



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 58138

C Patentti myönnetty 10.12.1980

(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 36/04, 6/18

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	2111/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	09.07.74
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	09.07.74
(41) Tullut julkiseksi — Blivt offentlig	12.01.75
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.08.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	11.07.73

Ranska-Frankrike(FR) 7325393

- (71) Rhône-Progil, 25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie, Ranska-Frankrike(FR)
- (72) Bernard Chauvel, Ermont, Jean-Claude Daniel, Fontenay/S/Bois, Ranska-Frankrike(FR)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä suuria hiukkasia sisältävän lateksin valmistamiseksi kumimaisesta polymeeristä - Förfarande för framställning av latex innehållande stora partiklar av en gummiliknande polymer

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään suuria hiukkasia sisältävän lateksin valmistamiseksi kumimaisista polymeereistä, jossa menetelmässä polymeroidaan butadieeniä tai isopreeniä joko yksinään tai yhdessä vähintään yhden kopolymerointiin soveltuvan monomeerin kanssa, jota on enintään 80 % seoksesta ja jona on vinyyliaromaattinen yhdiste, akryyli- tai metakryylinitriili tai alkyliakrylaatti, jonka alkyyliryhmässä on 1-10 hiiliatomia, mahdollisesti ketjun muodostumista edistävän aineen, kuten merkaptaanin, syklohekseenin tai halogeenijohdannaisen kanssa, jolloin tämän aineen määrä ei ylitä 3 paino-% laskettuna monomeeristä tai monomeereistä, ja/tai verkkoutumista edistävän aineen, kuten difunktionaalisen monomeerin kanssa, jonka määrä ei ylitä 5 paino-% saatavasta polymeeristä, vesiliuoksessa käyttäen agglomeroitua edistävää ainetta.

Kumimaisia polymeerejä sisältäviä latekseja valmistetaan tavallisesti homo- tai kopolymeroimalla vesiemulsiossa monomeerejä kuten butadieeniä, ja ne sisältävät hiukkasia, joiden koko on 0,02-0,1 µm. Joihinkin käyttötarkoituksiin vaaditaan kuitenkin latekseja, joiden hiukkaskoko on suurempi. Sen vuoksi on ehdotettu, että lateksin sisällä olevia hiukkasia agglomeroitaisiin polymeroinnin jälkeen, joko

fysikaalisin tai kemiallisin menetelmin. Niinpä US-patentissa 3 288 741 on esitetty menetelmä, jonka mukaan polymeerihiukkasten agglomerointi saadaan aikaan lisäämällä polyalkyleeniglykolia, jonka molekyylipaino on 300-7500, ja karboksyylihapon ammoniumsuolaa, kun polymeraatio on päättynyt. Tällainen agglomeroituminen ei kuitenkaan tapahdu säännöllisesti, vaan lateksissa muodostuu koagulaatteja ja saatujen hiukkasten raekoon jakautuma on liian leveä. Jos lisäksi polymeerin verkkoutumisaste on liian suuri, agglomeroituminen on heikkoa ja muodostuneet hiukkaset ovat terttujen muotoisia, jotka hajoavat helposti.

On myös ehdotettu, että agglomeroituja hiukkasia muodostettaisiin siten, että lisätään agglomeroitumista edistävää ainetta reaktio-alueella ennen polymerointia. Mutta agglomerointia edistävän aineen läsnäolo hidastaa reaktiota ja edistää lateksin osittaista koaguloitumista.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä, jonka avulla edellä mainitut epäkohdat voidaan välttää ja valmistaa - lyhyen polymerointijakson kuluessa ja ilman koagulaattien muodostumista - latekseja, jotka sisältävät vaihtelevan määrän agglomeroituneita hiukkasia, joiden hiukkaskoon jakautuma on kapea ja hallittavissa. Lisäksi voidaan menetelmän avulla saada agglomeroituneita latekseja, joiden sisältämien polymeerien verkkoutumisastetta voidaan vaihdella halutun käyttötarkoituksen mukaan.

Tämä tarkoitus saavutetaan, kun keksinnön mukaisesti agglomerointia lisäävää ainetta, joka on polyeteeniglykoli, lisätään yhdellä kertaa, useissa erissä tai jatkuvasti polymeroinnin aikana 25-90°C:ssa, kun vähintään 40 paino-% heikosti verkkoutunutta polymeeriä tai kopolyymeeriä on muodostunut, lisätyn määrän ollessa 40-100 000 ppm laskettuna reaktioväliaineessa olevan polymeerin painosta sillä hetkellä, kun aine lisätään, ja mahdollisesti lisätään 0,01-5 paino-% emulgoimisainetta laskettuna monomeeristä tai monomeereistä.

Kopolymeroitaessa on diolefiinin osuus vähintään 20 % ja mieluummin vähintään 50 % polymeroitavasta seoksesta.

Komonomeeri valitaan sellaisista monomeereistä, jotka antavat diolefiinin kanssa kopolymeerejä, joiden lasiutumislämpötila on alle 0°C.

Monomeereistä voidaan mainita vinyliaromaattiset yhdisteet kuten styreeni, α -metyylistyreeni, vinyylitolueeni, akryyli- ja metakryyllinitriilit ja alkyyliakrylaatit, joiden alkyyliryhmässä on 1-10 hiiliatomia.

Emulsiopolymerointi suoritetaan klassillisen tekniikan mukaisesti käyttäen emulgoimisainetta ja polymerointi-initiaattoria ja monomeerin tai monomeerien seoksen konsentraatio reaktioalueella on 20-70 %.

Emulgoimisaineena käytetään klassillisia anionisia aineita, joita ovat varsinkin rasvahappojen suolat; alkalimetallien alkyylisulfaattit, alkyylisulfonaatit, aryylisulfaattit, aryylisulfonaatit, alkyylia-
aryylisulfaattit, alkyyliaryylisulfonaatit, sulfosukkinaatit, alkali-
fosfaatit; abietiinihapon suolat, vetyä sisältävät tai ilman sitä. Niitä käytetään 0,01-5 paino-% laskettuna monomeeristä tai monomeerien seoksesta.

Polymerointi-initiaattoreita, jotka ovat vesiliukoisia, ovat varsinkin peroksidit kuten vetyperoksidi, kumeeni-, di-isopropyylibentseeni-, parametaanivetyperoksidit; kaliumpersulfaatti, ja niitä käytetään 0,05-2 paino-% laskettuna monomeeristä tai monomeerien seoksesta. Nämä polymerointia alulle panevat aineet yhdistetään mahdollisesti pelkistävän aineen kanssa, kuten esimerkiksi natriumbisulfiitin tai natriumformaldehydisulfoksyylaatin, polyetyleeniamiin tai sokerien kanssa, kuten dekstroosin ja sakkaroosin, tai metallisuolojen kanssa. Käytettyjen pelkistävien aineiden määrät ovat 0,05-3 paino-% laskettuna monomeeristä tai monomeerien seoksesta.

Reaktiolämpötila, joka on riippuvainen monomeeristä tai monomeereistä ja käytetystä polymerointi-initiaattorista, on tavallisesti 25-90°C.

Agglomerointia edistävää ainetta lisätään hyvin laimeana vesiliukosena, jotta se dispergoituisi hyvin reaktioalueelle. Tämä dispergoituminen voidaan saada aikaan käyttämällä tunnettuja dispersio-systeemejä.

Agglomerointia edistävän aineen tehokkuutta voidaan lisätä käyttämällä lisäksi fysikaalista agglomerointikeinoa, kuten esimerkiksi

antamalla lateksinkiertoa homogeenislaiteessa polymeroinnin aikana sen jälkeen, kun agglomeroitumista edistävä aine on lisätty.

Agglomerointia edistävää ainetta ei saa lisätä silloin, kun konversioaste on hyvin pieni, koska polymerointinopeus laskee voimakkaasti, agglomeroituminen tapahtuu epäsäännöllisesti ja reaktoriin muodostuu kuoria. Sen vuoksi on tärkeätä, että agglomerointihetkellä konversioaste on mahdollisimman korkea.

Tätä tarkoitusta varten, jotta voitaisiin käyttää hyödyksi suurta polymerointinopeutta ja korkeata konversioastetta sekä heikkoa verkko-
muodostumista, lisätään reaktioalueelle ketjujen muodostumista rajoittavaa ainetta, jonka määrä vaihtelee mainitun aineen laadusta riippuen ja voi nousta 3 painoprosenttiin laskettuna monomeeristä tai monomeeriseoksesta. Ketjun muodostumista rajoittavista aineista voidaan mainita: merkaptaanit kuten N-dodekyyli-merkaptaanii, tertiododekyyli-merkaptaanii, syklohekseeni, hiilen halogeenijohdannaiset kuten kloroformi, bromoformi ja hiilitetrakloridi. Tätä ketjujen muodostumista rajoittavaa ainetta lisätään reaktio-
alueelle joko ennen polymerointia, tai polymeroinnin kestäessä, ennen tai jälkeen agglomeroinnin, riippuen siitä, kuinka korkeaksi lopullinen verkkoutumisaste halutaan.

Polymerointi jatkuu agglomeroinnin aikana ja sen jälkeen, kunnes konversioaste on 80-100 %.

Siinä tapauksessa, että kumimaisen tuotteen käyttötarkoitus vaatii korkeamman verkkoutumisasteen, on mahdollista lisätä reaktioalueelle, minä hetkenä tahansa polymeroinnin aikana, verkkoutumista edistävää ainetta, jonka määrä nousee enintään 5 painoprosenttiin saatavasta polymeeristä. Tämä verkkoutumista edistävä aine on difunktionaalinen monomeeri kuten divinyylilientseeni, divinyylieetteri, mono-, di- tai trietyleeniglykolin dimetakrylaatti, vinyylimetakrylaatti ja triallyylisyanuraatti.

Vaikkei olekaan aivan välttämätöntä, on usein edullista lisätä agglomerointivaiheessa, joko suoraan lateksiin tai agglomerointi-
aineen liuokseen, emulgoimisainetta, kuten edellä on kuvattu, määrältään 0,01-5 % laskettuna monomeeristä tai monomeerien seoksesta.

Polymeroinnin jälkeen saadaan lateksia, joka sisältää säännöllisesti agglomeroituneita hiukkasia, joiden keskimääräinen koko on 0,05-1 μm , ja joiden hiukkaskoon jakautuma on suhteellisen kapea. Raekoon jakautuma on riippuvainen polymerointilämpötilasta, agglomerointia edistävän aineen laadusta, määrästä ja sen lisäämistavasta, samoin kuin siitä hetkestä, jolloin se lisätään reaktioon. Myös polymerointitekniikka voi vaikuttaa raekoon jakautumaan. Siten keksinnön mukaisella menetelmällä, jossa käytetään ympäysaineen kanssa tapahtuvaa polymerointia, voidaan eliminoida täysin pienen läpimitan omaavat hiukkaset.

Mitä tulee hiukkasten muotoon, se on riippuvainen agglomerointia edistävän aineen lisäyshetkestä ja polymeerin verkkoutumisasteesta aineen lisäyshetkellä. Siten agglomeroidut hiukkaset ovat sitä palomaisempia mitä aikaisemmin agglomeroitumista edistävä aine lisätään ja mitä pienempi on verkkoutumisaste. Kääntäen: agglomeroiduilla hiukkasilla on sitä epäsäännöllisempi ääriviiva mitä myöhemmin agglomerointia edistävä aine lisätään ja mitä korkeampi on verkkoutumisaste. Yksi tämän menetelmän eduista on juuri se, että sen ansiosta voidaan valmistaa laaja valikoima tuotteita erilaisia käyttötarkoituksia varten.

Keksinnön mukaiset lateksit, jotka sisältävät agglomeroituja hiukkasia, ovat erikoisen käyttökelpoisia valmistettaessa synteettistä kumivaahtoa ja sivuketjuja sisältävien polymeerien synteessissä, joita ovat esimerkiksi ABS, MBS, AMBS; ne tulevat lateksien ansiosta selvästi vahvemmiksi kuin klassilliset, sivuketjuja sisältävät polymeerit.

Jäljempänä annetaan havainnollisia esimerkkejä keksinnöstä.

Esimerkit 1-6

Sekoittajalla varustettuihin autoklaaveihin pannaan jäljempänä taulukossa I esitetyt polymeroitavat yhdisteet samoin kuin emulsion muodostamiseen tarvittavat ainekset, sen jälkeen kuumennetaan lämpötilaan 75°C ja pidetään yllä tätä lämpötilaa koko operaation ajan.

Esimerkissä 1 polymerointi suoritetaan, vertauksen vuoksi, lisäämättä agglomerointia edistävää ainetta.

Esimerkissä 2, samoin vertauksen vuoksi, lisätään ennen polymeroin-

tia agglomerointia edistävää aine, polyoksi-eteeni, jonka molekyyli-paino on 20 000, 0,0016 %:na vesiliuoksena.

Esimerkeissä 3 ja 4 agglomerointia edistävää aine lisätään reaktio-alueelle 30 minuutin kuluessa, eri konversioasteissa.

Esimerkissä 5 on ketjuuntumista rajoittava aine tehokkaampi kuin muissa esimerkeissä käytetty. Mikä aiheuttaa, kun myös sen määrä on suurempi, sillä hetkellä kun agglomerointia edistävää ainetta lisätään, että polymeeri on hyvin vähän verkkoutunut.

Esimerkissä 6 lisätään verkkoutusmisainetta 200-prosenttisessa styreeniliuoksessa agglomeroinnin jälkeen.

Kaikissa esimerkeissä polymerointi lopetetaan, kun paine autoklaavissa on 1 bari.

Reaktio-olosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 1, jossa kaikki määräsuhteet ovat paino-osia.

Hiukkasten läpimitta ja hiukkaskoon jakautuma on määrätty tutkimalla lateksia elektromikroskoopilla ja hiukkaset laskettu bromihöyryssä käsittelyn jälkeen.

Verkkoutumisaste on ilmoitettu geeliytymisasteen avulla ja polymeerin paisuntaindeksin avulla bentseenissä. Nämä molemmat ominaisuudet on määrätty saadusta tuotteesta siten, että lateksi on koaguloitu ja kuivattu.

Näyte, jonka paino on p , asetetaan koriin, jonka paino on T , ja upotetaan punnitusastiaan, joka sisältää 30 cm^3 bentseeniä ja pidetään siinä pimeässä 24 tunnin ajan lämpötilassa 20°C . Kori, jossa on näyte, pannaan sen jälkeen eksikaattoriin, jossa on kylästettyä bentseenihöyryä, sitten se punnitaan. Saadaan paino p_1 .

10 cm^3 bentseeniliuoksesta haihdutetaan; kuivan uutteen paino on p_2 .

Geeliytymisaste saadaan kaavasta $100 \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$.

Paisuntaindeksi saadaan kaavasta $\frac{p_1 - T}{p - \gamma p_2}$.

Verkkoutumisaste on sitä suurempi, mitä suurempi on geelin muodostumisaste ja mitä heikompi on paisuntaindeksi.

Taulua tutkittaessa käy ilmi, että vaihtelemalla sitä hetkeä, jolloin agglomerointia edistävä aine lisätään reaktioon, siis verkkoutumistasetta, saadaan ilman minkäänlaisia vaikeuksia latekseja, joiden sisältämät hiukkaset ovat ominaisuuksiltaan erilaisia, mikä ei ole ollut mahdollista aikaisemmin käytettyjen menetelmien avulla.

Esimerkki 7

Autoklaaviin pannaan:

- 100 paino-osaa vettä,
- 0,2 paino-osaa kalilipeää,
- 80 paino-osaa butadieeniä,
- 20 paino-osaa butyyliakrylaattia,
- 0,2 paino-osaa N-dodekyylimerkaptaania,
- 1 paino-osa kaliumkloridia,
- 2 paino-osaa kaliumlauraattia.
- 0,15 paino- osaa kaliumpersulfaattia.

Seosta kuumennetaan 75°C:ssa ja tämä lämpötila ylläpidetään koko reaktion ajan.

Kun monomeerien konversioaste on 50 %, lisätään:

- 2 paino-osaa kaliumlauraattia 30-prosenttisenä vesiliuoksena,
- 0,0030 paino-osaa polyoksi-etyleneä, jonka molekyylimassa on 20 000 vesiliuoksessa, jonka vahvuus on 0,5 ‰, 30 minuutin kuluessa.

Sen jälkeen reaktion annetaan jatkua, kunnes paine on 0,5 baria.

Polymerointiaika on 12 tuntia, 10 minuuttia.

Konversioaste on 95 %.

Saadun tuotteen geelin muodostumisaste on 100 %, paisuntaindeksi 17 ja hiukkaskoon jakautuma:

- 30 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta $< 0,1 \mu\text{m}$,
- 60 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta $< 0,5 \mu\text{m}$,
- 80 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta $< 0,8 \mu\text{m}$,
- 95 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta $< 1 \mu\text{m}$.

Agglomeroituneet hiukkaset ovat ääri viivoiltaan säännöllisiä sferoideja.

Vertauksen vuoksi toistetaan sama koe, mutta ei lisätä agglomerointia edistävää ainetta.

Polymerointiaika on 10 tuntia ja konversioaste 98 %.

Saadussa polymeerissä on:

- geelin muodostumisaste 99,8 %,
- paisuntaindeksi 19 ja
- hiukkasten läpimitta on $0,05 - 0,12 \mu\text{m}$.

Esimerkki 8

Toistetaan esimerkki 7, mutta käytetään 0,5 osaa N-dodekyyli-merkapttaania 0,2 osan asemesta.

Tulokset ovat seuraavat:

- polymerointiaika : 16 tuntia,
- konversioaste : 93 %.
- geelin muodostumisaste : 83 %,
- paisuntaindeksi : 25,
- hiukkaskoon jakautuma:

20 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta on $< 0,1 \mu\text{m}$,
 80 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta on $< 0,5 \mu\text{m}$,
 90 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta on $< 0,8 \mu\text{m}$,
 98 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta on $< 1 \mu\text{m}$.

Agglomeroituneet hiukkaset ovat säännöllisiä palloja.

TAULUKKO I

Esimerkit	1	2	3	4	5	6
KÄYTTÄTYT TUOTTEET						
Vesi	100	100	100	100	100	100
Kalilipää	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Kaliumpersulfaatti	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Butadieeni	90	90	90	90	90	90
Styreeni	10	10	10	10	10	10
N-dodekyyli-merkapttaani	0,2	0,2	0,2	0,2		
Tertioodekyyli-merkapttaani					1	1
Kaliumlauraatti	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

HIUKKASTEN OMINAISUUDET SILLÄ HEIKELLÄ, KUN AGGLOMEROINTIA EDISTÄVÄ AINE LISÄTÄÄN REAKTIOSEOKSEEN

Konversioaste %	0	50	82	80	71	
Läpimitä / um		0,16	0,19	0,19	0,175	
Geelin muodostumisaste %		55	84	55	50	
Paisumisindeksi		55	25	50	60	

AGGLOMEROITUMINEN

Kaliumlauraatti	0	0,7	1,1	1,1	1	
Polyoksa-etyleeni	0	0,005	0,00025	0,004	0,004	0,0035
Muodostuneen polymeerin määrä prosentteissa aineen lisäysshetkellä	0	0,05	0,0049	0,005	0,005	0,005

TAULUKKO I (jatkoa)

VERKKOJUTUMINEN

Divinylibentseeni
PULOKSET

2

Reaktioaika, tunteja	27	60	32	27	30	31
Konversioaste %	95	90	95	94	93	95

SÄÄDUN LATEKSIN HIUKKASTEN OMINAISUUDET

Seelin muodostumisaste %	88	90	90	88	60	98
Saisumisindeksi	20	18	20	19	40	7

Hiukkaskoon jakautuma painoprosenteissa, kun hiukkasten läpimitat ovat:

< 0,20 /um	2	5	5	5	5	5
< 0,30 /um	40	75	90	90	80	75
< 0,50 /um	50	85	90	90	90	90
< 0,70 /um	60	95	95	95	98	95
< 1 /um	65	100	100	96	100	100

10

Jlkonäkö

Lateksi osittain koaguloitunut, hyvin suurina hiukkasina, epäsäännölliset äärihiukat	Sferoideja	Hiukkaset liittyneet yhteen	Sferoideja	Pallomaisia
epäsäännölliset äärihiukat	säännölliset äärihiukat	epäsäännölliset äärihiukat	säännölliset äärihiukat	hyvin säännölliset äärihiukat

58138

Esimerkki 9

Autoklaaviin pannaan:

- 100 paino-osaa vettä,
- 0,35 paino-osaa kalilipeää,
- 100 paino-osaa butadieeniä,
- 0,2 paino-osaa N-dodekyylimerkaptania,
- 0,6 paino-osaa kaliumlauraattia,
- 0,7 paino-osaa kaliumpersulfaattia.

Seos kuumennetaan 75°C:een ja tämä lämpötila ylläpidetään koko reaktion ajan.

Kun monomeerien konversioaste on 45 %, hiukkasten läpimitta on 0,15 μm , geelin muodostumisaste 53 % ja niiden paisuntaindeksi 56; lisätään:

- 0,7 paino-osaa kaliumlauraattia 30 %:na vesiliuoksena
- 0,005 paino-osaa polyeteenioksidia, jonka molekyylipaino on 20 000, 0,005 %:na vesiliuoksena, 30 minuutin kuluessa, mikä määrä on 0,011 % muodostetusta polymeeristä.

Reaktiota jatketaan kunnes paine on 0,5 baria.

Polymerointiaika on 39 tuntia.

Konversioaste on 91 %.

Saadun tuotteen geelilytymisaste on 90 %, paisuntaindeksi 16 ja hiukkaskoon jakauma:

- 5 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,2 μm
- 65 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,3 μm
- 80 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,5 μm
- 90 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,7 μm
- 100 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 1 μm

Agglomeroituneet hiukkaset ovat ääri viivoiltaan säännöllisiä sferoideja.

Esimerkki 10

Toistetaan esimerkki A, korvaten 100 osaa butadieenia 100 osalla isopreeniä.

Agglomerointihetkellä hiukkasen läpimitta on 0,15 μm , niiden geeliytymisaste 50 % ja niiden paisuntaindeksi 60.

Saadaan seuraavat tulokset:

Polymerointiaika on 37 tuntia.

Konversioaste on 92 %.

Saadun tuotteen geeliytymisaste on 88 %, paisuntaindeksi 18 ja hiukkaskoon jakautuma:

- 5 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,2 μm
- 60 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,3 μm
- 75 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,5 μm
- 85 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,7 μm
- 98 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 1 μm

Agglomeroituneet hiukkaset ovat ääri viivoiltaan säännöllisiä sferoideja.

Esimerkki 11

Autoklaaviin pannaan:

- 100 paino-osaa vettä,
- 0,35 paino-osaa kalilipeää,
- 0,70 paino-osaa kaliumpersulfaattia,
- 90 paino-osaa butadieenia,
- 10 paino-osaa akrylinitriiliä,
- 1 paino-osa t. dodekyylimerkaptaania,
- 0,6 paino-osaa kaliumlauraattia.

Seos kuumennetaan 75°C:een ja pidetään tässä lämpötilassa koko reaktion ajan.

Kun monomeerien konversioaste on 75 %, lisätään:

- 1 paino-osa kaliumlauraattia 30 %:na vesiliuoksena
- 0,004 paino-osaa polyeteenioksidia, jonka molekyylipaino on 20 000, 0,005 %:na vesiliuoksena 30 minuutin kuluessa.

Reaktiota jatketaan kunnes paine on 0,5 baria.

Polymerointiaika on 24 tuntia.

Konversioaste on 95 %.

Saadun tuotteen geelilytymisaste on 65 %, paisuntaindeksi 38 ja hiukkaskoon jakauma:

- 5 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,2 μ m
- 80 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,3 μ m
- 90 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,5 μ m
- 95 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,7 μ m
- 100 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 1 μ m

Agglomeroituneet hiukkaset ovat ääriviivoiltaan säännöllisiä sferoideja.

Esimerkki 12

Autoklaaviin pannaan:

- 100 paino-osaa vettä,
- 0,2 paino-osaa kalilipeää,
- 80 paino-osaa butadieenia,
- 20 paino-osaa etyyli-2-heksyyliakrylaattia,
- 0,5 paino-osaa N-dedokyylimerkaptania,
- 1 paino-osa kaliumkloridia,
- 2 paino-osaa kaliumlauraattia,
- 0,15 paino-osaa kaliumpersulfaattia.

Seos kuumennetaan 75°C:een ja pidetään tässä lämpötilassa koko reaktion ajan.

Kun monomeerien konversioaste on 50 % lisätään:

- 2 paino-osaa kaliumlauraattia 30 %:na vesiliuoksena,
- 0,0030 paino-osaa polyeteenioksidia, jonka molekyylipaino on 20 000, 0,005 %:na vesiliuoksena 30 min kuluessa.

Reaktiota jatketaan kunnes paine on 0,5 baria.

Polymerointiaika on 15 tuntia 30 minuuttia.

Konversioaste on 93 %.

Saadun tuotteen geelilytymisaste on 85 %, paisuntaindeksi 22 ja hiukkaskoon jakauma:

- 20 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,1 μ m
- 75 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,5 μ m
- 90 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 0,8 μ m
- 97 paino-% hiukkasia, joiden läpimitta < 1 μ m

Agglomeroituneet hiukkaset ovat ääriviivoiltaan säännöllisiä sferoideja.

Patenttivaatimus

Menetelmä suuria hiukkasia sisältävän lateksin valmistamiseksi kumimaisista polymeereista, jossa menetelmässä polymeroidaan butadieenia tai isopreeniä joko yksinään tai yhdessä vähintään yhden kopolymerointiin soveltuvan monomeerin kanssa, jota on enintään 80 % seoksesta ja jona on vinyyliaromaattinen yhdiste, akryyli- tai metakryylnitriili tai alkyyliaakrylaatti, jonka alkyyliryhmässä on 1-10 hiiliatomia, mahdollisesti ketjun muodostumista estävän aineen, kuten merkaptaanin, syklohekseenin tai halogeenijohdannaisen kanssa, jolloin tämän aineen määrä ei ylitä 3 paino-% laskettuna monomeeristä tai monomeereistä, ja/tai verkkoutumista edistävän aineen, kuten difunktionaalisen monomeerin kanssa, jonka määrä ei ylitä 5 paino-% saatavasta polymeeristä, vesiliuoksessa käyttäen agglomerointia edistävää ainetta, t u n n e t t u siitä, että agglomerointia edistävää ainetta, joka on polyeteeniglykoli, lisätään yhdellä kertaa, useissa erissä tai jatkuvasti polymeroinnin aikana 25-90°C:ssa, kun vähintään 40 paino-% heikosti verkkoutunutta polymeeriä tai kopolymeeriä on muodostunut, lisätyn määrän ollessa 40-100 000 ppm laskettuna reaktioväliaineessa olevan polymeerin painosta sillä hetkellä kun aine lisätään, ja mahdollisesti lisätään 0,01-5 paino-% emulgoimisainetta laskettuna monomeeristä tai monomeereistä.

Patentkrav

Förfarande för framställning av en latex innehållande stora partiklar av gummiartade polymerer, vid vilket förfarande butadien eller isopren polymeriseras antingen ensamma för sig eller tillsammans med minst en för sampolymerisation lämplig monomer, som uppgår till högst 80 % av blandningen och som utgöres av en vinylaromatisk förening, en akryl- eller metakrylnitril eller ett alkylakrylat med 1-10 kolatomer i alkylgruppen, eventuellt tillsammans med ett kedjebildning förhindrande medel, såsom en merkaptan, cyklohexen eller ett halogenderivat, varvid mängden av detta medel icke överstiger 3 vikt-% av monomeren eller monomererna, och/eller ett tvärbinding befrämjande medel, såsom en difunktionell monomer, vars mängd icke överstiger 5 vikt-% av den erhållna polymeren, i vattenlösning med användning av ett agglomerering befrämjande medel, k ä n n e t e c k n a d av att det agglomerering befrämjande medlet, som utgöres av polyetenglykol, tillsättes på en gång, i flera portioner eller kontinuerligt under polymerisationen vid 25-90°C, då minst 40 vikt-% svagt tvärbunden polymer eller kopolymer bildats, varvid den tillsatta mängden uppgår till 40-100 000 ppm räknat på den i reaktionsmedlet ingående polymerens vikt i det ögonblick då medlet tillsättes och eventuellt tillsättes 0,01-5 vikt-% emulgeringsmedel, räknat på monomeren eller monomererna.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 288 741 (260-29.7), 3 318 831 (260-29.7).