



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



F I 0 0 0 1 1 9 5 4 9 B

(10) FI 119549 B

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

31.12.2008

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C08F 6/00 (2006.01)
C08F 214/04 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

964816

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

02.12.1996

(24) Alkupäivä - Löpdag

20.02.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

02.12.1996

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/EP95/00607

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

03.06.1994 DE 4419518 P

04.10.1994 DE 4435423 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Stanger,Bernd, Habichtstrasse 18, 67373 Dudenhofen, SAKSA, (DE)

2 •Keller,Peter, Winzerweg 2, 69493 Hirschberg, SAKSA, (DE)

3 •Hartmann,Jürgen, Dudelsackstrasse 42, 67227 Frankenthal, SAKSA, (DE)

4 •Tschang,Chung-Ji, In der Fürth 3, 67098 Bad Dürkheim, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab

Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä vettä sisältävän polymeeridispersiön valmistamiseksi
Förfarande för framställning av en polymerdispersiön innehållande vatten**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 3534009 A, US 4360632 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää vettä sisältävän polymeeridispersiön valmistamiseksi, jossa menetelmässä toteutetaan jälkipolymerointi käyttämällä radikaaliredoksi-initiaattorisysteemiä, joka käsittää pelkisteenä alemmasta ketonista ja vetysulfitista muodostetun additiotuotteen.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av en vattenhaltig polymerdispersiön, vari man efterpolymeriserar med hjälp av ett radikalredoxinitiatorsystem, som omfattar som reduktionsmedel en addukt av en lägre keton och vätesulfit.

Menetelmä vettä sisältävän polymeeridispersiön valmistamiseksi**Selitysosa**

5 Tämä keksintö koskee menetelmää vettä sisältävän polymeeridispersiön valmistamiseksi, jossa menetelmässä muodostetaan polymeerin, joka sisältää vähintään kahta erilaista, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittävää monomeeria A ja B kemiallisesti sitoutuneessa muodossa, vettä sisältävä dispersio sinänsä tunnetulla tavalla
10 niin, että vapaiden, ts. kemiallisesti sitoutumattomien, ainakin yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen käsittävien monomeerien yhteenlaskettu pitoisuus (jota nimitetään tässä tekstissä "jäännösmonomeeripitoisuudeksi" tai
15 "jäännösmonomeerisisällöksi") vettä sisältävässä polymeeridispersiossa, dispersiön massasta laskettuna, on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 1 paino-%, ja sen jälkeen mainittua jäännösmonomeeripitoisuutta pienennetään radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin avulla, joka käsittää ainakin
20 yhden hapetteen ja ainakin yhden pelkisteen.

Lisäksi tämä keksintö koskee kyseisellä menettelytavalla muodostettuja, vettä sisältäviä polymeeridispersioita.

Vettä sisältävät polymeeridispersiot ovat juoksevia systeemejä, jotka sisältävät disperssinä faasina polymeerihiuksia dispersiön vettä sisältävään väliaineeseen (dispergointiväliaineeseen) sillä tavalla jakaantuneina, että dispersio on stabiili. Polymeerihiuksien läpimitta on yleensä pääasiallisesti alueella 0,01 - 5 µm, usein pääasiallisesti alueella 0,01 - 1 µm. Dispersio säilyy usein stabiilina yli kuukauden, monesti jopa yli 3 kuukautta. Polymeerin osuus vettä sisältävän polymeeridispersiön kokonaistilavuudesta on tavallisesti 10 - 70 %.

35 Samoin kuin polymeeriliuokset, kun niistä haihdutetaan liuote, myös vettä sisältävät polymeeridispersiot muodostavat, kun niistä haihdutetaan dispersiön vettä sisältä-

vä väliaine, polymeerikalvon, minkä vuoksi vettä sisältävillä polymeeridispersioilla on monenlaista käyttöä sideaineina, esimerkiksi maaleissa tai nahan päällystykseen tarkoitetuissa massoissa.

5 Ammattimies jakaa vettä sisältävät polymeeridispersiot periaatteessa vettä sisältäviin sekundaari- ja vettä sisältäviin primaaridispersioihin. Vettä sisältävät sekundaaridispersiot ovat sellaisia dispersioita, joita valmistettaessa polymeeri muodostetaan muualla kuin vettä sisältävässä dispergointiväliaineessa, esimerkiksi sopivaan vedettömään liuotteeseen tehdyssä liuoksessa. Tämä liuos siirretään sitten vettä sisältävään dispergointiväliaineeseen ja dispergoitaessa liuote poistetaan, yleensä tislamalla. Sitä vastoin vettä sisältävien primaaridispersioiden tapauksessa polymeeri muodostetaan niin, että se on suoraan itse dispergointiväliaineeseen jakaantuneena.

20 Kaikille valmistusmenetelmille on yhteistä ennen kaikkea se, että polymeerin muodostamiseen käytetään monomeereja, jotka sisältävät ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän, tai se muodostetaan yksinomaan sellaisista monomeereista. Polymeerin muodostus sellaisista, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävistä monomeerien tapahtuu tavanomaisesti initiaattorilla aikaansaataavalla polymerointireaktiolla, jolloin käytettävän initiaation laadun ja toteutustavan määräävät päämääränä olevalle tuotteelle halutut käyttötekniiset ominaisuudet ja siksi ne sovitetaan viimeksi mainittujen mukaan. Kysymykseen tulee esimerkiksi ioni- tai radikaali-initiaatio. Polymeeri voidaan kuitenkin muodostaa myös katalyyttisesti käynnistettävällä, polymerointia vastaavalla reaktiolla. Erityisen usein käytetään radikaali-initiaatiota, minkä vuoksi polymeerin muodostus ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävistä monomeereista tapahtuu vettä sisältävien primaaridispersioiden tapauksessa yleensä menetelmällä, joka käsittää radikaalipolymeroinnin vettä sisältävässä emulsiossa tai suspensiossa, tai vettä sisältävien sekundaari-

dispersioiden tapauksessa yleensä menetelmällä, joka käsittää radikaalimekanismilla toteutettavan liuospolymeroinnin.

Koska pidettäessä todella yllä päämääränä olevalle tuotteelle halutut ominaisuudet (esim. molekyyli­massan, molekyyli­massajakauman, haarautumisasteen jne.) antavia polymerointireaktio-olosuhteita, kun on kysymyksessä polymeerin muodostus ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittävistä monomeereista, on useimmiten epätaloudellista pyrkiä täydelliseen konversioon, tämän pääpolymeroitusreaktion päätyttyä tuloksena olevat vesipitoiset polymeeridispersiot sisältävät normaalisti dispergoituneeseen polymeeriin kemiallisesti sitoutumattomia, vapaita, ainakin yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen käsittäviä monomeereja (näin on asia varsinkin silloin, kun kysymyksessä ovat sellaiset monomeerit kuin akryyli­happo, metakryyli­happo, itakoni­happo tai niiden amidit, joiden vesiliukoisuus on suuri). Eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen kasvaneen reaktiivisuuden vuoksi kyseiset jäännösmonomeerit ovat toksikologisesti arveluttavia ja siksi sekä valmistajan että kuluttajan kannalta epätoivottavia.

Erilaisia menetelmiä vettä sisältävien polymeeridispersioiden jäännösmonomeeripitoisuuden alentamiseksi on periaatteessa jo käytettävissä.

Esimerkiksi EP-hakemusjulkaisun 584 458 perusteella on tunnettua vettä sisältävien polymeeridispersioiden jäännösmonomeeripitoisuuden pienentäminen strippaamalla vesihöyryn avulla.

Julkaisu DE-A 3 834 734 suosittelee vettä sisältävien polymeeridispersioiden jäännösmonomeeripitoisuuden pienentämistä siten, että pääpolymeroitusreaktion päätyttyä päästetään vaikuttamaan pääpolymeroitusreaktioiden käynnistykseen huonommin (esim. niiden käyttö­teknisten ominaisuuksien ja talaoudellisten polymerointi­olosuhteiden kannalta katsottuna, joihin tavallisesti pyritään) soveltuva radikaaliredoksi-initiaattorisysteemi, jossa suositellaan käytettäväksi pelkisteenä erityisesti hydroksimetaani-

sulfiinihappoa tai sen suoloja. US-patenttijulkaisu 4 529 753 ja julkaisu EP-B 327 006 suosittelevat alkalimetallimetabisulfiittia (alkalimetallidisulfiittia) sisältävien redoksi-initiaattorisysteemien käyttämistä jäännösmonomeeripitoisuuden pienentämiseen. Julkaisu EP-B 505 163 suosittelee samaa (met)akryylihappojäännösmonomeerin pelkistämiseen superabsorbereissa.

5
10
15
20
25
30
35

US-patenttijulkaisussa 4 360 632 tunnetaan parannettu menetelmä lateksia sisältävän dispergoituneen polymeerin tuottamiseksi, jossa reaktioseos sisältää vinyylimonomeerin, stabilointiaineen, hapetusaineen ja pelkistysaineena käytetään 3 - 8 hiiliatomia sisältävää vetysulfiittiketonia. Polymerisoinnin aikana vetysulfiittiketoni pidetään stökiometrisessä ylimäärässä suhteessa hapetusaineeseen.

15
20
25
30
35

US-patenttijulkaisussa 3 534 009 esitetään parannettu menetelmä kopolymerisoida vinyyliaetaattia ja eteeniä, jossa menetelmän loppuosassa alennetaan painetta niin, että polymerisointi tyrehtyy ja lisätään vapaita radikaaleja systeemiin niin että lopullinen jäämä vinyyliaetaattimonomeeria on alle 0,35 prosenttia, menetelmässä voidaan käyttää esimerkiksi vetysulfiittia pelkistysaineena.

30
35

Näillä tekniikan nykytasoa kuvaavassa kirjallisuudessa vettä sisältävien polymeeridispersioiden jäännösmonomeeripitoisuuden alennukseen suositelluilla menetelmillä on tavallisesti mahdollista saavuttaa säännöllisesti jäännösmonomeeripitoisuus 1 paino-%, vettä sisältävästä polymeeridispersiosta laskettuna, ilman mitään suurempia vaikeuksia. Luonnollisesti näillä menetelmillä on mahdollista saavuttaa pienempiäkin jäännösmonomeeripitoisuuksia kuin 1 paino-%, samalla tavalla laskettuina.

30
35

Rajan 1 paino-% alapuolella vaikeudet alentaa jäännösmonomeeripitoisuutta kuitenkin lisääntyvät silloin, kun jäännösmonomeerit koostuvat vähintään kahdesta erilaisesta monomeeristä A ja B, koska tämä jäännösmonomeerien erilaisuus aiheuttaa yleensä sen, että niillä on myös erilainen liukoisuus sekä dispersion vettä sisältävään väliaineeseen

että dispergoituneisiin polymeerihiukkasiin. Tämä johtaa erilaisten jäännösmonomeerien A ja B tapauksessa tavallisesti erilaisiin jakaantumistasapainotiloihin vettä sisältävän polymeeridispersio-
 5 seurauksena, että tunnettuja, jäännösmonomeeripitoisuuksien alentamiseen soveltuvia menetelmiä käytettäessä - ja edellä mainitun rajan 1 paino-% alapuolella yhä oleellisemmassa määrin - erilaisten jäännösmonomeerien väheneminen ei tapahdu yhdenmukaisesti. Toisin sanoen vähentämiseen käytettävä menetelmä alentaa joko ensisijaisesti niiden jäännösmonomeerien pitoisuutta, jotka ovat sijoittuneet suurimmaksi osaksi dispersio-
 10 n vettä sisältävään väliaineeseen, tai ensisijaisesti niiden jäännösmonomeerien pitoisuutta, jotka esiintyy ensisijaisesti dispergoituneissa polymeerihiukkasissa.

Tämän keksinnön päämääränä oli siksi tarjota käytettäväksi menetelmä sellaisen, vettä sisältävän polymeeridispersio-
 20 n vähintään kahdesta erilaisesta jäännösmonomeerista A ja B koostuvan jäännösmonomeerisisällön pienentämiseksi, jonka jäännösmonomeeripitoisuus on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 1 paino-% (polymeeridispersio-
 n massasta laskettuna), joka menetelmä pienentää mainittujen ainakin kahden erilaisen jäännösmonomeerin pitoisuutta yhdenmukaisemmin kuin tekniikan nykytasoa edustavat menetelmät.

Ratkaisuksi tarjotaan sellainen menetelmä vettä sisältävän polymeeridispersio-
 25 n valmistamiseksi, jossa muodostetaan polymeerin, joka sisältää vähintään kahta erilaista, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittävää monomeeria A ja B kemiallisesti sitoutuneessa muodossa, vettä sisältävä dispersio sinänsä tunnetulla tavalla niin, että vapaiden, ts. kemiallisesti sitoutumattomien, ainakin yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen käsittävien monomeerien yhteenlaskettu pitoisuus vettä sisältävässä polymeeridispersiossa, dispersio-
 30 n massasta laskettuna, on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 1 paino-%, ja sen jälkeen mainittua jäännösmonomeeripitoisuutta pienennetään radikaalire-
 35

doksi-initiaattorisysteemin avulla, joka käsittää ainakin yhden hapetteen ja ainakin yhden pelkisteen, ja jolle menetelmälle on tunnusomaista, että kyseinen redoksi-initiaattorisysteemi sisältää pelkisteenä ketonin, jonka rakenteeseen sisältyy 3 - 8 C-atomia, vetysulfiitti-ionin HSO₃⁻ kanssa muodostaman additiotuotteen (adduktin), sellaisen adduktin konjugaattihapon (so. ketonin rikkihapokkeen H₂SO₃ kanssa muodostaman adduktin) tai mainittujen adduktien seoksen. Luonnollisesti keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa myös jäännösmonomeeripitoisuuksien ollessa alueella 10⁻³ - 0,5 paino-% tai 10⁻³ - 0,1 paino-%, vettä sisältävästä polymeeridispersiosta laskettuna. Sama pätee silloin, kun mainitut lähtömonomeeripitoisuudet perustuvat vettä sisältävän polymeeridispersioon polymeerisisältöön.

Keksinnön perustana olevan tehtävän ratkaisussa voitiin lähteä seuraavasta tekniikan nykytasoa kuvaavasta kirjallisuudesta: Lehdessä Acta Polymerica 41 (1990), nro 3, sivulta 187 eteenpäin on julkaistu tutkimus radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emulsiossa tapahtuvan vinyyliaetaatin polymeroinnin kinetiikasta käytettäessä käynnistykseen radikaaliredoksi-initiaattorisysteemiä, joka koostuu kaliumpersulfaattista ja asetoninatriumvetysulfiitista. Julkaisu Polymer 35 (1994), nro 13, 2859 - 2861 käsittelee vastaavaa vinyylipropionaatilla tehtyä kinetiikka-tutkimusta. Julkaisu Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 28 (1990) 411 - 424 koskee radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emulsiossa tapahtuvaa vinyyliaetaatin polymerointia, jossa käynnistys toteutetaan kaliumpersulfaattista ja sykloheksanoninatriumvetysulfiitista koostuvalla radikaaliredoksi-initiaattorisysteemillä. Erotuksena keksinnön mukaiseen menetelmään mainitut tekniikan nykytasoa edustavia menetelmiä on sovellettu ainoastaan yhteen, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävään monomeeriin.

Julkaisussa Journal of Elastomers and Plastics 24 (1992) on sivulta 192 alkaen esitetty vinyyliasetaatista, jonka osuus on vähintään 50 mol-%, ja n-butyylimakrylaatista koostuvan seoksen polymerointi radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emulsiossa käyttämällä käynnistyksessä radikaaliredoksi-initiaattorina kaliumpersulfaattia ja sykloheksanoninatriumvetysulfiittia. Samoin kuin edellä mainituissa tekniikan nykytasoa edustavissa menetelmissä tässäkin tapauksessa koko määrä polymeroitavaa seosta laitetaan polymerointiastiaan, ennen kuin radikaalipolymerointi vettä sisältävässä emulsiossa aloitetaan.

Kaikissa suoritusesimerkeissä tulokseksi saadut vettä sisältävät polymeeridispersiot sisälsivät enemmän kuin 1 paino-% polymeroitumattomia monomeereja.

Julkaisu DE-A 3 239 212 suosittelee sellaisen radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin käyttämistä, joka sisältää pelkisteenä ketonibisulfiittia, vettä sisältävien primaaridispersioiden valmistamiseen menetelmällä, joka käsittää radikaalipolymeroinnin vettä sisältävässä emulsiossa. Suoritusesimerkit rajoittuvat vettä sisältäviin vinyyliasetatti-eteenikopolymeeridispersioihin, jotka sisältävät mukaan polymeroituneena toissijaisia määriä akryylihappoa.

Toisin sanoen tässäkin tapauksessa, samoin kuin aikaisemmin mainituissa tekniikan nykytasoa edustavissa menetelmissä, suositus käyttää radikaaliredoksi-initiaattorisysteemejä, jotka sisältävät pelkisteenä ketonibisulfiittia, rajoittuu pääasiallisesti pääpolymerointireaktion toteuttamiseen, jossa käytetään ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittäviä monomeereja, joista päämonomeerina on vinyyliasetatti. Kaikissa julkaisussa DE-A 3 239 212 esitetyissä suoritusesimerkeissä tämä pääpolymeroitumisreaktio päättyy (tuloksena olevista vettä sisältävistä polymeeridispersioista laskettuna) jäännösmonomeeripitoisuuksien ollessa selvästi yli 1 paino-% ja akryylihapopitoisuuksien ollessa yli 1 000 mg/kg dispersiota, ja tässäkin tapauksessa vähintään 90 paino-% radikaalipolyme-

roitavista monomeereista laitetaan polymerointiastiaan, ennen kuin radikaalipolymerointi vettä sisältävässä emulsiossa aloitetaan. US-patenttijulkaisussa 2 716 107 on tuotu esimerkissä V esille butadieenistä ja styreenistä koostuvan monomeeriseoksen polymerointi radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emulsiossa asetoninatriumvetysulfiittia sisältävän radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin ollessa läsnä. Saavutettu polymeroitumiskonversio oli vain 55 %.

Oleellinen ero keksinnön mukaisen menetelmän ja esille tuotujen, tekniikan nykytasoa edustavien menetelmien välillä on siis ennen kaikkea se, että keksinnön mukainen menetelmä otetaan käyttöön pääasiassa vasta silloin, kun relevantit tekniikan nykytason mukaiset prosessit päättyvät, nimittäin pääpolymeroitumisreaktion päätyttyä.

Tässä vaiheessa todettakoon vielä, että vettä sisältävään väliaineeseen dispergoituneen polymeerin luonne ei ole oleellinen keksinnön mukaisen prosessin tuloksen kannalta. Toisin sanoen termi polymeeri kattaa tässä sekä polykondensaatiotuotteet, kuten esimerkiksi polyesterit, että polyadditiotuotteet, kuten polyuretaanit, samoin kuin polymeerit, joita voidaan valmistaa ioni- tai radikaalipolymeroimalla pelkästään monomeereja, jotka sisältävät ainakin yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen, ja mainittujen tyyppien sekoitusvaihtoehdot. Oleellista on ainoastaan se, että vettä sisältävään väliaineeseen dispergoituneen polymeerin muodostukseen on osallistunut vähintään kaksi, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävää monomeeria A ja B, niin että ylipäänsä voi syntyä jäännösmonomeerien poistoon liittyvä ongelma. Tavalla, jolla polymeeri muodostetaan mainituista vähintään kahdesta, ainakin yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen sisältävästä monomeerista, ei keksinnön mukaan ole merkitystä. Se voi tapahtua ioni- tai radikaalipolymeroimalla, polymerointia vastaavilla reaktioilla tai suoralla polyadditiotiolla tai polykondensaatiolla. Lisäksi todettakoon vielä, että ilmaisu "vettä sisältävä polymeeridispersio" kattaa ilman

mitään lisäyksiä tässä tekstissä sekä vettä sisältävät primaari- että vettä sisältävät sekundaaridispersiot.

Vettä sisältävien polymeeridisersioiden valmistusta edellä mainituista erilaisista polymeerityypeistä on kuvattu aikaisemmin monissa lähteissä, ja se on ammattimiehelle riittävän tuttua [vrt. esimerkiksi Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, osa 3, 1987, sivulta 659 alkaen; D. C. Backley, High Polymer Lattices, osa 1, 1966, sivulta 35 alkaen; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, 1972, luku 5, sivulta 246 alkaen; D. Dietrich, Chemie in unserer Zeit 24 (1990) 135 - 142; Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, New York 1965; julkaisu DE-A 4 003 422; ja Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer Verlag, Berliini 1969].

Ainakin yhden eteenimonotyydyttymättömän ryhmän sisältävinä monomeereina tulevat keksinnön mukaisessa menetelmässä kysymykseen mm. varsinkin yksinkertaisella tavalla radikaalipolymeroitavissa olevat monomeerit, kuten olefiinit, esimerkiksi eteeni; vinyyliaromaattiset monomeerit, kuten styreeni, α -metyylistyreeni, o-klooristyreeni ja vinyylitolueenit; vinyylialkoholista ja 1 - 18 C-atomia sisältävistä monokarboksyylihapoista muodostetut esterit, kuten vinyyliasetaatti, vinyylipropionaatti, vinyylinbutyraatti, vinyylilauraatti ja vinyylistearaatti; α, β -monoeteenityydyttymättömistä mono- tai dikarboksyylihapoista, jotka sisältävät edullisesti 3 - 6 C-atomia, erityisesti esimerkiksi akryylihaposta, metakryylihaposta, maleiinihaposta, fumaarihaposta tai itakonihaposta, ja alkanoleista, jotka sisältävät yleensä 1 - 12 C-atomia, edullisesti 1 - 8 ja erityisesti 1 - 4 C-atomia, muodostetut esterit, erityisesti esimerkiksi akryyli- ja metakryylihapon metyyli-, etyyli-, n-butyli-, isobutyli- ja 2-etyyliheksyyliesterit, maleiinihapon dimetyyliesteri ja maleiinihapon n-butyliesteri; α, β -monoeteenityydyttymät-

tömien karboksyylihapojen nitriilit, kuten akrylinitriili; sekä konjugoituneet C_{4-8} -dieenit, kuten 1,3-butadieeni ja isopreeni. Yksinomaan radikaalipolymerointimenetelmällä vettä sisältävässä emulsiossa valmistettavien, vettä sisältävien polymeeridispersioiden tapauksessa mainitut monomeerit muodostavat yleensä päämonomeerit, joiden yhteenlaskettu osuus on tavallisesti yli 50 paino-% mainitulla menetelmällä polymeroitavien monomeerien kokonaismäärästä. Normaaliolosuhteissa (25 °C, 1 baari) näillä monomeereilla on yleensä vain kohtalainen tai vähäinen liukenevuus veteen.

Monomeereja, joilla on edellä mainituissa olosuhteissa suuri vesiliukoisuus, ovat esimerkiksi α, β -monoeteenittydyttymättömät mono- ja dikarboksyylihapot ja niiden amidit, kuten esimerkiksi akryylihapo, metakryylihapo, maleiinihapo, fumaarihapo, itakonihapo, akryyliamidi ja metakryyliamidi, vinyylisulfonihapto ja sen vesiliukoiset suolat sekä N-vinyylipyrrolidoni.

Yksinomaan radikaalipolymerointimenetelmällä vettä sisältävässä emulsiossa valmistettavien, vettä sisältävien polymeeridispersioiden tapauksessa edellä mainittuja monomeereja, joilla on suuri vesiliukoisuus, polymeroidaan normaalisti päämonomeerien kanssa ainoastaan muuntavina monomeereina määriä, jotka ovat alle 50 paino-%, yleensä 0,5 - 20 paino-%, edullisesti 1 - 10 paino-%, polymeroitavien monomeerien kokonaismäärästä.

Monomeerit, jotka lisäävät yleensä vettä sisältävistä polymeeridispersioista muodostettujen kalvojen sisäistä lujuutta, sisältävät tavallisesti ainakin yhden epoksi-, hydroksyyli-, N-metylooli- tai karbonyyliryhmän, tai vähintään kaksi konjugoitumatonta eteenittydyttymättömää kaksoissidosta. Esimerkkejä niistä ovat 3 - 10 C-atomia sisältävien α, β -monoeteenittydyttymättömien karboksyylihapojen N-alkyloliamidit ja niiden 1 - 4 C-atomia sisältävien alkenolien kanssa muodostamat esterit, joista aivan

erityisen edullisia ovat N-metylooliakryyliamidi ja N-metylolimetakryyliamidi, kaksi vinylideeniryhmää sisältävät monomeerit ja kaksi alkenyyliiryhmää sisältävät monomeerit. Erityisen edullisia ovat tällöin kahdenarvoisten alkoholi-

5 lien α, β -monoeteenittydyttymättömien monokarboksyylihappojen kanssa, joista edullisia ovat akryyli- ja metakryylihappo, muodostamat diesterit. Esimerkkejä sellaisista kaksi konjugoitumatonta eteenittydyttymätöntä kaksoissidosta sisältävistä monomeereista ovat alkyleeniglykolidiakrylaatit ja -dimetakrylaatit, kuten eteeniglykolidiakrylaatti,

10 1,3-buteeniglykolidiakrylaatti, 1,4-buteeniglykolidiakrylaatti ja propeeniglykolidiakrylaatti, divinyylibentseeni, vinyylimetakrylaatti, vinyyliakrylaatti, allyylimetakrylaatti, allyyliakrylaatti, diallyylimaleaatti, diallyylifumaraatti, metyleenibisakryyliamidi, syklopentadienyyliakrylaatti ja triallyylisyanuraatti. Erityisen merkityksellisiä ovat tässä yhteydessä myös metakryylihapon ja akryylihapon C_{1-8} -hydroksialkyyliesterit, kuten hydroksietyyli-, n-hydroksipropyyli- ja n-hydroksibutyyliaakrylaatti

15 ja -metakrylaatti, sekä sellaiset yhdisteet kuin diasetoniakryyliamidi ja asetyyliasetoksietyyliakrylaatti ja -metakrylaatti. Yksinomaan radikaalipolymerointimenetelmällä vettä sisältävässä emulsiossa valmistettävien, vettä sisältävien polymeeridisersioiden tapauksessa edellä mainittuja monomeereja polymeroidaan päämonomeerien kanssa useimmiten määriä, jotka ovat 0,5 - 10 paino-% polymeroitavien monomeerien kokonaismäärästä.

20

Keksinnön mukaisen menetelmän edut pääsevät oikeuksiinsa erityisesti silloin, kun poistettavat jäännösmonomeerit käsittävät useamman kuin kaksi erilaista, ainakin yhden eteenittydyttymättömän ryhmän sisältävää monomeeria. Toisin sanoen sen käyttö on edullista silloin, kun keksinnön mukaisesti käsiteltävä vettä sisältävä polymeeridispersio sisältää kolmea, neljää, viittä, kuutta tai vielä

30

useampaa jäännösmonomeeria, jotka ovat keskenään erilaisia.

Tämä pätee ennen kaikkea silloin, kun vettä sisältävän polymeeridispersioon sisältämät jäännösmonomeerit on saatu aikaan siten, että niillä on jälkipolymerointiolosuhteissa, edullisesti noin 55 °C:n lämpötilassa ja noin 1 baarin paineessa, oleellisesti toisistaan poikkeava molaalinen liukenevuus (L) 1 000 g:aan vettä (= molaalinen vesiliukoisuus) (yleensä nämä liukoisuudet ovat suurin piirtein samoja kuin liukoisuudet 25 °C:n lämpötilassa ja 1 baarin paineessa).

Merkittäessä kirjaimella A jäännösmonomeeriseoksen sitä jäännösmonomeeria, jolla on suurin molaalinen liukoisuus (L_A), ja kirjaimella B sitä jäännösmonomeeria, jolla on pienin molaalinen liukoisuus (L_B), keksinnön mukainen tulos on suurin piirtein riippumaton siitä, onko suhteen L_A/L_B arvo $\geq 1,1$ vai $\geq 1,5$ vai ≥ 2 vai ≥ 5 vai ≥ 10 vai ≥ 50 vai ≥ 100 vai $\geq 1\ 000$ vai $\geq 100\ 000$.

Toisin sanoen keksinnön mukainen tulos saavutetaan yleensä silloin, kun jäännösmonomeerit sisältävät ainakin yhden sellaisen jäännösmonomeerin, joka sisällytettiin edellä mahdollisia jäännösmonomeereja lueteltaessa kohtalaisesti tai niukasti veteen liukenevien ryhmään, ja ainakin yhden sellaisen jäännösmonomeerin, joka sisällytettiin ryhmään, jolla on suuri vesiliukoisuus.

Keksinnön mukainen tulos saavutetaan myös silloin, kun jäännösmonomeeriseos ei sisällä vinyyliasettaattia tai vinyyliasettaattia ja eteeniä. Sama pätee silloin, kun dispergoitunut polymeeri sisältää polymeroituneena alle 50 paino-% vinyyliasettaattia tai vinyyliasettaattia ja eteeniä.

Keksinnön mukainen tulos saavutetaan erityisesti myös silloin, kun jäännösmonomeeriseos sisältää ainakin yhtä veteen erityisen niukasti liukenevista monomeereista styreeni, butadieeni, n-butyyliakrylaatti ja 2-etyylihek-

syyliakrylaatti ja ainakin yhtä veteen erityisen hyvin liukenevista monomeereista akryylihapo, metakryylihapo, itakonihapo, akryyliamidi ja metakryyliamidi. Mutta myös silloin, kun jäännösmonomeeriseos sisältää ainakin yhden edellä erityisen hyvin liukeneviksi mainituista monomeereista lisäksi jo kohtalaisesti veteen liukenevia monomeereja, kuten metyylimetakrylaattia, vinyyliaasettaattia ja/tai akryylinitriiliä, on keksinnön mukainen menetelmä suositeltava.

10 Tässä yhteydessä kannattaa erityisesti mainita keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä saavutettava, täysin tyydyttävä akryylinitriilin jäännöspitoisuuden alenema, koska sen poistoa pidetään aivan yleisesti vaikeana.

On kuitenkin korostettava aivan erityisesti, että
15 keksinnön mukainen menetelmä jäännösmonomeerien poistamiseksi vettä sisältävistä polymeeridispersioista poistaa myös akryylihapon täydellisesti ja alentaa akryylihapon pitoisuutta erityisen tehokkaasti silloin, kun toisena jäännösmonomeerina on samanaikaisesti läsnä akryylinitriiliä. Keksinnön mukaisesta menetelmästä poiketen ei aikaisemmin, tekniikan nykytasoa edustavien, vettä sisältävien polymeeridispersioiden jäännösmonomeeripitoisuuksien alentamiseen soveltuvien menetelmien avulla, ole ollut mahdollista saavuttaa akryylihappojäännösmonomeeripitoisuuksia
25 (akryylihapon ollessa anionisessa ja/tai hapon muodossa), jotka olisivat olleet pienempiä kuin 100 tai 50 mg, saati sitten alle 40 tai 25 mg tai jopa alle 10 mg akryylihappoa kilogrammaa kohden dispergoitunutta polymeeria. Keksinnön mukaisesti on jopa mahdollista saavuttaa akryylihapon jäännöspitoisuus 1 mg kilogrammaa kohden vettä sisältävää polymeeridispersiota tai kilogrammaa kohden dispergoitunutta polymeeria ja vieläkin pienempi jäännöspitoisuus, tavallisesti ilman mitään erityisiä vaikeuksia. Nämä pienemmät jäännösmonomeeripitoisuudet ovat saavutettavissa
30 myös muiden mainittujen monomeerien tapauksessa.
35

Akryylihappopitoisuuden vastaava alennus strippaamalla vesihöyryn avulla olisi kyllä teoriassa ajateltavissa mutta ei käytännössä toteutettavissa sen vaatiman erittäin pitkän ajan ja erittäin suuren höyrynkulutuksen johdosta, ja tähän saakka jälkipolymerointiin suositellut menetelmät, jotka perustuvat radikaali-initiaattorisysteemiin käyttämiseen, kohdistuvat oleellisesti joko vain vesifaasiin tai polymeeriin liuenneeseen akryylihappoon tai tuottavat vaadittavien käyttömäärien puitteissa sellaisia määriä mitä erilaisimpia seuraustuotteita, että niillä samalla aiheutetaan vahinkoa vettä sisältävälle polymeeridispersiolle.

Keksinnön mukaisen menetelmän edullisuuden katsotaan, tämän pätemättä välttämättä yleisesti, johtuvan lisäksi siitä, että pelkisteenä käytettävä, alemman ketonin ja vetysulfiitin välinen addukti on luonteeltaan amfifii-linen. Toisin sanoen sillä on sekä lipofiilisiä että hydrofiilisiä ominaisuuksia. Myös adduktianionin pieni pinta-
varaustiheys lienee erityisen tärkeä. Keksinnön mukaisen prosessin kuluessa edellä mainituista addukteista otaksuttavasti muodostuu vastaavia amfifiiilisiä radikaaleja, jotka sitten kykenevät tunkeutumaan sekä polymeerifaasin että vesipitoisen faasin sisään. Toisin sanoen tekniikan nykytasoa edustavista menetelmistä poiketen keksinnön mukainen menettelytapa vaikuttaa siis otaksuttavasti sekä siihen osaan jäännösmonomeereja, jotka ovat dispersion vettä sisältävässä väliaineessa (so. erityisesti niihin jäännösmonomeereihin, joilla on suuri vesiliukoisuus), että siihen osaan jäännösmonomeereja, jotka pidättyvät polymeerihukasiin (so. erityisesti niihin jäännösmonomeereihin, joiden vesiliukoisuus on vähäinen).

Vaikutuksen kohdistuminen molempiin mahdollisiin faaseihin, joissa jäännösmonomeereja voi esiintyä, on luonnollisesti edullista myös kunkin eri monomeerilajin vähentämiseksi ja lienee syynä keksinnön mukaisesti saavu-

tettavaan, huomattavan tehokkaaseen akryylihappopitoisuuden alenemiseen.

Keksinnön mukaisesti käytettävien adduktien pelkistyskäytön seurauksena syntyvät tuotteet saattavat lisäksi
5 heikentää vettä sisältävän polymeeridispersio-
n laatua (varsinkin stabiilisuutta) pienessä määrin. Tämä tarjoaa
myös mahdollisuuden käyttää keksinnön mukaista menetelmää
ja stabiilisuutta heikentävää strippausmenetelmää samanaikaisesti, ts. yhdistää suoraan kemiallinen ja fysikaalinen
10 jäännösmonomeeripitoisuuden pienentäminen, kuten US-patenttijulkaisussa 4 529 753 on suositeltu.

Toinen keksinnön mukaisen menetelmän etu perustuu siihen, että sitä voidaan - päinvastoin kuin esimerkiksi
15 jäännösmonomeerien poistoa strippaamalla vesihöyryn avulla - soveltaa vaikeuksitta suurin piirtein vettä sisältävän polymeeridispersio-
n kiintoainepitoisuudesta (kiintoaineksen tilavuusosuudesta suhteessa polymeeridispersio-
n tilavuuteen) riippumattomasti. Toisin sanoen kiintoainepitoisuus voi olla niin 10 - 50 til-% kuin 20 - 60 til-% mutta
20 myös 30 - 70 til-%, kuten on asia esimerkiksi julkaisun DE-A 4 213 965 mukaisten vettä sisältävien polymeeridispersioiden tapauksessa, jolloin sovellettavuus kiintoainepitoisuuksien ollessa korkeita (50 - 70 til-% ja korkeampiakin) on erityisen kiinnostavaa.

Vettä sisältävillä polymeeridispersioilla, joissa
25 dispergoitunut polymeeri sisältää akryylihappomonomeeria kemiallisesti sitoutuneena, on merkitystä mitä erilaisimilla käyttöalueilla, minkä vuoksi akryylihappojäännösmonomeerin vähentämiseen liittyvä ongelma on erityisen vakava.
30

Monesti dispergoituneeseen polymeeriin sisällytetään muiden ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävien monomeerien ohella akryylihappoa pelkästään tai myös polymeerin dispersio-
35 neessa stabiloimiseksi. Kyseisissä tapauksissa sisällyte-

tyn akryylihapon pitoisuus on yleensä 0,1 - 5 paino-%, edullisesti 0,5 - 4 paino-%, dispergoituneesta polymeerista laskettuna. Akryylihapon vaikutus vettä sisältävien polymeeridispersioiden reologisiin ominaisuuksiin perustuu, samoin kuin sen stabiloiva vaikutus, siihen ominaisuuteen, että se muodostaa dissosioituessaan karboksylaatti-ionin. Ensin mainittu vaikutus on huomattava erityisesti silloin, kun polymeeriin sisällytetyn akryylihapon määrä on vähintään 5 paino-% ja korkeintaan 60 paino-% polymeerista. Jos edellä mainitun määrän akryylihappoa sisältävien polymeerien vettä sisältävien dispersioiden pH-arvoa nostetaan, niiden dynaaminen viskositeetti kohoaa melkoisesti. Siksi sellaisia vettä sisältäviä dispersioita käytetään edullisesti sakeutusdispersioina (vrt. esimerkiksi DE-patenttijulkaisut 1 164 095, 1 264 945, 1 258 721, 1 546 315 ja 1 265 752). Ne valmistetaan tällöin happamassa väliaineessa, jonka viskositeetti on suhteellisen alhainen. Sakeuttava vaikutus saadaan aikaan vasta käyttöpaikalla nostamalla pH:ta. Yhdessä tapauksessa jäännösmonomeeripitoisuuden pienennys toteutetaan siis vettä sisältävän polymeeridisersion valmistuspaikalla dispersion vettä sisältävän väliaineen pH-arvon ollessa alle 7. Toinen sellainen tilanne esiintyy silloin, kun dispergoitunut polymeeri sisältää N-alkyloliryhmiä, kuten esimerkiksi N-metyloliryhmiä, jotka vettä sisältävän polymeeridisersion muodostaessa kalvon happamalla pH-alueella pystyvät osallistumaan silloittumiseen johtaviin kondensaatioreaktioihin (vrt. DE-patenttijulkaisu 4 040 959 ja EP-hakemusjulkaisu 147 759). Tältä kannalta katsottuna on erityinen etu, että keksinnön mukaista menetelmää jäännösmonomeerien poistamiseksi voidaan käyttää sekä happamalla että emäksisellä pH-alueella. Toisin sanoen dispersion vettä sisältävän väliaineen sopiva pH-alue on 1 - 12; edullinen on pH-alue kahdesta vajaan seitsemään ja erityisen edullinen pH-alue 2 - 6, ja aivan erityisen suosi-

teltavaa on toteutus pH-alueella 2 - 5. Keksinnön mukaisen jäännösmonomeeripitoisuuden alennuksen toteuttaminen happamassa vettä sisältävässä väliaineessa on edullista myös siinä tapauksessa, että keksinnön mukaisesti käytettävän radikaaliredoksi-initiaattorisysteeminredokspotentiaalin arvo on suurempi happamalla pH-alueella, jolloin saavutetaan tavallisesti suurempi radikaalien tuotanto.

Mitä tulee keksinnön mukaisessa jäännösmonomeeripitoisuuden alentamisessa käytettäviin lämpötiloihin, lämpötila-alue 0 - 100 °C, edullisesti alue 20 - 100 °C ja yleensä alue 20 - 85 °C on suositeltava. Erityisen edullista on toteuttaa keksinnön mukainen jälkipolymerointi tuloksena olevan vettä sisältävän polymeeridispersioiden alimman kalvonmuodostuslämpötilan (MFT, valkoisuusaste) yläpuolella. Sellaisten vettä sisältävien polymeeridispersioiden tapauksessa, joiden MFT on alle 0 °C, dispergoituneen polymeerin staattinen lasittumislämpötila T_g (DSC, lasittumislämpötila-alueen keskipiste) on sama kuin MFT (vrt. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, osa A21, VCH, Weinheim 1992, s. 169). Edullisesti työskentelylämpötila on vähintään 20 °C, mieluummin vähintään 40 °C, edullisemmin vähintään 60 °C, vielä mieluummin vähintään 80 °C ja aivan erityisen edullisesti vähintään 100 °C relevanttien MFT- tai T_g -arvojen yläpuolella. Sellaisten polymeeridispersioiden tapauksessa, joilla on useampia kuin yksi T_g -arvo, voidaan soveltaa niistä alinta. Edellä mainittujen ehtojen pitäisi päteä yleisesti radikaalimekanismilla toteutettaviin jälkipolymerointeihin vettä sisältävissä polymeeridispersioissa.

Reaktiolämpötilan noustessa kasvaa vaara, että pelkisteenä käytettävä addukti hajoaa ja sen ketonikomponentti haihtuu. Sen vuoksi keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan edullisesti autoklaavissa, kun lämpötila on arvon 100 °C tienoilla ja sen yläpuolella. Erityisen edullinen

lämpötila-alue on 20 - 65 °C ja aivan erikoisen edullinen 40 - 65 °C. Paine voi olla esimerkiksi 1 - 15 baaria.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan, kuten jo mainittiin, soveltaa erityisesti sellaisiin vettä sisältäviin polymeeridispersioihin, joiden dispergoitunut polymeeri, ennen keksinnön mukaista jäännösmonomeeripitoisuuden alennusta, valmistetaan vettä sisältävässä emulsiossa toteutettavalla radikaalipolymeroinnilla ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittävistä monomeereista, minkä vuoksi kaikki tässä tekstissä mainittu koskee ennen kaikkea sellaisia, radikaalipolymerointimenetelmällä vettä sisältävässä emulsiossa valmistettuja, vettä sisältäviä primaaridispersioita. Radikaalipolymerointi vettä sisältävässä emulsiossa toteutetaan tällöin syöttömenetelmällä. Toisin sanoen pääosa polymeroitavista monomeereista, yleensä 50 - 100 paino-%, edullisesti 70 - 100 paino-%, erityisen edullisesti 80 - 100 paino-% ja aivan erityisen edullisesti 90 - 100 paino-% niiden kokonaismäärästä, lisätään polymerointiastiaan vasta radikaalipolymeroitumisen vettä sisältävässä emulsiossa alettua polymerointiastiasa jo olevien monomeerien polymeraation etenemisen mukaan. Yleensä lisäys tapahtuu jatkuvasti syöttämällä (yleensä puhtaana monomeerisyötteenä tai vettä sisältävään faasin esiemulgoituna) ja niin, että vähintään 80 paino-%, edullisesti vähintään 90 paino-% ja aivan erityisen edullisesti vähintään 95 paino-% polymerointiastiasa jo olevista monomeereista on polymeroitunut. Dispergoituneiden polymeerihiukkasten hiukkaskoon säätämiseen voidaan tällöin käyttää ns. vettä sisältäviä siemenpolymeeridispersioita (vrt. julkaisu EP-B 40 419 ja Encyclopedia of Polymer Science and Technology, osa 5, John Wiley & Sons, Inc., New York 1966, s. 847).

Polymeraation radikaali-initiaattoreina edellä kuvatussa pääpolymerointireaktiossa tulevat kysymykseen kaikki sellaiset initiaattorit, jotka kykenevät käynnistä-

mään radikaalipolymeroitumisen vettä sisältävässä emulsiossa. Kysymykseen voivat tulla tällöin niin peroksidit kuin atsoyhdisteet. Luonnollisesti kysymykseen tulevat kuitenkin myös redoksi-initiaattorisysteemit. Yleensä pääpolymerointiin käytettävä radikaali-initiaattorisysteemi on erilainen kuin jälkipolymerointiin keksinnön mukaisesti käytettävä radikaali-initiaattorisysteemi. Yleensä myös vähintään 50 paino-%, monesti vähintään 75 paino-% ja useimmiten 90 paino-% pääpolymeroinnin yhteydessä polymeroitavista monomeereista polymeroidaan niin, että keksinnön mukaista pelkistettä ei ole läsnä. Toisin sanoen normaalisti pääpolymeroinnissa ei ole mukana lainkaan keksinnön mukaista pelkistettä. Radikaalipolymeroinnin vettä sisältävässä emulsiossa toteuttamiseksi pääpolymerointina erityisen tehokkaasti on toivottujen ominaisuuksien ja taloudellisuuden kannalta edullista käyttää radikaali-initiaattoreina peroksidirikkihappoa ja/tai sen alkalimetallisuoloja ja/tai sen ammoniumsuolaa. Käytettävä määrä radikaali-initiaattorisysteemiä on edullisesti 0,1 - 2 paino-% polymeroitavien monomeerien kokonaismäärästä. Taval- la, jolla radikaali-initiaattorisysteemi lisätään reaktio- astiaan kuvatus, vettä sisältävässä emulsiossa tapahtuvan radikaalipolymeroinnin kuluessa, on lähinnä toissijainen merkitys. Initiaattorisysteemi voidaan joko laittaa kokonaisuudessaan etukäteen reaktioastiaan tai sitä voidaan lisätä jatkuvasti tai aika ajoin vettä sisältävässä emulsiossa tapahtuvan radikaalipolymeroinnin aikana sen kulutuksen mukaan. Tämä riippuu ammattimiehen tuntemalla tavalla sekä initiaattorisysteemin kemiallisesta luonteesta että polymerointilämpötilasta.

Edellä mainitusta seikasta seuraa suoraan, että reaktiolämpötilana edellä mainituksa, radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emulsiossa toteutettavassa pääpolymeroinnissa tulee kysymykseen koko alue 0 °C:sta 100 °C:seen; edullisesti käytetään kuitenkin lämpötiloja,

jotka ovat alueella 70 - 100 °C, edullisesti 80 - 100 °C ja erityisen edullisesti runsaasta 85 °C:sta 100 °C:seen.

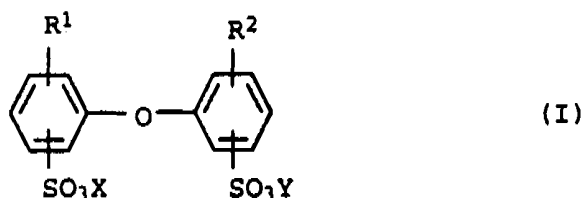
On mahdollista käyttää korotettua tai alennettua painetta, joten polymerointilämpötila voi olla myös korkeampi kuin 100 °C, jopa 130 °C ja ylikin. Helposti haihtuvia monomeereja, kuten eteeniä, butadieeniä tai vinyylidikloridia, polymeroidaan edullisesti korotetussa paineessa. Vettä sisältävässä emulsiossa toteutettavassa radikaalipolymeroinnissa on tietysti myös mahdollista käyttää molekyylimassaa sääteleviä aineita, kuten t-dodekyylimerkaptaania.

Vettä sisältävässä emulsiossa toteutettavassa radikaalipolymeroinnissa käytetään tavallisesti dispergointiaineita, jotka takaavat syntyvän vettä sisältävän polymeeridisersion stabiilisuuden. Sellaisina tulevat kymykseen sekä radikaalipolymeroinneissa vettä sisältävissä emulsioidissa tavanomaisesti käytettävät suojakolloidit että emulgointiaineet.

Sopivia suojakolloideja ovat esimerkiksi polyvinyylialkoholit, selluloosajohdokset ja polyvinyyli pyrrolidonia sisältävät kopolymeerit. Yksityiskohtainen kuvaus muista sopivista suojakolloideista löytyy teoksesta Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, nide XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, s. 411 - 420. Luonnollisesti voidaan käyttää myös emulgointiaineiden ja/tai suojakolloidien seoksia. Edullisesti dispergointiaineina käytetään yksinomaan emulgointiaineita, joiden suhteellinen molekyylimassa on tavanomaisesti, toisin kuin suojakolloideilla, alle 1 000. Ne voivat olla luonteeltaan joko anionisia, kationisia tai ionittomia. Pinta-aktiivisten aineiden seoksia käytettäessä eri aineosien täytyy tietysti olla keskenään yhteensopivia, mikä voidaan sitä epäiltäessä testata muutamilla yksinkertaisilla esikokeilla. Anioniset emulgointiaineet ovat yleensä keskenään ja ionittomien emulgointiaineiden

kanssa yhteensopivia. Sama pätee myös kationisiin emul-
gointiaineisiin, kun taas anioniset ja kationiset emul-
gointiaineet ovat useimmiten keskenään yhteensopimattomia.
Yleisesti käytettyjä emulgointiaineita ovat esimerkiksi
5 etoksyloidut mono-, di- ja trialkyyllifenolit (EO-aste =
3 - 50, alkyyliryhmä: 4 - 9 C-atomia sisältävä), etoksy-
loidut rasva-alkoholit (EO-aste = 3 - 50, alkyyliryhmä:
8 - 36 C-atomia sisältävä) sekä alkyylisulfaattien (alkyy-
liryhmä: 8 - 12 C-atomia sisältävä), etoksyloitujen alka-
10 nolien (EO-aste = 4 - 30, alkyyliryhmä: 12 - 18 C-atomia
sisältävä) ja etoksyloitujen alkyylifenolien (EO-aste =
3 - 50, alkyyliryhmä: 4 - 9 C-atomia sisältävä) rikkihap-
popuoliestereiden, alkyylisulfonihappojen (alkyyli-
liryhmä: 12 - 18 C-atomia sisältävä) ja alkyyliaryylisulfonihappo-
15 jen (alkyyli-
liryhmä: 9 - 18 C-atomia sisältävä) alkalimetal-
li- ja ammoniumsuolat. Muita sopivia emulgointiaineita on
esitetty teoksessa Houben-Weyl, Methoden der organischen
Chemie, nide XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme
Verlag, Stuttgart 1961, s. 192 - 208.

20 Sopiviksi pinta-aktiivisiksi aineiksi ovat lisäksi
osoittautuneet yhdisteet, joilla on yleinen kaava I,



25 jossa R^1 ja R^2 tarkoittavat vetyä tai C_{4-24} -alkyyli-
ryhmää mutta eivät ole molemmat yhtäaikaisesti vetyjä ja X ja Y
voivat olla alkalimetalli-ioneja ja/tai ammoniumioneja.
30 Edullisesti R^1 ja R^2 tarkoittavat kaavassa I suoraketjuisia
tai haarautuneita alkyyliryhmiä, jotka sisältävät 6 - 18
C-atomia ja erityisesti 6, 12 tai 16 C-atomia, tai vetyä,
jolloin R^1 ja R^2 eivät ole molemmat yhtäaikaisesti vetyjä.
X ja Y ovat edullisesti natrium-, kalium- tai ammoniumio-
35 neja, joista natrium on erityisen edullinen. Erityisen

edullisia ovat yhdisteet I, joissa X ja Y ovat natriumio-
neja, R^1 on 12 C-atomia sisältävä haarautunut alkyyliryhmä
ja R^2 on vety tai sama kuin R^1 . Usein käytetään teknisiä
seoksia, jotka sisältävät 50 - 90 paino-% monoalkyloitua
5 tuotetta, esimerkiksi Dowfax® 2A1:tä (Dow Chemical
Company'n tavaramerkki). Yhdisteitä I käytetään dispergoin-
tiaineina keksinnön mukaisessa menetelmässä edullisesti
yksinään ja erityisen edullisesti etoksyloitujen rasva-
alkoholien (EO-aste = 3 - 50, alkyyliryhmä: 8 - 36 C-ato-
10 mia sisältävä) kanssa sekoitettuina. Yhdisteet I ovat
yleisesti tunnettuja, esimerkiksi US-patenttijulkaisun
4 269 749 perusteella, ja niitä on kaupan.

Käytettävä dispergointiainemäärä on yleensä 1 -
3 paino-% radikaalipolymeroitavien monomeerien määrästä.

15 Edellä mainitut dispergointiaineet soveltuvat luon-
nollisesti aivan yleisesti keksinnön mukaisen menetelmän
välittömien tuotteiden stabilointiin. Keksinnön mukaisen
menetelmän välittömät tuotteet käsittävät kuitenkin myös
itse-emulgoituvien polymeerien vettä sisältävät disper-
20 siot, so. sellaisten polymeerien vettä sisältävät disper-
siot, joissa esiintyy ionisia ryhmiä, jotka etumerkiltään
samanlaisten varausten hylkimisen johdosta kykenevät saa-
maan aikaan stabiloitumisen. Keksinnön mukaisen menetelmän
välittömät tuotteet ovat edullisesti anionisesti stabiloi-
25 tuja (sisältävät erityisesti anionisia dispergointiainei-
ta).

Valmistettaessa keksinnön mukainen, vettä sisältävä
polymeeridispersio, jonka jäännösmonomeeripitoisuutta on
tarkoitus alentaa keksinnön mukaisesti, radikaalipolyme-
30 rointimenetelmällä vettä sisältävässä emulsiossa monomee-
rikoostumuksista, jotka sisältävät ainakin yhden eteeni-
tyydyttymättömän ryhmän käsittäviä monomeereja, keksinnön
mukaisen menetelmän kannalta merkityksellisiä ovat varsin-
kin monomeerikoostumukset, jotka sisältävät vähintään kah-

- ta erilaista, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittävää monomeeria ja lisäksi
- 70 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä
- 5 tai
- 70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä
- tai
- 70 - 99,9 paino-% vinyylidikloridia ja/tai vinylideenidikloridia
- 10 tai
- 40 - 99,9 paino-% vinyyliasetaattia, vinyylipropionaattia ja/tai eteeniä.
- Erityisen merkityksellisiä keksinnön mukaisen menetelmän kannalta ovat monomeerikoostumukset, jotka sisältävät
- 15
- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α, β -monoeteenityydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia (monomeereja A) ja
- 20
- 70 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä (monomeereja B)
- 25 tai
- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α, β -monoeteenityydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia (monomeereja A) ja
- 30
- 70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä (monomeereja B')
- tai
- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α, β -monoeteenityydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia (monomeereja A) ja
- 35

- 70 - 99,9 paino-% vinyylidikloridia ja/tai vinylideenikloridia (monomeereja B'')
- tai
- 5 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α , β -monoeteenityydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia (monomeereja A) ja
- 10 40 - 99,9 paino-% vinyyliasettaattia, vinyylipropionaattia ja/tai eteeniä (monomeereja B''').
- Aivan erityisen suuri merkitys keksinnön mukaisella menetelmällä on edellä mainittujen monomeerikoostumusten tapauksessa silloin, kun monomeerina A on akryylihappo.
- Lisäksi keksinnön mukainen menetelmä on suositeltava, kun kysymyksessä on sellaista monomeerikoostumusten radikaalipolymerointi vettä sisältävissä emulsioissa, jotka käsittävät
- 15 0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akrylinitriiliä ja
- 20 70 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä
- tai
- 25 0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akrylinitriiliä ja
- 70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä
- tai
- 30 0,1 - 40 paino-% vinyyliasettaattia ja/tai vinyylipropionaattia ja
- 60 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä.

Aivan erityisen suositeltava keksinnön mukainen menetelmä on kuitenkin silloin, kun kysymyksessä on sel-

- laisten monomeerikoostumusten radikaalipolymerointi vettä sisältävissä emulsioissa, jotka käsittävät
- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α, β -monoeteenityydyttymätöntä
- 5 karboksyylihappoa ja/tai sen amidia, erityisesti akryylihappoa,
- 0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akryyllinitriiliä ja
- 69,9 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12
- 10 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä
- tai
- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α, β -monoeteenityydyttymätöntä
- 15 karboksyylihappoa ja/tai sen amidia, erityisesti akryylihappoa,
- 0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akryyllinitriiliä ja
- 69,9 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä
- 20 tai
- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α, β -monoeteenityydyttymätöntä
- karboksyylihappoa ja/tai sen amidia, erityisesti akryylihappoa,
- 25 0,1 - 40 paino-% vinyylisetaattia ja/tai vinyylipropionaattia ja
- 59,9 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12
- C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä.
- 30

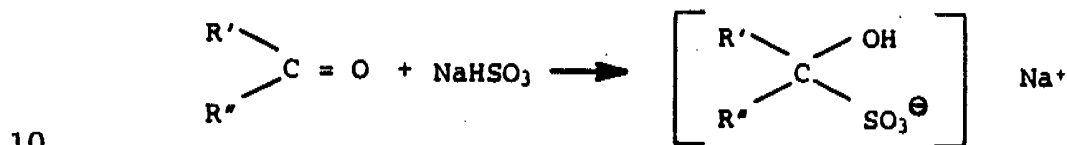
Edellä mainitut monomeerikoostumukset valitaan edullisesti siten, että tuloksena olevien dispergoituneiden polymeerien Tg-arvot ovat alle 50 °C, edullisesti alle 25 °C ja aivan erityisen edullisesti alle 0 °C (jopa

-70 °C). Luonnollisesti Tg-arvo voi kuitenkin olla myös yli 50 °C tai yli 100 °C.

Sellaisten jäännösmonomeereja sisältävien vesipitoisten dispersioiden tapauksessa, joiden dispergoitunut polymeeri muodostetaan ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittävistä monomeereista radikaalipolymeromalla vettä sisältävässä emulsiossa, yleensä jo mainituksa, radikaalimekanismilla vettä sisältävässä emulsiossa toteutettavassa pääpolymeroinnissa saavutetaan tai alitetaan jäännösmonomeeripitoisuusraja 1 paino-% koko vettä sisältävästä dispersiosta laskettuna. Tapauksissa, joissa tämä ei ole mahdollista, voidaan, kuten jo mainittiin, soveltaa keksinnön mukaista menetelmää jäännösmonomeeripitoisuuden alentamiseksi välittömästi pääpolymeroinnin jälkeen tai ensin käytetään tekniikan nykytasoa edustavia, jäännösmonomeerien vähentämiseen tarkoitettuja menetelmiä, jotka ovat sinänsä tunnettuja, edellä mainitun rajan saavuttamiseksi, ennen kuin jatketaan keksinnön mukaisesti keksinnön mukaisen menetelmän tarjoamien etujen hyödyntämiseksi. Pääpolymeroinnista voidaan yleensä siirtyä saumattomasti keksinnön mukaiseen jäännösmonomeeripitoisuuden alentamisvaiheeseen. Keksinnön mukaista radikaaliredoksiinitiaattorisysteemiä voidaan käyttää myös jo pääpolymerointireaktion yhteydessä.

Pelkisteenä keksinnön mukaisesti käytettävä alemman ketonin ja vetysulfiittianionin välinen addukti muodostuu molempia yhdisteitä sisältävässä vesipitoisessa väliaineessa automaattisesti. Merkkinä adduktin muodostumisesta on negatiivinen reaktiolämpö (eksotermi). Additiotuotetta ei yleensä ole mahdollista eristää vettä sisältävästä väliaineesta puhtaassa muodossa. Sen vuoksi keksinnön mukaista pelkistettä käytetään yleensä vesiliuoksena, joka sisältää alemmaa ketonia ja sopivaa vetysulfiitin lähdettä. Viimeksi mainittuna voidaan käyttää esimerkiksi SO₂:a, alkalimetallivetysulfiitteja tai alkalimetallidisulfiit-

tia. Edullisesti käytetään NaHSO_3 :a tai $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$:a. Jälkimmäisestä muodostuu vetysulfiittia hydrolyysin kautta. Ketonia, joka on yleensä suhteellisen helposti haihtuva, on tarkoituksenmukaista käyttää 1,2 - 1,5-kertaisesti ylimäärin suhteessa reaktion stökiometriaan (R' , R'' = orgaaninen ryhmä).



Sellainen ylimäärä toisaalta siirtää tasapainoa halutun adduktin muodostumista suosivaksi ja takaa myös siinä tapauksessa, että osa ketonista haihtuu keksinnön mukaisen jälkipolymeroinnin olosuhteissa, riittävän adduktipitoisuuden säilymisen vettä sisältävässä systeemissä.

15 Ketoneina, jotka sisältävät 3 - 8 hiiliatomia, edullisesti 3 - 5 hiiliatomia, tulevat kysymykseen niin alifaattiset kuin sykliiset ketonit, kuten esimerkiksi asetoni, metyylietyyliketoni, dietyyliketoni, asetyyliasetoni, metyyliasetoasetatti, sykloheksanoni, asetoli ja 4-hydroksi-4-metyyli-2-pentanoni, joista asetoni, metyylietyyliketoni ja dietyyliketoni ovat edullisia. Erityisen edullinen on asetoni. Tunnusomaista näille ketoneilla ja keksinnön kannalta oleellista niissä on se, että niiden vesiliukoisuus on lämpötilassa 25 °C vähintään 1 gramma 1 000 grammaa kohden vettä.

25 Luonnollisesti keksinnön mukaisesti käytettävät radikaaliredoksi-initiaattorisysteemit voivat sisältää kuvattujen adduktien lisäksi muitakin pelkisteitä, kuten pelkistäviä sokereita, esimerkiksi laktoosia ja fruktoosia, niiden johdoksia tai sulfiinihappoja, kuten hydroksi-metaanisulfiinihappoa tai alkyylisulfiinihappoja, kuten isopropyylisulfiinihappoa. Keksinnön mukaisesti käytettävät adduktit muodostavat kuitenkin edullisesti yli 25 paino-%, mieluummin yli 50 paino-% ja edullisesti yli 75 %

käytettävien pelkisteiden kokonaismäärästä, ja aivan erityisen edullisesti ne muodostavat ainoan pelkisteen.

Keksinnön mukaisesti käytettävien radikaaliredoksi-
initiaattorisysteemien hapettavana aineosana tulevat kysy-
5 mykseen esimerkiksi molekulaarinen happi, otsoni, radikaal-
lien muodostuksessa happea vapauttavat aineet, jotka eivät
ole rakenteeltaan peroksidea, kuten alkalimetallikloraa-
tit ja -perkloraatit, siirtymämetalliyhdisteet, kuten ka-
liumpermanganaatti, mangaanidioksidi ja lyijyoksidi, mutta
10 myös lyijytetra-asettaatti ja jodibentseeni. Edullisesti
käytetään kuitenkin peroksidea tai hydroperoksidea tai
niiden seosta.

Erityisen tehokkaiksi ovat niissä osoittautuneet
vetyperoksidi, peroksidirikkihappo ja sen suolat, varsin-
15 kin sen alkalimetallisuolat, pinaanihydroperoksidi,
t-butyylhydroperoksidi, dibentsoyyliperoksidi ja kumeeni-
hydroperoksidi. Edullisesti käytetään yksinomaan t-butyyl-
lihydroperoksidia.

Hapetetta ja pelkistettä tulisi yleensä käyttää
20 keksinnön mukaisen menetelmän puitteissa moolisuhteessa
0,1:1 - 1:0,1, edullisesti 0,5:1 - 1:0,5 ja erityisen
edullisesti 0,75:1 - 1:0,75. Edullisesti niitä käytetään
ekvivalenttisina määrinä.

Keksinnön mukaisesti käytettävä radikaaliredoksi-
initiaattorisysteemi voidaan lisätä keksinnön mukaisen me-
25 netelmän puitteissa periaatteessa yhdellä kertaa jäännös-
monomeereja sisältävään vesipitoiseen polymeeridispersi-
oon. Edullisesti lisätään kuitenkin korkeintaan hapete
yhdellä kertaa ja pelkiste syötetään jatkuvatoimisesti
muutaman tunnin kuluessa. Aivan erityisen edullista on
30 kuitenkin lisätä hapete ja pelkiste käsiteltävään, vettä
sisältävään polymeeridispersioon erillisinä syötteinä jat-
kuvatoimisesti muutaman tunnin kuluessa. Yleensä kumpikin
syöttö aloitetaan ja lopetetaan suurin piirtein yhtäaikai-
35 sesti, ts. syöttö tapahtuu suurin piirtein samaan tahtiin.

Syöttö on tarkoituksenmukaista tehdä vesiliuosten muodossa.

5 Käytettävä määrä keksinnön mukaisesti lisättävää radikaaliredoksi-initiaattorisysteemiä määräytyy luonnollisesti yhä läsnä olevan jäännösmonomeerimäärän ja sen halutun pienennysasteen mukaan.

10 Käytettävä määrä on yleensä 0,01 - 5 paino-%, edullisesti 0,1 - 1 paino-%, dispergoituneen polymeerin määrästä. Luonnollisesti on myös mahdollista käyttää keksinnön mukaisen prosessin päätyttyä muita menetelmiä jäännösmonomeeripitoisuuden alentamiseksi.

15 On huomattava, että keksinnön mukaisen jäännösmonomeerien vähentämisen tapauksessa ei ole tarpeellista käyttää keksinnön mukaista redoksi-initiaattorisysteemiä niin, että läsnä on sellaista vettä sisältävään reaktioväliaineeseen liukenevaa metalliyhdistettä, jonka metallikomponentti (esim. rauta, vanadiini tai niiden seos) voi esiintyä useilla hapetusasteilla. Tietysti myös käyttö sellaisen yhdisteen läsnä ollessa on mahdollista. Läsnä oleva
20 määrä on silloin yleensä 0,01 - 1 paino-%, lisättävänä metalliyhdistemääränä suhteessa hapetteeseen tai pelkisteeseen (komponenttiin, jota kulloinkin on läsnä alimäärä) laskettuna. Sellaisina yhdisteinä tulevat kysymykseen rauta(II)sulfaatti, rauta(II)kloridi, rauta(II)nitraatti,
25 rauta(II)asetaatti ja vastaavat rauta(III)suolat, ammonium- ja alkalimetallivanadaatit(V), vanadiini(III)kloridi, vanadyyli(V)trikloridi ja erityisesti vanadyyli(IV)sulfaattipentahydraatti. Monesti lisätään vielä kompleksinmuodostajia, jotka pitävät metallit reaktio-olosuhteissa liuenneina. Kuten radikaalipolymerointimenetelmiä
30 yleensäkin, voidaan myös keksinnön mukaista menetelmää käyttää sekä inerttikaasuatmosfäärissä (esim. N₂, Ar) että happea sisältävässä atmosfäärissä (esim. ilma).

35 Lopuksi mainittakoon vielä, että keksinnön mukaisesti käytettävät radikaaliredoksi-initiaattorisysteemit

5 mahdollistavat monomeeripitoisuuksien alentamisen tehok-
 kaasti suhteellisen lyhyessä ajassa. Lisäksi on myös mer-
 kityksellistä, että pelkisteenä keksinnön mukaisesti käy-
 tettävä addukti ei edullisesti kykene yleensä pelkistämään
 10 vettä sisältäviin polymeeridispersioihin säilytteiksi li-
 sittäviä mikrobisideja, minkä vuoksi sen käyttö ei heiken-
 nä vettä sisältävän polymeeridisersion laatua tässä suh-
 teessa. Seuraavissa suoritusesimerkeissä ilmoitetut jään-
 nösmonomeeripitoisuudet perustuvat akryylihappopitoisuuden
 15 määrittäystä lukuun ottamatta kaasukromatografiamäärittäyk-
 siin.

Akryylihappopitoisuudet selvitettiin isokraattises-
 ti vettä sisältävällä väliaineella, jonka pH stabiloitiin
 puskurilla, eluoimalla ja käyttämällä kolonnin vastahuuh-
 15 telua pylvään regeneroimiseksi käytettäessä käänteisfaasi-
 HPLC:tä (Reversed Phase High Pressure Liquid Chromato-
 graphy) ja UV-detektiota, jolloin tutkittava vettä sisäl-
 tävä polymeeridispersio laimennettiin vedellä ja pääosa
 polymeerista saostettiin $BaCl_2-H_2SO_4$ -yhdistelmällä tai
 20 käyttämällä Carrezin saostusta. Tutkittiin näytteen neste-
 mäinen supernatantti, ja menettelytavan pätevyys varmis-
 tettiin tällöin lisäysmenetelmällä.

Esimerkkejä ja vertailuesimerkkejä

Esimerkki A

25 Monomeeriseos, joka sisälsi 50 paino-% styreeniä,
 48 paino-% butadieeniä, 1,5 paino-% akryylihappoa ja
 0,5 paino-% itakoni-happoa polymeroitiin (typpikaasukehän
 alla) radikaalipolymerointimenetelmällä vettä sisältävässä
 emulsiossa seuraavasti.

30 Seos, joka koostui vedestä (264 g), vettä sisältä-
 västä hienojakoisesta polystyreenisiemendis-
 persiosta (216 g), jonka kiintoainepitoisuus oli 36 paino-%, ja ita-
 konihaposta, laitettiin valmiiksi polymerointiastiaan ja
 kuumennettiin lämpötilaan 85 °C. Sen jälkeen lisättiin
 35 yhdellä kertaa veden (18,5 g) ja ammoniumperoksidisulfaa-

tin (1,5 g) seos. Sen jälkeen lisättiin jatkuvatoimisesti, yhtäaikaan aloittaen, 6 tunnin kuluessa syötteen I, II ja III ja polymerointilämpötila pidettiin tällöin arvossa 85 °C.

5	Syöte I:	249 g	styreeniä
		239 g	butadieeniä
		8,5 g	t-dodekyylimerkaptaania
	Syöte II:	97 g	vettä
		1 g	natriumpyrofosfaattia
10		7,7 g	akryylihappoa
		10,84 g	getoksyloidun lauryylialkoholin (2 EO) rikkihappopuoliesterin natriumsuolaa
	Syöte III:	18,4 g	vettä
15		1,5 g	ammoniumperoksidisulfaattia

Seosta sekoitettiin sitten vielä 1 tunti lämpötilassa 85 °C. Muodostuneen vettä sisältävän polymeeridisersion kokonaisjäännösmonomeeripitoisuus oli 1,47 paino-% koko dispersiosta laskettuna. Siitä veteen suurin piirtein liukenemattoman (liukoisuus lämpötilassa 25 °C ja paineessa 1 baari: 0,07 paino-%) styreenin osuus oli 4700 mg/kg dispersiota ja veden kanssa (lämpötilassa 25 °C ja paineessa 1 baari) millaisessa suhteessa tahansa sekoitettavissa olevan akryylihapon osuus 700 mg/kg dispersiota.

Edellä mainittuja jäännösmonomeereja sisältävä vesipitoinen polymeeridisersion neutraloitiin natriumhydroksidin vesiliuoksella noin arvoon 7, ja sen jälkeen lisättiin lämpötilassa 55 °C jatkuvatoimisesti, yhtäaikaan aloittaen, 2 h:n kuluessa syötteen IV ja V. Lisäyksen päätyttyä seosta sekoitettiin vielä 1 tunti lämpötilassa 55 °C. Kaikkien prosessivaiheiden aikana pidettiin yllä N₂-atmosfääri.

30	Syöte IV:	8,6 g	vettä
		1,4 g	t-butyylhydroperoksidia

Syöte V: 11,5 g vettä
 1 g natriumdisulfiittia ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)
 0,65 g asetonia

5 Keksinnön mukaisen prosessin päätyttyä vettä sisältävän polymeeridisersion kokonaisjäännösmonomeeripitoisuus oli reilusti alle 1 paino-% koko dispersiosta lasketuna.

 Siitä styreenin osuus oli 860 mg/kg dispersiota ja akryylihapon osuus 100 mg/kg dispersiota.

10 Jätettäessä syötteestä V asetoni pois ja meneteltäessä muuten samalla tavalla styreenin jäännöspitoisuudeksi muodostui 2 100 mg/kg dispersiota ja akryylihapon jäännöspitoisuudeksi 700 mg/kg dispersiota.

Esimerkki B

15 Vastaava kuin esimerkki A (jälkipolymerointi toteutettiin kuitenkin ilma-atmosfäärissä), mutta syöte IV sisälsi 2,1 g t-butyylhydroperoksidia ja syöte V sisälsi 1,5 g natriumdisulfiittia ja 0,98 g asetonia. Tulokseksi saadusta jäännösmonomeerien kokonaispitoisuudesta, joka
 20 oli reilusti alle 1 paino-% vettä sisältävästä polymeeridisersion, styreenin osuus oli 170 mg/kg dispersiota ja akryylihapon osuus 20 mg/kg dispersiota.

Esimerkki C

25 Vastaava kuin esimerkki A, mutta syöte IV sisälsi 2,8 g t-butyylhydroperoksidia ja syöte V sisälsi 2 g natriumdisulfiittia ja 1,3 g asetonia. Tulokseksi saadusta jäännösmonomeerien kokonaispitoisuudesta, joka oli reilusti alle 1 paino-% vettä sisältävästä polymeeridisersion, styreenin osuus oli 75 mg/kg dispersiota ja akryylihapon osuus alle 10 mg/kg dispersiota.
 30

 Tulokseksi saadun, vettä sisältävän polymeeridisersion laatu ei ollut heikentynyt.

Vertailuesimerkki A

35 Esimerkissä A keksinnön mukaisen jäännösmonomeeripitoisuuden alennuksen jälkeen saatu, vettä sisältävä po-

lymeeridispersio stripattiin vesihöyryn avulla sinänsä tunnetulla tavalla, jolloin styreenin pitoisuus putosi 860 mg:sta/kg dispersiota 115 mg:aan/kg dispersiota, kun taas akryylihapon pitoisuus säilyi mittaustarkkuuden puitteissa muuttumattomana arvossa 100 mg/kg dispersiota.

Esimerkki D

Toistettiin esimerkki A, mutta jäännösmonomeeripitoisuuden alennus toteutettiin neutraloimatta polymeeridispersiota sitä ennen natriumhydroksidin vesiliuoksella. Dispersion vettä sisältävän väliaineen pH-arvo oli noin 4. Tulokseksi saatiin seuraavat jäännösmonomeeripitoisuudet: Styreeni: 417 mg/kg dispersiota
Akryylihappo: 52 mg/kg dispersiota

Vaikka vettä sisältävä polymeeridispersio stabiloitiin anionisella emulgointiaineella, jonka stabiloiva vaikutus on pienempi pH:n ollessa arvon 7 alapuolella, ei käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää jäännösmonomeerien vähentämiseksi ilmennyt mitään dispersion laadun heikkenemistä, se ei varsinkaan johtanut mikrohöytäleiden (kalansilmän) muodostumiseen.

Jätettäessä syöttestä V asetoni pois ja menetettäessä muuten samalla tavalla styreenin jäännöspitoisuudeksi muodostui 1 560 mg/kg dispersiota ja akryylihapon jäännöspitoisuudeksi 550 mg/kg dispersiota.

Vertailuesimerkki B

Vastaava kuin esimerkki D, mutta syöte V sisälsi keksinnön mukaisen adduktin sijasta ekvivalenttisen moolimäärän hydroksimetaanisulfiinihapon natriumsuolaa. Tulokseksi saatiin seuraavat jäännösmonomeeripitoisuudet:

Styreeni: 560 mg/kg dispersiota
Akryylihappo: 645 mg/kg dispersiota

Kohottamalla vaikuttavien aineiden pitoisuutta syötteissä V ja IV ei kyetty saavuttamaan oleellisesti suurempaa akryylihappopitoisuuden alenemaa. Vettä sisältä-

vän polymeeridispersioiden laatu heikkeni kuitenkin samanlaisesta kalansilmän muodostuksen seurauksena.

Esimerkki E

Toistettiin esimerkki A, mutta 4 paino-%:n osuutta
5 vastaava määrä styreeniä korvattiin 4 paino-%:lla akryylnitriiliä. Tulokseksi saatiin seuraavat jäännösmonomeeripitoisuudet:

Styreeni: 824 mg/kg dispersiota

Akryylihapo: 59 mg/kg dispersiota

10 Esimerkki F

Vastaava kuin esimerkki A, mutta syöte III sisälsi
3 g ammoniumperoksidisulfaattia. Radikaalimekanismilla
vettä sisältävässä emulsiossa suoritettua pääpolymeeroinnin
päätyttyä jäännösmonomeeripitoisuus oli 1,17 paino-% vettä
15 sisältävästä polymeeridispersiosta laskettuna.

Siitä styreenin osuus oli 3 900 mg/kg dispersiota
ja akryylihapon osuus 500 mg/kg dispersiota.

Keksinnön mukaisen jälkipolymeeroinnin päätyttyä
jäännösmonomeerien kokonaispitoisuus oli reilusti alle
20 1 paino-% vettä sisältävästä polymeeridispersiosta; siitä
styreenin osuus oli 360 mg/kg dispersiota ja akryylihapon
osuus 39 mg/kg dispersiota.

Esimerkki G

Vastaava kuin esimerkki F, mutta syöte IV sisälsi
25 2,8 g t-butyylhydroperoksidia ja syöte V sisälsi 2 g natriumdisulfiittia ja 1,3 g asetonia. Tulokseksi saadut
jäännösmonomeeripitoisuudet olivat seuraavat:

Styreeni: 55 mg/kg dispersiota

Akryylihapo: < 10 mg/kg dispersiota

30 Esimerkki H

Vastaava kuin esimerkki F, mutta syöte IV sisälsi
3,5 g t-butyylhydroperoksidia ja syöte V sisälsi 2,5 g
natriumdisulfiittia ja 1,6 g asetonia. Tulokseksi saadut
jäännösmonomeeripitoisuudet olivat seuraavat:

35 Styreeni: 19 mg/kg dispersiota

Akryylihapo: << 10 mg/kg dispersiota

	74,3 g	styreeniä
	366 g	n-butyylimakrylaattia
Syöte II:	74 g	akryylinitriiliä
Syöte III:	45 g	vettä
5	2,4 g	ammoniumperoksidisulfaattia

Seosta sekoitettiin sitten vielä 1 tunti lämpötilassa 85 °C. Muodostuneen vettä sisältävän polymeeridisersion kokonaisjäännösmonomeeripitoisuus oli alle 1 paino-% koko dispersiosta laskettuna. Siitä n-butyylimakrylaatin osuus oli 5 400 mg/kg dispersiota, akryylihapon osuus 800 mg/kg dispersiota, styreenin osuus 100 mg/kg dispersiota ja akryylinitriilin (vesiliukoisuus lämpötilassa 20 °C ja paineessa 1 baari: 7,35 paino-%) osuus 500 mg/kg dispersiota.

15 Edellä mainitun vettä sisältävän polymeeridisersion lämpötila säädettiin arvoon 60 °C, ja lisättiin mainitussa lämpötilassa jatkuvatoimisesti 2 tunnin kuluessa syötteen IV ja V. Lisäyksen päätyttyä seosta sekoitettiin vielä 1 tunti lämpötilassa 60 °C. Kaikkien prosessivaiheiden aikana pidettiin yllä N₂-atmosfääri.

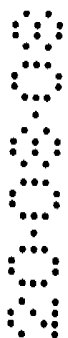
20	Syöte IV:	9,1 g vettä
		1,52 g t-butyylhydroperoksidia
	Syöte V:	12,3 g vettä
		1 g natriumdisulfiittia
25		0,66 g asetonia

Keksinnön mukaisen prosessin päätyttyä vettä sisältävän polymeeridisersion kokonaisjäännösmonomeeripitoisuus oli reilusti alle 1 paino-% koko dispersiosta laskettuna. Siitä n-butyylimakrylaatin osuus oli 60 mg/kg dispersiota, akryylihapon osuus alle 10 mg/kg dispersiota, akryylinitriilin osuus alle 10 mg/kg dispersiota ja styreenin osuus alle 10 mg/kg dispersiota.

35 Jätettäessä syöttestä V asetoni pois ja meneteltäessä muuten samalla tavalla n-butyylimakrylaatin jäännös-pitoisuudeksi muodostui 1200 mg/kg dispersiota, akryyli-

hapon jäännöspitoisuudeksi 600 mg/kg dispersiota, akryylinitriilin jäännöspitoisuudeksi 250 mg/kg dispersiota ja styreenin jäännöspitoisuudeksi 100 mg/kg dispersiota.

5 Vastaavalla tavalla voidaan edellä annetuissa esimerkeissä jälkipolymerointi toteuttaa paineastiassa myös lämpötilassa 80 °C.



Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vettä sisältävän polymeeridisersion valmistamiseksi, jossa menetelmässä muodostetaan polymeerin, joka sisältää vähintään kahta erilaista, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittävää monomeeria (A) ja (B) kemiallisesti sitoutuneessa muodossa, vettä sisältävä dispersio sinänsä tunnetulla tavalla niin, että vapaiden, ts. kemiallisesti sitoutumattomien, ainakin yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen käsittävien monomeerien yhteenlaskettu pitoisuus vettä sisältävässä polymeeridisersion massa laskettuna, on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 1 paino-%, ja sen jälkeen mainittua jäännösmonomeeripitoisuutta pienennetään radikaaliredoksiinitiaattorisysteemin avulla, joka käsittää ainakin yhden hapetteen ja ainakin yhden pelkisteen, tunnettu siitä, että kyseinen redoksi-initiaattorisysteemi sisältää pelkisteenä ketonin, jonka rakenteeseen sisältyy 3 - 8 C-atomia, vetysulfiittianionin kanssa muodostaman additiotuotteen (adduktin) ja/tai sellaisen adduktin konjugaattihapon.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pienennettävä jäännösmonomeeripitoisuus on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 0,5 paino-%.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pienennettävä jäännösmonomeeripitoisuus on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 0,1 paino-%.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoitunut polymeeri sisältää rakenteessaan vähintään kolmea, keskenään erilaista, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävää monomeeria kemiallisesti sitoutuneessa muodossa.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoitunut polymeeri sisältää rakenteessaan vähintään neljää, keskenään erilaista, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävää monomeeria kemiallisesti sitoutuneessa muodossa.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoitunut polymeeri sisältää rakenteessaan vähintään viittä, keskenään erilaista, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävää monomeeria

5 kemiallisesti sitoutuneessa muodossa.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoitunut polymeeri sisältää rakenteessaan vähintään kuutta, keskenään erilaista, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävää monomeeria

10 kemiallisesti sitoutuneessa muodossa.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että suhteen L_A/L_B arvo on vähintään 1,1, jossa L_A tarkoittaa vähennyksen kohteena olevan jäännösmonomeeriseoksen sen monomeerin molaalista liukoisuutta lämpötilassa 55 °C ja paineessa 1 baari, jolla on mainituissa olosuhteissa suurin molaalinen liukoisuus veteen, ja L_B tarkoittaa vähennyksen kohteena jäännösmonomeeriseoksen sen monomeerin vastaavaa liukoisuutta, jolla on mainituissa olosuhteissa pienin molaalinen liukoisuus veteen.

20 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että L_A/L_B on vähintään 1,5.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että L_A/L_B on vähintään 5.

25 11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että L_A/L_B on vähintään 10.

12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että L_A/L_B on vähintään 50.

13. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että L_A/L_B on vähintään 100.

30 14. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että L_A/L_B on vähintään 1 000.

15. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että L_A/L_B on vähintään 100 000.

35 16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jäännösmonomeeriseos, jonka pitoisuutta on tarkoitus pienentää, sisältää ainakin yhtä monomeereista

styreeni, butadieeni, n-butyyliaakrylaatti ja 2-etyyliheksyyliakrylaatti ja ainakin yhtä monomeereista akryylihapo, metakryylihapo, itakonihapo, akryyliamidi ja metakryyliamidi.

5 17. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jäännösmonomeeriseos, jonka pitoisuutta on tarkoitus pienentää, sisältää ainakin yhtä monomeereista metyylimetakrylaatti, vinyyliaasettaatti ja akryylinitriili ja ainakin yhtä monomeereista akryylihapo, metakryylihapo, itakonihapo, akryyliamidi ja metakryyliamidi.

10 18. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jäännösmonomeeriseos, jonka pitoisuutta on tarkoitus pienentää, sisältää akryylinitriiliä.

15 19. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jäännösmonomeeriseos, jonka pitoisuutta on tarkoitus pienentää, sisältää akryylihapoa.

20 20. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jäännösmonomeeriseos, jonka pitoisuutta on tarkoitus pienentää, sisältää akryylihapoa ja akryylinitriiliä.

25 21. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sinänsä tunnetulla tavalla muodostetun, vettä sisältävän polymeeridisersion kiintoainepitoisuus on 10 - 50 til-%.

30 22. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sinänsä tunnetulla tavalla muodostetun, vettä sisältävän polymeeridisersion kiintoainepitoisuus oli 20 - 60 til-%.

35 23. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sinänsä tunnetulla tavalla muodostetun, vettä sisältävän polymeeridisersion kiintoainepitoisuus oli 30 - 70 til-%.

40 24. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoitunut polymeeri sisältää rakenteessaan 0,1 - 5 paino-% akryylihapoa kemiallisesti sitoutuneessa muodossa.

25. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoitunut polymeeri sisältää rakenteessaan 0,1 - 4 paino-% akryylihappoa kemiallisesti sitoutuneessa muodossa.

5 26. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoitunut polymeeri sisältää rakenteessaan vähintään 5 paino-% mutta korkeintaan 60 paino-% akryylihappoa kemiallisesti sitoutuneessa muodossa.

10 27. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että redoksi-initiaattorisysteemin annetaan vaikuttaa dispersion vettä sisältävän väliaineen pH-arvon ollessa kahdesta vajaaseen seitsemään.

15 28. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että redoksi-initiaattorisysteemin annetaan vaikuttaa dispersion vettä sisältävän väliaineen pH-arvon ollessa alueella 2 - 6.

20 29. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että redoksi-initiaattorisysteemin annetaan vaikuttaa dispersion vettä sisältävän väliaineen pH-arvon ollessa alueella 2 - 5.

30 30. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että redoksi-initiaattorisysteemin annetaan vaikuttaa lämpötilassa 20 - 65 °C.

25 31. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sinänsä tunnetulla tavalla muodostettu, vettä sisältävä polymeeridispersio on sekundaaridispersio.

30 32. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sinänsä tunnetulla tavalla muodostetun, vettä sisältävän polymeeridispersio sisältyvä dispergoitunut polymeeri valmistetaan ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävistä monomeereista menetelmällä, joka käsittää radikaalipolymeroinnin vettä sisältävässä emulsi-
ossa.

33. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että radikaalipolymerointi vettä sisältävässä emulsiossa toteutetaan syöttömenetelmällä.

5 34. Patenttivaatimuksen 33 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että 50 - 100 paino-% polymeroitavista monomeereista lisätään polymerointiastiaan vasta radikaalipolymeroitumisen vettä sisältävässä emulsiossa alettua.

10 35. Patenttivaatimuksen 33 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että 80 - 100 paino-% polymeroitavista monomeereista lisätään polymerointiastiaan vasta radikaalipolymeroitumisen vettä sisältävässä emulsiossa alettua.

15 36. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että radikaalipolymeroitumisen vettä sisältävässä emulsiossa alettua polymerointiastiaan lisättäviä monomeereja syötetään jatkuvasti niin, että syötön kaikissa vaiheissa vähintään 80 paino-% polymerointiastiaan jo aikaisemmin lisätystä monomeereista on polymeroitunut.

20 37. Patenttivaatimuksen 36 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jatkuvaan syötön kaikissa vaiheissa vähintään 90 paino-% polymerointiastiaan jo aikaisemmin lisätystä monomeereista on polymeroitunut.

25 38. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistamiseen käytettävä radikaali-initiaattorisysteemi sisältää peroksidirikkihappoa ja/tai sen alkalimetallisuoloja ja/tai sen ammoniumsuolaa.

30 39. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistamiseen käytettävä radikaali-initiaattorisysteemi koostuu yksinomaan peroksidirikkihaposta ja/tai sen alkalimetallisuoloista ja/tai sen ammoniumsuolasta.

40. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistuksessa käytettävä polymerointilämpötila on 70 - 100 °C.

41. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistuksessa käytettävä polymerointilämpötila on 80 - 100 °C.

5 42. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistamiseksi polymeroitava monomeerikoostumus sisältää vähintään kahta erilaista, ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittävää monomeeria ja lisäksi

10 70 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä

tai

70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä

tai

15 70 - 99,9 paino-% vinyylidikloridia ja/tai vinylideenidikloridia

tai

40 - 99,9 paino-% vinyyliaetaattia, vinyylipropionaattia ja/tai eteeniä.

20 43. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistamiseksi polymeroitava monomeerikoostumus sisältää

0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α,β -monoeteenityydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia [monomeereja (A)] ja

25 70 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä [monomeereja (B)]

tai

0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α,β -monoeteenityydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia [monomeereja (A)] ja

30 70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä [monomeereja (B')]

tai

- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α,β -monoeteenittydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia [monomeereja (A)] ja
- 5 70 - 99,9 paino-% vinyylikloridia ja/tai vinylideenikloridia [monomeereja (B'')] tai
- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α,β -monoeteenittydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia [monomeereja (A)] ja
- 10 40 - 99,9 paino-% vinyyliasettaattia, vinyylipropionaattia ja/tai eteeniä [monomeereja (B''')].
44. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dispergoituneen polymeerin valmistamiseksi polymeroitava monomeerikoostumus sisältää
- 15 0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akrylinitriiliä ja
- 70 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä
- 20 tai
- 0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akrylinitriiliä ja
- 70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä
- tai
- 25 0,1 - 40 paino-% vinyyliasettaattia ja/tai vinyylipropionaattia ja
- 60 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä
- 30 tai
- 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α,β -monoeteenittydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia, erityisesti akryylihappoa,
- 0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akrylinitriiliä ja
- 35

- 69,9 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä
tai
- 5 0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α,β -monoeteenittydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia, erityisesti akryylihappoa,
0,1 - 30 paino-% (edullisesti 0,5 - 15 paino-%) akryylinitriiliä ja
- 10 69,9 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä
tai
0,1 - 5 paino-% ainakin yhtä, 3 - 6 C-atomia sisältävää, α,β -monoeteenittydyttymätöntä karboksyylihappoa ja/tai sen amidia, erityisesti akryylihappoa,
- 15 0,1 - 40 paino-% vinyyliaasettaattia ja/tai vinyylipropionaattia ja
59,9 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12 C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia estereitä ja/tai styreeniä.
- 20 45. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pelkisteenä käytettävän adduktin ketonikomponentti sisältää 3 - 5 C-atomia.
- 25 46. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pelkisteenä käytettävän adduktin ketonikomponentti on asetoni, dietyyliketoni ja/tai metyylietyyliketoni.
- 30 47. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että pelkisteenä käytettävän adduktin ketonikomponentti on asetoni.
- 35 48. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin pelkisteenä käytetään yksinomaan ketonin, joka sisältää 3 - 8 C-atomia, vetysulfiittianionin kanssa muodostamaa adduktia ja/tai sen konjugaattihappoa.
49. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin

pelkisteenä käytetään yksinomaan asetonin vetysulfiitti-anionin kanssa muodostamaa adduktia ja/tai sen konjugaattihappoa.

50. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin hapetteena käytetään peroksidia ja/tai hydroperoksidia.

51. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin hapetteena käytetään vetyperoksidia, peroksidirikkihappoa, peroksidirikkihapon suoloja, pinaanihydroperoksidia, t-butylihydroperoksidia, dibentsoyyliperoksidia ja/tai kumeenihydroperoksidia.

52. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin hapetteena käytetään t-butylihydroperoksidia.

53. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että radikaaliredoksi-initiaattorisysteemi sisältää pelkisteenä asetonin vetysulfiittianionin kanssa muodostamaa adduktia ja/tai sen konjugaattihappoa ja hapetteena t-butylihydroperoksidia.

54. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että radikaaliredoksi-initiaattorisysteemi sisältää pelkisteenä yksinomaan asetonin vetysulfiittianionin kanssa muodostamaa adduktia ja/tai sen konjugaattihappoa ja hapetteena yksinomaan t-butylihydroperoksidia.

55. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että radikaaliredoksi-initiaattorisysteemi käsittää myös vettä sisältävään reaktioväliaineeseen liuke-nevan metalliyhdisteen, jonka metallikomponentti voi esiintyä useilla hapetusasteilla.

56. Vettä sisältävä polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen sisältämä polymeeri sisältää rakenteessaan akryylihapon lisäksi vielä ainakin yhtä muuta, vähintään yhden eteenityydyttymättömän ryhmän käsittävää monomeeria kemiallisesti sitoutuneessa muodossa ja sen akryyli-

happopitoisuus on alle 100 mg/kg vettä sisältävää dispersiota.

5 57. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen akryylihappopitoisuus on alle 50 mg/kg vettä sisältävää dispersiota.

10 58. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen akryylihappopitoisuus on alle 40 mg/kg vettä sisältävää dispersiota.

15 59. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen akryylihappopitoisuus on alle 25 mg/kg vettä sisältävää dispersiota.

20 60. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen akryylihappopitoisuus on alle 10 mg/kg vettä sisältävää dispersiota.

25 61. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen sisältämä polymeeri sisältää rakenteessaan 0,1 - 5 paino-% akryylihappoa kemiallisesti sitoutuneessa muodossa.

30 62. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen sisältämä polymeeri sisältää rakenteessaan 5 - 60 paino-% akryylihappoa kemiallisesti sitoutuneessa muodossa.

35 63. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen sisältämä polymeeri on muodostettu akryylihapon lisäksi ainakin yhden eteenityydyttymättömän ryhmän sisältävistä monomeereista.

40 64. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen sisältämä polymeeri sisältää rakenteessaan akryylihapon lisäksi ainakin yhtä monomeereista styreeni, butadieeni, n-butyyliaakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti, metyyli-

45 metakrylaatti.

ti, vinyyliasetaatti ja akryylnitriili kemiallisesti si-
toutuneessa muodossa.

5 65. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä
polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen kiinto-
ainepitoisuus on 10 - 50 til-%.

66. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä
polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen kiinto-
ainepitoisuus on 20 - 60 til-%.

10 67. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä
polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen kiinto-
ainepitoisuus on 30 - 70 til-%.

15 68. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä
polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen vettä si-
sältävän väliaineen pH-arvo on kahdesta vajaaseen seitse-
mään.

69. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä
polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen vettä si-
sältävän väliaineen pH-arvo on 2 - 6.

20 70. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä
polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen vettä si-
sältävän väliaineen pH-arvo on 2 - 5.

25 71. Patenttivaatimuksen 56 mukainen vettä sisältävä
polymeeridispersio, tunnettu siitä, että sen sisältämä
polymeeri sisältää akryylihapon lisäksi polymeroituneena
(polymeerin massasta laskettuna)

70 - 99,9 paino-% akryyli- ja/tai metakryylihapon 1 - 12
C-atomia sisältävien alkanolien kanssa muodostamia esterei-
tä ja/tai styreeniä
tai

30 70 - 99,9 paino-% styreeniä ja/tai butadieeniä
tai

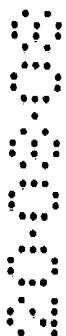
70 - 99,9 paino-% vinylikloridia ja/tai vinylideenikloridia
tai

35 40 - 99,9 paino-% vinyyliasetaattia, vinyylipropionaattia
ja/tai eteeniä.

72. Vettä sisältävä polymeeridispersio, tunnettu siitä, että se on valmistettavissa jollakin patenttivaatimusten 1 - 55 mukaisella menetelmällä.

5 73. Sellaisen radikaaliredoksi-initiaattorisysteemin käyttö, joka sisältää pelkisteenä ketonin, jonka rakenteeseen sisältyy 3 - 8 C-atomia, vetysulfiittianionin kanssa muodostaman adduktin ja/tai sellaisen adduktin konjuugaattihapon, vettä sisältävän polymeeridisersion sisältämien, vähintään kahden erilaisen, ainakin yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen käsittävän, vapaan (ts. kemiallisesti sitoutumattoman) monomeerin pitoisuuden alentamiseen, joka pitoisuus on suurempi kuin 0 mutta korkeintaan 10 1 paino-% vettä sisältävästä polymeeridisversiosta.

15 74. Patenttivaatimuksen 73 mukainen mukainen käyttö sillä edellytyksellä, että ainakin toinen mainituista kahdesta erilaisesta, ainakin yhden eteenityydyttymättömän kaksoissidoksen käsittävästä, vapaasta monomeerista on akryylihapo.



Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en polymerdispersion som innehåller vatten, varvid i förfarandet bildas en polymer som innehåller åtminstone två olika monomerer (A) och (B) som består av åtminstone en etenomättad grupp i kemiskt bunden form, vatten innehållande dispersion med i och för sig känd metod så, att de fria, med andra ord de kemiskt obundna, åtminstone en etenomättad dubbelbinding innehållande monomerernas ihopräknade koncentration i den polymerdispersion som innehåller vatten är större än 0 men högst 1 vikt-%, beräknat på massan av dispersionen, och därefter med hjälp av ett radikalredoxinitieringssystem som omfattar åtminstone ett oxideringsmedel och ett reduktionsmedel, minskar koncentrationen av restmonomeren, kännetecknad av att ifrågavarande redoxinitieringssystem innehåller som reduktionsmedel en keton i vars struktur det ingår 3 - 8 C-atomer, tillsammans med en vätesulfitanjon för att bilda en additionsprodukt (addukt) och/eller en konjugatsyra av en sådan addukt.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den restmonomerkoncentration som skall minskas är större än 0 men högst 0,5 vikt-%.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den restmonomerkoncentration som skall minskas är större än 0 men högst 0,1 vikt-%.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den dispergerade polymeren innehåller i sin struktur åtminstone tre, sinsemellan olika, åtminstone en etenomättad grupp innehållande monomerer i kemiskt obunden form.

5. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den dispergerade polymeren innehåller i sin struktur åtminstone fyra, sinsemellan olika, åtminstone en

etenomättad grupp innehållande monomerer i kemiskt obunden form.

5 6. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den dispergerade polymeren innehåller i sin struktur åtminstone fem, sinsemellan olika, åtminstone en etenomättad grupp innehållande monomerer i kemiskt obunden form.

10 7. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den dispergerade polymeren innehåller i sin struktur åtminstone sex, sinsemellan olika, åtminstone en etenomättad grupp innehållande monomerer i kemiskt obunden form.

15 8. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att värdet av förhållandet L_A/L_B är åtminstone 1,1, varvid L_A betyder den molala lösligheten i vatten vid en temperatur av 55 °C i ett tryck av 1 bar av den monomer i blandningen av restmonomerer som skall minskas med den högsta molala lösligheten i vatten vid nämnda förhållanden, och L_B betyder den motsvarande lösligheten i vatten av den monomer i blandningen av restmonomerer som skall minskas, som har den lägsta molala lösligheten i vatten vid nämnda förhållanden.

20 9. Förfarande enligt patentkrav 8, kännetecknat av att L_A/L_B är åtminstone 1,5.

25 10. Förfarande enligt patentkrav 8, kännetecknat av att L_A/L_B är åtminstone 5.

11. Förfarande enligt patentkrav 8, kännetecknat av att L_A/L_B är åtminstone 10.

30 12. Förfarande enligt patentkrav 8, kännetecknat av att L_A/L_B är åtminstone 50.

13. Förfarande enligt patentkrav 8, kännetecknat av att L_A/L_B är åtminstone 100.

14. Förfarande enligt patentkrav 8, kännetecknat av att L_A/L_B är åtminstone 1 000.

35 15. Förfarande enligt patentkrav 8, kännetecknat av att L_A/L_B är åtminstone 100 000.

16. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att blandningen av restmonomerer, vars koncentration skall minskas, innehåller åtminstone en av monomererna styren, butadien, n-butylakrylat och 2-etylhexylakrylat och åtminstone en av monomererna akrylsyra, metakrylsyra, itakonsyra, akrylamid och metakrylamid.

17. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att blandningen av restmonomerer, vars koncentration skall minskas, innehåller åtminstone en av monomererna metylmetakrylat, vinylasetat och akrylnitril och åtminstone en av monomererna akrylsyra, metakrylsyra, itakonsyra, akrylamid och metakrylamid.

18. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att blandningen av restmonomerer, vars koncentration skall minskas, innehåller akrylnitril.

19. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att blandningen av restmonomerer, vars koncentration skall minskas, innehåller akrylsyra.

20. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att blandningen av restmonomerer, vars koncentration skall minskas, innehåller akrylsyra och akrylnitril.

21. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den med i och för sig kända metoden framställda polymerdispersionen har en partikelkoncentration på 10 - 50 vol-%.

22. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den med i och för sig kända metoden framställda polymerdispersionen hade en partikelkoncentration på 20 - 60 vol-%.

23. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den med i och för sig kända metoden framställda polymerdispersionen har en partikelkoncentration på 30 - 70 vol-%.

24. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den dispergerade polymeren innehåller i sin struktur 0,1 - 0,5 vikt-% akrylsyra i kemiskt bunden form.

5 25. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den dispergerade polymeren innehåller i sin struktur 0,1 - 0,4 vikt-% akrylsyra i kemiskt bunden form.

10 26. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den dispergerade polymeren innehåller i sin struktur åtminstone 5 vikt-% men högst 60 vikt-% akrylsyra i kemiskt bunden form.

15 27. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att redoxinitieringssystemet tillåts verka medan pH på dispersionen, vars medium innehåller vatten, är från två till knappa sju.

20 28. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att redoxinitieringssystemet tillåts verka medan pH på dispersionen, vars medium innehåller vatten, är i området 2 - 6.

25 29. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att redoxinitieringssystemet tillåts verka medan pH på dispersionen, vars medium innehåller vatten, är i området 2 - 5.

30 30. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att redoxinitieringssystemet tillåts verka i en temperatur som är 20 - 65 °C.

35 31. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att dispersionen som är framställd med en i och för sig känd metod, och som innehåller vatten är en sekundärdispersion.

32. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att den dispergerade polymeren i dispersionen som är framställd med en i och för sig känd metod, och som innehåller vatten, framställs från åtminstone en etenomättad grupp innehållande monomer med ett förfarande,

som omfattar radikalpolymerisation i en emulsion som innehåller vatten.

5 33. Förfarande enligt patentkrav 32, kännetecknat av att radikalpolymerisationen i en emulsion som innehåller vatten genomförs med en matningsmetod.

10 34. Förfarande enligt patentkrav 33, kännetecknat av att 50 - 100 vikt-% av monomererna som skall polymeriseras läggs till polymerisationskärlet först när radikalpolymerisationen i en emulsion som innehåller vatten har påbörjats.

15 35. Förfarande enligt patentkrav 33, kännetecknat av att 80 - 100 vikt-% av monomererna som skall polymeriseras läggs till polymerisationskärlet först när radikalpolymerisationen i en emulsion som innehåller vatten har påbörjats.

20 36. Förfarande enligt patentkrav 32, kännetecknat av att när radikalpolymerisationen i en emulsion som innehåller vatten har påbörjats, matas monomererna som skall tilläggas i polymerisationskärlet kontinuerligt så, att i alla skeden av matningen har åtminstone 80 vikt-% av monomererna som tidigare lagts till polymerisationskärlet polymeriserats.

25 37. Förfarande enligt patentkrav 36, kännetecknat av att i alla skeden av den kontinuerliga matningen har åtminstone 90 vikt-% av monomererna som tidigare lagts till polymerisationskärlet polymeriserats.

30 38. Förfarande enligt patentkrav 32, kännetecknat av att radikalinitieringssystemet som används för att framställa den dispergerade polymeren, innehåller peroxidsvavelsyra och/eller alkalimetallsalter och/eller ammoniumsalt av den.

35 39. Förfarande enligt patentkrav 32, kännetecknat av att radikalinitieringssystemet som används för att framställa den dispergerade polymeren, består enbart av peroxidsvavelsyra och/eller alkalimetallsalter och/eller ammoniumsalt av den.

40. Förfarande enligt patentkrav 32, kännetecknat av att polymerisationstemperaturen som används vid framställningen av den dispergerade polymeren är 70 - 100 °C.

5 41. Förfarande enligt patentkrav 32, kännetecknat av att polymerisationstemperaturen som används vid framställningen av den dispergerade polymeren är 80 - 100 °C.

10 42. Förfarande enligt patentkrav 32, kännetecknat av att den monomerkomposition som skall polymeras för att framställa den dispergerade polymeren innehåller åtminstone två olika, åtminstone en etenomättad grupp innehållande monomerer och dessutom
70 - 99,9 vikt-% av en ester som bildas av akryl-
15 och/eller metakrylsyra och 1 - 12 C-atomer innehållande alkanoler och/eller styren,
eller
70 - 99,9 vikt-% styren och/eller butadien,
eller
20 70 - 99,9 vikt-% vinylklorid och/eller vinylidenklorid,
eller
40 - 99,9 vikt-% vinylasetat, vinylpropionat och/eller eten.

25 43. Förfarande enligt patentkrav 32, kännetecknat av att den monomerkomposition som skall polymeras för att framställa den dispergerade polymeren innehåller
0,1 - 5 vikt-% av åtminstone en, 3 - 6 C-atomer innehållande α, β -monoetenomättad karboxylsyra och/eller
30 amid av den [monomerer (A)] och
70 - 99,9 vikt-% av en ester av akryl- och/eller metakrylsyra och 1 - 12 C-atomer innehållande alkanoler och/eller styren [monomerer (B)]
eller

- 0,1 - 5 vikt-% av åtminstone en, 3 - 6 C-atomer innehållande α,β -monoetenomättad karboxylsyra och/eller amid av den [monomerer (A)] och
- 70 - 99,9 vikt-% styren och eller butadien [monomer (B')]
- 5 eller
- 0,1 - 5 vikt-% av åtminstone en, 3 - 6 C-atomer innehållande α,β -monoetenomättad karboxylsyra och/eller amid av den [monomerer (A)] och
- 70 - 99,9 vikt-% vinylklorid och/eller vinylidenklorid
- 10 [monomerer (B'')]
- eller
- 0,1 - 5 vikt-% av åtminstone en, 3 - 6 C-atomer innehållande α,β -monoetenomättad karboxylsyra och/eller amid av den [monomerer (A)] och
- 15 40 - 99,9 vikt-% vinylasetat, vinylpropionat och/eller eten [monomerer (B''')]
44. Förfarande enligt patentkrav 32, kännetecknat av, att den monomerkomposition som skall polymeras för att framställa den dispergerade polymeren innehåller
- 20 0,1 - 30 vikt-% (fördelaktigt 0,5 - 15 vikt-%) akrylnitril och
- 70 - 99,9 vikt-% en ester av akryl- och/eller metakrylsyra och 1 - 12 C-atomer innehållande alkanoler och/eller styren,
- 25 eller
- 0,1 - 30 vikt-% (fördelaktigt 0,5 - 15 vikt-%) akrylnitril och
- 70 - 99,9 vikt-% styren och eller butadien
- eller
- 30 0,1 - 40 vikt-% vinylasetat och/eller vinylpropionat och
- 60 - 99,9 vikt-% en ester av akryl- och/eller metakrylsyra och 1 - 12 C-atomer innehållande alkanoler och/eller styren
- eller

- 0,1 - 5 vikt-% av åtminstone en, 3 - 6 C-atomer innehållande α,β -monoetenomättad karboxylsyra och/eller amid av den, speciellt akrylsyra,
- 0,1 - 30 vikt-% (fördelaktigt 0,5 - 15 vikt-%) akrylnitril och
- 5 69,9 - 99,9 vikt-% en ester av akryl- och/eller metakrylatsyra och 1 - 12 C-atomer innehållande alkanoler och/eller styren eller
- 10 0,1 - 5 vikt-% av åtminstone en, 3 - 6 C-atomer innehållande α,β -monoetenomättad karboxylsyra och/eller amid av den, speciellt akrylsyra,
- 0,1 - 30 vikt-% (fördelaktigt 0,5 - 15 vikt-%) akrylnitril och
- 15 69,9 - 99,9 vikt-% styren och/eller butadien eller
- 0,1 - 5 vikt-% av åtminstone en, 3 - 6 C-atomer innehållande α,β -monoetenomättad karboxylsyra och/eller amid av den, speciellt akrylsyra,
- 20 0,1 - 40 vikt-% vinylasetat och/eller vinylpropionat och 59,9 - 99,9 vikt-% en ester av akryl- och/eller metakrylatsyra och 1 - 12 C-atomer innehållande alkanoler och/eller styren.
- 25 45. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att adduktens ketonkomponent som används som reduktionsmedel innehåller 3 - 5 C-atomer.
46. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att adduktens ketonkomponent som används som reduktionsmedel är aseton, dietylketon och/eller metyletylketon.
- 30 47. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att adduktens ketonkomponent som används som reduktionsmedel är aseton.
- 35 48. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att addukten av en keton med 3 - 8 C-atomer med bisulfitanjonev eller konjugatet därav används uteslutande

som reduceringsmedel i det fria radikalredoxinitieringssystemet.

5 49. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att addukten av aseton med bisulfitanjonen eller den konjugerade syran därav används uteslutande som reduceringsmedel i det fria radikalredoxinitieringssystemet.

10 50. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att en peroxid eller en hydroperoxid används som oxideringsmedel i det fria radikalredoxinitieringssystemet.

15 51. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att väteperoxid, peroxiddisvavelsyra, ett salt av peroxidsisvavelsyra, pinanväteperoxid, ter-butylväteperoxid, dibensylperoxid eller kumylväteperoxid används som oxideringsmedel i det fria radikalredoxinitieringssystemet.

20 52. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att tert-butylväteperoxid används som oxideringsmedel i det fria radikalredoxinitieringssystemet.

25 53. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att det fria radikalredoxinitieringssystemet innehåller addukten av aseton med bisulfitanjonen eller konjugatet därav som reduceringsmedel och tert-butylväteperoxid som oxideringsmedel.

30 54. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att det fria radikalredoxinitieringssystemet innehåller uteslutande addukten av aseton med bisulfitanjonen eller konjugatet därav som reduceringsmedel och tert-butylväteperoxid som oxideringsmedel.

35 55. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att det fria radikalredoxinitieringssystemet även innehåller en metallförening som är löslig i det vattenhaltiga reaktionsmedlet och vars metallkomponent kan förekomma i ett flertal valensformer.

56. Vattenhaltig polymerdispersion, kännetecknad av att dens polymer innehåller som tillägg till akrylsyra i sin kemiska struktur, åtminstone en monomer som skiljer sig från akrylsyra och har åtminstone en etenomättad grupp, och vars akrylsyrainhalt är mindre än 100 mg akrylsyra per kg av vattenhaltig emulsion.

57. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess akrylsyrainhalt är mindre än 50 mg akrylsyra per kg vattenhaltig dispersion.

58. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess akrylsyrainhalt är mindre än 40 mg akrylsyra per kg vattenhaltig dispersion.

59. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess akrylsyrainhalt är mindre än 25 mg akrylsyra per kg vattenhaltig dispersion.

60. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess akrylsyrainhalt är mindre än 10 mg akrylsyra per kg vattenhaltig dispersion.

61. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess polymer innehåller i sin struktur 0,1 - 5 vikt-% akrylsyra i kemiskt bunden form.

62. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess polymer innehåller i sin struktur 5 - 60 vikt-% akrylsyra i kemiskt bunden form.

63. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess polymer består av, som tillägg till akrylsyra, åtminstone en monomer som har en etenomättad grupp.

64. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess polymer består av, som tillägg till akrylsyra i sin struktur i kemiskt bunden form, åtminstone en av monomererna som är valda ur gruppen som består av styren, butadien, n-butylakrylat, 2-etyl-

hexylakrylat, metylmetakrylat, vinylasetat och akrylnitril.

5 65. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess volym av fasta partiklar är från 10 - 50 volym-%.

66. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess volym av fasta partiklar är från 20 - 60 volym-%.

10 67. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess volym av fasta partiklar är från 30 - 70 volym-%.

68. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess vattenhaltiga dispergeringsmedel har ett pH från 2 till < 7.

15 69. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess vattenhaltiga dispergeringsmedel har ett pH från 2 till 6.

20 70. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess vattenhaltiga dispergeringsmedel har ett pH från 2 till 5.

71. Vattenhaltig polymerdispersion enligt patentkrav 56, kännetecknad av att dess polymer som tillägg till akrylsyra, innehåller

25 70 - 99,9 vikt-% av en ester av akrylsyra eller metakrylsyra och alkanoler med 1 - 12 C-atomer eller styren, eller

70 - 99,9 vikt-% styren eller butadien, eller

30 70 - 99,9 vikt-% vinylklorid eller vinylidenklorid, eller

40 - 99,9 vikt-% vinylasetat, vinylpropionat eller eten, (beräknat enligt massan av polymeren).

35 72. Vattenhaltig polymerdispersion kännetecknad av att den kan framställas med ett förfarande enligt något av patentkraven 1 - 55.

73. Användning av ett fritt radikalredoxinitieringssystem som består av, som reduceringsmedel addukten av en keton med 3 - 8 C-atomer med bisulfitanjon eller adduktents konjugatsyra, för att reducera innehållet i en vattenhaltig polymerdispersion av från > 0 till ≤ 1 vikt-%, på basen av den vattenhaltiga polymerdispersionen, av åtminstone två monomerer som skiljer sig från varandra, har åtminstone en etenomättad dubbelbindning och är fria, med andra ord inte kemiskt bundna.
74. Användningen enligt patentkrav 73, bortsett från att åtminstone en av de två fria monomererna som skiljer sig från varandra och har åtminstone en etenomättad dubbelbindning är akrylsyra.

