

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 943023 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **943023**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**C08J 3/24**  
**C08F 8/14**  
**C08F 8/46**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **09.12.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.06.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **27.07.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **09.12.1992** PCT/NO1992/000194  
Internationell ansökan - International  
application

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

23.12.1991 NO 915081

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • Norsk Hydro a.s.**, 0240 Oslo, NORJA, (NO)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Dahl, Roger**, Sverige, SVERIGE, (SE)  
**2 • Pedersen, Steinar**, Norge, NORJA, (NO)  
**3 • Martinsen, Anita**, Norge, NORJA, (NO)  
**4 • Skjellaug, Per**, Norge, NORJA, (NO)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Menetelmä lämpöstabiiien, kemiallisesti kestävien muovien valmistamis eksi**  
**Förfarande för framställning av värmestabila, kemiskt beständiga plast er**

## Menetelmä lämpöstabiilien, kemiallisesti kestävien muovien valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menettelytapaa lämpöstabiiliin  
5 kemiallisesti kestävän muovin valmistamiseksi. Äärimmäisen  
suuri kemikaalien vastustuskyky voidaan saavuttaa mikäli  
polymeeriin muodostetaan vahva, homogeeninen silloittunut  
verkosto. Tämän tyyppinen polymeeri on erityisen sopiva  
sovelluksiin joissa öljynkesto on tärkeää, esimerkiksi  
10 öljypuomeihin. Se sopii myös kalvoihin, suojapeitteisiin,  
membraaneihin ja kovaa kulutusta kestäviin lattiapinnoit-  
teiden pintakerrokseen. Kaapelit, putket ja sadeasusteet  
voidaan myös mainita mahdollisina sovellusalueina.

Erityisesti PVC:n tapauksessa silloittamista on  
15 pitkään pidetty hyvänä menetelmänä tämän muovin mekaanis-  
ten ominaisuuksien parantamiseksi korkeissa lämpötiloissa.  
Tämän vuoksi on tehty monia yrityksiä teknillisten ratkai-  
sujen löytämiseksi tähän ongelmaan. Silloituksen toteutta-  
misella niin kutsuttujen reaktiivisten pehmitinaineiden,  
20 kuten difunktionaalisten ja trifunktionaalisten akrylaat-  
tien tai metakrylaattien, avulla on jonkin verran kauppal-  
lista menetystä. Näitä reagensseja lisätään määrinä 20 -  
50 pph (pph = osaa sataa osaa polymeeriä kohti) ja ne sil-  
loitetaan altistamalla säteilylle tai vapaille radikaal-  
leille. Muodostuva verkosto on vahva ja heterogeeninen,  
25 mikä johtaa huomattavasti hauraampaan lopulliseen tuotte-  
eseen. Samalla tämä tekniikka saattaa helposti vähentää  
tuotteen lämpöstabiilisuutta johtuen säteilyn tai vapaiden  
radikaalien hajottavasta vaikutuksesta (katso esimerkiksi  
30 W.A. Salmon & L.D. Loan; J. Appl. Polym. Sci., 16, 671  
(1972)).

Polyvinyylikloridin homopolymeerillä (PVC) on tiet-  
ty reaktiivisten ryhmien pitoisuus, koska hiili-kloori-  
sidon on polaarinen ja nukleofiiliset yhdisteet saattavat  
35 hyökätä siihen. Erityisesti tiolaatti-ionit ovat osoittau-

tuneet hyväiksi nukleofiileiksi (katso esimerkiksi K. Mori & Y. Nakamura; J. Macromol. Sci. Chem. A12, (2), 209, (1978)).

5 Joukossa artikkeleita ja patentteja Mori ja Nakamura ovat kuvanneet PVC:n silloittamista erilaisilla di-  
tiolitriatsiinien tyypeillä.

10 On olemassa useita syitä miksi edellä esitetyllä menetelmällä ei ole ollut kaupallista menestystä, huolimatta sen monista houkuttelevista näkökulmista. Koska tässä tapauksessa silloittumisen laukaisee lämpö, on järjestelmän reaktiivisuuden oltava niin hyvä että silloittaminen voidaan tehdä hajottamatta polymeeriä. Samaan aikaan on olemassa monia työstötekniikkoja jotka vaativat että silloittaminen suoritetaan vasta sen jälkeen kun materiaalin varsinainen työstö on päättynyt. Kaikki tämä tarkoittaa että erittäin vaikea tasapainotustoiminta on tarpeen toimivan järjestelmän luomiseksi. Vielä eräs monimutkaisuus tekijä on se että niillä triatsiineilla joilla on suurin reaktiivisuus, on samaan aikaan hajottava vaikutus PVC:hen. Tämä menetelmä on sen vuoksi tuskin sopiva lämpöstabiliilien kemiallisesti kestävien tuotteiden valmistamiseen.

25 PVC:n silloittaminen orgaanisilla alkoksisilaneilla on ollut suuren mielenkiinnon kohteena viime vuosina. Useat patenttihakemukset kuvaavat tätä tekniikkaa -  
esimerkkejä jotka voidaan mainita, ovat DE 3 719 151, JP 55 151 019 ja NO 890 543. Kuvatuilla menetelmillä joissa käytetään alkoksisilaneja on se haittapuoli, että silloittuminen vaatii veden tai vesihöyryn lisäämistä. Täten  
30 tarvitaan kaksi erillistä prosessia halutun tuotteen saamiseksi.

Tämän keksinnön kohteena on sen vuoksi tuottaa lämpöstabiliili kemiallisesti kestävä halogeenipitoinen muovi, erityisesti polyvinyylidikloridi. Suuresti parantuneen kemikaalien kestävyuden saavuttamiseksi PVC:n tapauksessa on  
35

tarpeen antaa tuotteeseen silloittunut verkosto. Standardi-PVC:hen verrattavissa olevan lämpöstabiilisuuden säilyttämiseksi on tarpeellista että silloitusreaktio voidaan suorittaa yhtäaikaisesti materiaalin työstön kanssa ilman  
5 että tarvitaan kovin paljon ylimääräistä lämpöä.

Nämä ja muut tämän keksinnön kohteet saavutetaan jäljempänä kuvatulla menettelyllä, ja tämä keksintö on luonnehdittu ja määritelty liitteenä olevilla patenttivaatimuksilla.

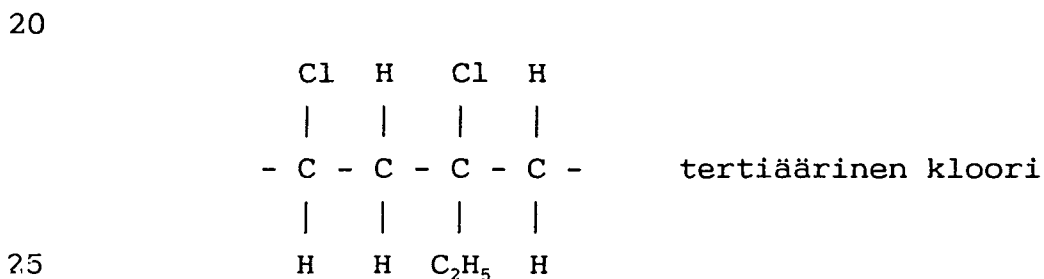
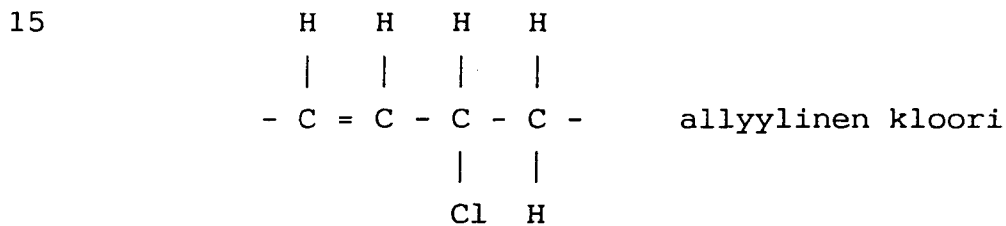
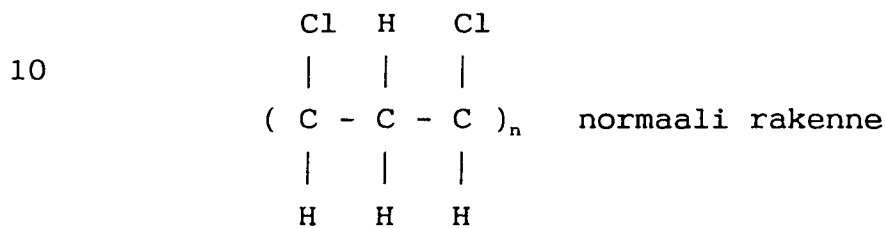
10 Tämä keksintö koskee menettelytapaa kemiallisesti kestäväen halogeenipitoisen muovin valmistamiseksi. Halogeenipitoiseen polymeeriin lisätään reaktiivisia ryhmiä ja silloitetaan reaktiolla multifunktionaalisen orgaanisen yhdisteen kanssa lämmön vaikutuksen alaisena työstön aika-  
15 na tai sen jälkeen.

PVC on edullinen polymeeri, mutta menetelmä on sovellettavissa silloitettujen tuotteiden tuottamiseen myös muista halogeenipitoisista polymeereistä. Tämä keksintö koskee myös kemiallisesti kestävää silloitettua muovia  
20 joka koostuu 20 - 98 %:sta vinyylidikloridin ja glysidyyli-  
sen monomeerin kopolymeeriä, 0 - 80 %:sta pehmitinainetta,  
0,05 - 10 %:sta multifunktionaalista orgaanista silloitusainetta, 0,1 - 10 %:sta stabilointiainetta ja 0 -  
3 %:sta voiteluainetta. Tämä keksintö kattaa myös tämän  
25 muovin soveltamisen öljyä ja kemikaaleja kestäviin tuotteisiin, erityisesti kalvoihin.

PVC on eräs suurista termoplasteista, ja sitä pidetään "kypsänä" tuotteena. Kaikesta huolimatta PVC:n kuluksessa on tasaista kasvua, ja uusia sovellusalueita kehitetään edelleen. PVC:tä tuotetaan pääasiassa suspensio-,  
30 emulsio-, mikrosuspensio- tai massapolymeroinnilla. Pääosa tuotetusta PVC:stä on homopolymeeristä. PVC:n ainutlaatuinen ominaisuus on se, että sitä voidaan sekoittaa suuren joukon orgaanisia liuottimia kanssa, ja tämä tar-

koittaa sitä että voidaan valmistaa kaikkien pehmeyslaatu-  
jen tuotteita.

PVC:n yleisesti heikko lämpöstabiilisuus johtuu  
vioittuneista rakenteista joita muodostuu polymeeriketjuun  
5 polymeroinnin aikana. Nämä vioittuneet rakenteet voivat  
olla allyylisiä ja tertiäärisiä klooriryhmiä kuten alla on  
kuvattu.



Eräs näiden vioittuneiden kohtien etu on se, että  
klooriryhmät näissä ovat paljon reaktiivisempia kuin nor-  
maalisti. Tämä mahdollistaa reaktiot sellaisten silloitus-  
30 aineiden kanssa jotka ovat nukleofiilejä. Valitettavasti  
kuitenkin mahdollisten reaktiokohtien lukumäärä on aivan  
liian pieni jotta saavutettaisiin riittävä silloittuminen.

Sen vuoksi tämän keksinnön olennainen osa on se  
että käytetään sellaista halogeenipitoista polymeeriä jo-  
35 hon on lisätty ylimääräisiä reaktiivisia ryhmiä jotka

reaktiossa sopivien silloitusaineiden kanssa voivat tuottaa vahvan, homogeenisen verkoston. On etu, jos nämä ylimääräiset reaktiiviset ryhmät on lisätty jo polymeroinnin aikana. Silloin itse polymeeriä voidaan pitää reaktiivisena.

5

Tähän tarkoitukseen on olemassa joukko sopivia vinyylidikloridin komonomeerejä, monomeerin reaktiivinen ryhmä voidaan valita esimerkiksi epoksista (glysidyyli), karboksyylihapoista, happoanhydrideistä, hydroksyylistä, amiineista, amideista, isosyanaateista ja silaaneista. Glysidyyliakrylaatit tai -metakrylaatit ovat osoittautuneet erityisen edullisiksi. Tämä johtuu siitä että ne kopolymeroituvat helposti vinyylidikloridin kanssa emulsio- tai suspensiopolymeroinnissa, ja ne kuluvat nopeasti loppuun joten ne eivät rikastu monomeerifaasiin. Lisäksi epoksiryhmällä on sopiva reaktiivisuus olosuhteissa joissa silloittaminen on suoritettava.

10

15

Vinyylidikloridin ja glysidyyllisen akrylaatin tai -metakrylaatin (GA), esim. glysidyyylimetakrylaatin, kopolymeroiminen on, kuten edellä mainittiin, esimerkki tavasta jolla epoksiryhmiä voidaan lisätä halogeenipitoiseen polymeeriin. Kokonaismonomeerimäärästä GA:n tulisi muodostaa 0,05 - 10 paino-%, edullisesti 0,5 - 5 paino-%. Komonomeeri voidaan lisätä vapaasti valitulla tavalla, mutta on etu jos voidaan saavuttaa reaktiivisten ryhmien tasainen jakautuminen polymeerissä. Polymeeri voidaan valmistaa myös standardi-PVC:nä edellä mainituilla tekniikoilla. Glysidyyliakrylaatti ja butyylylglysidyyliakrylaatti ovat myös sopivia monomeerejä.

20

25

30

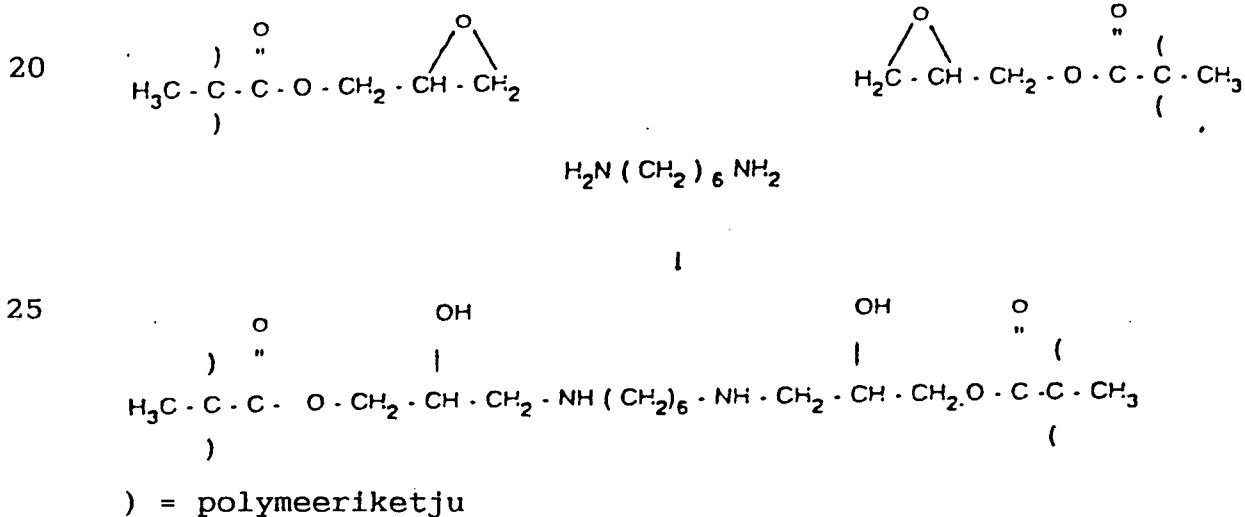
Periaatteessa silloitusaine voi olla mikä tahansa multifunktionaalinen yhdiste joka on reaktiivinen polymeerin reaktiivisten ryhmien kanssa - esimerkkeinä happoanhydridit, karboksyylihapot, amiinit, amidit, merkaptaanit, tiolitriatsiinit, amidatsolit. Erityisen edullisia aineita ovat ftaalihappoanhydridi, maleiinihappoanhydridi, meri-

35

pihkahappoanhydridi, meripihkahappo, malonihappo, oksaali-  
happo, adipiinihappo, 2-dibutyylimino-4,6-ditiolitriat-  
siini, 2,4,6-tritiolitriatsiini sekä 1,6-heksaanidiamiini.

Järjestelmän reaktiivisuuden lisäämiseksi tai sää-  
tämiseksi voidaan käyttää katalyyttejä, esim. tertiäärisen  
5 amiinin tai Lewis-hapon tyyppisiä. Silloitusaine voi olla  
myös toinen reaktiivinen polymeeri joka sisältää edellä  
mainittuja ryhmiä. Silloitusaineen tyyppi joka antaa halu-  
tun tuloksen, on riippuvainen kokonaisreaktiojärjestelmä-  
10 tä ja reaktio-olosuhteista. Silloitusaine voidaan lisätä  
vapaasti valittuna ajanhetkenä, myös ennen kun varsinai-  
nen polymerisaatti kuivuu.

Silloittuminen tapahtuu kun tuotettu kopolymeeri  
sekoitetaan silloitusaineen kanssa ja näiden välillä ta-  
15 pahtuu suora reaktio samalla kun tuotetta työstetään. Jos  
silloitusaine on difunktionaalinen amiini, voidaan reak-  
tiot kuvata seuraavasti:



30

Tässä menettelyssä huonon lämpöstabiilisuuden hait-  
ta käytettäessä edellä mainittuja triatsiineja voidaan  
myös voittaa koska tämä järjestelmä on niin reaktiivinen  
että hyviä tuloksia voidaan saavuttaa matalammassa työs-  
35 kentelylämpötilassa ja ilman aktivoivien metallisten suo-

lojen lisäystä. Polymeeri altistuu täten vähemmälle lämpö-  
rasitukselle ja säilyttää lämpöstabiilisuutensa.

Kemikaalien kestävyyttä voidaan tutkia altistamalla  
lopullinen tuote eri tyyppisten liuotinten hyökkäyksille.  
5 PVC:lle hyviä liuottimia ovat sykloheksanoni ja tetrahyd-  
rofuraani (THF) jotka liuottavat tuotteet täydellisesti.  
Asetoni ja dieselöljy ovat muita sopivia liuottimia jotka  
hyökkäävät PVC:hen ja paisuttavat sitä jossain määrin.  
Tuotteilla joita on tarkoitus käyttää kontaktissa kemikaa-  
10 lien ja liuotinten kanssa, aikanäkökulma on myös tärkeä.  
Tuotteen on säilytettävä rakenteensa ja mekaaniset ominai-  
suutensa varastoinnin aikana. Tämä tarkoittaa sitä että  
lisäaineet ja lisätyt pehmitinaineet eivät saa migratoi-  
tua tuotteesta ympäröivään väliaineeseen. On käynyt ilmi,  
15 että nämä tuotevaatimukset voidaan täyttää jos lisätään  
silloittumista.

Tätä keksintöä kuvataan tarkemmin yksityiskohdin  
seuraavissa esimerkeissä. Koostumukseltaan vaihtelevia  
kalvoja tuotettiin sekä pasta-PVC:stä että S-PVC:stä. Käy-  
20 tettiin eri tyyppisiä silloitusaineita. Kalvojen tuotanto-  
menettely sekä menetelmät niiden testaamiseksi on kuvattu  
seuraavassa. Ellei muuta ole mainittu, on määrät annettu  
yksiköissä pph (paino-osaa sataa osaa polymeeriä kohti).

#### **Kalvon tuottaminen**

##### **25 1. Pasta-PVC**

Pasta sekoitettiin Hobart-sekoittimessa taulukoissa  
1 - 3 annettujen ainesosien mukaisesti. Pasta vedettiin  
irroituspaperille välittömästi sekoituksen jälkeen ja ge-  
latinoitiin/telattiin ja mikäli tarpeen, puristettiin ku-  
30 ten taulukoissa 1 - 3 on kuvattu.

##### **2. S-PVC**

Sekoitus suoritettiin pienessä Papenmeier-sekoitti-  
messä. Kaikki kiintoaineet sekoitettiin yhdessä alusta  
alkaen "matalalla" sekoituksella. Pehmitinaine (DOP) li-  
35 sätettiin kun lämpötila oli saavuttanut 65 °C. Sitten sekoi-

tus jatkui "korkealla" nopeudella kunne lämpötila saavutti 110 °C. Sitten jauhe jäädytettiin 40 °C:een.

Nämä seokset (225 g) telattiin 1 mm paksuksi kalvoksi samana päivänä - telausolosuhteet on esitetty taulukossa 4. Sitten kalvot vanhennettiin lämpökäsittelyllä kuten taulukossa 4 on kuvattu.

### Kalvojen testaaminen

#### 1. Geeli THF:ssa.

Kalvosta lävistettiin näytepaloja ja ne siirrettiin tetrahydrofuraaniin (THF). Noin 24 tunnin kuluttua geelinäyte arvioitiin (geeliä (Kyllä)/ei geeliä (Ei)/osittain).

Geelin määrä (%) määritettiin yksinkertaistetulla menetelmällä jossa näytepala punnittiin ennen ja jälkeen varastoinnin THF:ssa (24 tuntia). Silloittuneen geelin prosenttiosuus määritettiin kaavalla:

$$\% \text{ Geeliä} = \text{Paino}_{\text{jälkeen}} / \text{Paino}_{\text{ennen}} \times 100 \%$$

$\text{Paino}_{\text{jälkeen}}$  - geelin paino kuivauksen jälkeen (50 °C, 5 h)

$\text{Paino}_{\text{ennen}}$  - näytepalan paino.

20

#### 2. Rasitusrelaksaatio

Kalvojen silloittumisen määrää arvioitiin myös rasitusrelaksaatiokokeilla dynaamisessa spektrometrissä (Rheometrics RDS 7700). Olosuhteet on esitetty taulukoissa 1 - 2. Prosenttiosuuksina annetut arvot ovat suhde rasitusrelaksaatiomodulin alussa ja 100 sekunnin kuluttua välillä mitattuna 8 % vakiomuodonmuutoksella.

25

#### 3. Varastointistabiilisuus dieselöljyssä.

Kalvoja varastoitiin dieselöljyssä seitsemän täyden päivän ajan. Ennen ja jälkeen varastoinnin dieselissä kalvoista analysoitiin vetolujuus, venymä ennen murtumista, kylmäjoustolämpötila sekä painonmuutokset.

30

Maksimivetolujuus ja venymä ennen murtumista mitattiin UTS 10-yleiskoestuslaitteella venytysnopeudella

50/min. Koekappaleet noudattivat standardin ISO R 527 (Koetyyppi 2) määritelmiä.

Painon muutos dieselissä varastoinnin jälkeen las-  
kettiin kalvon painosta ennen ja jälkeen varastoinnin.  
5 Ennen kun kalvo punnittiin varastoinnin jälkeen sitä kui-  
vattiin imupaperilla ja punnittiin vasta 24 tunnin kulut-  
tua.

Kylmäjousto tehtiin standardin ISO 458, osat 1 ja  
2, mukaisesti.

#### 10 Koe 1

Valmistettiin kuusi koostumukseltaan erilaista pas-  
ta-PVC:n seosta, kuten taulukossa 1 on esitetty. Yksi ko-  
keista (A1) tehtiin PVC-homopolymeerillä, kun taas muissa  
(A2-6) käytettiin PVC:n ja glysidyylietakrylaatin (GMA)  
15 kopolymeeriä. GMA:n prosenttiosuus perustui VCM:n lisät-  
tyyn määrään. Kuuteen seokseen lisättiin yhtä suuret mää-  
rät pehmitinainetta, stabilointiainetta ja epoksoitua soi-  
jaöljyä. Kolmeen seoksista lisättiin erilaiset määrät sil-  
loitusainetta. Näytteitä A1-4 telattiin 3 minuutin ajan  
20 175 °C:ssa ja sitten niitä puristettiin samassa lämpöti-  
lassa 3 + 1 minuutin ajan. Näiden kalvojen testaus osoitti  
että kalvot joihin ei ollut lisätty silloitusainetta (A1 -  
A3) liukenivat täydellisesti tetrahydrofuraaniin. Kalvo  
jossa oli vähiten silloitusainetta (A-4) ja 1 % GMA:ta,  
25 liukeni osittain. Näytteissä A5-6 oli molemmissa 2 %  
GMA:ta mutta erilaiset määrät silloitusainetta, ja ne oli  
käsitelty samalla tavoin gelatinoinnissa ja puristuksessa.  
Koetuloksista voidaan nähdä että nämä kestivät tetrahydro-  
furaania. Silloittumista oli muodostunut. Näytteen A6 kak-  
30 sinkertaisella määrällä silloitusainetta oli kuitenkin  
vain vähäinen lisävaikutus verrattuna A5:een.

Reaktiivisten ryhmien lisääminen PVC-ketjuihin joh-  
taa pieneen alenemiseen lämpöstabiilisuudessa. Erilaisten  
silloitusaineiden käyttäminen johtaa myös suuriin eroihin,  
35 mutta homopolymeeri on aina hieman parempi kuin reaktiivi-

set näytteet. Tästä huolimatta on mahdollista optimoida reseptit lämpöstabiilisuuden suhteen, esimerkiksi silloitusaineen valinnalla. Tuote valmistetaan työstöolosuhteissa jotka eivät vaadi ylimääräistä lämpöä, joten tuotteen lämpöstabiilisuus säilyy.

**Taulukko 1. Koe käyttäen silloitusaineena Zisnet DB:tä**

Resepti	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
Homopolymeeri	100					
10 Kopolymeeri (1%)		100			100	
Kopolymeeri (2%)				100		100
DINP <sup>1</sup>	60	60	60	60	60	60
Lankromark LZ616 <sup>2</sup>	2	2	2	2	2	2
ESO <sup>3</sup>	3	3	3	3	3	3
15 Zisnet DB <sup>4</sup>				1,2	2,5	5,0
-----						
Geeliaika (min)					3	3
Geelilpt (°C)					175	175
Telausaika (min)	3	3	3	3		
20 Telauslpt (°C)	175	175	175	175		
Puristus aika (min)	3+1	3+1	3+1	3+1	3+1	3+1
Puristuslpt (°C)	175	175	175	175	175	175
-----						
Geeli THF:ssa (K/E)	E	E	E	ositt.	K	K
25 Geeli THF:ssa (%)	0	0	0	-	54,5	56,0
Rheometrics (%)	37,2	34,1	25,7	37,0	70,0	64,3

<sup>1</sup>) DINP = di-isononyyliftalaatti

<sup>2</sup>) Lankromark LZ616 = Ca/Zn-stabilointiaine Lankrolta.

<sup>3</sup>) ESO = Epoksoitu soijaöljy

30 <sup>4</sup>) Zisnet DB = 2-dibutyyliamino-4,6-ditiolitriatsiini Sankyo Kaseilta.

## Koe 2

35 Valmistettiin seitsemän erilaista seosta pasta-PVC:stä. Nämä on esitetty taulukossa 2. Kokeessa B-1 käy-

tettiin homopolymeeriä, kun taas muissa käytettiin PVC:n ja 2 %:n glysidyylietakrylaattia seosta. Kaikissa seoksissa käytettiin samaa määrää lisäaineita. Silloitusaineen määrää vaihdeltiin. Kaikkia näytteitä paitsi B-6:a gelatinisoitiin 7 minuutin ajan, kun taas gelatinisointilämpötilaa vaihdeltiin 170 °C:sta 190 °C:een. Tulokset osoittavat, että kaksi näytettä B1 - 2, joissa ei ollut silloitusainetta, liukenivat molemmat tetrahydrofuraaniin. Silloitusaineen määrän kaksinkertaistamisella ei havaita olevan suurta vaikutusta (katso B-3 ja B-6). Gelatinointilämpötilalla on positiivinen vaikutus tulokseen, koska gelatinointi 190 °C:ssa tuottaa paremman silloittumisen kuin käsittely 170 °C:ssa. Pitempi gelatinointiaika vaikuttaa myös tulokseen, kuten voidaan havaita vertaamalla seoksia B-6 ja B-7.

Taulukko 2. Koe käyttäen silloitusaineena Zisnet F:ää

Resepti	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
Homopolymeeri	100						
Kopolymeeri (2%)	100	100	100	100	100	100	100
DINP	60	60	60	60	60	60	60
Lankromark LZ616	2	2	2	2	2	2	2
ESO	3	3	3	3	3	3	3
Zisnet F <sup>1</sup>			1,4	2,8	2,8	2,8	2,8
-----							
Geel aika (min)	7	7	7	7	7	3	7
Geelilpt (°C)	190	190	190	170	180	190	190
-----							
Geeli THF:ssa (K/E)	E	E	K	K	K	K	K
Geeli THF:ssa (%)	0	0	27,2	28,0	30,9	28,3	33,8
Rheometrics (%)	-	38,4	49,9	46,7	50,1	51,5	54,5
(150°C/8%)							

<sup>1</sup>) Zisnet F = 2,4,6-triatsiini Sankyo Kaseilta.

## Koe 3

Valmistettiin 3 seosta (C1-3) PVC:n ja 2 %:n glysidyyylimetakrylaattia kopolymeeristä. Seosten C4-6 glysidyyylimetakrylaattipitoisuus oli 3 %. Kaikissa seoksissa  
 5 käytettiin samat määrät lisäaineita kun taas silloitusaineen määrä (ftaalihappoanhydridi) vaihteli 17:stä 4,4:ään. Kaikilla näytteillä käytettiin gelatinointiaikaa 15 minuuttia 190 °C:ssa. Tulokset osoittavat että ainoastaan ne  
 10 silloittumisen, ja että paras tulos saavutettiin korkeimmalla silloitusaineen pitoisuudella.

**Taulukko 3. Koe käyttäen silloitusaineena ftaalihappoanhydriä**

15	Resepti C-1	C-2 C-3		C-4	C-5	C-6
	Kopolymeeri (2%)	100 100		100		
	Kopolymeeri (3%)				100	100 100
	DINP	60	60	60	60	60 60
	Lankromark LZ616	2	2	2	2	2 2
20	ESO	3	3	3	3	3 3
	Ftaalianhydridi	1,7,2,3		2,9	2,6	3,5 4,4
-----						
	Geeliaika (min)	15	15	15	15	15 15
	Geelilpt (°C)	190 190		190	190	190 190
25	-----					
	Geeli THF:ssa (K/E)	osit.	osit.	osit.	K	K K
	Rheometrics (%)	43,1	43,9	42,9	45,8	48,1 49,3
	(150°C/8%)					

## Koe 4

30 Valmistettiin viisi seosta S-PVC:stä jossa oli 1 % glysidyyylimetakrylaattia. Kaikissa seoksissa oli sama määrä lisäaineita, kun taas silloitusaineen määrä vaihteli. Seoksia telattiin viiden minuutin ajan 160 °C:ssa ja kolmea näytteistä lämpökäsiteltiin lisäksi 24 tunnin ajan  
 35 120 °C:ssa. Tulokset osoittavat että suurempi silloittu-

misen aste saavutettiin näytteissä D-3 ja D-5 jotka sisäl-  
sivät erilaiset määrät silloittajaa, mutta jotka molemmat  
lämpökäsiteltiin. On myös huomattavaa, että on mahdollista  
5 suorittaa tuotteen telaaminen ilman että tapahtuu huomattavaa  
silloittumisen määrää. Tämä tarkoittaa sitä että silloittaminen  
voidaan tehdä valmiille, muovatulle tuotteelle.

**Taulukko 4. S-PVC:n silloittaminen Zisnet F:llä**

10	Resepti	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5
	Kopolymeeri (1%)	100	100	100	100	100
	DOP <sup>1</sup>	50	50	50	50	50
	LF3655 <sup>2</sup>	5	5	5	5	5
15	AC316A <sup>3</sup>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Zisnet F		1	1	2	2
	Telausaika (min)	5	5	5	5	5
	Telauslpt (°C)	160	160	160	160	160
20	Lämpökäsittely					
	aika (h)	24	-	24	-	24
	lpt (°C)	120	-	120	-	120
	Geeli THF:ssa (K/E)	E E	K	osit.	K	
25	Geeli THF:ssa (%)	0	0	77	-	76

<sup>1</sup>) DOP = dioktyyliftalaatti

<sup>2</sup>) LF3655 = Lyijystabilointiaine Akzolta

<sup>3</sup>) AC316A = polyeteenivaha Allied Chemical Corp.:lta

30

#### Koe 5

Valmistettiin viisi erilaista seosta, E1 - 5, yksi  
PVC-homopolymeeristä ja neljä seosta PVC:stä jossa oli  
vastaavasti 2 ja 3 % glysidyylietakrylaattia, ja erilai-  
35 sista silloitusaineista (katso taulukko 5). Näytekkappalei-

ta kalvoista testattiin ennen ja jälkeen seitsemän päivän varastoinnin dieselöljyssä. Tulokset osoittavat, että vetolujuus on enemmän tai vähemmän muuttumaton kaikissa näytteissä, mikä oli odotettua huoneen lämpötilassa. Venymän murtorajalla mittaus osoitti että näytteet joissa oli eneten geeliä (hyvä silloittuminen) säilyttivät ominaisuu-  
 5 tensa, kun taas niillä joissa ei ollut lainkaan tai oli vain vähän geeliä venymä murtorajalla aleni. Kylmäjousto-  
 lämpötila on haurauden ilmaus. Taulukko osoittaa että näyte E-1, jota ei ollut silloitettu, oli liuottimen heikentämä, ja se oli tullut hauraammaksi. Muut näytteet olivat säilyttäneet joustavuutensa. Näytteiden painon aleneminen dieselissä varastoinnin jälkeen saattoi johtua esimerkiksi pehmitinaineen poistumisesta. Näytteillä E-4 ja E-5, joiden silloittumisaste oli korkea, ei esiintynyt painon muutoksia dieselöljyssä varastoinnin jälkeen.

**Taulukko 5. Silloittuneen kalvon testit ennen ja jälkeen varastoinnin dieselöljyssä**

20	Resepti	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
	Homopolymeeri	100				
	Kopolymeeri (2%)		100		100	
	Kopolymeeri (3%)			100		100
	DINP	60	60	60	60	60
25	Lankromark LZ616	2	2	2	2	2
	ESO	3	3	3	3	3
	Ftaalianhydridi	4	4	4		
	Zisnet DB				5	5
-----						
30	Geeliaika (min)	10	10	10	3	3
	Geelilpt (°C)	190	190	190	180 <sup>1</sup>	180 <sup>1</sup>
-----						
	Vetolujuus					
	ennen (mPa)	17,2	17,8	15,1	15,1	12,0
35	jälkeen (MPa)	20,3	18,8	17,1	17,1	12,7

	Venymä					
	ennen (%)	356	350	295	232	156
	jälkeen (%)	317	313	281	236	154
5	Kylmäjoustoplt.					
	ennen (°C)	-34,0	-32,0	-30,4	-31,0	-29,7
	jälkeen (°C)	-24,1	-34,6	-36,3	-41,0	-39,7
	Painonmuutos					
	alenema (%)	10,0	4,7	3,1		0,08
10	kasvu (%)				0,2	
	Geeli THF:ssa (K/E)	E	K(-)	K	K	K
	Geeli THF:ssa (%)	0	23	35	53	53
15	<sup>1)</sup> Kalvot joissa oli Zisnet DB:tä gelatinisoitiin alemmassa lämpötilassa ja lyhyemmät ajat kalvojen palamisen välttämiseksi. Silti saatiin hyvät tulokset.					

Kuten esimerkeissä on esitetty, voidaan tällä menetelmällä saavuttaa silloitettuja tuotteita joilla on hyvä liuotinten sietokyky, ja valmistaminen tapahtuu olosuhteissa jotka eivät vaadi ylimääräistä lämpöä. Tämän vuoksi tuotteen lämpöstabiilisuus säilyy.

Valittaessa prosessiolosuhteita/kemikaaleja voidaan menetelmää muokata ja voidaan valita suoritetaanko silloittaminen joko materiaalin työstämisen aikana vai sen jälkeen. Valitun silloitusaineen tyyppi on olennainen tuotteen silloittumisasteen kannalta.

## Patenttivaatimukset:

5 1. Menetelmä kemiallisesti kestävien halogeenipi-  
toisten muovien valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä,  
että reaktiivisia ryhmiä lisätään halogeenipitoiseen poly-  
meeriin kopolymeroimalla, ja kopolymeeri silloitetaan yk-  
sivaiheisella reaktiolla sellaisen funktionaalisen orgaa-  
nisen reaktiivisen silloitusaineen kanssa, joka reagoi  
10 kopolymerin reaktiivisten ryhmien kanssa lämmön vaikutuk-  
sesta materiaalin työstöprosessin aikana tai sen jälkeen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että käytetyt reaktiiviset ryhmät  
ovat epokseja, karboksyylihappoja, happoanhydridejä, hyd-  
15 roksyylejä, amiineja, amideja, isosyanaatteja tai silaane-  
ja.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että käytetty funktionaalinen or-  
gaaninen reaktiivinen silloitusaine on ftaalihappoanhydri-  
20 di, maleiinihappoanhydridi, meripihkahappoanhydridi, meri-  
pihkahappo, malonihappo, oksaalihappo, adipiinihappo,  
2-dibutyylimino-4,6-ditiolitriatsiini, 2,4,6-tritiolitri-  
atsiini tai 1,6-heksaanidiamiini tai polymeeri joka sisäl-  
tää mitä tahansa näistä ryhmistä.

25 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että halogeenipitoinen polymeeri  
on tuotettu kopolymeroimalla vinyylidikloridia ja glysidyy-  
listä akrylaattia.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä,  
30 t u n n e t t u siitä, että käytetty glysidyylinen akry-  
laatti on glysidyylimetakrylaatti, glysidyyliakrylaatti  
tai butyyli glysidyyliakrylaatti.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että käytetään kopolymeriä joka  
35 sisältää 0,05 - 10 paino-% glysidyylistä monomeeriä.

7. Kemiallisesti kestävä silloitettu muovi, tunnettu siitä, että tämä muovi sisältää 20 - 98 % vinyylidikloridin ja glysidyyllisen monomeerin polymeeriä, 0 - 80 % pehmitinainetta, 0,05 - 10 % funktionaalista orgaanista silloitusainetta, 0,1 - 10 % stabilointiainetta ja 0 - 3 % voiteluainetta.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kemiallisesti kestävä silloitettu muovi, tunnettu siitä, että funktionaalinen orgaaninen silloitusaine on ftaalihappoanhydridi, maleiinihappoanhydridi, meripihkahappoanhydridi, meripihkahappo, malonihappo, oksaalihappo, adipiinihappo, 2-dibutyylimino-4,6-ditiolitriatsiini, 2,4,6-tritiolitriatsiini tai 1,6-heksaanidiamiini.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen kemiallisesti kestävä silloitettu muovi, tunnettu siitä, että glysidyyllinen akrylaatti on glysidyylietakrylaatti, glysidyyliakrylaatti tai butyyli glysidyyliakrylaatti määränä 0,05 - 10 paino-%.

10. Sellaisen muovin joka on valmistettu tunnetuilla työstömenetelmillä S-PVC:stä tai pasta-PVC:stä perustuen reseptiin joka määrittelee 20 - 98 % vinyylidikloridin ja glysidyyllisen monomeerin kopolymeeriä, 0 - 80 % pehmitinainetta, 0,05 - 10 % funktionaalista orgaanista silloitusainetta, 0,1 - 10 % stabilointiainetta ja 0 - 3 % voiteluainetta, ja silloitettu kohdistamalla siihen lämpöä, käyttäminen öljynkestävinä ja kemikaaleja kestävinä tuotteina.

**Patentkrav:**

1. Förfarande för framställning av kemiskt motståndskraftiga, halogenhaltiga plaster, k ä n n e -  
5 t e c k n a t av, att reaktiva grupper tillförs i en halogenhaltig polymer genom sampolymerisering och sampolymeren tvärbinds genom en enstegsreaktion med ett funktionellt, organiskt, reaktivt tvärbindningsmedel, vilket reagerar med sampolymerens reaktiva grupper under inverkan av  
10 värme under eller efter ett förfarande för bearbetning av materialet.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -  
t e c k n a t av, att de använda reaktiva grupperna är epoxi, karbonsyror, syraanhydrider, hydroxyler, aminer,  
15 amider, isocyanater eller silaner.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -  
t e c k n a t av, att det använda funktionella, organiska, reaktiva tvärbindningsmedlet är ftalsyraanhydrid, maleinsyraanhydrid, bärnstenssyraanhydrid, bärnstenssyra,  
20 malonsyra, oxalsyra, adipinsyra, 2-dibutylamino-4,6-ditriazoltriazin, 2,4,6-tritriazoltriazin, 1,6-hexandiamin eller en polymer som innehåller någon av dessa grupper.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -  
t e c k n a t av, att den halogenhaltiga polymeren framställs genom sampolymerisering av vinylklorid och glycidylsyraakrylat.  
25

5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e -  
t e c k n a t av, att det använda glycidylsyraakrylatet är glycidylmetakrylat, glycidylakrylat eller butylglycidylakrylat.  
30

6. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e -  
t e c k n a t av, att man använder en sampolymer som innehåller 0,05 - 10 vikt% av glycidylmonomeren.

7. Kemiskt motståndskraftig, tvärbunden plast, k ä n n e t e c k n a d av, att plasten består av 20 -  
35 98 % polymer av vinylklorid och en glycidylmonomer,

0 - 80 % mjukgöringsmedel, 0,05 - 10 % funktionellt, organiskt tvärbindningsmedel, 0,1 - 10 % stabilisator och 0 - 3 % smörjmedel.

5 8. Kemiskt motståndskraftig, tvärbunden plast enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a d av, att det funktionella, organiska tvärbindningsmedlet är ftalsyraanhydrid, maleinsyraanhydrid, bärnstenssyraanhydrid, bärnstenssyra, malonsyra, oxalsyra, adipinsyra, 2-dibutylamino-4,6-ditioltriazin, 2,4,6-tritioltriazin eller  
10 1,6-hexandiamin.

9. Kemiskt motståndskraftig, tvärbunden plast enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d av, att glycidylsyraakrylatet är glycidylmetakrylat, glycidylakrylat eller butylglycidylakrylat i en mängd av 0,05 - 10 vikt%.

15 10. Användning av en plast som framställts enligt kända förfaranden för S-PVC eller pasta-PVC som baserats på ett recept som specificerar 20 - 98 % sampolymer av vinylklorid och en glycidylmonomer, 0 - 80 % mjukgöringsmedel, 0,05 - 10 % funktionellt, organiskt tvärbindningsmedel, 0,1 - 10 % stabilisator och 0 - 3 % smörjmedel och  
20 tvärbunden i värme, som olje- och kemikalimotståndskraftiga produkter.