sekoitus suoritetaan tavallisesti pikasekoittimessa, joka sopii emulsioiden muodostukseen ja on havaittu, että kun sekoittimen nopeutta lisätään, voidaan käyttää alempaa X:n arvoa yllä mainitulla alueella. Hyödyllisin sekoitin on roottori-staattorisekoitin.

Pallosten muodostamisen jälkeen hartsi silloitetaan kopolymeroimalla valittu monomeeri hartsin kanssa. Polymeroinnin initiointi suoritetaan tavallisesti kemiallisesti lisäämällä emulsioon sopivaa initiaattoria kuten orgaanista peroksidia, esim. kumeenihydroperoksidia. Haluttaessa ja tavallisesti polymerointi suoritetaan kiihdyttimen, kuten kobolttinaftenaatin läsnäollessa, joka voidaan sopivasti lisätä öljyfaasiin (A) ennen kuin se sekoitetaan vesifaasiin (B).

Polymerointi suoritetaan tavallisesti korotetussa lämpötilassa, joka on yli 40°C ja tavallisesti käytetään lämpötiloja välillä 50-65°C. Maksimipolymeroitumisen ja silloittumisen saavuttamiseksi on toivottavaa, että pallosten suspensiota vanhennetaan. On toivottavaa, että vapaan monomeerin määrä pallosten suspensiossa prosessin päätyttyä on alle 1 paino-% suspensiosta ja edullisesti alle 0,3 paino-%.

Saadut palloset voidaan erottaa vesisuspensiosta ennen käyttöä, mutta edullisesti ne jätetään vesisuspensioon ja siihen sekoitetaan asianmukaiset aineosat vesiemulsiomaalien muodostamiseksi, joilla on kiilto- tai puolikiiltoulkonäkö ja hyvä läpikuultamattomuus.

Esimerkki 1

Tyydyttämätön polyesterihartsin valmistettiin kondensaatio-polymeroimalla maleiinihappoa, ftaalihappoanhydridiä ja propyleeniglykolia moolisuhteessa 3:1:4,5. Tuotteella oli happoluku 22 mg KOH/g ja viskositeetti 25 poisea 70 %:sena w/w liuoksena styreenissä 25°C:ssa.

Öljyfaasi valmistettiin jauhamalla 100 osaa rutiilititaanidioksidia 54 osassa tyydyttämättömän polyesterin 50 %:sta liuosta styreenissä. Vielä 63 osaa 50 %:sta hartsiliuosta lisättiin sitten ja sen jälkeen 0,56 osaa kobolttinaftenaatin styreeniliuosta, joka sisälsi 5 % w/w kobolttia.

83 paino-osaa saatua dispersiota lisättiin samalla sekoittaen vesifaasiin, joka sisälsi 5,9 osaa 90 %:sesti hydrolysoitua polyvinyliasetaatia, 0,3 osaa hydroksietyyliselluloosaa, 1,53 osaa ammoniakkiä 30 %:sta w/w liuosta ja 137 osaa vettä, jolloin ei-vesifaasin tilavuusosuudeksi (R) saatiin 0,26 ja X:n arvoksi 6,3.

Saatua emulsiota sekoitettiin suurella nopeudella roottori-staattorisekoittimella 5 minuuttia, minkä ajan kuluttua pisaroiden halkaisija oli oleellisesti alle 1,5 μ m.

Sen jälkeen lisättiin 100 osaa kuumaa vettä, jolloin koko seoksen lämpötilaksi saatiin 50°C, ja 0,72 osaa kumeenihydroperoksidia polymeroinnin initioimiseksi. Seoksen annettiin seistä yli yön rakkulaisten pallosten suspension tuottamiseksi.

Saatujen pallosten osoitettiin elektronimikroskooppisesti olevan hyvin rakkulaisia ja niiden keskitilavuushalkaisijan

olevan 0,73 μm , 95 %:n tilavuudesta ollessa alle 1,5 μm .

Pallosdispersiosta valmistettiin maali seuraavasti. Lisämäärä rutiilipigmenttiä (50 osaa) jauhettiin palloslietteeseen (125 osaa) yhdessä polyfosfaattidispergointiaineen (0,3 osaa), vaahtoamisen estoaineen (Nopco NXZ) (0,1 osaa) ja biomyrkyn (Proxel PL) (0,3 osaa) kanssa.

Valmistettiin ohennusliuos, joka sisälsi 10 osaa hydroksietyyliselluloosaa, 10 osaa polyfosfaattidispergointiaineen (Calgon PT) 5 %:sta liuosta, 58 osaa esteri-alkoholilyhteensulautusapua-ainetta (Texanol), 6 osaa vaahtoamisen estoainetta, 1 osan biomyrkkyä ja 695 osaa vettä. Tähän lisättiin 1707 osaa kopolymerilateksidispersiota, jonka haihtumattomien osien pitoisuus oli 55 % (Emultex VV 536). Ohennusliuoksen pH säädettiin arvoon 8 ammoniakkin vesiliuoksella.

40 osaan ohennusliuosta lisättiin 35 osaa pigmentti/pallossekadispersiota. Saatua maalia levitettiin mustalle ja valkoiselle kartalle 60 mikronin märkähäksyudeksi ja annettiin kuivua yli yön. Kuiva kalvo antoi jyrkkyyssuhteeksi 88,4 % ja kiiltoarvoiksi 30 (60°) ja 83 (85°) mitattuna Byk Mallinckrodt-kiiltomittarilla.

Esimerkki 2

Rutiilititaanidioksidipigmenttiä dispergoitiin polyesterihartsiliuokseen ja kobolttinaftenaattia lisättiin kuten esimerkissä 1.

141 paino-osaa näin saatua dispersiota lisättiin samalla sekoittaen vesifaasiin, joka sisälsi 7,5 osaa 90 %:sesti hydrolysoitua polyvinyyliaasettaattia, 0,5 osaa hydroksietyyliselluloosaa, 0,8 osaa ammoniakkin 30 %:sta w/w liuosta ja 216 osaa suunnilleen 40°C :ssa olevaa vettä, jolloin ei-vesifaasin tilavuusosuudeksi (R) saatiin 0,28 (X = 5,4).

Emulsiota sekoitettiin suurella nopeudella 2 minuuttia, minkä jälkeen vielä 1,8 osaa 30 %:sta ammoniakkaa lisättiin ja sekoi-
tusta jatkettiin 5 minuuttia.

Sen jälkeen lisättiin 194 osaa kuumaa vettä, jolloin kokonais-
lämpötilaksi saatiin 54°C, ja 1 osa kumeenihiydroperoksidia.

Kovettamisen jälkeen saatiin rakkulaisia pallosia, joiden keski-
tilavuushalkaisija mitattuna elektronimikroskoopilla oli
0,80 μm ja 95 tilavuus-%:sesti alle 1,4 μm.

Koemaali valmistettiin kuten esimerkissä 1 ja levitettiin,
jolloin jyrkkyyssuhteeksi saatiin 93,4 % ja kiiltoarvoiksi
24 (60°) ja 74 (85°).

Esimerkit 3, 4 ja 5

Nämä esimerkit esittävät tilavuusosuuden vaihtelun vaikutusta
emulgoinnissa.

Rutiilititaanidioksidipigmenttiä dispergoitiin 50 %:seen tyy-
dyttämättömään polyesterihartsin liuokseen jauhamalla kuula-
myllyssä 100 osaa TiO₂ 117 osan kanssa hartsiliuosta. 143
osaan dispersiota sekoitettiin 3 osaa bentsoyyliperoksidin
50 %:sta w/w pastaa butyylibentsyyliiftalaatissa. Seos lisät-
tiin vesifaasiin, joka sisälsi 10,2 osaa 90 %:sesti hydrolysoi-
tunutta polyvinyliasetaatia, 0,5 osaa hydroksietyyliselluloo-
saa, 3,5 osaa 30 %:sta w/w ammoniakkiiliuosta ja eri määriä vettä
alla olevan taulukon osoittamalla tavalla. Emulsiota sekoit-
ettiin laboratorion kokoisella hammastetulla kiekko-sekoittimella
5 minuuttia nopeudella 2000 rpm. 60°C:ista vettä lisättiin
ei-vesipitoisuuden laimentamiseksi 25 %:iin w/w ja kovettumis-
ta joudutettiin lisäämällä 1 osa dietyylianiiliinia. Näytteet
asetettiin vesihauteelle 60°C:een kahdeksi tunniksi samanlai-
sen kovettumisen varmistamiseksi.

Koemaalit valmistettiin seuraavasti: Esidispergoitu rutiili-
TiO₂-pigmenttiliete valmistettiin 75 %:n w/w pitoisuudeksi
veteen käyttäen 0,5 % w/w polyfosfaattidispergointiainetta

TiO₂:sta. 5 osaa tätä sekoitettiin 38 osaan vinyyliasettaattikopolymerin lateksidispersiota, jonka haihtumattomien osien pitoisuus oli 56 %, 6,7 osaan hydroksietyyliselluloosan 3 %:sta w/w liuosta ja 0,3 osaan ammoniakin 30 %:sta w/w liuosta. Tämä esiseos (50 osaa) sekoitettiin 60 osaan palloslietettä.

Pallosten väliset kokoerot määrättiin saatujen maalien kiilto-
mittauksilla.

<u>Esim.</u>	<u>Osa vettä emulgoinnissa</u>	<u>Tilavuus- osuus R</u>	<u>X</u>	<u>85° kiilto</u>
3	300	0,22	4,4	52
4	235	0,26	6,3	56
5	190	0,30	8,8	Käänteis- emulsio

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä huokoisten polymeerihelmien valmistamiseksi, joiden keskitilavuushalkaisija on alle $1 \mu\text{m}$, sekoittamalla keskenään:

öljyfaasi (A), joka koostuu silloittuvasta, veteen liukene-
mattomasta, karboksyyliä sisältävästä, tyydyttämättömästä
polymeerihartsista liuoksessa hartsin kanssa kopolymeroita-
vissa olevan eteenisesti tyydyttämättömän monomeerin kanssa,
vesifaasi (B), joka koostuu emulgointiaineesta vesiliuoksessa, ja
emäs (A):n pallosten emulsion muodostamiseksi (B):hen, ja
polymeroimalla pallosten hartsi haluttujen huokoisten helmien
muodostamiseksi, t u n n e t t u siitä, että faasit (A) ja
(B) sekoitetaan keskenään siten, että pääosalla näin muodoste-
tuista palloista (A) on halkaisija alle $1,5 \mu\text{m}$, että emul-
gointiaineen määrä on 3 - 16 g/100 ml (A), että emäksen koko-
naismäärä on 0,3 - 10 ekvivalenttia hartsin karboksyyli-ryhmää
kohti, että tilavuusosuudella R on arvo 0,2 - 0,4, jossa

$$R = \frac{\text{(A):n tilavuus}}{\text{(A + B):n tilavuus}}$$

ja että X:n arvo on 4 - 8, jossa

$$X = \frac{R \cdot (\text{emulgointiaineen määrä})}{(1-2R)}$$

jolloin emulgointiaineen määrä on ilmaistu grammoina 100 ml
(A) kohti.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että tilavuusosuudella (R) on arvo 0,25 - 0,35.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että emulgointiaineen määrä on 5 - 12 g/100 ml
(A).

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäksen kokonaismäärä on 1-4 ekvivalenttia hartsin karboksyyliiryhmää kohti.
5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karboksyyliä sisältävä polymeerihartsi on kaksiarvoisen alkoholin, alifaattisen di-karboksyylihapon ja aromaattisen dikarboksyylihapon kondensaatiotuote.
6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeeriä on läsnä öljyfaasissa (A) vähintään 30 paino-%:n määrä hartsista ja edullisesti 40 - 70 paino-%:n määrä hartsista.
7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emulgointiaine on osittain hydrolysoitu polyvinyyliaasettaatti, jonka molekyyli-paino on jopa 150 000 ja jonka hydrolysoituvista ryhmistä 85 - 95 % on hydrolysoitu.
8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin osa emäksen kokonaismäärästä on läsnä vesifaasissa (B) ennen sen sekoittamista öljyfaasiin (A).
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisämäärä emästä lisätään emulsioon öljyfaasin (A) ja vesifaasin (B) sekoituksen aikana.
10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisämäärä emästä lisätään emulsioon öljyfaasin (A) ja vesifaasin (B) sekoituksen jälkeen.
11. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pigmentti sekoitetaan öljyfaasiin (A) ennen faasien (A) ja (B) sekoittamista.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av porösa polymerpärlor med en medelvolymdiameter under $1 \mu\text{m}$ genom att sammanblanda: en oljefas (A), som utgörs av ett tvärbindningsbart vattenolösligt, karboxylhaltigt, omättat polymerharts i lösning med en eteniskt omättad monomer som är kopolymeriserbar med hartset, en vattenfas (B) som utgörs av ett emulgeringsmedel i vattenlösning, och en bas, till bildning av en emulsion av små sfärer av (A) i (B), och polymerisera hartset av de små sfärerna till bildning av de önskade porösa pärlorna, k ä n n e t e c k n a t av att faserna (A) och (B) sammanblandas på sådant sätt att huvuddelen av de sålunda bildade små sfärerna (A) har en diameter under $1,5 \mu\text{m}$, av att mängden av emulgeringsmedlet är 3-16 g/100 ml (A), av att totalmängden av basen är 0,3-10 ekvivalenter per karboxylgrupp i hartset, av att volymbråket R har ett värde av 0,2-0,4, vari

$$R = \frac{\text{volymen av (A)}}{\text{volymen av (A + B)}}$$

och av att X har ett värde av 4-8, vari

$$X = \frac{R \cdot (\text{mängden emulgeringsmedel})}{(1-2R)}$$

varvid mängden emulgeringsmedel är uttryckt i gram per 100 ml (A).

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att volymbråket (R) har ett värde av 0,25-0,35.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att mängden av emulgeringsmedlet är 5-12 g/100 ml (A).

4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t av att den totala basmängden är 1-4 ekvivalenter per karboxylgrupp i hartset.
5. Förfarande enligt vilket som helst av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att det karboxylhaltiga polymerhartset är en kondensationsprodukt av en tvåvärd alkohol, en alifatisk dikarboxylsyra och en aromatisk dikarboxylsyra.
6. Förfarande enligt vilket som helst av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att monomeren är närvarande i oljefasen (A) i en mängd av minst 30 vikt-% av hartset och företrädesvis i en mängd av 40-70 vikt-% av hartset.
7. Förfarande enligt vilket som helst av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att emulgeringsmedlet utgörs av ett partiellt hydrolyserat polyvinylacetat, vars molekylvikt är upp till 150 000 och vari 85-95 % av dess hydrolyserbara grupper är hydrolyserade.
8. Förfarande enligt vilket som helst av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att åtminstone en del av den totala basmängden är närvarande i vattenfasen (B) innan den inblandas i oljefasen (A).
9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t av att en ytterligare kvantitet av basen tillsätts i emulsionen under sammanblandningen av oljefasen (A) och vattenfasen (B).
10. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t av att en ytterligare kvantitet av basen tillsätts i emulsionen efter sammanblandningen av oljefasen (A) och vattenfasen (B).
11. Förfarande enligt vilket som helst av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att ett pigment inblandas i oljefasen (A) innan faserna (A) och (B) sammanblandas.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 063 239 (C 08 L 67/06).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 332 469 (C 08 f 47/08), 1 476 510 (C 08 F 283/00), 1 491 011 (C 08 J 9/28).

Itävalta-österrike(AT) 303 916 (C 09 d 3/48).