

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) FI 752834 A7

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **752834**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)

C08K 5/09

C08L 31/02

C08F 18/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **13.10.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **13.10.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **14.04.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(71) Hakija - Sökande - Applicant

- 1 •Rozenberg, Mark Eduardovich**, Kondratievsky prospekt 79, kv. 217 Leningrad, USSR, U.R.S.S., (SU)
- 2 •Gromov, Valery Viktorovich**, ulitsa Vernosti 38, korpus 3, kv. 90 Leningrad, USSR, U.R.S.S., (SU)
- 3 •Rogova, Svetlana Georgievna**, Pushkin 6, Leningradskaya ulitsa 7, kv 20, Leningrad, USSR, U.R.S.S., (SU)
- 4 •Keiv, Alexandra Petrovna**, Bestuzhevskaya ulitsa 11, kv 5, Leningrad, USSR, U.R.S.S., (SU)
- 5 •Klopova, Alla Vasilievna**, Bestuzhevskaya ulitsa 34, kv 59 Leningrad, USSR, U.R.S.S., (SU)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

- 1 •Rozenberg, Mark Eduardovich**, USSR, U.R.S.S., (SU)
- 2 •Gromov, Valery Viktorovich**, USSR, U.R.S.S., (SU)
- 3 •Rogova, Svetlana Georgievna**, USSR, U.R.S.S., (SU)
- 4 •Keiv, Alexandra Petrovna**, USSR, U.R.S.S., (SU)
- 5 •Klopova, Alla Vasilievna**, USSR, U.R.S.S., (SU)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä jäätymättömän dispersion valmistamiseksi

Förfarande för framställning av en ofrysbar dispersion

Mark Eduardovich Rosenberg,
Valery Viktorovich Gromov,
Svetlana Georgievna Rogova,
Alexandra Petrevna Keiv,
Alla Vasilievna Klopova, Leningrad, Neuvostoliitto.

Menetelmä jäätymättömän dispersion valmistamiseksi - Förfarande för framställning av en icke-frysande dispersion

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään vinyyliestereihin ja niiden kopoly-meereihin perustuvan jäätymättömän dispersion valmistamiseksi. Tällaisia dispersioita käytetään valmistettaessa vesiemulsiomaaleja ulkomaalauksia varten, rakennusmateriaaleja valmistettaessa ja painatuksissa.

Tunnetaan jäätymättömän kopolymeridispersion valmistaminen kopolymeroimalla vinyyliasetaatista ja etyleenistä radikaalipromoottorin ja suojakolloidin - polyvinyylialkoholien - läsnäollessa lisäämällä tyydyttämättömiä happoja ja käsittelemällä sitten muodostuneita dispersioita imäneillä, jotka antavat niille jäätymistä kestäviä ominaisuuksia (US-patentti 3 553 116).

Tässä menetelmässä esiintyy kuitenkin huomattavia epäkohtia.

Käytetyt imiinit (etyleeni-imiini, aritsidiini johdannaiset) ovat karsinogeenisiä aineita, jotka voivat aiheuttaa haitallisia seurauksia valmistuksen aikana ja dispersiota käytettäessä.

Tunnetaan myös jäätymättömän, plastisoidun polyvinyyliasetatidispersion valmistaminen lisäämällä valmiiseen tai lähes valmiiseen dispersioon, joka perustuu vinyyliasetattiin, maleiinihapon anhydridiä 0,25-0,5 paino-%:n suuruinen

määrä vinyyliasetaatista laskettuna ja kuumentamalla sitten dispersiota yksi tai kaksi tuntia $65-70^{\circ}\text{C}$:ssa.

Tätä menetelmää haittaa maleiinihappoanhydridin kalleus. Lisäksi maleiinihapon anhydridi on myrkyllistä.

Keksinnön tarkoituksena on poistaa edellä mainitut epäkohdat.

Tämän mukaisesti keksintö koskee parannettua menetelmää jäätymättömän dispersion valmistamiseksi siten, että välttytään myrkyllisten ja kalliitten tuotteiden käytöltä.

Keksinnön kohde saavutetaan käyttäen menetelmää jäätymättömän dispersion valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää vinyyliesterin polymeroinnin tai kopolymeroinnin radikaalipromoottorin, suojakolloidin - polyvinyylialkoholien - ja jäätymistä kestäviä ominaisuuksia antavan lisäaineen - kaksiemäksisen hapon anhydridin - läsnäollessa. Keksinnölle on tunnusomaista, että kaksiemäksinen happoanhydridi on ftaalihapon anhydridi.

Keksinnön mukainen dispersio voidaan valmistaa kahdella tavalla.

Ensimmäisen toteutuksen mukaan vinyyliesteri valmistetaan emulsiopolymeroinnin avulla radikaalipromoottorin, polyvinyylialkoholien ja ftaalihapon anhydridin läsnäollessa normaalipaineessa.

Toisen toteutuksen mukaan vinyyliesteri valmistetaan emulsiopolymeroinnin avulla kaasumaista monomeeria käyttäen radikaalipromoottorin, polyvinyylialkoholien ja ftaalihapon anhydridin läsnäollessa 1-300 atmosfäärin paineessa.

Edellä esitetyt menetelmät jäätymättömän dispersion valmistamiseksi ftaalihappoanhydridin läsnäollessa ovat uusia.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä jäätymättömien dispersioiden valmistamiseksi välttytään myrkyllisten ja vaikeasti saatavien tuotteiden käytöltä.

Keksintö voidaan ymmärtää paremmin seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Vesifaasi, jonka paino oli 1494 g ja joka sisälsi 1400 g vettä, 90 g polyvinyylialkoholia, 0,075 g ferrosulfaattia ja 3,66 g muurahaishappoa ($\text{pH} = 2,8 - 3,2$) 1500 g vinyyliasetaatia ja 37,5 g kiihdyttäjää - vetyperoksidia (30 prosentista) - pantiin autoklaaviin ja kuumennettiin 65°C :n lämpötilaan. Viiden tunnin kuluttua polymeroinnin alusta lisättiin 150 g 50 prosenttinen ftaalihapon anhydridin liuos^{tr} vinyylialkoholissa reaktiomassaan ylläpitäen samaa lämpötilaa. Reaktiomassaa sekoitettiin yksi tunti, jäähdytettiin sitten 30°C :n lämpötilaan ja poistettiin reaktorista.

Kokonaisaika menetelmässä oli seitsemän tuntia. Saatu polyvinyyliasetatidis dispersio kesti kymmenen jäähdytysjaksoa -50°C :n lämpötilaan (jokainen kaksi tuntia) sekä sen jälkeisen sulatuksen huoneenlämpötilaan tunnin ajaksi koaguloitumatta.

Esimerkki 2

Vesifaasi, joka painoi 1494 g ja joka sisälsi 1400 g vettä, 90 g polyvinyylialkoholia, 0,075 g ferrosulfaattia ja 3,66 g muurahaishappoa ($\text{pH} = 2,8 - 3,2$), sijoitettiin autoklaaviin ja kuumennettiin 65°C :n lämpötilaan. Vesifaasi kyllästettiin eteenillä eteenin paineen ollessa 3 atmosfääriä ja sitten lisättiin 1500 g vinyylasetaattia kymmenenä 150 g:n painoisena yhtäsuurena annoksena viiden tunnin aikana. Samoin lisättiin 37,5 g 30 prosenttista vetyperoksidia kymmenenä 3,75 g:n suuruisena annoksena. Tunnin kuluttua lisäysten päättymisestä lisättiin 15,0 g ftaalihappoanhydridin 50 prosenttista liuosta etyylialkoholissa reaktiomassaan samassa lämpötilassa. Reaktiomassaa sekoitettiin yksi tunti. Paine reaktorissa alennettiin sitten normaali-ilmakehän paineeseen, reaktiomassa jäähdytettiin 30°C :n lämpötilaan ja lopullinen tuote poistettiin reaktorista.

Menetelmän kokonaisaika oli seitsenän tuntia.

Muodostunut vinyylasetaatin ja eteenin kopolymeeridispersio (kopolymeri sisälsi 98 % vinyylasetaattia ja 2 % eteeniä) kesti 10 jäädytysjaksoa kahdeksi tunniksi kukin -50°C :n lämpötilaan ja senjälkeisen sulatuksen huoneenlämpötilaan yhdeksi tunniksi koaguloitumatta.

Esimerkki 3

Vesifaasi, joka sisälsi 400 g vettä, 24 g polyvinyylialkoholia, 2,0 g kaliumpersulfaattia ja 0,3 g natriumbikarbonaattia ($\text{pH} = 7,5 \text{ l } 7,8$), panostettiin autoklaaviin, kuumennettiin 65°C :n lämpötilaan, kyllästettiin eteenillä ja paine autoklaavissa nostettiin sitten 300 atmosfääriin. Autoklaaviin lisättiin sitten 400 g vinyylasetaattia viitenä 80 g:n annoksena säännöllisin väliajoin 3,5 tunnin aikana.

3,5 tunnin kuluttua polymeroitumisen alkamisesta lisättiin 4 g ftaalihappoanhydridin 50 prosenttista liuosta etyylialkoholissa reaktiomassaan ja reaktiomassaa sekoitettiin yksi tunti. Paine alennettiin sitten normaali-ilmakehän paineeseen, massa jäähdytettiin 30°C :n lämpötilaan ja lopullinen tuote poistettiin reaktorista.

Menetelmän kokonaiskesto oli viisi tuntia.

Muodostunut vinyylasetaatti ja eteenin kopolymeeridispersio (kopolymeri sisälsi 55 % vinyylasetaattia ja 45 % eteeniä) kesti 10 jäädytysjaksoa, kukin 2 tuntia, 50°C :n lämpötilaan ja senjälkeisen sulattamisen huoneenlämpötilaan yhdeksi tunniksi koaguloitumatta.

Patenttivaatimus:

Menetelmä jäätymättömän dispersion valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää vinyyliesterin emulsiopolymeroinnin tai sen kopolymeroinnin kaasumaisen monomeerin kanssa radikaalipromoottorin, suojakolloidin - polyvinyylialkohol - ja jäätymistä kestäviä ominaisuuksia antavan lisäaineen, kuten kaksiemäksisen happoanhydridin, kanssa, t u n n e t t u siitä, että kaksiemäksinen happohydridi^{äy-} on ftaalihappoanhydridi.

Patentkrav:

Förfarande för framställning av en icke frysande dispersion och omfattande emulsionpolymeration av en vinylester eller sampolymerisation av densamma med en gasformig monomer i närvaro av en radikalpromotor, en skyddskolloid - polyvinylalkohol - och ett tillsatsämne, vilket ger frysbeständiga egenskaper, såsom en dibasisk syraanhydrid, k ä n n e t e c k n a t därav, att den dibasiska syraanhydriden utgöres av ftalsyraanhydrid.

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 _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 2555 049 (260-29.6)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

5.4.83 Erikki Kärstén

Allekirjoitus

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