

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 970346 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 970346

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F214/06
C08F216/12
B32B 17/06
B32B 17/10

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 18.07.1995

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 28.01.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 28.01.1997

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 18.07.1995 PCT/US1995/008986
Internationell ansökan - International
application

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

29.07.1994 US 283386

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Libbey-Owens Ford Co., 811 Madison Avenue, Toledo, Ohio 43697, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Park, Hung S., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Strickler, David A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Parker, Anthony A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

Vinyylkloridisekapolymeerit ja näiden valmistusmenetelmä

Vinylkloridblandpolymerer och förfarande för deras framställning

Vinyylikloridisekapolymeerit ja näiden valmistusmenetelmä. - Vinylkloridblandpolymerer och förfarane för deras framställning.

- 5 Tämän keksinnön kohteena on menetelmä polymeroida vain vinyylikloridia tai vinyylikloridin ja muun vinyyli-monomeerin (-monomeerien) seosta yhden tai useamman hydroksipitoisen monomeerin kanssa sekä näin saadut vinyylikloridisekapolymeerit. Tarkemmin sanoen keksinnön kohteena
- 10 on suspensiopolymerointimenetelmä, jolla polymeroidaan vinyylikloridia hydroksipitoisen monomeerin, joka on saatu osittaisallyloimalla dihydroksi- tai polyhydroksialkoholeja, kanssa.
- 15 Vinyylikloridihomopolymeerejä on laajalti käytetty monia vuosia lukuisissa teollisissa sovellutuksissa. Odotetusti on tehty monia yrityksiä parantaa näiden polymeerien fysikaalisia ominaisuuksia. Esimerkiksi jo varhain Nelson, et al., kuten on esitetty US-patentissa nro 3,706,722,
- 20 yritti jo varhain muuntaa polyvinyylikloridihartsien ominaisuuksia. Nelson et al. ovat kuvanneet polyvinyylikloridihartsin polymerointiin tarkoitetun menetelmän, joka tunnetaan faasinvaihtomenetelmänä. Monomeeri on jatkuvassa faasissa noin 10 % konversioon asti vastoin kuin tyypillisessä suspensiopolymeroinnissa. Tämän jälkeen reaktoriin
- 25 annostellaan lisää vettä niin, että vedestä tulee jatkuva faasi ja monomeeristä epäjatkuva faasi.
- Tämä faasinvaihtomenetelmä on polymeroinnin varhaisvaiheen
- 30 massapolymeroinnin ja myöhemmän suspensiopolymeroinniksi muuttamisen yhdistelmä. Tämän teknologian puutteita ovat toiminnan monimutkaisuus ja polymeerin voimakas kerääntyminen polymerointilaitteiston sisäpinnoille. Polymeeripartikkeleiden muodot eivät ole kokonaisuutena pallomaisia,
- 35 mikä tekee suppilovirtausajasta erittäin pitkän. Polymeerin prosessointiin kuluu toisin sanoen suhteellisen pitkä aika. Vaikka näin saatujen polyvinyylikloridihartsien

huokoisuus on parantunut, niissä ei ole mitään funktionaalisia ryhmiä, jotka sallisivat monipuolisen käytön polymerin sovellutuksissa.

- 5 US-patentissa nro 4,755,539 on esitetty vaihtoehtoinen menetelmä polyvinyylidikloridihartsipartikkeleiden pintojen modifioimiseksi. Polymerointi riippuu siitä, kuinka ioniherkkä vesiliukoinen dispergoiva aine on valittu. Seuraavassa on kuvattu panostustapa:
- 10
- (a) panostetaan vesi ja ioniherkkä primäärinen dispergoiva aine
 - (b) sekoitetaan vettä ja primääristä dispergoivaa ainetta, kunnes muodostuu emulsio
 - 15 (c) pysäytetään sekoittaminen
 - (d) panostetaan monomeeri (monomeerit)
 - (e) panostetaan liuos, joka sisältää liuotinta ja katalyyttiä ja valinnaisesti sekundääristä dispergoivaa ainetta
 - 20 (f) annetaan katalyytin diffuusioitua monomeerikerroksen läpi
 - (g) käynnistetään sekoitus
 - (h) suoritetaan polymerointi, kunnes on päästy 1 tai 2 % konversioon; sen jälkeen primäärinen dispergoiva aine
 - 25 desorboidaan monomeeripisarasta lisäämällä natriumhydroksidia
 - (i) jatketaan polymerointia haluttuun polymerointiasteesseen asti.
- 30 Tämän teknologian haittoina ovat varsin arka operaatio, jossa primäärinen dispergoiva aine desorboidaan, ja menetelmän riippuvuus primäärisen dispergoivan aineen yhdestä ainoasta valinnasta. Tämä tekniikka nimenomaan jättää ulkopuolelle yli 70-prosenttisen korkean hydrolyysiasteen
- 35 popolyvinyylialkoholien ja metyylliselluloosaan primäärisenä dispergoivana aineena, koska hartsipartikkeleiden pinnoille muodostuu kuorta. Polymeeri on morfologialtaan ei-

pallomaista, mikä rajoittaa tuotteen sovellutusalueita. Hartseissa ei myöskään ole mitään funktionaalisia ryhmiä, mikä rajoittaa lisää sovellutusten monipuolisuutta.

- 5 Polyvinyylihartseihin on laitettu mukaan funktionaalisia ryhmiä, tyypillisesti, jotta voitaisiin valmistaa hyviä suojaavia pinnoitemateriaaleja. Nämä funktionaaliset ryhmät parantavat hankauksenkestävyyttä ja antavat hartseille joustavuutta. Pinnoitemateriaalit valmistetaan
- 10 liuottamalla polymeerit ketoni- tai esteriliuottimiin. Pääasiallisesti käytetään kahta funktionaalista ryhmää. Ne ovat karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmät.

- US-patentissa nro 2,147,154 on tuotu esiin menetelmä
- 15 vinyylikloridin polymeroimiseksi akryylihapon kanssa emulsiossa. Nämä tuotteet sisältävät 0,5 - 3 % akryylihappoa.

- Eräs tunnetuista menetelmistä, joilla hydroksyyli-ryhmiä
- 20 laitetaan polyvinyylikloridiin, on käyttämällä vinyylialkoholia, joka saadaan hydrolysoimalla vinyyliaasetaatista. Vinyylikloridin, vinyyliaasetatin ja vinyylialkoholin terpolymeerejä valmistetaan seuraavilla vaiheilla:

- 25 (a) vinyylikloridin ja vinyyliaasetatin seos polymeroidaan asetonissa
- (b) hartsi erotetaan ja otetaan talteen saadusta lakasta täysin kuivana ja asetonia sisältämättömänä
- (c) hartsi liuotetaan uudelleen metanolin ja metyyliasetatin seokseen
- 30 (d) hartsi hydrolysoidaan seoksessa
- (e) saatu vinyylikloridin, vinyyliaasetatin ja vinyylialkoholin terpolymeeri sekä liuottimien seos erotetaan ja otetaan talteen.

35

Tällä menetelmällä on useita haittoja: Kuivan hartsin ja liuottimen kaksinkertaisesta talteenotosta johtuvat kor-

- keat kustannukset; hydroksyyliyhymien määrä terpolymeris-
sä on rajoitettu, koska sekapolymerien, joissa viny-
liasetatin pitoisuus on yli 15 %, valmistaminen on vai-
keaa; hiilivetyliuottimien käytöstä johtuva huoli ympäris-
töstä ja kustannukset; liuospolymeroinneille tyypilliset
molekyyliipainorajoitukset; ja partikkelikoon ja huokoisuu-
den vaikea kontrollointi, koska saostaminen tapahtuu
liuoksesta.
- 10 US-patentissa nro 2,852,499 on kuvattu menetelmä, jolla
kustannushaittaa on jonkin verran pienennetty. Tässä
menetelmässä käytetään liuotinseoksia, kuten metok-
sietanolia, etoksietanolia, metoksietyyliasetattia ja
dioksaania. Sekä vinyylidikloridin ja vinyyliasetatin
15 polymerointi että tätä seuraava hydrolyysi suoritettiin
samassa liuottimessa. Tätä menetelmää vaivaavat yhä perus-
ongelmina hiilivetyliuottimien käyttö sekä hartsin ja
liuottimien erottaminen ja talteenotto.
- 20 Vinyylidikloridia on myös sekapolymeroitu allyylialkoholin
ja dibutyylifumaraatin kanssa, kuten on esitetty US-paten-
tissa nro 3,036,029. Allyylialkoholin, vinyylidikloridin ja
dibutyylifumaraatin seos polymeroitiin 49°C:ssa ilman
minkään liuottimen mukanaoloa. Tämän bulkki- tai massa-
25 tyyppisen polymeroinnin lopputuote oli kirkas väritön
siirappi, joka muodostui reagoimattomiin monomeereihin
liuenneesta terpolymeristä. Myös tämän menetelmän ongel-
mana on monomeerien ja hartsin erottamisen ja talteenoton
kustannukset.
- 30 US-patentissa nro 3,257,360 on kuvattu tekniikka, jolla
sekapolymeroidaan vinyylidikloridi vinyylioksietanolin ja
fumariinihappoesterin kanssa. Vinyylidikloridin, vinyyliok-
sietanolin ja dibutyylifumaraatin monomeeriseokset polyme-
35 roitiin 60°C:ssa atsobisisobutyylinitriilin kanssa ilman
mitään liuotinta. Polymerointituotteet laitettiin petroli-
eetteriin, jossa vinyylidikloridi-vinyylioksietanoli-dibu-

tyylifumaraatti-terpolymeerit saostuivat välittömästi. Myöskään tässä menetelmässä ei välttyä hiilivetyliuottimien käyttämiseltä, ja menetelmä rajoittuu pienimolekyyli-painoiseksi polymeeriksi polymerointiin.

5

Polyvinyylikloridihartsit on myös tehty hydroksyyli-ryhmiä sisältäviksi emulsiopolymeroimalla hydroksyylialkyyliakrylaattien kanssa. US-patentissa nro 2,686,172 on kuvattu vinyylikloridin, alkyyliakrylaattien ja hydroksialkyyliakrylaattien polymerointi.

10

Polyvinyylikloridin muuntamiseen on äskettäin sovellettu erilaisia lähestymistapoja. Vinyylikloridisekapolymeerejä on käytetty sideaineena magneettisen jauheen kanssa magneettista tallennusmateriaalia varten, kuten on kuvattu US-patentissa nro 4,983,311 ja US-patentissa 5,064,730.

15

US-patentissa nro 4,983,311 on kuvattu vinyylikloridisekapolymeeri, jossa homogeenisen liuospolymeroinnin avulla on polymeerisideaineeseen tuotu samanaikaisesti kaksi funktionaalista ryhmää, hydroksyyli-ryhmä ja karboksyylihapporyhmä. Tämän patentin esimerkissä 1 käytettiin seuraavaa reseptiä, jossa kaikki osat on annettu paino-osina:

25

	panostäyttö -		vinyylikloridi	100
			glyseriini-monoallylieetteri	1
			asetoni	180
			bentsoyyliperoksidi	2
30	annostelu -		maleiinihappoanhydridi	3
			vinylideenikloridi	10
			metanoli	40

35

Tämä ei ole siten tyypillinen suspensiopolymerointi. Suspensiopolymeroinnissa käytetään hyväksi yhtä ainoaa liuotinta, vettä, jatkuvana faasina, jossa on suspendoitu- ja monomeeripisaroita niin, että muodostunut seos ei ole

homogeeninen. Jos käytetään muita liuottimia, niiden osuus on pienekkö, ja seos pysyy heterogeenisenä. US-patentissa nro 4,983,311 kuvatussa keksinnössä käytetään liuottimien, kuten asetonin ja metanolin tai veden ja metanolin, seosta lähes suhteessa 50/50. Myös käytetty katalyyttimäärä, 2 % monomeereistä, on epätavallisen korkea, ja se voi rajoittaa polymeroinnin alhaisiin molekyylipainoihin. Katalyytin käyttötaso suspensiopolymeroinnissa on yleensä 0,01 - 0,5 monomeerin (monomeerien) 100 paino-osaa kohti. Riippuvuus liuottimista merkitsee ympäristöongelmia ja lisää valmistuskustannuksia.

US-patentissa nro 5,064,730 esitetty tapa on hyvin samankaltainen kuin US-patentissa nro 4,983,311. Magneettisen tallennusmateriaalin valmistamiseen tarkoitetuksi sideaineksi valittiin vinyylidikloridisekapolymeeri, joka sisälsi hydroksyyli-ryhmiä sekä kvaternääristä ammoniumsuolaa. Tämän patentin esimerkin 1 resepti on seuraava:

20	panossyöttö - vesi	120
	metyyliiselluloosa	0,6
	natriumlauryylisulfaatti	0,2
	lauroyyli-peroksidi	1,2
	vinyylidikloridi	100
25	vinyyliasetaatti	8
	allyyli-2-hydroksietyylikuitu	5
	diallyyldimetyyliammoniumkloridi	3
	metanoli	120

US-patentissa nro 5,064,730 käytetään siten myös liuottimien, kuten veden ja metanolin seosta. Jälleen katalyyttien ja dispergointiaineiden käyttömäärät ovat epätavallisen suuria verrattuna tyyppilliseen suspensiopolymerointiin. Lisäksi polymeeriin tuodaan samanaikaisesti kaksi funktionaalista ryhmää, so. hydroksyyli-ryhmä ja kvaternäärinen ammoniumsuola.

Polyvinyylihartseista noin 80 % on valmistettu suspensiopolymeroimalla. Loput 20 % on valmistettu emulsiopolymeroimalla ja muilla menetelmillä, kuten liuospolymeroimalla ja käänteispolymeroimalla. Hydroksyyliiryhmiä ei ole

5 tuotu polyvinyylikloridihartseihin suspensiopolymeroimalla huolimatta tämän piilevästä kaupallisesta tärkeydestä. Pelkästään huoli ympäristöstä voi syrjäyttää hiilivetyliuottimissa tapahtuvan polymeroinnin. Hydroksyyliiryhmien mukanaolo hartseissa mahdollistaisi hartsien monipuolisem-

10 mat sovellutukset lopputuotteiksi hydroksyyliiryhmien polaarisuuden ja reaktiivisuuden vuoksi.

Polyvinyylikloridipartikkeleissa on myös oltava niiden pinnoille avoimia huokostiloja. Huokostilat, jotka ovat

15 pinnoilla suljettuja, eivät ole hyödyllisiä, koska ne eivät lisää huokoisuutta. Partikkeleiden korkea huokoisuus mahdollistaa vinyylikloridimonomeerin nopeamman poistamisen partikkeleista menetelmän strippausvaiheessa ja pehmentimien suuremman absorption. Nämä molemmat ominaisuudet

20 ovat tärkeitä hartsin myöhemmässä kaupallisessa käytössä. Tähän hetkeen mennessä ei ole valmistettu polyvinyylikloridihartseja, joilla on korkea huokoisuus ja joissa on jälkipolymerointireaktioissa käytettävissä olevia reaktiivisia hydroksyyliiryhmiä.

25 Tämä keksintö tuo esiin menetelmän tuoda hydroksi-funktionaalisia ryhmiä polyvinyylikloridihartseihin suspensiopolymeroimalla ja näin saadut vinyylikloridisekapolymeerit. Hydroksifunktionaaliset ryhmät tuodaan polymeereihin

30 hydroksi-pitoisilla monomeereillä, jotka syntetisoidaan osittaisallyloimalla dihydroksi- tai polyhydroksialkoholeja. Tähän ei liity liuosprosessia, myöhempää hydrolyysiprosessia eikä emulsioprosessia.

35 Yllättäen hydroksyyliiryhmien mukanaolo lisää suuresti hartsien huokoisuutta ja pienentää merkittävästi pehmentimen sisäänoton kuiva-aikaa. Hydroksyyliiryhmät ilmeisesti-

kin muuntavat polymeeripartikkeleiden pinnan morfologiaa polymeroinnin kuluessa ja tuottavat hartseja, joissa huokoisuus on suurempi. Tämä on erittäin tärkeää, koska huokoisuus määrää sekä jäännösmonomeerin poistumisnopeuden hartseista prosessin strippaus- ja kuivausvaiheessa ja hartsin absorboiman pehmentimen lopulliset määrät. Kuiva-aika on toinen tärkeä ominaisuus, joka määrää, millä nopeudella hartsit absorboivat pehmennintä.

- 10 Hydroksyyli-ryhmien mukanaolo hartseissa tekee myös mahdolliseksi laajemman joustavuuden hartsien sovellutuksissa näiden ryhmien polaarisuuden ja reaktiivisuuden vuoksi. Hydroksyyli-ryhmiä voidaan käyttää hyväksi jälkipolymerointireaktioihin, kuten reaktioon halogenidivetyjen kanssa ja
15 estereiden muodostamiseen. Erityisesti niiden avulla voidaan saada polymeerille parempi kiinnittyminen pintoihin, erityisesti metalliin ja lasiin, ja helpompi värjätävyyys. Hartsien yhteensopivuutta muiden muovien kanssa voidaan parantaa käyttämällä hyödyksi hydroksyyli-ryhmiä.

20

Tämän keksinnön mukaisesti saatuja hartseja voidaan edullisesti käyttää hyvin erilaisissa sovellutuksissa. Eräs erityisen edullinen näiden hartsien käyttö on laminoitujen turvalasitteiden, kuten ajoneuvojen tuulilasien ja rakennuslasitteiden, välikerrosten muodostaminen.

25

Esillä olevan keksinnön mukaisesti tuodaan esiin vinyylikloridisekapolymeeri, joka on valmistettu polymeroimalla vapaaradikaali-initiaattorin läsnäollessa monomeeriseosta, joka sisältää: (a) vinyylikloridia tai vinyylikloridia ja
30 yhden tai useamman sen kanssa sekapolymeroituvan muun vinyyli-
monomeerin seosta; ja (b) allyylieetteriä, joka on valmistettu osittaisallyloimalla moniarvoista alkoholia tai tällaisten allylieettereiden seosta; jolloin vinyylikloridia on yli noin 50 paino-% koko monomeeriseoksesta.

35

Tämän keksinnön mukaisesti tuodaan myös esiin laminoitu

lasiteyksikkö, joka koostuu ensimmäisestä lasilevystä, toisesta lasilevystä ja niiden väliin kiinnitetystä välikerroksesta, joka on muodostettu kalvosta, joka sisältää vinyylikloridin ja moniarvoisen alkoholin allyylieetterin sekapolymeeriä.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti tuodaan myös esiin menetelmä valmistaa hydroksifunktionaalista vinyylikloridisekapolymeerihartsia, jonka pehmentimen sisäänotto on yli noin 40 g DOP:a hartsin 100 g kohti, jossa menetelmässä suspensiopolymeroidaan monomeeriseos prosessissa, jossa vesi on jatkuva faasi ja monomeeriseos on epäjatkuva faasi, joka monomeeriseos sisältää yli noin 50 paino-% vinyylikloridia ja noin 0,15 % - noin 30 % allyylieetteriä, joka on valmistettu osittaisallyloimalla moniarvoista alkoholia, tai tällaisten allyylieettereiden seosta.

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä valmistaa vinyylikloridipolymeerejä suspensiopolymeroimalla niin, että tuloksena saadaan vapaasti juoksevaa jauhetta, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on välillä noin 50 - noin 200 mikronia. Lopulliset partikkelit muodostetaan suuresta määrästä paljon pienempiä partikkeleita. Käyttämällä P. G. Faulkner'in, J. Macromol. Sci-Phys., B11 (2), (1975), s. 251 - 279 ehdottamaa terminologiaa, niin aluksi polyme-roinnin aikana muodostuneita partikkeleita kutsutaan vaiheen I partikkeleiksi. Nämä alkuperäiset partikkelit kasautuvat pieniksi keskikokoisiksi partikkeleiksi, joiden halkaisija on noin 1 mikroni, nk. vaiheen II partikkeleiksi. Vaiheen II partikkelit kasautuvat tämän jälkeen ja muodostavat lopullisia valmiita hartsijyväsiä, joista käytetään nimitystä vaiheen III partikkelit. Vaiheen III partikkelit muodostuvat vaiheen II partikkeleista, jotka ovat osittain sulautuneet yhteen muodostaen kolmidimensionaalisen ristikon, ja antavat näin vaiheen III partikkeleille lujuutta ja jäykkyyttä.

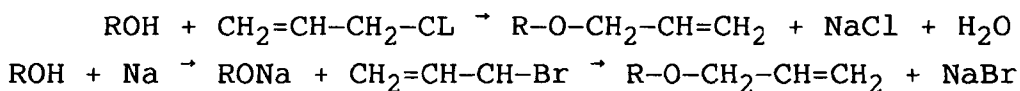
Tapa, jolla partikkelit kasvavat submikronikoosta 100 mikroniin suspensiossa, määrää sen, minkä luonteinen huokoisuus on. Ts. tapa, jolla vaiheen I partikkelit kasautuvat vaiheen III partikkeleiksi, määrää, kuinka vaiheen I ja vaiheen II partikkeleiden väliset avoimet solat säilyvät vaiheen III partikkeleissa. Jos polymeroidaan vain hydrofobisia monomeerejä, kuten vinyylidikloridia, monomeerien ja myöhempien polymeerien hydrofobisuus itsessään puristaa suuressa määrin veden ulos agglomeraateista. Tämä lisää kasautumien fuusioitumismahdollisuutta ja pienentää lopputuotteen huokoisuutta. Jos vinyylidikloridimonomeerin kanssa sekapolymeroidaan muita hydroksyyli-ryhmiä sisältäviä monomeerejä, saadun polymeerin hydrofobisuus modifioituu osittain hydrofiiliseksi. Kun partikkelit kasvavat submikronikoosta 100 mikroniin, vedellä on taipumus pysyä kasautumien sisällä. Erityisesti hydroksyyli-ryhmien ja vesimolekyylien välille muodostuneet vetysidokset pidättävät veden, koska näitä sidoksia on vaikea katkaista. Siten vaiheen I partikkeleiden, vaiheen II partikkeleiden ja vaiheen I ja vaiheen II partikkeleiden välissä on vesimolekyyliä. Tämä rajoittaa fuusioitumisen määrää ja vaikuttaa osaltaan siihen, että kasautumien sisäytymistä aukeaa solia vaiheen III partikkeleiden pinnoille. Tämän seurauksena huokoisuus kasvaa merkittävästi, polymeerin pehmentimen sisäänotto tehostuu ja kuivausaika pienenee.

Hydroksipitoinen monomeeri (monomeerit)

Hydroksipitoisen monomeerin (monomeerien) valinta on erittäin tärkeää. Huomio tulee kohdistaa monomeerin (monomeerien) rakenteeseen. Hydroksyyli-ryhmät tulisi mieluummin laittaa sellaiseen kohtaan, että ne ovat käytettävissä jälkipolymerointireaktioihin, ja ne tulisi pitää sellaisella etäisyydellä polymeerin runkoketjusta, että vältetään steeriseltä estyneisyydeltä. Nämä kaksi ominaisuutta on havaittu voitavan täyttää valitsemalla monomeeri (mono-

meerejä), joka sisältää moniarvoisten alkoholien allyyli-
eettereistä peräisin olevia hydroksyyli-ryhmiä.

Nämä allyylieetterit valmistetaan yleisesti sanottuna
5 Williamson'in synteessillä saattamalla alkoholi reagoimaan
allyylikloridin kanssa alkalisisessä mediumissa. Moniarvoi-
sen alkoholin täydellistä allylointia tulisi välttää,
koska tämä saattaa poistaa hydroksyyli-ryhmät. Moniarvoisen
alkoholin osittainen allylointi toisaalta sallii hydrok-
10 syyli-ryhmien olemassaolon. Nämä reaktiot on esitetty
kaaviollisesti seuraavassa kahdessa lausekkeessa:



15 Dihydroksi- ja polyhydroksialkoholit ovat sopivia tämän
keksinnön tavoitteiden kannalta. Dihydroksialkoholeista
esimerkkejä ovat etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli,
trietyleeniglykoli, propyleeniglykoli, dipropyleeniglyko-
20 li, propaanidioli, butaanidioli, pentaanidioli jne. Poly-
hydroksialkoholeista esimerkkejä ovat glyseroli, trimety-
lolietaani, trimetylolipropaani, pentaerytritoli, sorbito-
li, sokeri, tärkkelys jne. Hydroksipitoisista monomeereis-
tä, jotka on syntetisoitu osittaisallyloimalla tällaisia
25 moniarvoisia alkoholeja, esimerkkejä ovat trimetylolipro-
paanidiallyylieetteri, trimetylolipropaanimonoallyylieet-
teri, allyylisakkaroosi, allyylipentaerytritolli, glysero-
limonoallyylieetteri, glyserolidiallyylieetteri jne.
Hyvänä pidettyjä hydroksipitoisia monomeerejä ovat trime-
30 tylolipropaanimonoallyylieetteri ja trimetylolipro-
paanidiallyylieetteri.

Moniarvoisia alkoholeja osittaisallyloimalla valmistetuja
allyylieettereitä käytetään mieluummin keksinnön mukaises-
35 ti välillä 0,015 - 30 ja vieläkin mieluummin välillä noin
0,1 - 10 paino-osaa koko monomeeriseoksen 100 paino-osaa
kohti.

Monomeeri

Hydroksipitoisten monomeerien lisäksi tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä monomeeri (monomeerit) voi olla joko vinyylikloridi tai vinyylikloridin ja muun sen kanssa sekapolymeroituvan vinyylimonomeerin seos. Vinyylikloridin määrä tulee pitää suurempana kuin 50 paino-% koko monomeeriseoksesta. Tässä keksinnössä käyttökelpoisia muita vinyylimonomeerejä kuin vinyylikloridi ovat esimerkiksi vinyyliesterit, kuten vinyyliasetatti, vinyylipropionaatti jne.; akryyli- ja metakryylihapot ja niiden esterit, kuten metyyliakrylaatti, etyyli- metakrylaatti jne.; hydroksialkyyliakrylaatit, kuten hydroksibutyliakrylaatti, hydroksietyyli- metakrylaatti jne.; olefiinit, kuten etyleeni, propyleeni jne.; maleiinihappoanhydridi; akrylonitriili, styreeni; vinylideenikloridi; fumaarihappoesterit, maleiinihappoesterit; vinyyliesterit, kuten vinyyli-isobutyylieetteri, lauryylivinyylieetterit jne.; jne.

Liuotin

Suspensiopolymeroinnissa liuotin on tavallisesti deionisoitu vesi. Liuospolymeroinnissa polymerointi suoritetaan tavallisesti hiilivetyliuottimissa. Massapolymeroinnissa ei käytetä mitään liuotinta. Myös suspensiopolymeroinnissa deionisoituun veteen lisätään pieni määrä hiilivetyliuotinta, kuten heksaania tai metanolia helpottamaan katalyyttien homogeenista dispergoitumista. Valitsemalla liuottimien seos huolellisesti päästään erilaisiin liukoisuusparametreihin, jotka vaikuttavat edullisesti monomeerien jakaantumiseen tai reaktiivisuuteen. Ympäristölliset näkökohdat ja lisääntyneet valmistuskustannukset yleensä kuitenkin estävät muiden liuottimien kuin veden käytön suspensiopolymeroinnissa. Deionisoidun veden käyttömäärä on mieluummin 100 paino-osaa monomeeriä (monomeerejä) tai enemmän.

Initiaattori

Tämän keksinnön menetelmän mukaisesti käytetään initiaattoreita, jotka ovat hiilivetyliuottimien kanssa sekoitettavia. Tällaisista initiaattoreista esimerkkejä ovat diasyyliperoksidit, kuten lauroyyliperoksidi, bentsoyyliperoksidi jne.; peroksidikarbonaatit, kuten di(2-etyyliheksyyli)peroksidikarbonaatti, di(sek-butyyliperoksidikarbonaatti jne.; peroksiesterit, kuten 1,1-dimetyyli-3-hydroksibutyyliperoksineuoheptanoaatti, t-butyyliperoksineuodekanoaatti, t-butyyliperoksipivalaatti jne.; peroksidit, kuten asetyylisykloheksyylisulfonyyliperoksidi, 3,5,5-trimetyyliheksanoyyliperoksidi jne.; atsoyhdisteet, kuten atssobis-2,4-dimetyylivaleronitriili, atsobis(4-metoksi-2,4-dimetyylivaleronitriili), jne.; ja niin edelleen. Vaihtoehtona voidaan käyttää myös veden kanssa sekoitettavia initiaattoreita.

Initiaattoreita voidaan käyttää yksinään tai kahden tai kolmen yhdistelmänä pitämään vapaiden radikaalien pitoisuus muuttumattomana koko polymeroinnin ajan. Yleisesti ottaen initiaattoria tai initiaattoriseosta käytetään 0,01 - 0,5 paino-osaa monomeerin (monomeerien) 100 paino-osaa kohti. Nopean polymeroinnin tapauksessa tai kun halutaan saada pienempimolekyyllipainoinen polymeeri, initiaattoreita voidaan käyttää yli 0,10 paino-osaa monomeerin (monomeerien) 100 paino-osaa kohti.

Dispergoiva aine

Tämä keksintö ei rajoita mitenkään dispergoivien aineiden valintaa. Mikä tahansa alalla käytetty dispergoiva aine on sopiva. Dispergoivista aineista esimerkkejä ovat vesiliukoiset selluloosaeetterit, kuten hydroksipropyylimetyyliselluloosa, hydroksietyyliselluloosa jne.; vesiliukoiset polymeerit, kuten osittain saippuoidut polyvinyylialkoholit, polyakryylihapo, gelatiini jne. Näitä dispergointi-

aineita käytetään usein kahden tai useamman yhdistelmänä parantamaan sekoittamalla muodostettujen suspensiopisaroiden stabiilisuutta. Dispergoivan aineen (aineiden) hyvänä pidetty pitoisuus on 0,03 - 0,5 paino-osaa monomeerin (monomeerien) 100 paino-osaa kohti.

Muut lisäaineet

Tämän keksinnön mukaista polymerointia varten voidaan edellä mainittuihin ainesosiin lisätä muita lisäaineita. Tällaisista muista lisäaineista esimerkkejä ovat sakanestoaineet, kuten typpihappo ja oksaalihappo jne.; vaahdonestoaineet, kuten dimetyylisilikonit, etyleenioksidi-propyleenioksidi-blokkipolymeerit jne.; ketjunsiiroaineet, kuten trikloorietyleeni, butyyliioglykolaatti jne.; gelatointiaineet, kuten dietyleenitriamiinipentaetikkahappo, nitrilotrietikkahappo jne.; jne. Näitä lisäaineita voidaan lisätä mikä tahansa sopiva määrä, kuten alan ammattimiehet tietävät.

Suspensiopolymerointi

Tämän keksinnön mukainen suspensiopolymerointi voidaan suorittaa panoksittain tai puolipanosittain. Puolipanosittaisella menetelmällä tehdään tyypillisesti sekapolymeerien tai terpolymeerien homogeenisia seoksia, kun monomeerien reaktiivisuussuhteet ovat varsin erilaiset. Pääasiallisesti käytetään kuitenkin panospolymerointia sen yksinkertaisuuden ja alhaisten käyttökustannusten vuoksi. Panospolymerointiprosessissa kaikki ainesosat panostetaan puhtaaseen reaktoriin heti alussa. Tämän jälkeen reaktori kuumennetaan haluttuun reaktiolämpötilaan, mieluummin välille 40 - 80°C, samalla riittävästi sekoittaen. Polymerointiaika vaihtelee riippuen halutusta polymerointias-
teesta. Yleensä se kestää 3 - 12 tuntia. Polymerointi pysäytetään sopivanlaatuisella pysäyttimellä, kun reaktorin kaasutilan paine laskee ennalta määrättyyn paineeseen.

Tämän jälkeen hartsiin jääneet monomeerit stripataan höyryllä reaktorista tulevista lietteistä ja sen jälkeen kuivataan esimerkiksi sentrifuugissa.

5 Polymeeri

Kuten seuraavissa esimerkeissä on havainnollistettu, tämän keksinnön mukaisella menetelmällä saatujen vinyylidikloridi-polymeerien keskimääräinen hiukkashalkaisija on 70 - 200
10 mikronia. Partikkelikokojakautuman määrittämiseen käytetty menettely on kuvattu ASTM A1921-standardissa.

Myös pehmentimen sisäänotto, joka tarkoittaa polymeerin kykyä absorboida pehmentintä polymeeripartikkeleiden
15 huokosten läpi, mitattiin. Nämä pehmentimet saavat aikaan polymeeripartikkeleiden koheesiovoimat, jotka parantavat prosessoitavuutta ja loppukäyttöominaisuuksia, kun polymeeripartikkelit suulakepuristetaan tai puristusmuovataan halutuiksi lopputuotteiksi, kuten esimerkiksi levyiksi,
20 kalvoiksi tai putkeksi. Pehmentimen tulisi mieluummin absorboitua mahdollisimman nopeasti tai päinvastoin sanottuna tietyssä ajassa absorboitunut pehmentimen määrä tulisi maksimoida. ASTM D1755-66 kuvaa näytteiden pehmentimen sisäänoton määrittämiseen käytettyä menettelyä.
25 Vertailuhartsin, joka oli valmistettu ilman hydroksyyli-
toisia monomeerejä, pehmentimen sisäänotto oli 33 %. Tässä keksinnössä kuvatulla menetelmällä valmistettujen hartsien pehmentimen sisäänotto oli välillä 43 - 48 % eli merkitsevästi enemmän kuin PVC-homopolymeerisen vertailuhartsin.

30 Jokaisen jäljempänä olevan esimerkin näytteistä mitattiin myös kuiva-aika, joka tarkoittaa aikaa, joka tarvitaan polymeeripartikkeleiden kuivaamiseen, sen jälkeen, kun polymeeripartikkelit ovat absorboineet pehmentimet. Kuiva-
35 ajan mittaamisessa käytettiin ASTM D2396-standardissa kuvattua menettelyä. Jotta saatua aikaa voitaisiin käyttää vertailuissa, nämä kuiva-ajat ilmoitetaan tavallisesti

polymeeripartikkeleiden kykynä absorboida tietty määrä pehmennintä, esimerkiksi 52 osaa dioktyylifataalaattia (DOP). Toivottavaa on, että polymeeripartikkeleiden kuiva-

5 aika on mahdollisimman alhainen. Vertailuhartsin kuiva-

10 aika oli 4,5 minuuttia. Tätä keksintöä noudattamalla

15 tehtyjen hartsien kuiva-ajat olivat välillä 1,0 - 3,5

minuuttia eli merkitsevästi lyhyempiä kuin vertailuhart-

sin.

- 10 Kuiva-ajan ja pehmentimen sisäänoton mittaukset kertovat hartsin suhteellisesta huokoisuudesta. Jokaisen esimerkin
- 15 näytteistä määritettiin siten myös suhteellinen huokoi-
- suus, joka tarkoittaa polymeeripartikkeleiden pintaan
- aukeavien huokosten tilavuutta. Mitä suurempi huokosten
- 20 tilavuus on, sitä enemmän on kohtia, jotka ovat käytettä-
- vissä pehmentimen sisäänottoon. Tämän seurauksena pehmen-
- timen sisäänotto on suurempi ja kuiva-aika lyhyempi. Tästä
- johtuen pehmennintä absorboituu enemmän lyhyemmässä ajas-
- sa. Tämä vuorostaan alentaa polymeeripartikkeli/pehmen-
- 25 ninyksiköiden fuusioitumislämpötilaa, koska pehmentimillä
- on tyypillisesti alempi prosessointilämpötila kuin ympä-
- röivillä polymeereillä. Pehmentimen pääasiallinen tehtävä
- on antaa polyvinyylikloridipartikkeleille joustavuutta ja
- työstettävyyttä. Pehmentimet muuttavat myös polymeerien
- 30 lasipistettä ja sulamisaluetta kiinteässä tilassa.

Karkeasti sanoen, yleisesti käytettyjä pehmenninryhmiä on kaksi. Ensimmäiseen kuuluvat sellaiset pehmentimet kuin DOP. Toisen tyyppin pehmentimet ovat polymeerisiä pehmen-

30 ninaineita, kuten ditridekyyliatlaatti ja polyesterit. Polymeeristen pehmentimien suuri koko tekee ne eräissä

sovellutuksissa suositelluksi pehmentimeksi, koska niillä

on pienempi taipumus kulkeutua pois polymeeripartikkelei-

den sisäosista sen jälkeen, kun polymeeripartikkelit on

35 suulakepuristettu tai muulla tavoin saatettu lopullisiin

muotoihinsa. Pehmentimien kulkeutuminen saa aikaan sen,

että polymeeripartikkeleista valmistetut tuotteet hauras-

tuvat. Kuten edellä on mainittu ja jäljempänä on havainnollistettu esimerkkien avulla, tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetuilla hartseilla on korkea pehmentimen sisäänotto ja nopeampi kuivumisaika. Sen vuoksi nämä

5 hartsit sopivat hyvin käytettäväksi polymeeristen pehmentimien kanssa.

Irtotiheys tarkoittaa näytteen tietyssä tilavuudessa olevan polymeerimateriaalin määrää. Virtatiheys jäljempänä

10 olevissa esimerkeissä määritettiin ASTM B1895-standardissa kuvatulla menettelyllä. Polyvinyylikloridihartsin yleisiin käyttösovellutuksiin, kuten putkittamiseen ja rakennusten ulkopinnoittamiseen on suositeltavaa käyttää suurempaa irtotiheyttä. Suuremman irtotiheyden seurauksena läpimeno

15 on nopeampaa, kun polymeerimateriaali suulakepuristetaan lopulliseen muotoon, kuten levyksi tai putkeksi. Vertailuhartsin irtotiheys oli $0,48 \text{ g/cm}^3$. Tämän keksinnön menetelmällä valmistettujen hartsin irtotiheydet olivat välillä $0,42 - 0,45 \text{ g/cm}^3$ näiden suurempien huokoisuuksien

20 seurauksena.

Sisäinen viskositeetti karakterisoi vinyylikloridipolymeerihartsien molekyylipainon määräämällä niiden laimean liuoksen viskositeetin. Sisäisen viskositeetin määrittämiseen jäljempänä annetuissa esimerkeissä käytetty menettely

25 on kuvattu ASTM D1243-66-standardissa. Vertailuhartsin sisäinen viskositeetti oli 1,02. Tämän keksinnön mukaista menetelmää noudattamalla valmistettujen hartsien sisäiset viskositeetit olivat välillä $0,93 - 1,80$.

30

ESIMERKIT

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä eivätkä millään tavoin rajoita keksinnön kohteena olevaa asiaa.

35

Ensimmäinen esimerkki on vertailu, johon tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettuja polymeerejä verra-

taan. Vertailun ja muiden polymeerien valmistus ainoa ero oli hydroksipitoisten monomeerien puuttuminen kontrollista. Kaikissa tapauksissa käytettiin samaa menettelyä.

5 ESIMERKKI 1: (VERTAILU)

	Resepti	Vinyylikloridi	4990 kg
		Deionisoitu vesi	7258 kg
		Katalyytti Lup 10	1600 ml
10		LUP 688	1600 ml
		Pinta-aktiivinen aine	
		- Polyvinyylialkoholi	
		72,5 % hydrolyysi	2,0 kg
		55 % hydrolyysi	4,5 kg
15		Vaahdonestoaine	0,91 kg
		Kelatointiaine	0,91 kg

Huom.: Lup 10 on t-butyyliperoksineodekanoaatti; Lup 688 on 1,1-dimetyyli-3-hydroksibutyyliperoksineuoheptanoaatti

Menettely:

- (a) panostetaan vesi, pinta-aktiivinen aine ja kelatointiaine puhtaaseen 15.000 litran reaktoriin,
- (b) aloitetaan sekoitus,
- (c) panostetaan vinyylikloridi,
- (d) asetetaan reaktorin säädin 53,3°C:een ja aloitetaan kuumentaminen,
- (e) kun reaktori saavuttaa 53,3°C lämpötilan, panostetaan katalyytit,
- (f) lisätään vaahdonestoaine 4 tunnin kohdalla polymeroinnin käynnistämisestä,
- (g) pysäytetään polymerointi, kun paine laskee 0,70 kp/cm² lähtöpaineesta 53,3°C:ssa,
- (h) stripataan lietettä 10 minuuttia 85,0°C:ssa ja jäähdytetään 62,8°C:een,
- (i) kuivataan stripattu liete,

(j) karakterisoidaan kuivattu hartsi.

ESIMERKKI 2

5 Esimerkin 1 reseptiin lisätään 7,48 kg trimetylolipro-
paanidiallyylietteriä. Noudatettu polymerointimenettely
on sama kuin esimerkissä 1 kuvattu, mutta vaiheessa (c)
panostetaan trimetylolipropaanidiallyylietteri yhdessä
10 vinyylikloridin kanssa.

ESIMERKKI 3

Esimerkin 1 reseptiin lisätään 15,0 kg trimetylolipro-
paanidiallyylietteriä. Noudatettu polymerointimenettely
15 on sama kuin esimerkissä 1 kuvattu, mutta vaiheessa (c)
panostetaan trimetylolipropaanidiallyylietteri yhdessä
vinyylikloridin kanssa.

ESIMERKKI 4

20 Esimerkin 1 reseptiin lisätään 149,7 kg trimetylolipro-
paanimonoallyylietteriä. Noudatettu polymerointimenettely
on sama kuin esimerkissä 1 kuvattu, mutta vaiheessa (c)
panostetaan trimetylolipropaanimonoallyylietteri yhdessä
25 vinyylikloridin kanssa.

ESIMERKKI 5

30 Esimerkin 1 reseptiin lisätään 5,0 kg trimetylolipro-
paanidiallyylietteriä ja 149,7 kg trimetylolipro-
paanimonoallyylietteriä. Noudatettu polymerointimenette-
ly on sama kuin esimerkissä 1 kuvattu, mutta nämä kummat-
kin aineet panostetaan vaiheessa (c) yhdessä vinyyliklori-
din kanssa.

35 Edellä annettujen esimerkkien tulokset on koottu seuraa-
vaan taulukkoon 1.

TAULUKKO 1. KOETULOKSET

	Vertailu	Esim. 2	Esim. 3	Esim. 4	Esim. 5	
	TMPMAE (PHM)	–	–	3,0	3,0	
5	TMPDAE (PHM)	–	0,15	0,30	–	0,10
	Sisäinen					
	viskositeetti	1,02	1,25	1,80	0,93	1,15
	Irtotiheys					
	(g/cm ³)	0,48	0,43	0,41	0,42	0,42
10	Partikkeleiden					
	kokojakautuma (%)					
	40 mesh	jälkiä	jälkiä	jälkiä	jälkiä	0,2
	60 mesh	2,0	0,8	jälkiä	jälkiä	0,2
	80 mesh	14,6	31,0	3,0	0,2	1,0
15	100 mesh	11,4	29,6	18,3	0,8	2,0
	140 mesh	42,6	30,0	64,1	8,0	6,6
	200 mesh	23,8	8,6	11,0	30,2	34,7
	Pan-arvo	5,6	jälkiä	3,6	60,8	55,3
	Pehmentimen					
20	sisäänotto (%)	33,0	43,0	43,0	43,6	48,0
	Kuiva-aika					
	(minuuttia)	4,5	3,2	1,0	2,3	2,4
	Taulukko 1 huom.:					
25	TMPDAE = trimetylolipropaanidiallyylieetteri					
	TMPMAE = trimetylolipropaanimonoallyylieetteri					
	PHM = paino-osaa monomeerin (monomeerien)					
	100 osaa kohti					
	40 mesh vastaa 381 mikronia ja 200 mesh vastaa					
30	74 mikronia.					

ESIMERKKI 6

35 Esimerkissä 4 saatu hartsi seostettiin tässä esimerkissä jäljempänä esitetyksi formulaatioksi:

	<u>Komponentti</u>	<u>kg/h</u>
	Esim. 4 hartsi	40,8
	Geon E-8 ¹	2,3
	Polykaprolaktoni	2,3
5	Diheksyyliadipaatti	18,1
	Drapex 6,8 ²	2,3
	Thermchek 130 ³	1,4
	Tinuvin 328	0,13
	Irganox 1010 ⁵	0,23
10	CPL-46 ⁶	0,045

1. Vinyylidikloridi/metyyliakrylaatti-sekapolymeeri, saatavissa Geon, Inc.:lta, Cleveland, Ohio.
 2. Epoksidoitu soijaöljy, saatavissa Witco Corp.'lta
Oakland, NJ.
 3. Barium/sinkki-stabilointiainepakkaus, saatavissa Ferro Corp.'lta, Walton Hills, OH.
 4. Bentsatstriatsoli-UV-stabilointiaine, saatavissa Ciba-Geigy Corp.'lta.
 5. Esteellinen fenoli-antioksidantti, saatavissa Ciba-Geigy Corp.'lta, Hawthorne, NY.
 6. Perkloraatti-stabilointiaine, saatavissa Asahi Denka Kogyo K.K.'lta, Japani.
- 25 Laminaatit muodostettiin kahdesta natronkalkki-silika-lasilevystä, joiden kummankin paksuus oli 0,224 cm, ja välikerroksesta, joka muodostui edellä annetun formulaation mukaisesta, 0,0889 cm paksusta kalvosta. Lasilevyjen ja kalvon väliselle välipinnalle laitettiin kiinnittymistä parantavana aineena esihydrolysoidun gamma-merkaptopropyy-litrietoksisilaanin 4-prosenttista liuosta. Laminaattien muodostamiseen käytettiin autoklaavisykliä, joka sisälsi 25 minuutin pidon 149°C:ssa ja 16,9 kp/cm² paineessa.
- 35 Saatujen laminaattien keltaisuusindeksi (YIC) alussa oli 1, kun se mitattiin Spectrogard-laitteella (Gardner/BYK, Silver Springs, Maryland). Osa näytteistä laitettiin 480

tunniksi 100°C uuniin, minkä jälkeen määritetty YIC oli 4,2. Välikerroksen kiinnittymiselle lasiin mitattiin iskuarvoksi 9 - 10. Laminaattien optiset ominaisuudet olivat hyväksyttäviä sen jälkeen, kun laminaatteja oli
5 pidetty 25 minuuttia autoklaavissa 147°C:ssa. Keskimääräinen särkymiskorkeus 30,5 cm x 30,5 cm laminaateille oli mittauksen perusteella 5,2 m 18°C:ssa, 4,3 m 32°C:ssa ja 2,4 m 60°C:ssa. Hazegard XL200-laitteella (Gardner/BYK) mitattu prosentuaalinen transmittoitunut samenumero oli
10 0,5 %.

Patenttilakien mukaisesti keksintö on kuvattu suoritusmuodossa, jota on pidetty parhaana. Kuitenkin on huomattava, että keksintö voidaan toteuttaa muullakin kuin nimenomaan
15 esitetyllä ja kuvatulla tavalla poikkeamatta keksinnön hengestä ja laajuudesta.

Patenttivaatimukset

1. Vinyylikloridisekapolymeeri, joka on valmistettu poly-
meroimalla vapaan radikaali-initiaattorin läsnäollessa
5 monomeeriseosta, joka sisältää:
(a) vinyylikloridia tai vinyylikloridin ja yhden tai
useamman muun sen kanssa sekapolymeroituvan vinyyli-
monomeerin seosta; ja
(b) allyylieetteriä, joka on valmistettu osittaisallyloi-
10 malla moniarvoista alkoholia, tai tällaisten allyylieette-
reiden seosta;
jolloin vinyylikloridia on yli noin 50 paino-% koko mono-
meeriseoksesta.
- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vinyylikloridisekapoly-
meeri, t u n n e t t u siitä, että allyylieetteri on
trimetylolipropaanimonoallyylieetteri.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vinyylikloridisekapoly-
20 meeri, t u n n e t t u siitä, että monomeeriseos sisäl-
tää trimetylolipropaanimonoallyylieetteriä ja trimetyloli-
propaanidiallylieetteriä.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vinyylikloridisekapoly-
25 meeri, t u n n e t t u siitä, että allyylieetteriä tai
allyylieettereiden seosta on 0,015 - 30 paino-% koko
monomeeriseoksesta.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen vinyylikloridisekapoly-
30 meeri, t u n n e t t u siitä, että allyylieetteriä tai
allyylieettereiden seosta on 0,1 - 10 paino-% koko mono-
meeriseoksesta.
6. Menetelmä valmistaa hydroksifunktionaalista vinyyliklo-
35 ridisekapolymeeri-hartsia, jonka pehmentimen sisäänotto on
yli noin 40 g DOP:a hartsin 100 g kohti, t u n n e t t u
siitä, että monomeeriseos suspensiopolymeroidaan proses-

5 sissa, jossa vesi on jatkuva faasi ja monomeeriseos on epäjatkuva faasi, joka monomeeriseos sisältää yli noin 50 paino-% vinyylikloridia ja noin 0,015 % - noin 30 % allyylieetteriä, joka on valmistettu osittaisallyloimalla moniarvoista alkoholia, tai tällaisten allyylieettereiden seosta.

10 7. Laminoitu lasiteyksikkö, t u n n e t t u siitä, että se käsittää ensimmäisen lasilevyn, toisen lasilevyn ja näiden väliin kiinnitetyn välikerroksen, joka välikerros on muodostettu kalvosta, joka sisältää vinyylikloridin ja moniarvoisen alkoholin allyylieetterin sekapolymeeriä.

15 8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että veden määrä on 100 paino-osaa monomeeriseoksesta tai enemmän.

20 9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että allyylieetteri on trimetylolipropaanimonoallyylieetteri.

25 10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monomeeriseos sisältää trimetylolipropaanimonoallyylieetteriä ja trimetylolipropaanidiallyylieetteriä.

30 11. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että allyylieetteriä tai allyylieettereiden seosta on noin 0,1 - noin 10 paino-% koko monomeeriseoksesta.

35 12. Patenttivaatimuksen 7 mukainen laminoitu lasiteyksikkö, t u n n e t t u siitä, että allyylieetteri on trimetylolipropaanimonoallyylieetteri.

13. Patenttivaatimuksen 7 mukainen laminoitu lasiteyksikkö, t u n n e t t u siitä, että kalvo sisältää vinyyli-

kloridin, trimetylolipropaanimonoallyylieetterin ja trimetylolipropaanidiallyylieetterin sekapolymeeriä.

5 14. Patenttivaatimuksen 7 mukainen laminoitu lasiteyksikkö, t u n n e t t u siitä, että kalvo sisältää vinyyli-
kloridin ja moniarvoisen alkoholin allyylieetterin tai
tällaisten allyylieettereiden seoksen sekapolymeeriä, jota
allyylieetteriä tai allyylieettereiden seosta on noin
0,015 - noin 30 paino-% kokonaismonomeeriseoksesta.

10

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen laminoitu lasiteyksikkö, t u n n e t t u siitä, että allyylieetteriä tai
niiden seosta on noin 0,1 - noin 10 paino-% koko monomeeriseoksesta.

15

16. Patenttivaatimuksen 7 mukainen laminoitu lasiteyksikkö, t u n n e t t u siitä, että kalvo sisältää vinyyli-
kloridin ja moniarvoisen alkoholin allyylieetterin sekapolymerin ja vinyylikloridin ja metyyliakrylaatin sekapolymerin seosta.

20



Missing part