



(45)

(51) Kv.lk.4/Int.Cl.4 C 08 F 114/06 // C 08 F 2/20

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	831551
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	05.05.83
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	05.05.83
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	07.11.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.01.87
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	06.05.82
Englanti-England(GB)	8213055
Toteennäytetty-Styrkt	

(71) Imperial Chemical Industries plc, Imperial Chemical House, Millbank, London, Englanti-England(GB)

(72) Ross James Cozens, Welwyn Garden City, Hertfordshire, Englanti-England(GB)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä vinyylidikloridin polymeroimiseksi -
Polymeriseringsförfarande för vinylklorid

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee vinyylidikloridin polymeroimisen menetelmää vesisuspensiossa tai mikrosuspensiossa sekä tällä menetelmällä tuotettuja polymeerejä. Menetelmälle on tunnusomaista, että siinä käytetään orgaanisiin liuottimiin liukenevaa, vapaita radikaaleja luovuttavaa initiaattoria, jota aktivoidaan jatkuvasti polymeroinnin aikana, ja aktivointi suoritetaan läsnäolevan initiaattoria ei-aktivoivan, vesiliukoisen metallikelaattikompleksin jatkuvalla pelkistyksellä polymeroinnin aikana metallikelaattikompleksin initiaattoria aktivoivaan muotoon, jossa metalli on alemmassa hapetusasteessa.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett polymeriseringsförfarande för vinylklorid i vattensuspension eller mikrosuspension samt till genom detta förfarande producerade polymerer. Förfarandet karakteriseras av att i detsamma används en i organiska lösningsmedel löslig, fria radikaler avgivande initiator, vilken kontinuerligt aktiveras under polymerisationen, och aktiveringen utföres genom att ett den närvarande initiatoren ej aktiverande, vattenlösligt metallkelatkomplex kontinuerligt under polymerisationen reduceras till ett initiatoren aktiverande metallkelatkomplex, vari metallen har lägre oxidationsgrad.

Menetelmä vinyylikloridin polymeroimiseksi

Tämä keksintö koskee vinyylikloridin polymerointi-
menetelmää vesipitoisessa suspensiossa tai mikrosuspen-
siossa, ja tällä menetelmällä valmistettuja polymeerejä.

Tunnetaan hyvin menetelmä vinyylikloridipolymeeri-
rien valmistamiseksi polymeroimalla vesipitoisessa suspen-
siossa, jolloin vinyylikloridin tai vinyylikloridin ja ko-
polymeroituvan monomeerin vesipitoinen suspensio polymeroi-
daan käyttämällä orgaanisiin liuottimiin liukenevaa, vapai-
ta radikaaleja luovuttavaa initiaattoria ja suspensioainet-
ta (yleisesti suojaava kolloidi) ja jolloin sekoitetaan (esim.
lastalla tai pyörivällä sekoittimella) siten, että muodostuu
rakeinen liete. Tunnetaan myös menetelmä, jossa valmistetaan
vinyylikloridipolymeerejä polymeroidaan vesipitoisessa mik-
rosuspensiossa, jolloin vinyylikloridi, tai vinyylikloridi
ja kopolymeroituva monomeeri, homogenisoidaan pinta-aktiivi-
sen aineen (emulgointiaine ja/tai suspensioaine) ja orgaa-
nisiin liuottimiin liukenevan, vapaita radikaaleja luovut-
tavan initiaattorin läsnäollessa voimakkaalla hiertämisellä
esim. kolloidimyllyssä, pikapumpussa tai ultraäänilaitteis-
tossa, ja saatu homogenoitu dispersio polymeroidaan sekoit-
taen reaktorissa, jolloin saadaan vinyylikloridipolymeeri-
lateksia.

Sellaisissa vinyylikloridipolymeroinneissa on edul-
lista olla laitteisto orgaanisiin liuottimiin liukenevan,
vapaita radikaaleja luovuttavan initiaattorin aktivoimisek-
si muulla tavalla kuin termisesti hajottamalla polymeroin-
nin aikana, jotta saavutettaisiin merkittävää parannusta po-
lymerointinopeudessa. Sellaisella laitteistolla on erilai-
sia etuja, esim. itsekatalyyysin estäminen, jossa itsekata-
lyysissä polymerointireaktion nopeus kasvaa jyrkästi poly-
meroinnin loppua kohti, kun suurin osa monomeereistä on
muutettu polymeereiksi.

Jos polymerointi tapahtuu vesipitoisessa mikrosus-
pensiossa, on ehdotettu, että itsekatalyyysi voitettaisiin
tietyissä laajuudessa suorittamalla polymerointi alusta as-

ti läsnäolevan ympin avulla (valmistettu polymeroimalla vesipitoisessa mikrosuspensiossa), joka käsittää kaiken polymerointiin tarvittavan initiaattorin. Sellaista menetelmää on kuvattu GB-patentissa 1 170 963. GB-patentissa 1 435 425 esitetään, että itsekatalyyysin vähentämisen hyödyllisyys, kun käytetään GB-patentin 1 170 963 mukaista menetelmää, on rajoitettua.

GB-patentissa 1 435 425 mainitaan, että itsekatalyyysin ongelma polymeroitaessa vesipitoisessa mikrosuspensiossa voidaan tehokkaasti voittaa käyttämällä GB-patentin 1 170 963 mukaisen menetelmän muunnelmaa, jossa initiaattori (jota on ympipolymeerissä) aktivoidaan monomeeriin liukenevalla metallikompleksilla, joka tuodaan progressiivisesti aiemmin muodostettuna, tai jota tuotetaan progressiivisesti in situ, koko polymerointiprosessin ajan, ja se muodostetaan antamalla vesiliukoisen metallisuolan ja kompleksoivan aineen reagoida, jolloin kompleksoiva aine muuttaa metallin vesiliukoisesta muodosta vinyylidikloridiin liukenevaan muotoon. Tämän tekniikan muunnos itsekatalyyysin voittamiseksi polymeroitaessa vesipitoisessa mikrosuspensiossa on myös kuvattu EP-patenttijulkaisussa 38634, tässä menetelmässä vaaditaan kuitenkin, että initiaattori aktivoidaan monomeeriin liukenevalla metallikompleksilla "vapaassa" muodossa, so. se ei sisälly aiemmin muodostuneen ympin hiukkasiin.

Yllä mainituissa GB-patenttijulkaisussa 1 435 425 ja EP-patenttijulkaisussa 38634 kuvattu initiaattorin aktivointitekniikka ei valitettavasti näytä olevan käyttökelpoinen tavanomaisessa polymeroinnissa vesipitoisessa suspensiossa.

Nyt on havaittu, että jos käytetään näissä julkaisuisissa kuvattua ja esimerkkinä ollutta edullista aktivointisysteemiä nim. kupari(II)sulfaattia, vesiliukoisena metallisuolana ja askorbiinihappoa kompleksointiaineena, orgaanisiin liuottimiin liukoinen initiaattori ei aktivoidu ollenkaan tai aktivoituu hyvin vähän.

DD-patentissa 152 347 esitetään jossakin suhteessa samanlainen menetelmä kuin EP-patenttijulkaisussa 38634, ja siinä käsitellään öljy- ja/tai vesiliukoista metallisuolaa peroksidityyppisen initiaattorin läsnäollessa jak-

5 sottaaisesti tai jatkuvasti pelkistävällä aineella vinyylidikloridin polymeroinnin aikana, reaktion kulun parantamiseksi. Vesiliukoisena metallisuolana patentti antaa esimerkkinä ainoastaan kupari(II)sulfaatin, ja askorbiinihappoa käytetään pelkistysaineena. Kuten yllä on mai-

10 nittu, sellainen systeemi ei kuitenkaan ole käyttökelpoinen tavanomaiseen polymerointiin vesipitoisessa suspensiossa, ja DD-patentti 152 347 antaa tästä systeemistä esimerkin vain polymeroinnille mikrosuspensiossa. DD-patentti 152 347 antaa kuitenkin esimerkin öljyliukoisen metallisuolan käytöstä (kookosöljyn rasvahapon kuparisuola, joka

15 on pääasiallisesti kuparilauraattia), jolloin askorbiinihappoa on jatkuvasti lisättävänä pelkistysaineena, ja tätä systeemiä käytetään tavallisen suspensiopolymeroinnin aktivointiin.

DD-patentissa 152 347 mainitaan myös, että tunnetaan polymeroinnin initiointi käyttäen öljyliukoisia initiaattoreita, kun käytetään systeemejä, jotka sisältävät kelaattikomplekseja. Patentissa sanotaan kuitenkin, että sellaiset systeemit ovat epätyytyttäviä kaupalliselta kannalta, koska vaaditaan suuria määriä aineosia ja saadaan

25 tuotteita, joiden laatu ja kustannukset ovat kelpaamattomia. Lisäksi ei tunneta vinyylidikloridipolymerointia koskevia julkaisuja, joissa käytettäisiin systeemiä, johon sisältyy kelaattikompleksi ja jossa polymerointi-initiaattoria aktivoidaisiin jatkuvasti koko polymeroinnin ajan kemiallisella vuorovaikutuksella kelaattikompleksin kanssa. Ei ole

30 löytynyt menetelmää, jossa polymerointia vesipitoisessa vinyylidikloridisuspensiossa voitaisiin huomattavasti ja jatkuvasti aktivoida systeemeillä, joihin kuuluu tiettyjä kelaattikomplekseja tavallisesti hyvin pieniä, todella katalyyttisiä määriä, ja näin saavuttaa merkittävästi suurempi polymerointinopeus.

35

Nyt on keksitty menetelmä vinyylikloridin polyme-
roinniksi vesipitoisessa suspensiossa tai mikrosuspensios-
sa, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että käytetään
5 orgaanisiin liuottimiin liukenevaa, vapaita radikaaleja
luovuttavaa initiaattoria, jota aktivoidaan jatkuvasti po-
lymeroinnin aikana, ja että aktivointi suoritetaan pelkis-
tämällä läsnäolevaa initiaattoria ei-aktivoivaa, vesiliu-
koista metallikelaattikompleksia jatkuvasti polymeroinnin
aikana metallikelaattikompleksin initiaattoria aktivoivaan
10 muotoon, jossa metalli on alemmassa hapetusasteessa. Ta-
vallisesti metallikelaattikompleksin initiaattoria akti-
voiva muoto on yhtä tai kahta astetta alemmassa hapetusas-
teessa, ja tavallisemmin yhtä astetta alemmassa hapetusas-
teessa.

15 Tällöin keksinnön mukaisessa menetelmässä initi-
aattorin aktivointi suoritetaan initiaattoria aktivoival-
la metallikelaattikompleksilla, jota muodostetaan jatku-
vasti polymerointireaktion aikana pelkistämällä (taval-
lisesti yhden tai kahden elektronin reduktio, tavallisem-
20 min yhden elektronin reduktio) metallikelaattikompleksin
vesiliukoista, initiaattoria ei-aktivoivaa muotoa käyttäen
pelkistysainetta, ja tässä kompleksissa metalli on kor-
keammassa hapetusasteessa (tavallisesti yhtä tai kahta as-
tetta korkeammassa hapetusasteessa, tavallisemmin yhtä as-
25 tetta korkeammassa hapetusasteessa). Tämä on vastakkaista
GB-patentin 1 435 425 ja EP-patenttijulkaisun 38 634 mu-
kaisten menetelmien kanssa, joissa esim. initiaattori ak-
tivoidaan monomeeriin liukenevalla orgaanisella komplek-
silla mieluummin kuin sellaisella, joka on vallitsevasti
30 vesiliukoinen (metallikelaattikompleksin pelkistetty muo-
to on myös vesiliukoinen, koska aktivoivien ja ei-aktivoi-
vien muotojen välillä ei ole oleellista eroa steerisissä
rakenteissa). Ollakseen tehokas keksinnön mukaisessa me-
netelmässä metallikelaattikompleksin täytyy noudattaa seu-
35 raavia vaatimuksia, kuten jo on aikaisemmin osoitettu.

Ensinnäkin sen täytyy olla vesiliukoinen ei-akti-
voivassa muodossaan, ja tähän kuuluu myös tapaus, jossa

se on tiettyssä määrin myös orgaanisiin liuottimiin liu-
keneva - silloin sen täytyy olla vallitsevasti vesiliu-
koinen so. enemmän vesiliukoinen kuin liukoinen orgaani-
siin liuottimiin. Jos metallikelaattikompleksi ei ole
5 enemmän liukeneva veteen kuin orgaanisiin liuottimiin,
niin kokemuksen mukaan initiaattorin aktivointia ei voi-
da suorittaa merkittävässä laajuudessa vesisuspensiopo-
lymeroinnissa.

Toiseksi metallikelaattikompleksin ei-aktivoivan
10 muodon (jossa metalli on korkeammassa hapetusasteessa)
täytyy olla pelkistävässä (tavallisesti yhden tai kahden
elektronin pelkistys, ja tavallisemmin yhden elektronin
pelkistys) polymerointiolosuhteissa kompleksin aktivoi-
vaksi muodoksi (jossa metalli on alemmassa hapetusastees-
15 sa). Yleisesti ottaen metallikelaattikompleksin aktivoivan
muodon pitäisi olla vastaavasti hapetettavissa, kun se
aktivoi initiaattoria, jolloin regeneroituu kompleksin ei-
aktivoiva muoto.

Sen mukaisesti on edullista, että metallikelaatti-
20 kompleksi sopii pelkistys/hapetus-kiertoon (tavallisesti
yhden tai kahden elektronin pelkistys/hapetus-kierto, ja
tavallisemmin yhden elektronin pelkistys/hapetus-kierto)
vastaten kompleksin ei-aktivoivan muodon pelkistystä pel-
kistysaineen avulla kompleksin aktivoivaksi muodoksi
25 (jossa metalli on alemmassa hapetusasteessa) ja sitä seu-
raavaa kompleksin tämän muodon hapetusta, kun se aktivoi
initiaattoria, jolloin regeneroituu kompleksin ei-akti-
voiva muoto; tähän asti tutkituista metallikelaateista ne,
jotka ovat tehokkaita keksinnön mukaisessa menetelmässä,
30 ovat tätä tyyppiä, kuten voidaan nähdä relevantissa luon-
nontieteellisessä kirjallisuudessa esitetystä tutkimukses-
ta, joka koskee sellaisia kelaattityyppejä, jotka osoitta-
vat, että ne voivat suorittaa palautuvaa redox-käyttäyty-
mistä (esim. J. Halpern, Bl2, luku 14, toim. D. Dolphin,
35 Wiley, New York (1982), s. 515; G. Costa, Coord. Chem.
Revs., 8, ss. 67-69 (1972) ja niiden viitteet). Sellaises-

sa toteutuksessa on mahdollista käyttää äärimmäisen pientä metallikelaattikompleksin määrää (so. todella katalyyttistä määrää) päinvastoin kuin GB-patentin 1 435 425 ja EP-patenttijulkaisun 38634 mukaisissa menetelmissä, joissa
5 sa vaaditaan paljon suurempia määriä vesiliukoista suolaa monomeeriin liukoisen kompleksin muodostamiseksi. Esimerkiksi sekä GB-patentin 1 435 425 että EP-patenttijulkaisun 38634 mukaisissa menetelmissä edullinen moolisuhde metallisuolan ja initiaattorin välillä on 0,1/1-10/1 ja 0,1/1-
10 5/1 vastaavasti, so. pienin edullinen metallisuolan ja initiaattorin moolisuhde on 0,1/1 tai 1/10 (ja tämä vahvistetaan kaikissa näiden julkaisujen esimerkeissä, joissa missään ei käytetä alhaisempaa minimisuhdetta), sitävastoin tässä keksinnössä käytetään edullista ei-aktivoivan
15 metallikelaattikompleksin ja initiaattorin moolisuhdetta alueella 1/10000-1/1, ja tästä leveästä moolisuhdealueesta alue 1/1000-1/3, erityisesti 1/100-1/5 on sopiva initiaattorin huomattavan ja tehokkaan aktivoinnin saavuttamiseksi.

20 Edelleen oletetaan myös, että metallikelaattikompleksin aktivoivan muodon pitää olla oleellisesti stabiili polymerointiolosuhteissa (tietenkin lukuunottamatta sen kykyä aktivoida initiaattoria), muutoin se ei kykene kunnollisesti aktivoimaan initiaattoria koko polymeroinnin ajan, erityisesti kun käytetään hyvin pientä määrää. Sen ei esimerkiksi pitäisi pelkistyä edelleen metalliksi tai reagoida läsnäolevan veden kanssa. Tähän asti tutkissani metallikelaateissa, jotka ovat keksinnön menetelmän mukaisia, uskotaan saavutettavan välttämätön kompleksin aktivoivan muodon stabiilisuus elektronin delokalisaatiolla kelaattiligandilla.
30

Pelkistävän aineen, jota käytetään metallikelaattikompleksin aktivoivan muodon muodostamiseksi kompleksin ei-aktivoivasta muodosta, pitäisi suorittaa pelkistys tehokkaasti käytetyissä polymerointiolosuhteissa; sillä ei
35 tietenkään pitäisi olla inhiboivaa vaikutusta polymeroin-

- nin kemiaan. Edullisesti sen pitäisi olla vallitsevasti vesiliukoinen. Sopiviin pelkistysaineisiin kuuluvat polykarboksyylihapot, kuten meripihkahappo ja viinihappo, ja laktonit kuten askorbiinihappo ja sen esterit. Askorbiinihappo on erityisen edullinen pelkistysaine keksinnön mukaisessa menetelmässä. Yleisesti initiaattoria ei-aktivoivan metallikelaattikompleksin ja pelkistysaineen moolisuhde on edullisesti välillä 1/1-1/100, edullisemmin välillä 1/1,3-1/100 ja erityisesti välillä 1/1,3-1/20.
- 10 Se, että niin suuria molaarisia ylimääriä sekä pelkistysainetta että initiaattoria suhteessa metallikelaattikompleksiin voidaan tehokkaasti käyttää aktivoinnin saavuttamiseksi koko polymeroinnin aikana, on hyvä todistus yllä olevan oletuksen kanssa, että keksinnön mukaisessa
- 15 menetelmässä tähän asti käytetyt ei-aktivoivat metallikelaatit suorittavat reversiibeliä pelkistys/hapetus-kiertoa initiaattorin aktivoinnin aikana ja regeneroivat metallikelaattikompleksin initiaattoria ei-aktivoivaa muotoa, kuten yllä on kuvattu.
- 20 Tämän keksinnön menetelmissä käytetyn, orgaanisiin liuottimiin liukenevan, vapaita radikaaleja muodostavan initiaattorin määrän ei pitäisi olla niin suuri, että käytetyssä polymerointilämpötilassa muodostuu polymerointia initioivia vapaita radikaaleja pelkästään termisellä
- 25 mekanismilla, sillä se vaikeuttaa polymerointinopeuden säätelyä metallikelaattikompleksilla. Toisaalta käytetyn initiaattorimäärän ei pitäisi olla niin alhainen, että se on kaikki kulutettu, ennen kuin vaadittu konversio polymeeriksi on saavutettu, jolloin se ei voi aiheuttaa hyväksyttävää reaktionopeutta ollessaan aktivoitu koko polymeroinnin ajan. Siten käytetyn initiaattorin määrä, käytetyn ei-aktivoivan metallikelaattikompleksin määrä ja siitä muodostetun, kompleksin aktivoivan muodon muodostumisnopeus voidaan yhdistää siten, että saavutetaan
- 30 riittävän suuri polymerointireaktion nopeus polymeroinnin aikana. Haluttaessa näin voidaan saavuttaa oleellisesti
- 35

vakio polymerointinopeus; näin voidaan itsekatalyyysi helposti välttää yhdistettynä hyvään polymerointinopeuteen.

Menetelmässä käytetyn initiaattorin pitäisi olla
 5 orgaanisiin liuottimiin liukeneva, vapaita radikaaleja luovuttava initiaattori (ja erityisesti liukeneva vinyylidikloridiin), joka voidaan aktivoida metallikelaattikompleksilla vapaita radikaaleja muodostavaksi. Edullisesti sen puoliintumisaika on ≥ 5 tuntia, erityisesti ≥ 20 tun-
 10 tia 50°C :ssa. Reaktiivisemmat initiaattorit eivät aina ole hyviä keksinnön menetelmässä käytettäviksi, koska ne hajoavat liian nopeasti pelkästään termisesti. Sopiviin initiaattoreihin kuuluvat erityisesti 2,4-di-klooribentsoyyliperoksidi, kaprylyyliperoksidi, lauroyyliperok-
 15 sidi, t-butyyliperoksi-isobutyraatti, bentsoyyliperoksidi, p-klooribentsoyyliperoksidi, t-butyyliperasetaatti, t-butyyliperbentsoaatti, dikumyyliperoksidi, di-t-butyyliperoksidi, di(tertiäärinen butyylisykloheksyyli)peroksidi-karbonaatti ja disykloheksyyliperoksidikarbonaatti. Diasyy-
 20 liperoksidit, kuten lauryyliperoksidi ja kohtalaisen aktiiviset peroksidikarbonaatit kuten di(tertiäärinen butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaatti ja disykloheksyyli-peroksidikarbonaatti ovat erityisen edullisia. Metalleihin, joita voidaan käyttää metallikelaattikomplekseihin,
 25 kuuluvat kupari, koboltti tai nikkeli.

Seuraavassa on esimerkkejä metallikelaattikomplekseista, ja niitä kuvataan ei-aktivoivassa, korkeamman hapetusasteen muodoissa, jotka ovat tehokkaita keksinnön menetelmässä.

30 Bis(dimetyyliglyoksimato)kupari (II), lyh. $\text{Cu}(\text{dmgH})_2$. Tämä kompleksi on vesiliukoinen ja kohtalaisen (mutta vähemmän) liukoinen orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan aikaisemmin kupariasetaatin ja dimetyyliglyoksimin alkoholiliuoksista (tai muodostetaan in-situ samoista
 35 reagensseista).

(Etyleenidiamiinitetraetikkahappo)nikkeli(II), lyh. $\text{Ni}(\text{EDTA})$. Tämä kompleksi on hyvin vesiliukoinen,

ja niukkaliuokoinen orgaanisiin liuottimiin. Lähde: valmistetaan in-situ nikkelikloridin ja etyleenidiamiinitetraetikkahapon dinatriumsuolan liuoksesta.

- 5 Bis(butaanidionimonoksimato)kupari(I), lyh. Cu(bdm)₂.
Tämä kompleksi on hyvin vesiliuokoinen ja niukasti liukeneva orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan aikaisemmin sekoittamalla kupriasetaatin ja 2,3-butaanidionimonoksiimin alkoholiliuoksia.

- 10 Nikkeli(II) (1,4,8,11-tetra-atsosyklotetradekaani-perkloraatti, lyh. Ni(TETA). Tämä kompleksi liukenee hyvin veteen ja kohtalaisesti orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan ennakolta nikkeli-perkloraatin ja makrosyklisen ligandin alkoholiliuoksista.

- 15 Kupari(II) (1,4,8,11-tetra-atsosyklotetradekaani)-diasetaatti, lyh. Cu(TACTD). Tämä kompleksi liukenee veteen ja niukasti orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan ennakolta kupriasetaatin ja makrosyklisen ligandin alkoholiliuoksista.

- 20 Tri(2,2'-bipyridyyli)koboltti(III)trikloridi, lyh. Co(bipy)₃Cl₃. Tämä kompleksi liukenee hyvin veteen ja kohtalaisesti orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan ennakolta Co(NH₃)₄Cl ja 2,2'-bipyridyylin alkoholiliuoksista.

- 25 Tris(1,10-fenantrolinyyli)koboltti(III)trikloridi, lyh. Co(phen)₃Cl₃. Tämä kompleksi liukenee hyvin veteen ja kohtalaisesti orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan aiemmin Co(NH₃)₅Cl₃ ja 1,10-fenantroliinin alkoholiliuoksista.

Seuraavassa on esimerkkejä metallikelaattikomplekseista, jotka eivät ole tehokkaita keksinnön menetelmässä.

- 30 Propaani-1,3-bisdiasetyylimonoksimatokupari(II)-kloridi, lyh. Cu(doH)(do)pn.Cl. Tämä kompleksi liukenee kohtalaisesti veteen ja orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan ennakolta kuprikloridin ja propaani-1,3-bisdiasetyylimonoksiimin alkoholiliuoksista.

- 35 N,N'-etyleeni-bis(salisyylialdiminato)kupari(II), lyh. Cu(salen). Tämä kompleksi ei liukene veteen ja liuke-

nee orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan ennakolta sekoittamalla kupriasetaatin ja N,N'-etyleenibis(salisyylialdimiini)'n vesipitoisia alkoholiliuoksia.

5 N,N'-etyleenibis(salisyylialdiminato)nikkeli(II),
lyh. Ni(salen). Tämä kompleksin ei liukene veteen ja liukenee kohtalaisesti orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan ennakolta sekoittamalla nikkeliasetaatin ja N,N'-etyleenibis(salisyylialdimiini)'n vesipitoisia alkoholiliuoksia. Bis(dimetyyliglyoksimato)nikkeli(II), lyh.
10 Ni(dmgh)₂. Tämä kompleksin liukenee niukasti veteen ja orgaanisiin liuottimiin. Lähde: valmistetaan ennakolta sekoittamalla nikkeliasetaatin ja dimetyyliglyoksiimin vesipitoisia alkoholiliuoksia.

N,N'-etyleenibis(asetyyliasetoni-iminato)kupari(II), lyh. Cu(baen). Tämä kompleksin liukenee niukasti veteen ja hyvin orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan ennakolta sekoittamalla kupriasetaatin ja N,N'-etyleenibis(asetyyliasetoni-imini)'n alkoholiliuoksia.

20 N,N'-fenyleenibis(salisyyliadiminato)kupari(II);
lyh. Cu(Salophen). Tämä kompleksin on liukenematon veteen ja liukenee niukasti orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan ennakolta sekoittamalla kupriasetaatin ja N,N'-ortofenyleenibis(salisylaalidimiini)'n alkoholiliuoksia.

25 Bis(salisyylialdoksiminato)kupari(II), lyh. Cu(salox)₂.
Tämä kompleksin on liukenematon veteen ja niukkaliukoinen orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan ennakolta sekoittamalla kupriasetaatin ja salisyalaalidoksiimin alkoholiliuoksia.

30 Bis(o-vanilliinioksimato)kupari(II), lyh. Cu(vanox)₂.
Tämä kompleksin on liukenematon veteen ja niukkaliukoinen orgaanisiin liuottimiin. Lähde: muodostetaan ennakolta sekoittamalla kupriasetaatin ja o-vanilliinioksiimin alkoholiliuoksia.

35 N,N'-etyleenibis(asetyyliasetoni-iminato)nikkeli(II), lyh. Ni(baen). Tämä kompleksin on niukkaliukoinen veteen ja hyvin liukoinen orgaanisiin liuottimiin. Lähde:

valmistetaan ennakolta sekoittamalla nikkeliasetaatin ja N,N'-etyleenibis(asetyyliasetoniimiini)'n alkoholiuoksia.

5 Keksinnön menetelmää voidaan, kuten on aiemmin mainittu, käyttää vinyylikloridin polymerointiin sekä vesipitoisessa suspensiossa että mikrosuspensiossa.

 Suspensiopolymeroinnin ollessa kyseessä käytetty suspensioaine on tavallisesti yksi tai kaksi yleisesti käytetyistä aineista vinyylikloridin polymeroinnissa vesisuspensiossa. Näihin kuuluvat esimerkiksi suojaavat kolloidit, kuten osittain hydrolysoitunut polyvinyliasetaat-
10 ti, gelatiini, polyvinyylipyrrolidiini, ja selluloosajohdannaiset, esim. metyyliiselluloosa, karboksimeyyliiselluloosa ja hydroksietyyliiselluloosa. Suspensioainetta voidaan
15 käyttää tavanomaisia määriä - yleisesti 0,01-1 % monomeerin painosta. Aineiden yhdistelmää, esim. primaarista ja sekundaarista suspensioainetta, voidaan käyttää suspensioaineen haluttaessa yhden aineen sijasta.

 Mikrosuspensio-polymeroinnin ollessa kyseessä
20 voidaan käyttää mitä tahansa emulgoivaa ainetta ja/tai suspensioainetta. Emulgointiaineet voivat olla anionisia, kationisia tai ei-ionisia. Me pidämme kuitenkin edullisempänä
 käyttää anionisia emulgointiaineita, koska ne stabiloivat tehokkaammin saadun polymeerilateksin. Anionisia
25 aineita ovat esimerkiksi sulfatoitujen ja sulfonoitujen hiilivetyjen ja rasvahappojen natriumsuolat, kuten dioktyylinatriumsulfosyukkinaatti, sulfonoitu dieselöljy ja natriumlauryylisulfaatti, ja alkyylariyylisulfonaattien natriumsuolat, kuten natriumdodekylibentseenisulfonaatti.

30 Suspensioaineisiin, joita voidaan käyttää, sisältyvät suojaavat kolloidit, kuten selluloosajohdannaiset ja osittain hydrolysoituneet polyvinyliasetaatit.

 Vinyylikloridin "polymeroinnilla" tarkoitetaan sekä vinyylikloridin homopolymerointia että kopolymerointia,
35 ja vinyylikloridin kopolymerointia yhden tai kahden sen kanssa kopolymeroituvan komonomeerin kanssa. Jälkim-

mäisiin kuuluvat esimerkiksi vinyyliesterit, kuten vinyyliasetatti, akryyliesterit kuten metyyliakrylaatti ja butyyliakrylaatti, akrylinitriilit kuten akrylinitriili ja metakrylinitriili, tyydyttymättömät diesterit kuten
5 dietyylimaleaatti, allyyliesterit kuten allyliasetatti, α -olefiinit kuten etyleeni ja propyleeni, vinyylieetterit ja styreeniyhdisteet. On edullista käyttää keksinnön menetelmää sellaisten polymeerien tuottamiseen, jotka sisältävät vähintään 50 mooli-% ja erityisemmin vähintään 80 mooli-%
10 vinyylidikloridista johdettuja yksiköitä.

Polymeroinnin toimintaolosuhteet voivat tämän keksinnön mukaan olla tavallisesti vinyylidikloridin polymeroinnissa käytettyjä, ja polymerointilämpötila on yleisesti 40-75°C ja paine alle 15 kg/cm².

15 Keksinnön mukaisessa menetelmässä initiaattori voidaan aktivoiva siten, että metallikelaattikompleksin ei-aktivoivaa muotoa on länsä reaktiovyöhykkeessä, ja pelkistysainetta lisätään jatkuvasti muuttamalla lisäyksen nopeutta ja/tai hetkeä. Polymerointinopeutta voidaan näin
20 kontrolloida joka hetki. Nopeutta voidaan esimerkiksi nostaa lyhyempien polymerointiaikojen saavuttamiseksi kuin voidaan saavuttaa pelkästään termisellä aktivoinnilla, ja näin voidaan käyttää esim. halpoja mutta (tavallisesti) melko hitaasti vaikuttavia initiaattoreita (kuten lauryyliperoksidi)
25 suuresti lisääntyneellä teholla. Vaihtoehtoisesti nopeutta voidaan vaihdella halutun ennalta valitun profiilin mukaisesti. Myös itsekatalyyysi voidaan haluttaessa välttää ylläpitämällä polymerointinopeus oleellisen vakiona - jolloin reaktioastian jäähdytyskapasiteettia voidaan käyttää optimaalisesti, ja polymerointi suoritetaan
30 minimiajassa, tai saavutetaan sama tai samanlainen polymerointiaika käyttäen pienempää initiaattorimäärää.

Aiemmin kuvattujen tämän keksinnön mukaisen menetelmän etujen lisäksi sillä on seuraavia etuja. Vesiliu-
35 koisen metallikelaattikompleksin käyttö aiheuttaa sen, että polymeroinnin lopussa läsnäoleva kompleksimassa huu-

toutuu pois polymeeristä. Edelleen keksinnön mukaisen aktivointisysteemin käyttö ei nopeuta vain aikaa paineen pienenemiseen, vaan joissakin tapauksissa myös paineen pienenemisen nopeutta (paineen pieneneminen on piste vinyylikloridin polymeroinnissa, jolloin autogeeninen ajopaine reaktorissa alkaa pudota, mikä osoittaa, että suurin osa vinyylikloridista on konvertoitunut polymeeriksi).

Tätä keksintöä kuvataan nyt seuraavilla esimerkeillä. Ellei toisin ole esitetty, kaikki osuudet ja prosentit ovat painoa kohti.

Esimerkit 1-20

Kaikissa näissä esimerkeissä suoritettiin vinyylikloridin homopolymerointi vesisuspensiossa (reaktorissa, jonka kapasiteetti oli noin 7 litraa) käyttäen seuraavaa perusohjetta:

Vinyylikloridi	1,41 kg
Vesi	3 litraa
Lauryyliperoksidi (initiaattori)	0,2 % monomeerin painosta
Osittain hydrolysoitunut polyvinyyliasetaatti (suspensioaine)	0,3 % monomeerin painosta
Pelkistettävä aine	Katso tyyppi ja määrä
initiaattorin aktivoimiseen (potentiaallinen aktivaattori)	taulukosta I (NB. useimpien vesiliukoisten metallikelaattien tapauksessa, lisättynä vesiliuoksena 500 ml:ssa vettä)
Askorbiinihappo (pelkistysaine)	10^{-5} - 10^{-4} mol/mol monomeeriä lisätään jatkuvasti koko polymeroinnin ajan.

Seosta (ilman askorbiinihappoa) lämmitettiin sekoittaen 58°C (lämpötilaan (polymerointilämpötila), ja potentiaallinen aktivoija oli lisätty (paitsi polymeroinneissa, joissa sitä ei käytetty) ennalta muodostettuna kiinteänä aineena tai vesiliuoksena (500 ml:ssa vettä) samaan aikaan kuin lauroyyliperoksidi.

Missään tapauksessa potentiaallinen aktivaattori ei aiheuttanut polymerointireaktion aktivointia, kun pelkistysaine puuttui. Askorbiinihapon vesiliuosta (pitoisuus 0,7 g/l) lisättiin tipoittain siitä lähtien, kun
5 polymerointilämpötila oli saavutettu (paitsi polymeroinneissa, joissa sitä ei käytetty), ja lisäysnopeus oli oleellisen vakio koko polymeroinnin ajan ja pyrki nopeuttamaan polymerointia, milloin mahdollista (verrattuna ei-aktivoituun polymerointiin) ennemmin kuin pitämään polymerointinopeuden oleellisen vakiona koko ajan (mitä ei yritetty näissä pienimittakaavaisissa ajoissa). Polymerointi päätettiin (purkamalla reaktori) kun paine reaktorin sisällä oli saavuttanut noin 2/3 paineen alenemisen alus-
10 sa olleesta paineesta; jos paineen alenemista ei havaittu, reaktio purettiin tietyn ajan kuluttua (tavallisesti 480 min). Saadusta polymeerilietteestä erotettiin vesi ja se kuivattiin.

Polymerointien yksityiskohdat on esitetty taulukossa 1. Etuliite C esimerkin numeron edessä osoittaa
20 vertailevaa esimerkkiä.

Taulukko I

Esim.	Potentiaallinen aktivoija ja määrä (mol/mol monomeeriä)	Askorbiinihapon määrä (mol/mol monomeeriä)	Potentiaallisen aktivoijan ja initiaattorin moolisuhde	Potentiaallisen aktivoijan ja askorbiinihapon moolisuhde	Aika painemiseen (min)	Aika purkamiseen (min)
C1	- ; -	-	-	-	465	520
C2	Cu(dOH)(do)p _n Cl ; 4,4x10 ⁻⁵	1,2 x 10 ⁻⁴	1/7,3	1/2,6	459	483
C3	CuSO ₄ ; 6,9x10 ⁻⁵	1,2 x 10 ⁻⁴	1/4,6	1/2	444	468
C4	Cu(salen) ; 5,0x10 ⁻⁵	1,1 x 10 ⁻⁴	1/6,4	1/2,3	408	486
C5	Cu(salen) ; 10x10 ⁻⁵	2,2 x 10 ⁻⁴	1/3,2	1/2,2	nr	510
6	Cu(dmgH) ₂ ; 5,1x10 ⁻⁵	1,2 x 10 ⁻⁴	1/6,3	1/2,3	261	342
7	Cu(dmgH) ₂ ; 2,6x10 ⁻⁵	11,6 x 10 ⁻⁵	1/12,3	1/4,4	285	315
C8	Ni(salen) ; 4,5x10 ⁻⁵	1,2 x 10 ⁻⁴	1/7,1	1/2,6	nr	480
C9	Ni(dmgH) ₂ ; 5 x 10 ⁻⁵	11,6 x 10 ⁻⁵	1/6,4	1/2,3	nr	480
C10	Cu(salen) ; 5,7x10 ⁻⁶	11,6 x 10 ⁻⁵	1/56	1/18	438	456
11	Ni(EDTA) ; 5,1x10 ⁻⁵	11,6 x 10 ⁻⁵	1/6,3	1/2,3	375	405
C12	- ; -	-	-	-	450	522
C13	Cu(baen) ; 6,1x10 ⁻⁵	1,2 x 10 ⁻⁴	1/5,2	1/2	420	468
C14	Ni(baen) ; 6,1x10 ⁻⁵	1,2 x 10 ⁻⁴	1/5,2	1/2	nr	480
C15	Cu(salophen) ; 5 x 10 ⁻⁵	1,2 x 10 ⁻⁴	1/6,4	1/2,4	nr	480
16	Cu(bdm) ₂ ; 4,4x10 ⁻⁵	11,6 x 10 ⁻⁵	1/7,3	1/2,6	234	309
17	Cu(bdm) ₂ ; 8,8x10 ⁻⁵	11,6 x 10 ⁻⁵	1/3,6	1/1,3	276	336
18	Cu(bdm) ₂ ; 4,4x10 ⁻⁵	11,6 x 10 ⁻⁵	1/7,3	1/2,6	255	285
C19	Cu(vanox) ₂ ; 6,5x10 ⁻⁵	11,6 x 10 ⁻⁵	1/4,9	1/1,8	nr	480
C20	Cu(salox) ₂ ; 5,1x10 ⁻⁵	11,6 x 10 ⁻⁵	1/6,3	1/2,3	411	486

nr = ei saavutettu

Näin ollen nähdään, että keksinnön mukainen aktivointi lisää huomattavasti polymerointinopeutta (vertaa keksinnön esimerkkejä 6, 7, 11, 16-18 esimerkkeihin C1 ja C12, jotka ovat ei-aktivoituja kontrolli-
5 esimerkkejä). Keksinnön mukaisissa esimerkeissä jatkuva pelkistysaineen lisäys polymeroinnin aikana ylläpiti kasvanutta polymerointinopeutta.

Esimerkit 21-30

10 Esimerkkien 1-20 polymerointikaava otettiin käyttöön käyttäen samaa perusohjetta, mutta polymerointilämpötila oli 52°C. Polymeroinnin yksityiskohdat ovat taulukossa 2.

Taulukko 2

Esim.	Potentiaallinen aktivoija ja määrä (mol/mol monomeeriä)	Askorbiinihapon määrä (mol/mol monomeeriä)	Potentiaallisen aktivoijan ja initiaattorin moolisuhde	Potentiaallisen aktivoijan ja askorbiinihapon moolisuhde	Aika paineen alenemiseen (min)	Aika purkamiseen (min)
C21	- ; -	-	-	-	775	805
C22	- ; -	-	-	-	780	900
23	Cu(dmgh) ₂ ; 5,1x10 ⁻⁵	11,6 x 10 ⁻⁵	1/6,3	1/2,3	390	510
24	Ni(TEA) ; 6,5x10 ⁻⁶	5,8 x 10 ⁻⁵	1/49	1/9	570	630
25	Cu(bdm) ₂ ; 11,5x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	1/28	1/20	590	615
26	Cu(bdm) ₂ ; 2,3x10 ⁻⁵	23,2 x 10 ⁻⁵	1/14	1/10	570	600
27	Cu(bdm) ₂ ; 4,6x10 ⁻⁵	23,2 x 10 ⁻⁵	1/6,9	1/5	305	376
C28	Ni(doh)(do)pnc1 ; 3x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	1/106	1/78	800	1080
29	Cu(TACTD) ; 34,5x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	1/9,3	1/6,7	570	640
30	Cu(TACTD) ; 6,9x10 ⁻⁵	23,2 x 10 ⁻⁵	1/4,6	1/3,35	350	390

Havaitaan, että keksinnön mukainen aktivointi kasvattaa huomattavasti polymerointinopeutta. Keksinnön mukaisissa esimerkeissä pelkistävän aineen jatkuva lisäys polymeroinnin aikana ylläpiti kasvanutta polymerointi-
5 nopeutta.

Esimerkit 31-42

Esimerkkien 21-30 polymerointikaava otettiin käyttöön (polymerointilämpötila oli 52°C) käyttäen samaa perusohjetta, paitsi initiaattoria (tyyppiä ja määrää) vaih-
10 deltiin (katso taulukkoa 3). Polymerointien yksityiskohdat ovat taulukossa 3.

Taulukko 3

Esim.	Potentiaallinen aktivoija ja määrä (mol/mol monomeeriä)	Askorbiini- hapon määrä (mol/mol monomeeriä)	Initiaattori ja määrä (% monomeeristä)	Potentiaali- sen aktivoi- jan ja ini- tiaattorin moolisuhde	Potentiaali- sen aktivoi- jan ja askor- biinihapon moolisuhde	Aika pai- neen ale- nemiseen (min)	Aika purka- miseen (min)
C31	- ; -	-	Sykloheksyyli- oksidikarbonaatti (0,036)	-	-	450	740
32	Cu(dmgH) ₂ ; 5,1x10 ⁻⁵	23,2 x 10 ⁻⁵	- " -	1/6,3	1/4,55	180	205
33	Cu(bdm) ₂ ; 23x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	- " -	1/14	1/10	360	453
C34	- ; -	-	Di(tert.butyyli- sykloheksyyli)- peroksidikarbo- naatti (0,05)	-	-	nr	960
35	Cu(bdm) ₂ ; 23x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	- " -	1/14	1/10	480	600
C36	CuSO ₄ ; 34,5x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	Sykloheksyyli- peroksidikarbo- naatti (0,036)	1/9,3	1/6,7	450	520
C37	-	-	Lauryyliperoksidi (0,2)	-	-	700	785
38	Co(bipy) ₃ Cl ₃ ; 51x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	Lauryyliperoksidi (0,2)	1/6,3	1/4,55	390	480
39	Co(bipy) ₃ Cl ₃ ; 25,5x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	- " -	1/12,5	1/9	305	535
40	Co(bipy) ₃ Cl ₃ ; 6,4x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	- " -	1/50	1/36	330	442
41	Co(phen) ₃ Cl ₃ ; 6,4x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	- " -	1/50	1/36	250	310
42	Co(phen) ₃ Cl ₃ ; 3,2x10 ⁻⁶	23,2 x 10 ⁻⁵	- " -	1/100	1/36	350	545

Havaitaan, että keksinnön mukainen aktivointi kasvattaa huomattavasti polymerointinopeutta. Keksinnön mukaisissa esimerkeissä pelkistysaineen jatkuva lisäys polymeroinnin aikana ylläpiti kasvanutta polymerointi-
5 nopeutta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vinyylikloridin polymeroimiseksi vesipitoisessa suspensiossa tai mikrosuspensiossa, t u n -
5 n e t t u siitä, että käytetään orgaanisiin liuottimiin liukenevaa, vapaita radikaaleja luovuttavaa initiaattoria, jota aktivoidaan jatkuvasti polymeroinnin aikana, ja että aktivointi suoritetaan pelkistämällä läsnäolevaa initiaattoira ei-aktivoivaa, vesiliukoista metallikelaattikompleksia jatkuvasti polymeroinnin aikana metallikelaattikomplek-
10 sin initiaattoria aktivoivaan muotoon, jossa metalli on alemmassa hapetusasteessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että metallikompleksin initiaattoria aktivoiva muoto on yhtä tai kahta astetta alemmassa hapetusasteessa.
15

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallikelaattikompleksille voidaan suorittaa pelkistys/hapetuskierto, joka vastaa
20 initiaattoria ei-aktivoivan kompleksimuodon pelkistystä pelkistysaineella initiaattoria aktivoivan kompleksimuodon muodostamiseksi (jossa metalli on alemmassa hapetusasteessa), ja sitä seuraavaa tämän kompleksimuodon hapetusta, kun se aktivoi initiaattoria kompleksin initiaattoria ei-
25 aktivoivan muodon regeneroimiseksi.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että initiaattoria ei-aktivoivan metallikelaattikompleksin ja initiaattorin välinen moolisuhde on alueella $1/10000-1/1$.

30 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallikelaattikompleksin initiaattoria ei-aktivoivan muodon ja initiaattorin välinen moolisuhde on alueella $1/1000-1/3$.

35 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että initiaattoria ei-aktivoivan metallikelaattikompleksin ja initiaattorin välinen moolisuhde on alueella $1/100-1/5$.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että initiaattoria ei-aktivoivan metallikelaattikompleksin ja pelkistysaineen välinen moolisuhde on alueella 1/1-1/100.

5 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että initiaattoria ei-aktivoivan metallikelaattikompleksin ja pelkistysaineen välinen moolisuhde on alueella 1/1,3-1/100.

10 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että initiaattoria ei-aktivoivan metallikelaattikompleksin ja pelkistysaineen välinen moolisuhde on alueella 1/1,3-1/20.

15 10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistysaine on askorbiinihappo.

 11. Jonkin patenttivaatimuksen 1-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallikelaateissa käytetty metalli on kupari, koboltti tai nikkeli.

20 12. Jonkin patenttivaatimuksen 1-11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metallikelaattikompleksi initiaattoria ei-aktivoivassa muodossaan, on:
 bis(dimetyyliglyoksimato)kupari(II),
 (etyleenidiamiinitetraetikkahappo)nikkeli(II),
 bis(butaanidionimonoksimato)kupari(II),
 25 nikkeli(III) (1,4,8,11-tetrametyyli)-1,4,8,11-tetra-atso-
 syklotetradekaani-perkloraatti,
 kupari(II) (1,4,8,11-tetra-atsosyklotetradekaani) diasetaatti,
 tris(2,2'-bipyridyyli)koboltti(III) trikloridi, tai
 30 tris(1,10-fenantrolinyyli)koboltti(III) trikloridi.

Patentkrav

1. Förfarande för polymerisering av vinylklorid i en vattenhaltig suspension eller mikrosuspension, k ä n -
5 n e t e c k n a t därav, att en i organiska lösningsmedel löslig, fria radikaler avgivande initiator används, vilken aktiveras progressivt under polymerisationen, och att aktiveringen utförs genom att reducera ett initiatorn icke-aktiverande, vattenlösligt metallkelatkomplex progressivt
10 under polymeriseringen till en initiatorn form av metallkelatkomplexet, vari metallen befinner sig i en lägre oxidationsgrad.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den initiatorn aktiverande formen
15 av metallkomplexet befinner sig i en eller två grader lägre oxidationsgrad.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att metallkelatkomplexet kan underkastas en reduktions/oxidationscykel, vilken motsvarar
20 reduktion av den initiatorn icke-aktiverande formen av komplexet genom reduktionsmedlet för alstrande av den initiatorn aktiverande formen av komplexet (vari metallen befinner sig i en lägre oxidationsgrad), och en efterföljande oxidation av denna form av komplexet, då den aktiverar initiatorn för
25 regenerering av den initiatorn icke-aktiverande formen av komplexet.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan initiatorn icke-aktiverande metallkelatkomplex och initiator ligger inom området av 1/10000-1/1.
30

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan initiatorn icke-aktiverande metallkelatkomplex och initiator ligger inom området av 1/1000-1/3.

35 6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan initiatorn

icke-aktiverande metallkelatkomplex och initiator ligger inom området av 1/100-1/5.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet
5 mellan initiatoren icke-aktiverande metallkelatkomplex och reduceringsmedel ligger inom området av 1/1-1/100.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan initiatoren icke-aktiverande metallkelatkomplex och reduceringsmedel
10 ligger inom området av 1/1,3-1/100.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att molförhållandet mellan initiatoren icke-aktiverande metallkelatkomplex och reduceringsmedel
15 ligger inom området av 1/1,3-1/20.

10. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att reduceringsmedlet utgörs av askorbinsyra.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-10, k ä n n e t e c k n a t därav, att den för metallkelatet
20 använda metallen utgörs av koppar, kobolt eller nickel.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 1-11, k ä n n e t e c k n a t därav, att metallkelatkomplexet i sin initiatoren icke-aktiverande form utgörs av
bis(dimetylglyoximato)koppar(II),
25 (etylendiamintetra-ättiksyra)koppar(II),
bis(butandionmonoximato)koppar(II),
nickel(III)-(1,4,8,11-tetrametyl)-1,4,8,11-tetrazocyklo-
tetradekanperklorat,
koppar(II)-(1,4,8,11-tetrazocyklotetradekan)diasetat,
30 tris(2,2'-bipyridyl)kobolt(III)triklorid, eller
tris(1,10-fenantrolinyl)kobolt(III)triklorid.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 57 959 (C 08 F 14/06). Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 136 326 (C 08 f 1/56). USA(US) 4 091 197 (C 08 F 2/18). Saksan demokraattinen tasavalta-Demokratiske republikken Tyskland(DD) 152 347 (C 08 F 114/06). EP 38634 (C 08 F 14/06).