



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGKNINGSSKRIFT 59111

C Patentti myönnetty 10.06.1981
(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 F 210/02, 218/08, 210/10

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	2819/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	10.09.73
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	10.09.73
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	12.03.74
(44) Nähtäväksi panon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	27.02.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	11.09.72
USA(US) 288211	

- (71) National Distillers and Chemical Corporation, 99 Park Avenue,
New York, N.Y., USA(US)
- (72) Claude Joseph Stiles, Tuscola, Illinois, USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Sulapääallystysaineena käytettävä eteenin, vinyyliasetatin ja isobuteenin terpolymeeri ja menetelmä sen valmistamiseksi - Förfarande för framställning av terpolymer av eten, vinylacetat och isobuten användbar som smältbelägningsmedel

Tyydytettyjä hiilivetyjä, kuten sykloheksaania, butaania, propaania jne. on käytetty eteeni/vinyyliasetatti (EVA)-kopolymeerien sulaindeksin suurentamiseksi. Sellaiset aineet lisäävät kuitenkin samanaikaisesti sulaindeksiä ja jäykkyyttä, jolloin hartsien jäykkyys suurenee siinä määrin, että sellaista hartsia on vaikea käsitellä kuumasulaliuoksissa.

US-patentissa 3 433 573, Holladay et al. kuvaavat seoksia, jotka sisältävät 5-95 paino-% EVA-kopolymeeriä ja kiteisiä polymeerejä, jotka on saatu 3-8 hiiliatomia sisältävistä 1-olefiinimonomeereistä, erikoisesti polypropeenipolymeerejä. EVA-polymeeri sisältää 5-35 % vinyyliasetattia (VA). Sellaisia aineita, kuten polybuteeni-1:tä voidaan käyttää polyseosten muodostamiseksi. Saadaan seoksia, joilla on laajempi jäykkyysalue, ja niistä saadaan alhaisen kimmomoduulin omaavia kumimaisia tuotteita, joilla on erinomainen taipuisuus ja joita voidaan käyttää valmistettaessa läpinäkyviä kalvoja kääre- ja pakkaus-tarkoituksiin.

US-patentissa 3 544 662, Polestak et al. kuvataan sellaisen korkean

sulamispisteen omaavien polymeeriseoksien muodostamista, jotka sisältävät 3-metyyli-1-buteenipolymeeriä tai kopolymeeriä, jossa kopolymeeriaineosa voi olla 1-buteeni. EVA-kopolymeerejä ei käsitellä.

Viitteitä, joissa tuodaan esiin kirjallisuudessa tunnettuja polymeeriseoksia ovat US-patentit 3 111 500; Bartl et al., 3 277 210; Mirabile et al., 3 487 129; Platzler ja 3 544 660, Thomas et al.

Tässä keksinnössä isobuteenia käytetään EVA-kopolymeerien modifioijana. EVA, jossa on alle 28 % VA:a, ei voi saavuttaa yli 100:n olevaa sulaindeksiä ilman läsnäolevaa modifioijaa. Monissa kuumasulapääällystyssovellutuksissa tarvitaan EVA-kopolymeeriä, jonka sulaindeksi on yli 150, esim. 150-550 tai korkeampi. Vaikka jotkut tyydytetyt hiilivetymodifioijat voivat nostaa sulaindeksiä halutulle sulaindeksialueelle 150-550, ne suurentavat samalla EVA-kopolymeerien kiteisyyttä tai jäykkyyttä ja tekevät ne epätyydyttäviksi kuumasulapääällystyssovellutuksissa.

On havaittu, että saattamalla isobuteenia EVA-kopolymeeriin sen synteesin aikana, jolloin saadaan EVAI-terpolymeeri, tuotteen sulaindeksi kasvaa samalla kuin jäykkyys ja Vicat-pehmenemislämpötila alenevat, ja sen vuoksi saadaan kuumasulasovellutuksiin ensiluokkainen hartsi.

Tämän keksinnön kohteena on sulapääällystysaineena käytettävä eteenin, vinyylisetaatin ja isobuteenin terpolymeeri, jolle on tunnusomaista, että se sisältää vinyylisetaattia 18-28 paino-%, isobuteenia 0,5-3,0 paino-%, ja että sen sulaindeksi on suurempi kuin noin 150.

Tämä keksintö koskee myös sellaisen uuden terpolymeerin valmistusmenetelmää, jolla on suurentunut sulaindeksi ja pienentynyt jäykkyys, siten, että katalyytin läsnäollessa 18-28 paino-% vinyylisetaattia sisältävää terpolymeeriä modifioidaan sulapääällystyskäyttöön sopivaksi lisäämällä riittävästi so. 0,5-3,0 paino-% isobuteenia sellaisen terpolymeerin saamiseksi, jonka sulaindeksi on suurempi kuin noin 150.

Seuraavassa tarkastelussa sulaindeksi on määrätty ASTM D-1238:n, jäykkyys ja kimmomoduli ASTM D-747:n, D-638:n ja D-1043:n, Vicat-pehmenemislämpötila ASTM D-1525:n ja vetokestävyys ja venymä ASTM D-683:n mukaan.

Kaikki käytetyt prosenttisuudet ovat painoprosentteja ellei toisin mainita. Syötössä perusta on lähtöaineiden kokonaispaino, terpolymeerissä terpolymeerin kokonaispaino.

Tämän keksinnön mukaiset terpolymeerit valmistetaan periaatteessa tunnettujen EVA-kopolymeerien vapaaradikaalikatalyyttivalmistusmenetelmien mukaan korkeassa lämpötilassa ja korkeassa paineessa. Vaikka voidaan käyttää panos-, puolijatkuvia tai jatkuvia prosesseja, käytetään yleensä lähtö-

aineita kestäväää autoklaavia ja jatkuvaa virtausta. Mitä hyvänsä tavallista EVA-kopolymeerien valmistukseen käytettävää aikaisemmin tunnettua autoklaavia voidaan käyttää.

Mieluimmin käytetyt reaktio-olosuhteet ovat: lämpötila noin 180-210°C, paine noin 138-207 MPa; lähtöaineiden viipymisaika reaktio-olosuhteissa noin 25-45 sekuntia.

Lähtöaineet voidaan syöttää autoklaaviin joko erikseen, tai ne voidaan sekoittaa ennakolta ja lisätä yhdistettynä syöttövirtana. Reaktioon tarvittava korkea paine saadaan tavallisesti aikaan ruiskuttamalla sisään eteenilähtöaine käyttäen mäntäkompressoreja, vaikka muitakin tunnettuja menetelmiä voidaan käyttää. Apupumppaus- ja syöttölaitteisto on EVA:n korkeapaine/korkealämpötilavalmistuksessa käytettyjen tunnettujen laitteiden mukainen valmistuksessa korkeassa paineessa ja lämpötilassa. EVAI-terpolymerin valmistamiseksi tarvittava eteenin, vinyylisetaatin ja isobuteenin reaktion alkuunsaattamiseen käytettävä vapaaradikaalikatalyytti voidaan lisätä erikseen, tai se voi kulkeutua autoklaaviin syöttövirran mukana.

Autoklaavin syötön muodostaa tavallisesti puhdistettu eteeni, vinyylisetaatti, isobuteeni ja vapaaradikaalikatalyytti. Muitakin aineita voi olla läsnä, mutta niillä ei ole tavallisesti erityistä merkitystä reaktion kannalta, so. tehottomia aineita, hiilivetyjänteitä jne.

Vinyylisetaatin prosenttiosuus syötteessä on suurin piirtein sama kuin lopulliseen tuotteeseen haluttu vinyylisetaattipitoisuus, tavallisesti on vinyylisetaattia läsnä 1-3 %:n ylimäärä välttämättömien prosessitappioiden varalta.

Tavallisesti autoklaaviin syötetään noin 0,5-3 % isobuteenia VA:n ja eteenin kanssa. On havaittu, että tämä määrä isobuteenia saa aikaan lopulliseen terpolymeriin kuvatut ominaisuudet, joita useimmat kuumasulaprosessorit haluavat. Isobuteenisyötön määrällä ei ole kovin kriittistä ylärajaa, mutta yleensä, jos isobuteenin määrä on paljon pienempi kuin noin 0,5 % syötteessä, ei ehkä saavuteta toivottua sulaindeksin kasvua ja jäykkyyden ja Vicat-pehmenemislämpötilan alenemista. Isobuteenin liittyminen on käytännöllisesti katsoen stökiometristä.

Eteeni muodostaa loput systeemin syötteessä olevista reagoivista peruskomponenteista. Koska tehottomien aineiden tai muiden hiilivetyjen läsnäolosta ei saavuteta mainittavaa etua, ne pidetään yleensä minimissä.

Vapaaradikaalikatalyytti lisätään lähtöaineiden kanssa. Mitä hyvänsä reaktiolämpötilassa aktiivista vapaaradikaalikatalyyttiä tai niiden seosta voidaan käyttää, edustavia vapaaradikaalikatalyyttejä ovat tert.-butyyli-

perpivalaatti, di-isopropyyliperoksidikarbonaatti, ditertiäärinen perisobutyraatti jne. Katalyytin määrä vastaa EVA-kopolymeerien korkeapaine- ja lämpötilaprosesseissa tunnetusti käytettyä ja on yleensä noin 0,01-0,03 % laskettuna lähtöaineiden kokonaispainosta. Pienemmät määrät, vaikka ovat käyttökelpoisia, alentavat jossain määrin prosessin tehokkuutta, ja suuremmat määrät ovat taloudellisesti epäkäytännöllisiä, koska silloin tarvitaan usein kalliita katalyytinpoistomenetelmiä. Yleensä käytetään mahdollisimman pientä katalyyttimäärää.

Jos niin halutaan, katalyytti voidaan lisätä kantaja-aineessa esim. voidaan lisätä 10,0 painoprosenttista katalyyttiliuosta keveässä keroseenissa käyttäen mäntäpumpua.

Käytetyt prosessiolosuhteet korreloituvat aina haluttujen lopputuotteen ominaisuuksien kanssa. Kaupallisessa linjatuotannossa on helpointa asettaa eteenin ja vinyyliasetatin suhde kiinteäksi ja sen jälkeen vaihdella isobuteeniprosenttia kunnes (linja-analyysin mukaisesti) lopputuotteella on haluttu sulaindeksi, jäykkyys, Vicat-pehmenemislämpötila jne.

Kun monomeerilähtöaineet ovat olleet prosessiolosuhteissa tarpeellisen ajan, kiinteä polymeerituote poistetaan paineenalennusventtiilin kautta tuotteentalteenottoon. Eteenin paine riittää poistoon. Reagoimaton eteeni, VA ja isobuteeni voidaan haluttaessa kierrättää tuotteesta erottamisen jälkeen.

Kun katalyyttiepäpuhtausjätteet on poistettu standardimenetelmillä, tuote voidaan käsitellä sen jälkeen tunnetuilla tavoilla esimerkiksi granuloida, sekoittaa siihen epäorgaanisia tai orgaanisia pigmenttejä, antioksidantteja jne. Tavallisesti kuitenkin lopullinen käyttäjä sekoittaa pigmentit ja senkaltaiset aineet ja ottaa mieluummin EVAI-tuotteen suurin piirtein puhtaassa muodossa ja tekee sekoitteet juuri ennen kuumasulapäälylystystä.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön suoritusta.

Esimerkit

Käytettiin lähtöaineita kestävää standardikorkeapaineautoklaavia. Lähtöaineet saatettiin reaktoriin erikseen samoin kuin katalyytti. Paine saatiin aikaan lisäämällä eteeni mäntäkompressoreilla. Lähtöaineet syötettiin seuraavassa suhteessa: Ajossa 1, VA 24,3 %, modifioija 1,3 %, katalyytti 0,022 %, eteeniä loput, noin 74,3 %; ajossa 2, VA 24,4 %, modifioija 2,2 %, katalyytti 0,021 %, eteeniä loput, noin 73,3 %. Ajossa oli ainoa muuttuja modifioijan laatu.

Molempien ajojen reaktio tapahtui 187°C:ssa ja 179 MPa:n paineessa. Viipymisaika autoklaavissa oli 38 sekuntia. 38 sekunnin jälkeen tuote

poistettiin autoklaavista paineenalennusventtiilin kautta, reagoimattomat lähtöaineet erotettiin ja kierrätettiin. Butaani kierrätettiin uudelleen reaktoriin, koska se ei näyttänyt fysikaalisesti liittyvän EVA-rakenteeseen, mutta koska pieni määrä butaania ilmeisesti joutui fysikaalisesti EVA-kopolymeriin, loppu butaani kierrätettiin reaktoriin. Jäännöskatalyytti näissä ajoissa oli merkityksetön eikä sitä poistettu. (b)-sarjan ajoissa saatuja tuotteita, jolloin käytettiin isobuteenia, verrataan (a)-sarjan ajoissa saattuihin tuotteisiin, jolloin käytettiin butaania, verrataan keskenään seuraavassa:

Käytetty modifioija	Ajo 1		Ajo 2	
	(a) butaani	(b) isobuteeni	(a) butaani	(b) isobuteeni
Modifioijan pitoisuus, %	0	1,0-1,3	0	2,0-2,2
Vinyylasetaattpitoisuus, %	19,2	20,4	18,0	19,9
Eteenipitoisuus %	lopun	lopun	lopun	lopun
Sulaindeksi g/10 min.	151	141	447	550
Tiheys g/cm ³	0,940	0,936	0,939	0,932
Vicat-pehmenemislämpötila, °C	(51)	(48)	(46)	(36)
Vääntöjäykkyys N/mm ²	(37,2)	-	(39,8)	-
Kimmomoduuli (jäykkyysmittaus)	(4700)	(3900)	(5770)	(3400)
Vetolujuus, N/mm ²	5,6	4,7	4,0	3,4
Venymä, %	670	720	280	260

Kimmomoduuli (jäykkyysmittaus) oli 20-30 % alempi isobuteenilla modifioituilla hartseilla kuin butaanilla modifioituilla hartseilla. Näiden hartsienvääntöjäykkyysarvoissa nähdään sama suunta kuin kimmomoduuliarvoissa. Isobuteenilla modifioitujen hartsienvicat-pehmenemislämpötilat olivat myös alempia kuin butaanilla modifioitujen hartsienvicat-pehmenemislämpötilassa. Erot jäykkyydessä (tai moduulissa) ja Vicat-pehmenemislämpötilassa tekevät isobuteenilla modifioidut hartsit halutummiksi kuumasulapäälystyssovelluksissa.

Samanlaisissa ajoissa, joissa käytettiin propeenin isobuteenin asemesta, saatiin kuumasulaliuos, joka oli äärimmäisen viskoosi ja sopimaton helpoon käsittelyyn.

Ajojen 1 (b) ja 2 (b) tuotteilla tehtiin valmistuksen jälkeen kuumasulapäälystys. Tämä suoritettiin sulattamalla vahaa (vahan sp. 63-68°C)

suuressa astiassa. Juuri ennen päällystämistä lisättiin EVAI-terpolymeerit, niin että niitä oli 10-15 % vahan painosta. EVAI-terpolymeerit dispergoituivat helposti vahaan niin, että saatiin hyvin helposti vaha/EVAI-liuos. Päällystys tapahtui 149-204°C:ssa ja saatiin erinomainen tuotteen laatu.

Alla on kuvattu muutamia mieluimmin käytettäviä EVAI-terpolymeerejä, joilla saadaan parhaimmat tulokset kuumasulapäällystyssovelluksissa. Nämä terpolymeerit sisältävät vähintään 18 % VA mutta alle noin 28 % VA ja noin 0,5-3 % isobuteenia lopun ollessa eteeniä. Parasta on, että tämän keksinnön mukaiset EVAI-terpolymeerit eivät sisällä alle noin 18 % VA optimikuuma-päällystysominaisuuksien kannalta. Itse asiassa noin 18 %:n VA-konsentraatioissa EVAI-terpolymerin jäykkyys ja kiinnittyvyysominaisuudet alkavat kärsiä ja terpolymerin ominaisuudet tulevat vähemmän hyväksyttäviksi kuumasulapäällystysoperaatioissa kun VA-konsentraatio pienenee. noin 18 % VA-konsentraation alapuolella, jotkut käyttäjät voivat haluta sellaista terpolymeriä eikä sellainen ole tämän keksinnön ulkopuolella.

Näillä terpolymeereillä on sulaindeksi vähintään noin 150 ja useimmat käyttäjät haluavat sulaindeksin olevan jopa noin 550 tai yli. Sellaisilla tuotteilla on Vicat-pehmenemislämpötila mieluimmin 34-40°C ja vääntöjäykkyys $24-31 \text{ N/mm}^2$. Näiden ominaisuuksien tasapainottaminen saa aikaan hartsin, joka on sopivin kuumasulapäällystykseen ja jolla on erinomainen sulaindeksi, jäykkyys ja Vicat-pehmenemislämpötila.

Ylläolevan perusteella on ilmeistä asiantuntijalle, että tämän keksinnön mukaista terpolymeriä voidaan myös sekoittaa nykyään saatavana olevien kuumasulapäällystyshartsien kanssa niiden ominaisuuksien parantamiseksi. Lisäksi pieniä määriä muita monomeerejä voidaan, jos niin halutaan, polymeroida tämän keksinnön mukaiseen systeemiin neljää tai useampaa komponenttia sisältävän polymerin muodostamiseksi, esim. alempia olefiinejä, kuten polypropeenaa, muita alempia vinyylistereiteitä, jotka ovat vinyylasetaatin kanssa homologisia jne. Tämä tehdään kuitenkin harvoin systeemin monimutkaisuuden vuoksi ja sen vuoksi, että sellaiset komponentit eivät ole välttämättömiä hyvin tasapainoitettun materiaalin saamiseksi kuumasulapäällystyssovelluksiin. Jos sellaisia muita komponentteja on läsnä niitä käytetään pienin määrin. Edelläselostettuja reaktio-olosuhteita voidaan silloin käyttää.

Patenttivaatimukset:

1. Sulapääällystysaineena käytettävä eteenin, vinyylasetaatin ja isobuteenin terpolymeeri, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vinyylasetaatia 18-28 paino-%, isobuteenia 0,5-3,0 paino-%, ja että sen sulaindeksi on suurempi kuin noin 150.

2. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen terpolymerin valmistamiseksi katalysaattorin läsnäollessa korotetussa lämpötilassa ja paineessa, t u n n e t t u siitä, että 18-28 paino-% vinyylasetaattia sisältävää terpolymeria modifioidaan sulapääällystyskäyttöön sopivaksi lisäämällä riittävästi so. 0,5-3,0 paino-% isobuteenia sellaisen terpolymerin saamiseksi, jonka sulaindeksi on suurempi kuin noin 150.

Patentkrav:

1. Terpolymer av eten, vinylacetat och isobuten användbar som smältbeläggningsmedel, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 18-28 vikt-% vinylacetat, 0,5-3,0 vikt-% isobuten och har ett smältindex över ca 150.

2. Förfarande för framställning av terpolymeren enligt patentkravet 1 i närvaro av en katalysator vid förhöjd temperatur och under förhöjt tryck, k ä n n e t e c k n a t därav, att man modifierar terpolymer innehållande 18-28 vikt-% vinylacetat så att den blir lämplig för användning som smältbeläggningsmedel genom att tillsätta en tillräcklig mängd dvs. 0,5-3,0 vikt-% isobuten för erhållande av en terpolymer, som har ett smältindex över ca 150.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 240 766 (260-80.5).