

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770267 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770267

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.01.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.01.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 29.07.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

28.01.1976 HU BO-1595

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Borsodi Vegyi Kombinat, Kazincbarcika, Hungary, UNKARI, (HU)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Mariasi, Bela, Hungary, UNKARI, (HU)
2 • Molnar, Laszlo, Hungary, UNKARI, (HU)
3 • Toth, Janos, Hungary, UNKARI, (HU)
4 • Gulya, Imre, Hungary, UNKARI, (HU)
5 • Nagy, Miklos, Hungary, UNKARI, (HU)
6 • Wolfram, Ervin, Hungary, UNKARI, (HU)
7 • Zrinyi, Miklos, Hungary, UNKARI, (HU)
8 • Kovacs, Gabor, Hungary, UNKARI, (HU)
9 • Jakzity, Laszlo, Hungary, UNKARI, (HU)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Uusia osittain saippuoituja polyvinyylisetaatteja ja niiden käyttäminen vinyyli-yhdisteiden homo- ja sekapolymeroinnissa suspensiossa

Nya partiellt förtvålade polyvinylacetat och deras användning i homo- och kopolymerisation av vinylföreningar i suspension

Borsodi Vegyi Kombinát, Kazincbarcika, Unkari

Uusia osittain saippuoituja polyvinyyliaasetaatteja ja niiden käyttäminen vinyyli-yhdisteiden homo- ja sekapolymeroinnissa suspensiossa - Nya partiellt fúrtvålade polyvinylacetat och deras användning i homo- och kopolymerisation av vinylföreningar i suspension

Keksinnör kohteena on uusia osittain saippuoituja polyvinyyli-asetaatteja, joiden hydrolyysiaste on 30-65 mooli-% ja joita voitaisiin pitää vinyylialkoholi-vinyyliaasetatti-^{segmenti}monikesekapolymeereina. Keksinnön kohteena on edelleen, näiden sekapolymeerien käyttäminen vinyyli-yhdisteiden ensisijaisesti vinyylikloridin suspensio- homo- ja sekapolymeroinnissa, huokosia muodostavana lisäaineena, jota käytetään yhdessä ainakin yhden tunnetun suojakolloidin kanssa.

Tekniikan nykyisen tason mukaisesti tunnetaan yksi ainoa osittain saippuoitu polyvinyyliaasetatti edellä mainitulta hydrolyysiastealueelta ja tällä tuotteella on tilastollinen rakenne, ts. se sisältää hydroksyyli- ja asetaattiryhmiä mielivaltaisesti jakautuneina. Tämä aine on italialaisen firman Sigma tuote Polivic S-202, jota suositellaan huokoisuutta lisäävänä lisäaineena vinyylikloridin suspensio-

polymeroinnissa. Huokoisuutta lisäävä lisäaine Polivic S-202, kun sitä käytetään yhdessä tunnettujen primääristen dispergoimisaineiden kanssa - kuten tavallisten suojakolloidien, esim. polyvinyylialkoholin ja selluloosaeetterituotteiden kanssa - todella parantaa huomattavasti muodostuneen PVC-jauheen huokoisuutta verrattuna tuotteen huokoisuuteen, joka on valmistettu ilman tätä lisäainetta, mutta PVC-jauheen raerakennetta ja morfologiaa ei voida pitää optimaalisena, koska lisääntyneeseen huokoisuuteen liittyy tilavuuspainon aleneminen ja siten käsittelykoneiston alempi hyötysuhde.

On keksitty, että on mahdollista käyttäen alkali-katalysoitua saippuoimista, jolla on säädettävä nopeus, suoritettuna geelifaasissa liuotinseoksessa, valmistaa osittain saippuoituja polyvinyyliasetaatteja, jotka poikkeavat nykyisen tekniikan tason tuntemista osittain saippuoiduista polyvinyyliasetaateista sikäli, että näiden polyvinyyliasetaattien polymeeriketjussa hydroksyyli- ja asetattiryhmät sijaitsevat erillisissä ryhmittymissä. Ero rakenteessa osoitetaan sillä, että nämä osittain saippuoidut polyvinyyliasetaatit, joiden hydrolyysiaste on 30-65 mooli-% ja polymeroitumisaste n. 60 - ~~n.~~ 6000, edullisesti n. 300-3000, valmistettuina geelifaasissa, muodostavat vesi/propanoli-liuotinseoksessa happaman katalyytinläsnäollessa geelin kaksitoiminnallisten aldehydien (esim. glutaarialdehydin) kanssa tavallisesti yhdessä tunnissa, kun taas tunnettu osittain saippuoitu polyvinyyliasetaatti, jolla on sama hydrolyysiaste (ts. Polivic S-202) ei muodosta samanlaisissa olosuhteissa geeliä nopeammin kuin 24 tunnissa käsittelyn jälkeen tällaisella kaksitoiminnallisella aldehydillä, mutta tämän geelitymisen voidaan katsoa johtuvan lisäasetattiryhmien poistumisesta happaman katalyytin vaikutuksesta tämänpituksena aikana, mikä aiheuttaa hajaannusta hydroksyyli-ryhmien tilastollisessa järjestytyksessä, jolloin kaikki esteet asetaali-sidosten muodostumisessa kaksitoiminnallisen aldehydin kanssa poistuvat.

Kun tämän keksinnön osittain saippuoituja polyvinyyliasetaatteja käytettiin vinyylikloridin suspensio-polymeroinnissa tunnettujen suojakolloidien, kuten esim. polyvinyylialkoholin tai selluloosaeetteri-tuotteiden kanssa, havaittiin tähän asti tuntematon yllättävä teknologinen lisävaikutus. Tämä teknologinen lisävaikutus käsittää huomattavasti lisääntyneen huokoisuuden ja samanaikaisesti merkittävästi suuremman tilavuuspainon PVC-jauheilla, jotka on valmistettu keksinnön mukaisilla osittain saippuoiduilla polyvinyyliasetaateilla lisäaineina verrattuna PVC-jauheeseen, joka on valmistettu ilman lisä-

ainetta; näillä lisäaineilla saadaan PVC-jauhe, jolla on optimi rae-rakenne ja jota on helppo käsitellä. Käytettäessä tunnettua lisäainetta Polivic S-202 saadaan, kuten jo mainittiin tuote, jolla on suurempi huokoisuus mutta alhaisempi tilavuuspaino.

Alkali-katalysoitu saippuoiminen, joka suoritetaan säädettävällä nopeudella geelifaasissa ja joka johtaa tämän keksinnön osittain saippuoituihin polyvinyylisetaatteihin, suoritetaan geelifaasissa liuotinseoksessa, joka sisältää vähintään 50 tilavuus-% ja enintään 98 tilavuus-% ainakin yhtä ei-polaarista orgaanista liuotinta ja ainakin yhden polaarisen orgaanisen liuottimen, joka on otettu täydentämään tilavuus 100 tilavuusprosentiksi ja tähän liuotinseokseen liuotetaan vähintään 5 paino/tilavuus-% ja enintään 60 paino/tilavuus-% polyvinyylisetaattia, jolla on sopiva polymeroitumisaste, edelleen vähintään 0,1 paino/tilavuus-% ja enintään 10 paino/tilavuus-% ainakin yhtä alkalimetalli- ja/tai maa-alkalimetallihydroksidia.

Keksinnön menetelmän erään edullisen suoritustavan mukaan jatketaan valmistamalla polyvinyylisetaatista, jolla on sopiva polymeroitumisaste, joko puhtaan ei-polaarisen liuottimen kanssa tai kahden tai useamman tällaisen liuottimen seoksen kanssa edellisessä kappaleessa mainituissa väkevyysrajoissa, polymeeriliuos ja tällä tavalla saatuun liuokseen lisätään toisentyypinen liuotin sellaisessa suhteessa, että polaaristen liuottimien suhde ei-polaarisiin liuottimiin seoksessa myös on edellisessä kappaleessa annetuissa rajoissa. Tietenkin voitaisiin jatkaa myös liuottamalla polymeeri näiden kahdentyyppisen liuottimen seokseen; toimitusten järjestys ei ole ratkaiseva. Seuraavaksi lisätään laskettu määrä alkalista katalyyttiä, joko jähmeänä tai liuotettuna polaariseen liuottimeen (liuottimiin), polymeeriliuokseen. Tätä seuraa lyhyt homogointi, minkä jälkeen systeemin annetaan seistä. Riippuen lämpötilasta, katalyyttinä käytetyn alkalin pitoisuudesta, käytetyn kahden liuotintyyppin välisestä suhteesta ja laadusta sekä myös polymeerin pitoisuudesta, systeemi muuttuu geeliksi lyhyessä ajassa, tavallisesti 5-20 minuutissa ja haluttu saippuoituminen jatkuu tällä tavalla muodostetussa geelifaasissa.

Tämän keksinnön osittain saippuoitujen polyvinyylisetaattien valmistukseen voidaan ei-polaarisena liuottimena tarkoituksenmukaisesti käyttää tavallisesti käytettyjä aromaattisia orgaanisia liuottimia, alifaattisia hiilivetyjä tai halogenoituja alifaattisia hiilivetyjä tai niiden seoksia. Tällä tavalla voidaan edullisesti käyttää bentsee-

niä, edelleen bentseenin seosta ksyleenin kanssa, tolueenia ksyleeniä kanssa ja tolueenia bensiinin kanssa sekä myös bentseeniä kloroformin kanssa. On edullista käyttää alkoholeja polaarisenä liuottimena, edullisesti alifaattisia alkoholeja, joissa on lyhyet hiiliketjut, esimerkiksi metanolia, etanolia tai propanolia tai niiden seosta.

Alkalimetallien ja/tai maa-alkalimetallien hydroksideista, joita käytetään katalyyttinä, käytetään edullisesti natriumhydroksidia, mutta voitaisiin käyttää myös muita helposti saatavia alkalimetallien tai maa-alkalimetallien hydroksideja, kuten esim. kaliumhydroksidia tai kalsiumhydroksidia. Saippuoiminen tulisi edullisesti suorittaa lämpötilassa väliltä 10-80°C.

Geelifaasissa tapahtuvaa saippuoitumisprosessia on kuvattu kuviossa 1 oheisessa liitteessä. Tästä kuvasta käy alan perehtyneelle selväksi, että tuote, jolla on mikä tahansa haluttu hydrolyysiaste, voidaan valmistaa valitsemalla sopivasti alkalin väkevyys (prosenttiarvot pitkin käyriä osoittavat alkalin väkevyyden) ja/tai neutraloimalla alkali (esimerkiksi lisäämällä kloorivetyhappoa tai etikkahappoa) sopivasti valitulla hetkellä.

Tämän keksinnön osittain saippuoiduilla polyvinyyliaasetaateilla on uusi ominaisuus, jota ei esiinny tekniikan tason tähän asti tuntemissa samanlaisen koostumuksen omaavissa osittain saippuoiduissa polyvinyyliaasetaateissa, ja tämän ominaisuuden ansiosta tämän keksinnön osittain saippuoidut polyvinyyliaasetaatit voidaan aivan selvästi erottaa muista samanlaisista tuotteista, mistä syystä tämän keksinnön osittain saippuoituja polyvinyyliaasetaatteja täytyy pitää uusina yhdisteinä.

Tämä jo mainittu uusi ominaisuus on jäämä-asetaattiryhmien ^{seq-} ~~ryh-~~ ~~ma-~~ ~~minen~~ jakautuminen pitkin polymeeriketjua. Tämä osoitetaan sillä, että tämän keksinnön osittain saippuoidut polyvinyyliaasetaatit muodostavat lyhyessä ajassa geelejä kaksitoiminnallisten aldehydien kanssa vastakohtana nykyisen tekniikan tason tuntemille samanlaisen koostumuksen omaaville osittain saippuoiduille polyvinyyliaasetaateille, jotka muodostavat samassa ajassa ainoastaan viskoosisia liuoksia samojen kaksitoiminnallisten aldehydien kanssa, ts. tämän keksinnön osittain saippuoidut polyvinyyliaasetaatit muodostavat geelejä aina lyhyemmässä ajassa kaksitoiminnallisten aldehydien kanssa kuin tunnetut polyvinyyliaasetaatit, joissa on sama asetaatti-pitoisuus (ts. polyvinyyliaasetaatit, joiden rakenne vastaa tilastollista jakaumaa).

Testi kaksitoiminnallisten aldehydien kanssa suoritetaan seuraavasti: jos tutkittavan osittain saippuoidun polyvinyyliasetaatin keskimääräinen polymeroitumisaste ($\bar{P}$) on yli 500, valmistetaan 5-%:nen ja jos se on alle 500, 10-%:nen liuos seokseen, jossa on 40 tilavuus-% propanolia ja 60 tilavuus-% vettä. Jos $\bar{P} > 500$, lisätään 0,9 ml ja jos $\bar{P} < 500$, 1,8 ml 25-%:sta glutaarialdehydiliuosta ja kummassakin tapauksessa 0,1 ml väkevää kloorivetyhappoliuosta 10 ml:aan osittain saippuoidun polyvinyyliasetaatin liuosta ja näin saatua seosta ravistellaan nopeasti ja perusteellisesti. Liuoksen annetaan seistä ja tutkitaan tunnin kuluttua. Tänä aikana keksinnön osittain saippuoitu polyvinyyliasetaatti on muodostunut sitkeän elastisen geelin, kun taas saman koostumuksen omaava tunnettu tuote (esim. Polivic S-202) on jättänyt viskoosisen liuoksen.

Keksinnön osittain saippuoituja polyvinyyliasetaatteja voidaan käyttää erityisen edullisesti vesi-öljyssä-tyyppisten emulsioiden stabilointiin; ne pystyvät stabiloimaan emulsioita, joilla on suhteellisen tasainen pisarakokojakauma käytännöllisesti katsoen rajoittamattomaan pisarapysyvyyteen saakka miltei riippumatta veteen sekoittumattomien aineiden kemiallisesta laadusta. Tämän keksinnön osittain saippuoituja polyvinyyliasetaatteja voidaan edullisesti käyttää muovin valmistus- ja käsittelyteollisuudessa, farmaseuttisessa teollisuudessa, elintarviketeollisuudessa sekä myös valmistettaessa kosmeettisia aineita ja kasvinsuojeluaineita. Keksinnön osittain saippuoitujen polyvinyyliasetaattien käyttö on erityisen edullista huokosia muodostavana lisäaineena vinyyli-yhdisteiden, erityisesti vinyylikloridin suspensiohomo- ja sekapolymeroinnissa.

On tunnettua, että kun vinyylikloridia homopolymeroidaan suspensio-suojakolloideissa, esimerkiksi selluloosaeettereissä ja polyvinyylialkoholissa, käytetään lisänä sekapolymeerin, jossa on 1 mooli styreeniä tai 1 mooli vinyyliasetaattia 1 moolin kanssa maleiinihapon anhydridiä, alkalimetallisuolaa (ks. Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Vol. 14, p. 881), suspension stabiloimiseksi.

Kuitenkin, kun käytetään edellä esitetyn tyyppisiä suojakolloideja, ei voida saada tuotteita, joilla on huokoinen raerakenne, tavallisissa suspensio-polymeroimisolosuhteissa. Vaikkakin erikoisissa polymeroimisolosuhteissa (kuten käyttämällä tietyntyyppisiä selluloosaeettereitä ja voimakasta sekoitusta alle 58°C:een lämpötilassa) jauhemaisen tuotteen, jolla on huokoinen raerakenne, valmistus voitaisiin ratkaista, ei näiden jauhetuotteiden raerakennetta voida pitää optimaalisena.

Edelleen on tunnettua, että tällaisten jauhetuotteiden huokoisuutta voidaan parantaa käyttämällä tavallisten suojakolloidien lisäksi alkyylisulfonaattien ja/tai sulfaattien bi- tai moniarvoisia metallisuoloja (ks. esim. U.S. -patentit no. 3.706.705 tai 3.057.831 ja brittiläinen patentti no. 1.0772.812) tai polyhydroksi-yhdsiteiden osittaisia rasvahappoestereitä (ks. esim. U.S.-patentit no. 3.205.204 tai 3.340.243 tai ranskalainen patentti no. 1.369.776). Edellä mainittujen huokoisuutta parantavien lisäaineiden käytöllä on kuitenkin se haitta, että lisäaineet huonontavat valmistetun jauhetuotteen sähköisiä ominaisuuksia ja lämmönkestävyyttä ja estävät myös jauhetuotteen jalostamisen läpinäkyväksi lopputuotteeksi.

Vaikkakin nykyisen tekniikan tason tuntema osittain saippuoitu polyvinyyliasetaatti (Polivic S 202); kun sitä käytetään huokoisuutta lisäävänä lisäaineena vinyylikloridin suspensio-polymeroinnissa, parantaa huomattavasti muodostuneen PVC-jauheen pehmitin vastaanottoa huonontamatta sähköisiä ominaisuuksia, se alentaa PVC-jauheen tilavuuspainoa ja siten käsittelykoneiston tuotantokykyä. Tähän asti saadun kokemuksen perusteella kertyneen tietämyksen mukaan lisääntyneeseen huokoisuuteen aina liittyy tilavuuspainon aleneminen käytettäessä tunnettuja huokoisuutta lisääviä lisäaineita.

Kun tämän keksinnön osittain saippuoituja polyvinyyliasetaatteja käytettiin huokoisia muodostavina lisäaineina vinyylikloridin suspensio polymeroinnissa, saatiin se alaan perehtyneitä hämmästyttävä tulos, että tuotteen parantuneeseen huokoisuuteen liittyi suurempi tilavuuspaino ja juoksevuus ja tietenkin myös käsittelyparametrien parannus. Tämä johti siihen johtopäätökseen, että käyttämällä keksinnön osittain saippuoituja polyvinyyliasetaatteja oli muodostunut PVC-osasia, joilla on optimi raerakenne.

Edellä esitetyn pohjalta keksinnön kohteena on keksinnön osittain saippuoitujen polyvinyyliasetaattien käyttö huokosia muodostavina lisäaineina ainakin yhden tunnetun suojakolloidin ohella vinyyliyhdsiteiden, etupäässä vinyylikloridin homo- ja sekapolymeroinnissa suspensiossa.

Keksinnön mukaisesti polymerointi suoritetaan käyttäen 0,03 - 0,3 paino-%:n ohella ainakin yhtä tunnettua suojakolloidia, laskettuna monomeerin (monomeerien) painosta, 0,01 - 0,4 paino-%, edullisesti 0,04 - 0,2 paino-% tämän keksinnön osittain saippuoitua polyvinyyliasetaattia huokosia muodostavana lisäaineena.

Suspensio-polymerointi suoritetaan muuten sinänsä tunnetulla tavalla.

Kun keksinnön osittain saippuoituja polyvinyylisetaatteja käytetään huokosia muodostavina lisäaineina vinyyli-yhdisteiden homo- ja sekapolymeroinnissa suspensiossa havaitaan seuraavat teknologiset edulliset lisävaikutukset:

a) Muodostuneella jauhemaisella tuotteella on suuri pehmit^{1) pen} vastanotto (suuri huokoisuus) ja samanaikaisesti suuri tilavuuspaino ja juoksevuus.

b) Suuren tilavuus-painon ja hyvän juoksevuuden ansiosta on mahdollista nostaa käsittelykoneiston tuotantokykyä.

c) Keksinnön lisäaineet eivät vaikuta PVC-tuotteiden lämmönkestävyyteen ja sähköisiin parametreihin.

d) Optimaalinen raerakenne parantaa myös jauhetuotteen käsittelyparametrejä (pehmitinvastanon nopeutta, geeliytymistä), siitä syystä tuotetta voidaan käyttää kovana tai pehmenettynä ja ei ole mitään estettä tapaan valmistaa läpinäkyviä muovituotteita.

e) Saman keskimääräisen raekoon takaamiseksi riittää, että käytetään primääristä dispergoimisainetta (suojakolloidia) pienemmässä pitoisuudessa keksinnön lisäaineen ohella kuin muiden lisäaineiden ohella tai pelkästään ja samanaikaisesti raekoon jakauma on tasaisempi ja kapeammalla alueella.

Seuraavat ~~ei rajoittavat~~ esimerkit valaisevat keksintöä:

Esimerkki 1

40 g polyvinyylisetaattia ($\bar{P} = 500$) liuotetaan 100 ml:aan bentseeniä, minkä jälkeen lisätään seos, jossa on 30 ml metanolia ja 50 ml bentseeniä, polymeerin liuokseen siten, että systeemin kokonaistilavuudeksi tulee 200 ml. Siten polymeerin pitoisuus liuoksessa on 20 paino/tilavuus-% ja bentseenin suhde metanoliin on 5:1. Seuraavaksi lisätään seokseen 8 ml 2 N NaOH-liuosta ja hydrolyysin kestoajaksi valitaan 50 minuuttia. Saadun tuotteen saanto ja parametrit ovat: saanto: 93 %; hydrolyysiaste: 43 mooli-%; reaktio glutaarialdehydin kanssa: positiivinen (sitkeä geeli muodostuu 1 tunnissa).

Esimerkki 2

Saippuoiminen suoritetaan pääasiallisesti samalla tavalla kuin esimerkissä 1 kuvattiin, sillä erotuksella, että, reaktioseoksen annetaan seistä 150 minuuttia. Saadun tuotteen saanto ja parametrit ovat: saanto: 95 %; hydrolyysiaste: 62 mooli-%; reaktio glutaarialdehydin kanssa: positiivinen.

Esimerkki 3

60 g polyvinyyliasetaattia ($\bar{P} = 300$) liuotetaan 100 ml:aan bentseeniä, minkä jälkeen liuokseen lisätään seos, jossa on 42,5 ml metanolia ja 27,5 ml bentseeniä, antamaan tilavuudeksi 200 ml. Polymerin pitoisuus on 30 paino/tilavuus-%, bentseenin suhde metanoliin on 3:1. Senjälkeen lisätään 10 ml 2 N NaOH-liuosta seokseen ja hydrolyysin kestoajaksi valitaan 60 minuuttia. Saadun tuotteen saanto ja parametrit ovat: saanto: 92 %; hydrolyysiaste: 34 mooli-%; reaktio glutaarialdehydin kanssa: positiivinen.

Esimerkki 4

Saippuoiminen suoritetaan pääasiallisesti samalla tavalla kuin esimerkissä 3 kuvattiin, sillä erotuksella, että 10 ml:n 2 N NaOH asemesta käytetään katalyyttinä 15 ml N NaOH-liuosta. Reaktioaika on jälleen 60 minuuttia. Saadun tuotteen saanto ja parametrit ovat: saanto: 94 %, hydrolyysiaste: 51 mooli-%; reaktio glutaarialdehydin kanssa: positiivinen.

Esimerkki 5

a) Polymerointi suoritetaan seuraavalla tavalla: 2850 g deionoitua vettä, 0,8 g hydroksimetyyliselluloosaa ja 1,5 g osittain saippuoitua polyvinyyliasetaattia, jonka hydrolyysiaste on 43 mooli-% (valmistettu esimerkissä 1) sekä 1,5 g 30-%:sta di-isopropyyli-peroksidikarbonaattiliuosta ksyleenissä mitataan 5 l:n ruostumattomaan teräsreaktoriin, joka on varustettu potkurisekoittimella. Sen jälkeen johdetaan 1500 g vinyylikloridia tyhjössä venttiilin läpi typpikerroksen avulla reaktoriin. Kun vinyylikloridin lisääminen on loppunut, asetetaan sekoittimen kierrosluku 700:aan ja polymerointilämpötilassa pidetään $53^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$:ssa kytkemällä reaktori vesitermostaattiin, joka muodostaa osan laitteistosta. Polymerointia jatketaan, kunnes paine reaktorissa putoaa maksimiärvostaan kaksi atm.

b) Kohdassa a) kuvattu toimitus suoritetaan sillä muutoksella, että esimerkin 1 osittain saippuoidun polyvinyyliasetaatin asemesta punnitaan reaktoriin 1,5 g esimerkin 4 osittain saippuoitua polyvinyyliasetaattia, jonka hydrolyysiaste on 51 mooli-%.

c) Kohdassa a) kuvattu toimitus suoritetaan sillä muutoksella, että 0,8 g:n asemesta hydroksimetyyliselluloosaa käytetään 1,5 g tunkettua osittain saippuoitua polyvinyyliasetaattia, jonka hydrolyysiaste on 78,8 mooli-% (esim. tuotetta GOHSENOL KH-17, japanilaisen firman Nippon kauppamerkki).

Esimerkki 6 (Vertailua varten)

a) Esimerkin 5 kohdan a) mukainen polymerointi suoritetaan punnitsemalla reaktoriin 1,5 g hydroksimetyyiliselluloosaa ja esimerkin 1 mukaisesti valmistetun osittain saippuoidun polyvinyliasetaatin asemesta 1,5 g huokoisuutta parantavaa lisäainetta Policiv S-202.

b) Esimerkin 6 kohdassa a) kuvattu koe suoritettuna sillä muunnoksella, että 1,5 g:n asemesta hydroksimetyyiliselluloosaa, jota käytettiin suojakolloidina punnittiin reaktoriin 1,8 g esimerkin 5 kohdassa c) käytettyä osittain saippuoitua polyvinyliasetaattia.

Esimerkki 7 (Vertailun vuoksi)

a) Esimerkin 6 kohdassa a) kuvattu koe suoritetaan käyttämättä huokoisuutta parantavaa lisäainetta Polivic S-202.

b) Esimerkin 6 kohdassa b) kuvattu koe suoritetaan sillä muunnoksella, että mitään huokoisuutta parantavaa ainetta ei käytetä.

Tulokset testeistä, jotka suoritettiin PVC-jauheilla, jotka saatiin esimerkin 5 kohtien a) - c), esimerkin 6 kohtien a) ja b) ja esimerkin 7 kohtien a) ja b) mukaisesti, on annettu taulukossa 1.

mitä mistä näkee?

T a u l u k k o 1

taulukon merkittävät selvästi, mitkä esimerkit ovat tekninen testaa, mitkä tölön tekemisen mukaisia!

(1)	(2)	(3)	(4)	Hiukkasjakautuma (µm)					
				0-63	63-90	90-125	125-160	160-250	250-
5 a)	518	7.4	31.3	1.0	12.0	27.0	56.0	4.0	-
5 b)	512	7.8	30.7	3.0	14.0	28.0	47.0	8.0	-
5 c)	478	6.8	28.1	3.5	8.0	29.5	45.0	14.0	-
6 a)	452	5.7	32.1	7.0	8.0	65.0	15.0	5.0	-
6 b)	425	6.3	30.3	4.0	13.0	21.5	38.5	23.0	-
7 a)	468	6.5	27.6	2.5	8.0	18.5	56.5	14.5	-
7 b)	438	6.2	21.1	4.5	9.5	23.5	32.5	27.0	3.0

(1) esimerkin no.

(2) tilavuuspaino (g/l).

(3) juoksevuus (g/cm².s.)

(4) pehmitinvastamotto (%).

timen p määrä

Patenttivaatimukset:

1. Osittain saippuoitu polyvinyyliasetaatti (vinyyliasetaatti-vinyylialkoholi-sekapolymeeri) jonka hydrolyysiaste on n. 30-65 mooli-% ja polymeroitumisaste n. 60-6000, t u n n e t t u siitä, että sillä on ^{Seuraavasti} ~~ryhmerakenne~~ ja että se muodostaa geelin kaksitoiminnallisten aldehydien kanssa happamasti katalysoidussa reaktiossa lyhyemmässä ajassa, kuin mitä vaaditaan geelin muodostumiseen samanlaisissa olosuhteissa osittain saippuoidusta polyvinyyliasetaatista, jolla on sama asetaattisisältö ja jonka rakenne vastaa tilastollista jakautumista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen saippuoitu polyvinyyliasetaatti, t u n n e t t u siitä, että hydrolyysiaste on n. 40-55 mooli-% ja polymeroitumisaste on n. 300-3000. Vrt.

3. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten osittain saippuoitujen polyvinyyliasetaattien valmistamiseksi alkali-katalysoidulla saippuoinnilla, t u n n e t t u siitä, että saippuointi suoritetaan geelifaasissa seoksessa, joka sisältää vähintään 50 tilavuus-% ja enintään 98 tilavuus-% ainakin yhtä ei-polaarista orgaanista liuotinta ja ainakin yhden polaarisen liuottimen täydentämään tilavuuden 100 %:ksi ja tähän seokseen liuotetaan vähintään n. 5 paino/tilavuus-% ja enintään n. 60 paino/tilavuus-% polyvinyyliasetaattia, jolla on sopiva polymeroitumisaste sekä lisäksi n. 0,1 paino/tilavuus-% ja enintään n. 10 paino/tilavuus-% ainakin yhtä alkalimetallin ja/tai maa-alkalimetallin hydroksidia. hapan ?!

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saippuoiminen suoritetaan lämpötilassa ~~alilla~~ n. 10°C - 40°C.

5. Menetelmä vinyyli-yhdisteiden, ensisijassa vinyylikloridin homo- ja sekapolymerointia varten suspensiossa ainakin yhden suojakolloidin läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimuksen 1 mukaista osittain saippuoitua polyvinyyliasetaattia käytetään huokosia muodostavana lisäaineena määrässä ~~vähintään~~ n. 0,01 - 0,4 paino-% laskettuna käytetyn monomeerin tai monomeerien painosta.

ks.
cag.
tek.

vaat.
johd.
foor.

Patentkrav:

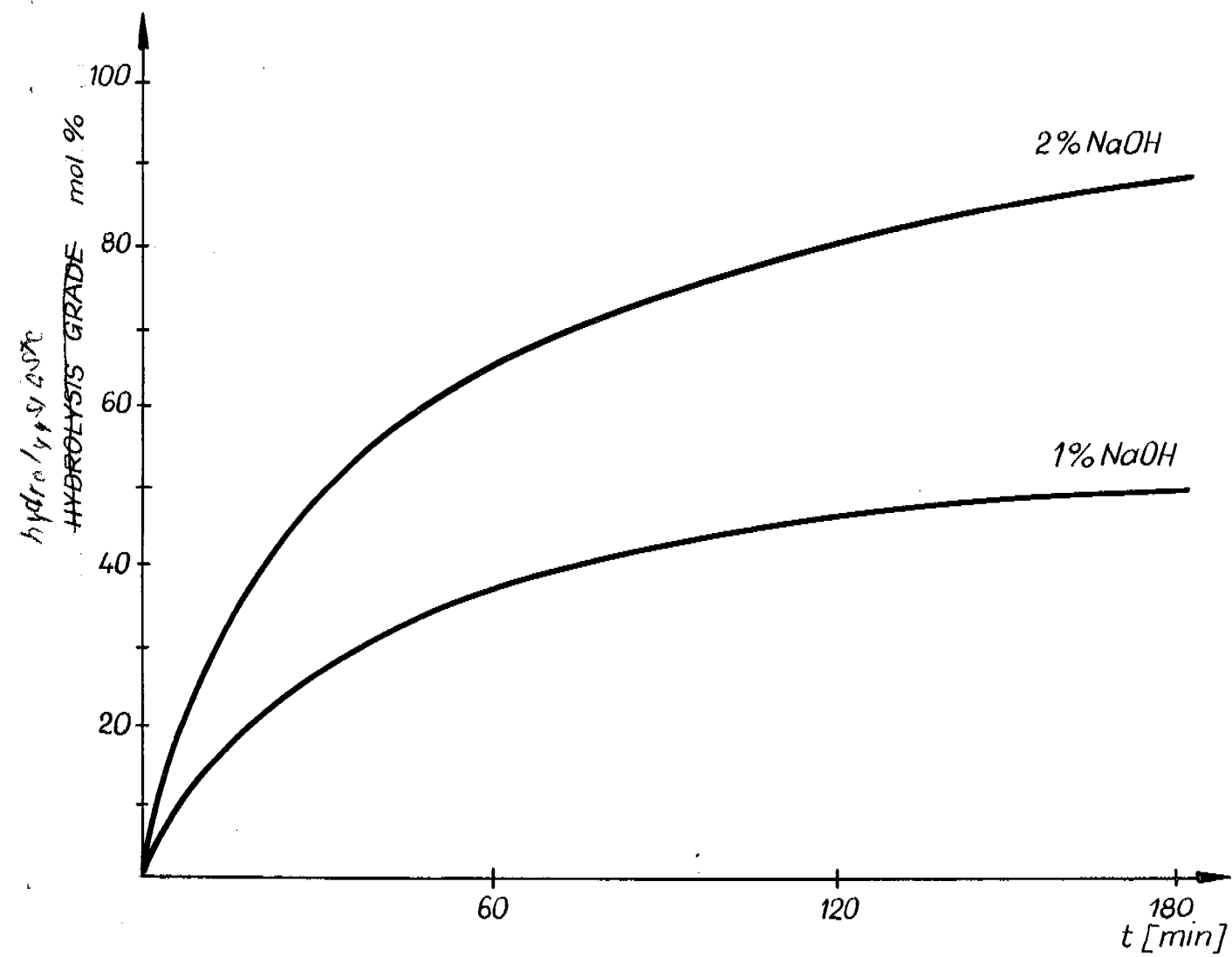
1. Partiellt förtvålat polyvinylacetat (vinylacetat-vinylalkohol-kopolymer) med en hydrolysgrad av ca 30-65 mol% och en polymerisationsgrad av ca 60-6000, k ä n n e t e c k n a t därav, att det har en blockstruktur och bildar en gel med bifunktionella aldehyder i en surt katalyserad reaktion under en kortare tidperiod än som fordras för gelbildning under identiska betingelser från ett partiellt förtvålat polyvinylacetat med identiskt acetat-innehåll som har en struktur av statisk distribution.

2. Partiellt förtvålat polyvinylacetat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att hydrolysgraden är ca 40-55 mol% och polymerisationsgraden är ca 300-3000.

3. Förfarande för framställning av partiellt förtvålade polyvinylacetat enligt patentkravet 1 genom alkalikatalyserad förtvålning, k ä n n e t e c k n a t därav, att förtvålningen genomförs i gelfas i en blandning som innehåller minst 50 volym% och högst 98 volym% av åtminstone ett ej-polart organiskt lösningsmedel och åtminstone ett polart lösningsmedel som för att bringa volymen till 100 % och i denna blandning löser ca 5 vikt/volym% och högst ca 60 vikt/volym% av polyvinylacetat med lämplig polymerisationsgrad, vidare minst ca 0,1 vikt/volym% och högst ca 10 vikt/volym% av minst en hydroxid av en alkali-metall och/eller en jordalkalimetall.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att förtvålningen genomförs vid en temperatur mellan ca 10°C och ca 80°C.

5. Förfarande för homo- och kopolymerisation av vinylföreningar, främst vinylklorid i suspension i närvaro av åtminstone en skyddskoleloid, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett partiellt förtvålat polyvinylacetat enligt kravet 1 används som porbildande tilläggsämne i en kvantitet av ca 0,01 - 0,4 vikt % baserat på vikten av den använda monomeren eller monomererna.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige 302 369 (108 F 8/12)

Saksa - BRD - Tyskland 2251603 (108 F 8/12)

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA 2812318 (260-92.8), 3929753 (108 F 114/02)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Peijo Kusk

Allekirjoitus