

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 760883 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760883

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **01.04.1976**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **01.04.1976**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **02.10.1976**

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

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

01.04.1975 US 564200

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •National Distellers and Chemical, 99 Park Avenue, New York, N.Y., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •McClain, Dorothee Maria, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Vest, Betty Lynne, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Hienojakoisia saippuoituja etyleenivinyliasetaattisekapolymeerejä

Finfördelade förtvålade etylenvinylacetatblandpolymerer

National Distillers and Chemical Corporation; 99 Park Avenue, New York,
N.Y. 10016, Yhdysvallat

huomitus

vet. ep. kotegoma
Hienojakoisia saippuoituja etyleeni-vinyylisetaattisekapolymeerejä - Fin-
fördelade förtvålade etylen-vinylacetatsampolymerer

Tämä keksintö koskee menetelmää etyleeni-vinyylisetaattipolymeerien saippuoimiseksi hienojakoiseksi tuotteeksi, jolloin sekoitetaan voimakkaasti mainitun sulassa tilassa olevan polymerin vesidispersiota mainitun polymerin hajoamislämpötilaa alittavassa lämpötilassa vahvan epäorgaanisen emäksen kera ja mahdollisesti dispergoimisaineen läsnäollessa, muodostetaan saippuoidun tuotteen ja oksietyleenioksi-propyleenisekapolymerin vesidispersio mainitun saippuoidun tuotteen jäännössuolapitoisuuden ollessa alle noin 0,1 % kationiksi laskettuna, sekoitetaan voimakkaasti sulan saippuoidun tuotteen vesidispersiota saippuoidun tuotteen hajoamislämpötilaa alittavassa lämpötilassa ja jäädytetään mainittu vesidispersio hienojakoisista pyöreistä hiukkasista muodostuvan tuotteen saamiseksi.

On tunnettua, että suurimolekyyliset kestumuovit, esim. polyetyleeni- ja etyleenisekapolymerit voidaan muuttaa pyöreiden hiukkasten dispersioiksi, joissa on hyvin vähän halkaisijaltaan 25 ^{µm} ~~mikronia~~ ylittäviä hiukkasia ja keskimääräinen hiukkashalkaisija alle noin 10 ^{µm} ~~mikronia~~. Seuraavassa sanonnalla "hienojakoinen" tarkoitetaan tällaisia pyöreitä hiukkasia. Niinpä

McClain'in yhdysvaltalaisen patentin ~~n:o~~ ^{US} 3,422,049 mukaan tällaisia hienojakoisten hiukkasten dispersioita voidaan helposti valmistaa sekoittamalla sulaa muovia ja vettä kohotetussa lämpötilassa ja syntyvässä paineessa määrättyjen dispergoimisaineiden eli etyleenioksidin ja propyleenioksidin ~~määrä-~~ ^{stg-} ~~se-~~ ^{se-} ~~le-~~ ^{le-} ~~se-~~ ^{se-} ~~kapolymeerien läsnäollessa.~~ Toisiinsa takertumattomat pyöreät hiukkaset voidaan eristää jauheina jäähdyttämällä dispersioita muovin sulamispisteen alapuolelle ja suodattamalla tai sentrifugoimalla suspendoitu aines.

Lisäksi yhdysvaltalaisen patentin ~~n:o~~ ^{US} 3,418,265 mukaan tällaisten kestopuovidispersioiden hiukkaskokoa voidaan edelleen pienentää submikro-
tasolle säilyttäen ominainen pyöreä hiukkasmuoto lisäämällä dispersioon haihtuvaa, reagoimatonta veteen liukenevaa orgaanista nestettä, jota liukenee kestopuoviin 0,5-20 osaa 100 osaa kohti muovia. Lopputuotteena saadaan pysyvä, vesipitoinen kalvonmuodostava lateksi. Vaihtoehtoisesti voidaan yhdysvaltalaisen patentin ~~n:o~~ ^{US} 3,522,036 mukaan myös valmistaa pysyviä, kalvonmuodostavia ja vesipitoisia suurimolekyylisiä polyetyleenejä lisäämällä dispersioon nestemäistä vinyylimonomeeriä, esim. styreeniä.

Joskin yllä olevia dispersioprosesseja voidaan mukavasti toteuttaa kertaprosesseina on myös tunnettua, että tällaisia hienojakoisia jauheita voidaan valmistaa jatkuvassa dispersioprosessissa yhdysvaltalaisen patentin ~~n:o~~ ^{US} 3,432,483 mukaan.

Yhdysvaltalaisen patentin ~~n:o~~ ^{US} 3,586,654 mukaan on lisäksi mahdollista toteuttaa dispersioprosessi siten, että polymeerihiukkaset voidaan edelleen muuttaa pyöreiksi hiukkasiksi, joiden kontrolloitu keskimääräinen koko ja kokojakautuma ovat samoja, suurempia tai pienempiä kuin lähtöhiukkasilla. Haluttaessa dispersioprosessia voidaan muuntaa siten, että saadaan pyöreitä, vaahdotettuja hiukkasia (yhdysvaltalainen patentti ~~n:o~~ ^{US} 3,432,801) tai liitetään hiukkasiin määrättyjä väriaineita (yhdysvaltalainen patentti ~~n:o~~ ^{US} 3,674,736).

Pienestä hiukkaskoosta, kapeasta hiukkaskokojakautumasta ja pyöreästä hiukkasmuodosta johtuen hienojakoisilla jauheilla on ainutlaatuisia ominaisuuksia, jotka eivät ole helposti saavutettavissa alan muiden tunnettujen menetelmien avulla. Tällaisten hienojakoisten jauheiden etuja ja käyttökel-
poisuutta on kuvattu useissa yllä mainituissa patenttijulk⁰¹⁵⁴¹⁵³⁸ ~~istuksissa.~~ Lisäksi on havaittu, että erilaisia alusta-aineita voidaan päällystää käyttämällä hienojakoisten polyolefiinijauheiden yllä kuvattuja dispersioita reagoimattomassa kantajassa, kuumentamalla kantajan haihduttamiseksi ja sulattamalla polyolefiini alusta-aineeseen (yhdysvaltalainen patentti ~~n:o~~ ^{US} 3,432,339). Lisäksi yhdysvaltalaisessa patentissa ~~n:o~~ ^{US} 3,669,922 on esitetty menetelmä vär-

jättyjen polymeerijauheiden valmistamiseksi, jotka kontrolloitujen varaus- ja painatusominaisuuksiensa vuoksi sopivat sävyttiminä sähköstaattisessa painatuksessa.

Alalla tunnetaan myös etyleenipolymeerien hydrolyysi, jotka sisältävät hydrolysoituvia sekapolymeroituja yksikköjä, esim. vinyylasetaattiyksikköjä. Tällaisten polymeerien hydrolyysi suoritetaan tavallisesti alcoholysoimalla tai transesteröimällä alkoholissa happaman tai emäksisen katalyytin läsnäollessa, jolloin käytetyn alkoholin etikkaesteri saadaan sivutuotteena. Liuosalkoholyysi, so. annettaessa reagoida aromaattisen hiilivedyn ja alemman primaarisen alkoholin seoksessa, edellyttää liuottimen ja alkoholin suuria määriä ja suuria reaktoreita tai kattiloita. Lopputuote on eristettävä liuoksesta ja pestävä alkoholilla. Aika muovin liuottamiseksi ennen hydrolyysiä on pitkä ja myös eristäminen vaatii aikaa. Lisäksi liuotin-alkoholiseokset on erotettava ja kierrätettävä uudelleenkäyttöä varten. Tapahtuu ilmansaastumisen ja taloudellisuuden kannalta haitallista liuotinhukkaa. Liuosalkoholyysin lisähaittana on orgaanisia liuottimia käyttävän prosessin ainainen palovaara. Liuottimien saannin tyrehtyminen saattaa myös aiheuttaa ongelmia.

Toista menetelmää, jossa etyleeni-vinyylasetaattisekapolymeeri pillerien muodossa hydrolysoidaan alcoholysoimalla turvonneessa kiintofaasissa lähes vastaavissa alcoholyysiväliaineissa on kuvattu yhdysvaltalaisessa patentissa ^{US} ~~no~~ 3,510,463. On myös julkistettu painealkoholyysi natriumhydroksidin läsnäollessa heksaani-metanolissa ja vain metanolissa lämpötilaan 230°C saakka. (Japanilainen patentti ^{JP} ~~no~~ 70,33,065, 4.10.1970, Chem. Abstrs., 74, 32375v ja japanilainen patentti ^{JP} ~~no~~ 70,33,066, ^{ref.} Chem. Abstrs., 74, 54620y).

Harvemmin etyleeni-vinyylasetaattisekapolymeerejä hydrolysoidaan saippuomalla esim. vesiemulsiota, jossa tarvitaan vähintään stökiometrinen määrä vahvaa emästä, esim. natrium- tai kaliumhydroksidia sekapolymerin vinyylasetaattiyksikköjen kokonaismoolimäärän hydrolysoimiseksi. Kts. esim. yhdysvaltalaista patenttia ^{US} ~~no~~ 2,467,774. Mutta yleensä etyleeni-vinyylasetaattisekapolymeerien saippuointi on ympäristölämpötilassa hidasta. Niinpä Davies ja Reynolds, J. Applied Polymer Sci., 12, No. 1, 47 (1968) ilmoittavat, että 25°C:ssa tarvitaan vuorokausi etyleeni-vinyylasetaattisekapolymerin saippuomiseksi, joka sisältää 50,8 paino-% vinyylasetaattia.

Itäsalaksalaisessa (DDR) patentissa ^{DD} ~~no~~ 88,404 kuvataan etyleenivinyylasetaattisekapolymeerien yksivaihedispersgoimista ja -saippuomista. Tämä menetelmä suoritetaan vesipitoisessa väliaineessa lämpötilassa 100-260°C ja syntyvässä paineessa natrium- tai kaliumhydroksidin 1-2 kertaisen stökio-

järjestys : volyym (vuosi)
numero, sivu

metrisen määrän läsnäollessa, mahdollisesti reagoimattoman, veteen liukene-
mattoman pehmittimen ja pinta-aktiivisen aineen, esim. alkyylisulfonaatin,
alkyyliaryylisulfonaatin N-metyyli^{mm}tauriinin asyylijohtannaisen tai kor-
keamman karboksyylihapon alkalisuolan tai etyleenioksidiin perustuvan ei-ioni-
sen pinta-aktiivisen aineen (etoksiloidun rasva-alkoholin) läsnäollessa. Itä-
saksalaisessa patentissa ei julkisteta tuotteen hiukkaskokojakautumaa toteutet-
taessa menetelmä ilman pehmitintä ja pinta-aktiivista ainetta. Tuote jauhet-
tiin ennen lajittelua ja jauhatuksen jälkeenkin tuotteen hiukkaskokojakautu-
ma oli pääasiassa (97 %) 125-1252 ^{mm}mikronia. Käytettäessä pinta-aktiivista
ainetta jauhamaton ja lajiteltu tuote oli yhä suhteellisen karkeaa. Julkiste-
tussa edullisimmassa tapauksessa käyttäen pinta-aktiivisena aineena N-alkyy-
lisulfonaattia 78,3 %:lla hiukkasista oli halkaisija 125-1000 ^{mm}mikronia ja
vain 21,7 %:lla hiukkasista oli halkaisija alle 125 ^{mm}mikronia.

Itäsaksalaisesta patentista ilmenee, että sen mukaan valmistettu nk.
"hienojakoinen" tuote on paljon karkeampaa kuin hienojakoiset jauheet, jotka
on valmistettu esim. yllä mainitun McClain'in patentin ^{US} 3,422,049 mukaan.

Olemme havainneet, että toteutettaessa itäsaksalaisen patentin disper-
goimis- ja saippuoimismenetelmää käyttäen McClain'in patentin etyleenioksidi-
propyleenioksidin ^{separat}sekapolymeerejä ei saada hydrolysoidun sekapolymeerin
hienojakoisia dispersioita. Itse asiassa hiukkasten koko on 100 ^{mm}mikronia tai
suurempi ja osa hiukkasista on muodoltaan epäsäännöllisiä (lyhyitä kuituja
ja agglomeraatteja). Olemme yllättäen havainneet, että tällaisia hienojakoi-
sia dispersioita voidaan saada vain, jos syteemin jäännössuolamäärä on enin-
tään noin 0,1 paino-% kationiksi laskettuna. Tämä havainto oli erityisen
yllättävää siksi, että itäsaksalaisen patentin menetelmässä tarvitaan stökio-
metrinen tai suurempi määrä vahvaa epäorgaanista emästä saippuoitavan vinyyli-
asetaatin kokonaismoolimäärää kohti. Lisäksi, jos itäsaksalaisen patentin me-
netelmä toteutetaan julkistetun vesi-, polymeeri- ja pinta-aktiivisen aineen
määrän läsnäollessa ja käyttäen riittävästi epäorgaanista emästä sopivan
saippuoitumisasteen saavuttamiseksi, tuote on pakostakin karkeaa raeainesta.
Jos käytetyn emäksen määrä vähennetään vastaamaan noin 0,1 % (kationina) tai
pienemmäksi, emäksellä ei saavuteta riittävä saippuoituminen.

Tämä keksintö tarjoaa menetelmää etyleeni-vinyyliasetatisekapolymeeri-
rien saippuoimiseksi ja dispergoimiseksi lähes pyöreiksi hiukkasiksi joiden
keskimääräinen hiukkaskoko on noin 10 ^{mm}mikronia tai pienempi ja joissa on
hyvin vähän kooltaan noin 25 ^{mm}mikronia suurempia hiukkasia.

Niinpä keksinnön mukaisen menetelmän päävaiheet ovat etyleenivinyyli-
asetatipolymeerin saippuoiminen kohotetussa lämpötilassa mieluiten disper-

goimisaineen, erityisesti oksietyleeni-oksipropyleeni-^{segmentti}~~mehkä~~sekapolymerin läsnäollessa saippuoidun tuotteen saamiseksi, jonka jälkeen saippuoitu tuote dispergoidaan uudelleen kohotetussa lämpötilassa vettä ja etyleenioksidin ja propyleenioksidin ^{segmentti}~~mehkä~~sekapolymeriä sisältävään väliaineeseen, mutta vasta kun saippuoidun tuotteen jäännössuolapitoisuus on vähennetty alle noin 0,1 % laskettuna jäännössuolan kationiksi. Sitten uudelleen dispergoitu tuote saadaan hienojakoisena jäädyttämällä uudelleen dispergoitua tuotetta.

Keksinnön suositeltavan toteuttamismuodon mukaan etyleeni-vinyyliasetaatisekapolymeri sopivassa muodossa, esim. pillereinä lisätään sekoitettuun paineenkestävään autoklaaviin veden kera, joka muodostaa dispersion jatkuvan faasin ja johon dispergoimisaine on tavallisesti liuotettu. Sitten lisätään saippuoimisessa tarvittava aine tai aineet. Saippuoimisvaiheen dispergoimisaine on mieluiten etyleenioksidin ja propyleenioksidin ^{segmentti}~~mehkä~~sekapolymeri ja saippuoimisaine on vahva epäorgaaninen emäs, jonka määrä on vähintään stökiometrinen saippuoitavien, sekapolymeroitujen vinyyliasetaatiryhmien suhteen.

Tämän menetelmän alkuvaiheessa saadaan saippuoitu tuote, mutta tuote on karkeajak~~ko~~oisena dispersiona, joka sisältää huomattavia määriä jäännössuolaa. Tämä suola on tietenkin saippuoimisvaiheessa käytetyn vahvan epäorgaanisen emäksen kationin asetaattisuola. Tuote voi myös sisältää pieniä määriä reagoimatonta epäorgaanista emästä ja suuriakin määriä käytetyn emäksen ylimäärästä riippuen. Hienojakoisen lopputuotteen saamiseksi se dispergoidaan uudelleen kohotetussa lämpötilassa alla tarkemmin selitetyllä tavalla vettä ja etyleenioksidin ja propyleenioksidin ^{segmentti}~~mehkä~~sekapolymeriä sisältävään väliaineeseen. Mutta ennen uudelleen dispergoimisvaihetta on välttämätöntä vähentää saippuoidun tuotteen jäännössuolapitoisuus alle 0,1 % suolan kationiksi laskettuna. Jäännössuolan poisto tapahtuu tavanomaisin keinoin esim. pesemällä vedellä mieluiten dispergoimisaineen läsnäollessa ja kohotetussa lämpötilassa.

Tämän keksinnön menetelmän mukaan saippuoidut ja dispergoidut etyleeni-vinyyliasetaatisekapolymerit ovat alalla tunnettuja. Yleensä sekapolymeerit sisältävät noin 1-70 paino-% vinyyliasetaatia ja niiden keskimääräinen molekyylipaino on noin 1000-200~~000~~⁰⁰⁰. Lisäksi etyleeni-vinyyliasetaatisekapolymeri voi sisältää noin 20 paino-% kolmatta etyleenin ja vinyyliasetaatin kanssa polymeroituvaa sekamonomeria. Termonomeeriesimerkkejä ovat metyyliakrylaatti, metyylietakrylaatti, etyyliakrylaatti, etyylietakrylaatti, propyyliakrylaatti, propyylietakrylaatti, butyyliakrylaatti, butyylietakrylaatti, dimetyyli-itakonaatti, dietyyli-itakonaatti, dimetyyli-

2-metyleeniglutaraatti, dietyyli-2-metyleeniglutaraatti, dimetyylimaleaatti, dietyylifumaraatti ja dibutyylifumaraatti.

Käsiteltävänä olevan menetelmän uudelleendispergoimisvaiheessa käytetyt dispergoimisaineet ovat etyleenioksidin ja propyleenioksidin vesiliukoisia ~~sekapolymeerejä~~ ^{sekapolymeerejä}, joiden molekyylipaino on mieluiten yli noin 3500 ja etyleenioksidipitoisuus vähintään 50 paino-%. Tällaiset yhdisteet ovat sekä pysyviä että tehokkaita dispergoimisaineita käsiteltävänä olevassa menetelmässä käytetyissä lämpötiloissa. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat monet ei-ionisista pinta-aktiivisista aineista, joita myy Wyandotte Chemicals Co. ja jotka valmistetaan (kts. Pluronic Grid Approach, Volume 11, Wyandotte Chemicals Co., 1957) polymeroimalla etyleenioksidia polyoksi-propyleenin esivalmistetun polymeerialustan päätteisiin. Sekä polyoksi-propyleenialustan että polyoksietyleenipäätsegmenttien pituus ja molekyylipaino voivat vaihdella ja siten saadaan suuri joukko tuotteita. Esim. tässä keksinnössä sopivaksi todettu yhdiste on Pluronic F-98, jossa polyoksi-propyleeni, keskimääräinen molekyylipaino 2700, on polymeroitu etyleenioksidin kanssa ja saadaan tuote, jonka molekyylipaino on noin 13,500. Tässä tuotteessa on 20 paino-% propyleenioksidia ja 80 paino-% etyleenioksidia. Muita sopivia dispergoimisaineita ovat Pluronic P-105 (mp. 6500, 50 % propyleenioksidia, 50 % etyleenioksidia) F-88 (mp. 11x250, 20 % propyleenioksidia, 80 % etyleenioksidia), F-108 (mp. 16x250, 20 % propyleenioksidia, 80 % etyleenioksidia) ja P-85 (mp. 4500, 50 % propyleenioksidia, 50 % etyleenioksidia).

Samat dispergoimisaineet ovat suositeltavia saippuoimisvaiheessa, joskin voidaan myös käyttää muita sopivia dispergoimisaineita. On selvää, että dispergoimisaine parantaa saippuoimisreaktion tehoa, mutta dispergoimisaine ei ole ehdottoman välttämätön.

Saippuoimisaineena käytetään vahvaa epäorgaanista emästä, jonka tiedetään korvaavan polymeerin asetoksiryhmän hydroksyyiryhmällä. Esimerkkejä tällaisista vahvoista epäorgaanisista emäksistä ovat alkalimetallihydroksidit, esim. natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi ja litiumhydroksidi.

Saippuoimisvaiheessa dispergoitava ja saippuoitava etyleenivinyyli-asetaatisekapolymeeri panostetaan sopivaan reaktioastiaan veden, dispergoimisaineen ja saippuoimisaineen kera. Käytetyn veden määrä on yleensä noin 0,33-9 paino-osaa /osaa kohti tavallisesti kiinteää sekapolymeeriä ~~kohti~~ ja mieluiten noin 0,8-4 osaa vettä /osaa kohti polymeeriä. Valmistettaessa laimeampia dispersioita on tavallisesti taloudellisempaa laimentaa väkevämpää dispersiota. Enemmän kuin noin 75 % polymeeriä sisältävät dispersiot ovat

varsin viskooseja ja hankalia käsitellä. Määrättyyn rajaan saakka dispersio tulee hienojakoisemmaksi polymeerikonsentraation kasvaessa muiden olosuhteiden pysyessä vakioina.

Käytetyn vahvan epäorgaanisen emäksen määrä on vähintään stökiometrisen saippuoitavien vinyyliasetatyyksikköjen määrän suhteen. On suositeltavaa käyttää emäksen stökiometristä ylimäärää ja erityisesti 1,2-2 kertaista stökiometristä määrää. Haluttaessa voi saavutettu saippuoitumisaste olla noin 1-98 %. Suositeltava aste on noin 40-95 %.

Dispergoimisaineen määrä on yleensä noin 0,5-25 paino-osaa, mieluiten noin 2-10 paino-osaa 100 osaa kohti tavallisesti kiinteää sekapolymeeriä. Suuremmat dispergoimisainemäärät eivät merkittävästi vaikuta dispersion hienojakoisuuteen ja myöhemmin ne vaikeuttavat dispergoimisaineen poistamista polymeeristä.

Dispergoiminen ennen saippuoimisvaihetta suoritetaan etyleenivinyyliasetatisekapolymeerin sulamislämpötilasta sen hajoamislämpötilaan. Yleensä dispergoimislämpötila on noin 115° - ~~noin~~ 300°C suositeltavan lämpötilan ollessa noin 130° - ~~noin~~ 230°C . Tämän keksinnön menetelmässä käytetty paine on ko. lämpötilassa syntyvät paine.

Saippuoimisvaiheessa tapahtuu etyleeni-vinyyliasetatitin samanaikainen saippuoituminen ja dispergoituminen karkeajakoisiksi hiukkasiksi, joiden hiukkaskoko on yleensä yli 100 ~~mikronia~~ ^{µm}. Tämä karkeajakoisuus johtuu ilmeisesti yllä kuvatulla tavalla suuresta suolakonsentraatiosta. Reaktioseos jäädytetään sopivaan, muovin pehmiämispisteen alittavaan lämpötilaan, mieluiten alle noin 100°C ja karkeajakoiset hiukkaset eristetään sopivalla tavalla esim. suodattamalla, linkoamalla tai dekantoimalla. Tämän eristämisen ja talteenottovaiheen yhteydessä suuri määrä muodostunutta suolaa poistetaan karkeajakoisesta polymeeristä.

Tässä vaiheessa saippuoitu, karkeajakoinen tuote sisältää huomattavia määriä suolaa, joka on poistettava ennen lopullista uudelleendispergoimisvaihetta. Joskin voidaan käyttää mitä tahansa vesipesutekniikkaa huoneen- tai kohotetussa lämpötilassa dispergoimisaineiden kera tai ilman niitä, on suositeltavaa käsitellä karkeajakoista, saippuoitua tuotetta yllä mainittujen suositeltavien oksietyleenioksi-propyleenim^{scg} ~~sekapolymeerien~~ läsnäollessa. Kuten saippuoimisvaiheessa nämä dispergoimisaineet ovat suositeltavia, koska ne tehokkaammin poistavat suolan saippuoidusta tuotteesta. Vesipesussa on suositeltavaa käyttää noin 2 - ~~noin~~ 5 osaa dispergoimisainetta 100 osaa kohti polymeeriä. Yleensä polymeeri dispergoidaan suositeltavaa dispergoimisainetta sisältävään veteen ja vesipesu suoritetaan kohotetussa lämpötilassa,

so. saippuoidun tuotteen sulamispisteestä sen hajoamislämpötilaan. Tavallises-
ti lämpötila on noin 115° - ~~noin~~ 300°C , mieluiten noin 130° - ~~noin~~ 230°C .

Prosessin paineena käytetään ko. lämpötilassa syntyvää painetta. Tarvittaessa vesipesu toistetaan tarvittavan suolapitoisuustason alle 0,1 % saavuttami-
seksi kuten yllä on kuvattu. Vaihtoehtoisesti saippuoitua tuotetta voidaan pestä suolan liuottimella, esim. vedellä ennen uudelleendispergoiminnin vesi-
pesua tällaisen uudelleendispergoimispesun pesukertojen vähentämiseksi. Tämän jälkeen muodostunut, vedellä pesty karkeajakoinen saippuoimistuote on valmis lopulliseen uudelleendispergoimisvaiheeseen, jossa käytetään halutun hienojakoisen tuotteen valmistuksessa välttämätöntä oksietyleenicksipropyleeni-möhkälesekapolymeriä sisältävää vesiväliainetta.

Uudelleendispergoimisvaihe suoritetaan samalla tavoin kuin suositel-
tavassa saippuoimisvaiheessa tietenkin sillä erolla, että ei käytetä vahvaa epäorgaanista emästä. Niinpä karkeajakoinen saippuoitu tuote dispergoidaan uudelleen välttämätöntä oksietyleeni-oksipropyleeni-^{Separex} ~~möhkä~~lesekapolymeriä sisältävään veteen kohotetussa lämpötilassa ja voimakkaasti sekoittaen tuot-
teen dispersion saamiseksi, ja tämän jälkeen seos jäähdytetään esim. alle 100°C hienojakoisen tuotteen saamiseksi. Uudelleendispergoiminnin kohotetun lämpötilan on oltava saippuoidun tuotteen sulamispisteen ja hajoamislämpötilan välillä. Suositeltava lämpötila on noin 115° - ~~noin~~ 300°C , mieluiten noin 130° - ~~noin~~ 230°C . Uudelleendispergoimisvaihe suoritetaan ko. lämpötilassa syntyvässä paineessa. Käytetyn dispergoimisaineen määrä on noin 0,5- ~~noin~~ 25, mieluiten noin 2 - ~~noin~~ 10 osaa 100 osaa kohti polymeeriä.

Yllä kuvatussa menetelmässä voidaan käyttää dispergoimislaitetta, joka pystyy välittämään vähintään keskinkertaisen leikkuuvoiman nesteseokseen kohotetussa paineessa ja lämpötilassa. Sopivia ovat esim. tavanomaiset autoklaavit, jotka on varustettu tavanomaisilla siipisekoittimilla. Siipisekoittimet, jotka välittävät enemmän leikkuuvoimaa seokseen, parantavat polymeerijauheen saantoa, mutta vaikuttavat vähän sen hiukkaskokoon ja -jakautumaan. Hiukkaskoko ja -jakautuma riippuu jossain määrin sekoitusnopeudesta. Suuremmalla sekoitusnopeudella saadaan hienojakoisempia ja jakautumaltaan kapeampia dispersioita, kunnes saavutetaan optiminopeus, jonka jälkeen muutos on vähäinen. Hienojakoisen polymeerin kokonaissaanto riippuu sekoitusajasta. Määrätyn tyyppiselle ja nopeuksiselle sekoitukselle on olemassa sekoitusaika, jolloin saavutetaan hienojakoisen muovin maksimisaanto. Lyhyempi tai pidempi sekoitusaika alentaa saantoa. Sekoitusaika voi vaihdella yhdestä sekunnista kah-^{lyhyt}teen tuntiin suositeltavan sekoitusajan ollessa noin 1-30 minuuttia. Mutta on selvää, että sekoitusnopeudet ja -ajat riippuvat käytetystä laitteistosta.

Lisäksi on huomattava, että koska sekoitusaika ja -nopeus vaikuttavat hiukkaskokoon ja -jakautumaan sekä saantoon, nämä muuttujat voidaan helposti optimoida määrätylle systeemille yksinkertaisen rutiinikokeilun avulla.

Tämän keksinnön mukaan valmistetuilla hydrolysoitujen etyleenivinyyliasetatisekapolymeerien ainutlaatuisilla, hienojakoisilla ja pyöreillä hiukkasilla on monta käyttöä. Tärkein näistä on jauhepäälystämisen esim. kovina, läpinäkyvinä ja kiinnittyvinä päälysteinä metalli- ja lasipinnoilla. Hienojakoinen muoto helpottaa käyttöä sähköstaattisissa päälystysmenetelmissä, joissa hiukkasten pyöreän muodon uskotaan parantavan päälystysprosessin kontrollia tasaisemman panosjakautuman ansiosta. Lisäksi ultrahieno hiukkaskoko on selvä etu, koska se mahdollistaa minimipaksuisia päälysteitä ja siten minimipäälystämiskustannuksia. Tämän keksinnön hienojakoisten hydrolysoitujen etyleeni-vinyyliasetatijauheiden muita etuja ovat suhteellisen kapeat hiukkaskokojakautumat ilman lajittelua. Lajittelu on erittäin hankalaa jauheiden hiukkaskokoon ollessa 10 ^{µm} mikronia. Yleisesti ottaen käsiteltävänä olevan keksinnön hienojakoisten jauheiden valmistus on yksinkertaisempi ja halvempi menetelmä kuin vaihtoehtoiset jauheenvalmistusmenettelyt esim. jauhamalla tai sumutuskuivaamalla.

Seuraavat esimerkit selventävät keksintöä. Tässä patenttiselityksessä ja patenttivaatimuksissa kaikki osat ja prosentit ovat painon mukaan ja kaikki lämpötilat Celsius-asteina, jollei muuten ilmoiteta.

Esimerkit 1-10

Vertailu esim. 2

Sekoitettuun, paineenkestävään ja ulkopuolelta siirrettävällä sähkökuumentimella kuumennettuun astiaan lisättiin 300 g Pluronic F-108:n 9 paino-%:sta vesiliuosta ja 300 g Elvax-150:ä, joka on kiinteä etyleeni-vinyyliasetatisekapolymeeri sisältäen 32-34 paino-% vinyyliasetaatia. Astia kuumennettiin nopeasti 200°C:een, sitten alettiin sekoittaa 5000-10 000 kierr./min. ja kuumennusta jatkettiin seitsemän minuuttia 200°C:ssa. Sitten sekoitusnopeutta vähennettiin ja astian annettiin jäähtyä 120°C:een ja sekoitus lopetettiin. Kun lämpötila oli laskenut 90°C:een astia tyhjennettiin, tuote eristettiin suodattamalla, pestiin useita kertoja vedellä ja kuivattiin. Tuotteen hiukkaskoko määritettiin Coulter Counterilla tai mikroskooppisesti. Suoritettiin useita samanlaisia kokeita samoissa olosuhteissa vaihdellen lämpötilaa ja muovia, jotta voitaisiin samanaikaisesti hydrolysoida ja dispergoida etyleeni-vinyyliasetatisekapolymeerejä lisäämättä saippuomaisainetta. Tulokset ilmenevät taulukosta I.

Taulukko I

Esimerkki
vinylipolymeeri

Sekapolymeeri

Tuote

Nimi

Paino-% vinyyliaasetaatia

Dispersiolisäys

Lämpöt. °C Aika, min.

Hienojakoinen

Hydrolyysi, paino-%

Elvax-150

32-34

200

7

kyllä

0.22

Elvax-250

27-29

200

7

"

0.09

Elvax-150

32-34

225

7

"

0.62

Elvax-150

32-34

250

7

"

1.51

Elvax-220

27-29

200

7

"

0.51

Elvax-220

27-29

250

7

"

2.51

Edellä

—~~II~~ä olevista tuloksista ilmenee, että hienojakoinen tuote, so. jonka keskimääräinen hiukkaskoko on 10 ~~mikronia~~^{µm} tai pienempi, voitiin saada vesiväliaineessa kohotetussa lämpötilassa käsiteltävänä olevan keksinnön olosuhteissa, mutta hydrolysoitumisaste oli hyvin pieni ilman vahvaa epäorgaanista emästä saippuoimisaineena. Käytettäessä tällaista saippuoimisainetta saavutetaan selvä saippuoitumisaste, mutta tuote ei ole hienojakoinen, mikä ilmenee alla olevasta taulukosta II.

Taulukko II

Olosuhteet*)

Sekapolymeeri		Saippuoimisaine		Nopea sekoitus		Hidas sekoitus		tuote				
Nimi	Määrä/g	Tisl. vettä, ml.	F-108/g	Kaava	Määrä/g	Lämpöt. °C	Aika, min.	r/m	Lämpöt. °C	Aika, min.	Hieno- ja jakoinen oituminen, %	
Elvax-220	150	273	18	LiOH•2H ₂ O	39	200	7	< 10,000	200	90	ei	90
Elvax-150	300	271	27	NaOH	2	218-250	7	10,000 - 100	-	-	(suuri kumi- mainen möykky)	-
Elvax-220	150	135	15	NaOH	10	-	-	-	200	90	ei	-
Elvax-220	150	137	-	NaOH	10	-	-	-	200	90	ei	-

*) Normaalityöinnassa kuunnettiin nopeasti ko. lämpötilaan, sekoitettiin voimakkaasti (mikäli sekoitusta käytettiin) ko. lämpötilassa, sekoitettiin hitaammin ko. lämpötilassa ilmoitetun ajan, sekoitettiin hitaammin ja jäähdyttään ko. lämpötilasta 150°C:een, jäähdytettiin lopuksi 90°C:een ja poistettiin (kaksi viimeistä vaihetta ei ilmene taulukosta).

Esimerkki 11

Tämä esimerkki kuvaa hydrolysoimis-dispergoimismenetelmää kahdessa samanlaisessa peräkkäisessä vaiheessa samassa sekoitetussa, paineenkestävässä astiassa.

Osa A

Tässä esimerkissä käytetty sekoitettu, paineenkestävä astia oli sama kuin edellisissä esimerkeissä, mutta sitä oli muunneltu siten, että neste-näytteitä voitiin lisätä käyttölämpötilassa ja -paineessa.

Niinpä muunnettuun sekoitettuun paineenkestävään astiaan lisättiin 450 g Elvax-220 etyleeni-vinyyliaasetatisekapolymeeriä ja 410 ml tislattua vettä, johon oli liuotettu 40,5 g Pluronic F-108:aa. Astia kuumennettiin 200°C :een ja sekoitettiin seitsemän minuuttia noin 12 000 kierr./min. jonka jälkeen ruiskutettiin 30 g tislattuun veteen liuotettua natriumhydroksidia. Sitten astiaa sekoitettiin pienemmällä nopeudella 200°C :ssa 90 minuuttia lisää, jäähdytettiin sekoittaen 150°C :een, jäähdytettiin lopuksi 90°C :een ja tyhjennettiin. Suspensio oli kokkaroitunut.

Osa B

Sekoitettuun paineenkestävään astiaan palautettiin 330 g osan A tuotetta sekä 27 g Pluronic F-108:aa ja 273 g tislattua vettä. Astia kuumennettiin 200°C :een ja sekoitettiin seitsemän minuuttia 10 000 kierr./min. Sitten sekoitettiin pienemmällä nopeudella 150°C :een, jäähdytettiin 90°C :een ja tyhjennettiin. Suspensio oli nestemäinen muodostuen pyöreistä kooltaan 10 ~~mikronia~~ ^{mm} olevista hiukkasista. Dispergoitu polymeeri otettiin talteen, pestiin vedellä ja asetonilla ja kuivattiin. Tuote sisälsi 1,3 % hydroksyyli-ryhmiä vastaten 20 %:n saippuoitumista.

Osassa B saaduista tuloksista on ilmeistä, että osassa A saatu saippuoitu tuote sisälsi vähemmän kuin 0,1 % natriumia.

Esimerkki 12

Tästä esimerkistä ilmenee, että saippuoitu etyleeni-vinyyliaasetatisekapolymeeri, joka on valmistettu toisen menetelmän avulla ja jonka natriumhydroksidin ja natriumasetaatin jäännöspitoisuus on noin 1 paino-% natriumia, ei voida dispergoida yhdysvaltalaisen patentin ~~n:o~~ ^{US} 3,422,049 menetelmän mukaan pyöreiden hiukkasten dispersioksi, jossa keskimääräinen halkaisija on pienempi kuin noin 10 ~~mikronia~~ ^{mm}, kun taas sama polymeeri, jonka natriumhydroksidipitoisuutta on alennettu vastaamaan vähemmän kuin noin 0,1 paino-% natriumia, voidaan dispergoida menestyksellisesti.

Tämän esimerkin kokeissa käytetty saippuoitu etyleeni-vinyyliaasetatisekapolymeeri on valmistettu toisen saippuoimismenetelmän avulla. Alkupe-

räisen etyyli-vinyylasetaatisekapolymerin sulamisindeksi oli noin 14-15 g/10 min. ja sisälsi 33,28 paino-% vinyylasetaattia. Siitä saatu ja tässä esimerkissä käytetty saippuoitu tuote sisälsi 1,24 paino-% natriumia (atomiabsorptio) johtuen natriumhydroksidin ja natriumasetaatin jäännösmääristä.

Osa A

Pyrittiin dispergoimaan saippuoitu sekapolymeeri, jota pääpiirteittäin on yllä kuvattu esimerkeissä 1-10 ja yhdysvaltalaisessa patentissa ~~no~~^{US} 3,428,049, so. sekoitettiin seitsemän minuuttia kuumentaen 200°C:ssa paineenkestävässä astiassa 300 g saippuoitua sekapolymeriä ja 300 g Pluronic F-98:n 9 paino-%:sta liuosta. Jäähdytymisen jälkeen havaittiin mikroskooppisesti, että saatu tuote muodostui pääasiassa hiukkasista, joiden keskimääräinen halkaisija oli suurempi kuin 100 ~~mikronia~~^{µm}. Joukossa oli myös säännöttömiä hiukkasia ja lyhyitä kuituja. Saippuoitu sekapolymeeri otettiin talteen ja siinä todettiin olevan 0,099 paino-% natriumia.

Osa B

Talteenotettu saippuoitu sekapolymeeri dispergoitiin uudelleen osassa A kuvatuissa olosuhteissa. Saatiin toinen dispersio, jossa hiukkasten keskimääräinen halkaisija oli pääasiassa alle 10 ~~mikronia~~^{µm} ja koko suurimmalta osalta pyöreä. Eristämisen jälkeen kahdesti dispergoidun, saippuoidun polymerin todettiin sisältävän vain 0,011 paino-% natriumia. Eristetty, saippuoitu sekapolymeeri sisälsi 1,14 paino-% jäännösvinyylasetaattia ja sen sulamisindeksi oli 61 g/10 min.

① sulamislämpötilan ja hajoamislämpötilan välillä olevan lämpötilan

15

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä etyleeni-vinyylasetaattpolymeerien saippuoimiseksi hienojakoiseksi tuotteeksi, t u n n e t t u siitä, että

a) sekoitetaan voimakkaasti mainitun sulassa tilassa olevan polymeerin vesidispersiota mainitun polymeerin hajoamislämpötilaa alittavassa lämpötilassa ja vahvaa epäorgaanista emästä mahdollisesti dispergoimisaineen läsnäollessa,

b) muodostetaan saippuoidun tuotteen ja oksietyleeni-oksipropyleeni-sekapolymeerin vesidispersio mainitun saippuoidun tuotteen jäännössuolapitoisuuden ollessa pienempi kuin noin 0,1 % kationiksi laskettuna,

c) sekoitetaan voimakkaasti mainittua sulan, saippuoidun tuotteen vesidispersiota kohotetussa lämpötilassa, joka alittaa saippuoidun tuotteen hajoamislämpötilan, ja

c) jäädytetään mainittu vesidispersio.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saippuoimisreaktio suoritetaan oksietyleeni-oksipropyleeni-sekapolymeerin läsnäollessa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saippuoitua tuotetta pestään vedellä jäännössuolapitoisuuden vähentämiseksi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesipesu suoritetaan oksietyleeni-oksipropyleeni-sekapolymeerin läsnäollessa sekoittamalla voimakkaasti kohotetussa lämpötilassa, joka alittaa tuotteen hajoamislämpötilan tuotteen ollessa sulana.

5. Jonkun patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jossakin vaiheessa käytetty kohotettu lämpötila on noin 115°-noin 300°C,

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on noin 130°-noin 230°C.

7. Jonkun patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetut dispersiot sisältävät noin 0,33 - noin 9 paino-osaa vettä osaa kohti polymeeriä ja noin 0,5 - noin 25 paino-osaa sekapolymeeriä 100 osaa kohti polymeeriä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersio sisältää 0,8-4 paino-osaa vettä osaa kohti polymeeriä ja noin 2 - noin 10 osaa sekapolymeeriä 100 osaa kohti polymeeriä.

9. Jonkun patenttivaatimusten 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että käytetyn ^{seksipolymeerin} ~~monika-~~esekapolymerin molekyyllipaino on vähin-
 tään noin 3500 ja se sisältää vähintään 50 paino-% etyleenioksidia.

10. Jonkin patenttivaatimusten 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että epäorgaaninen emäs on natriumhydroksidi.

11. Jonkun patenttivaatimusten 1-10 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että emästä käytetään vähintään stökiometrinen määrä saippuoi-
 tavien asetyyliryhmien määrän suhteen.

12. Jonkun patenttivaatimusten 1-11 mukainen menetelmä, t u n n e t -
 t u siitä, että vaiheessa c) saatu tuote eristetään dispersiosta ja että
 siinä on hyvin vähän hiukkasia, joiden koko ylittää noin 25 ^{μm} ~~mikronia~~,
 hiukkasten keskimääräinen koko on alle noin 10 ^{μm} ~~mikronia~~ ja muoto lähes
 pyöreä.

Vaat. 1

-11

Vaat. 1
 johdantoon

PATENTKRAV.

1. Förfarande för förtvålning av eten-vinylacetatpolymerer till en finfördelad produkt, k ä n n e t e c k n a t av förfaringsstegen:
 - (1) kraftig omröring av en vattenhaltig dispersion av nämnda polymer i smält form vid en temperatur under sönderdelningstemperaturen för polymeren med en stark oorganisk bas, eventuellt i närvaro av ett dispergermedel;
 - (2) framställning av en vattenhaltig dispersion av den förtvålade produkten och en oxietylen-oxipropylen-segmentsampolymer, vilken förtvålade produkt har en kvarvarande salthalt av mindre än ungefär 0,1 %, räknat som katjonen;
 - (3) kraftig omröring av den vattenhaltiga dispersionen av den förtvålade produkten i smält tillstånd vid förhöjd temperatur under sönderdelningstemperaturen för den förtvålade produkten; och
 - (4) kylning av den vattenhaltiga dispersionen.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att förtvålningssreaktionen genomföres i närvaro av en oxietylen-oxipropylen-segmentsampolymer.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att den förtvålade produkten vattentvättas för reducering av den kvarvarande salthalten.
4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t av att vattentvättning utföres i närvaro av en oxietylen-oxipropylen-segmentsampolymer genom kraftig omröring vid förhöjd temperatur under sönderdelningstemperaturen för produkten, varvid produkten är i smält form.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att den förhöjda temperaturen vid användning i något av stegen är från ungefär 115 till ungefär 300°C.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen är från ungefär 130 till ungefär 230°C.
7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t av att dispersionerna när helst de bildats innehåller från ungefär 0,33 till ungefär 9 viktdelar vatten per del polymer och från ungefär 0,5 till ungefär 25 viktdelar segmentsampolymer per 100 delar polymer.
8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t av att dispersionen innehåller 0,8-4 viktdelar vatten per del polymer och ungefär 2 till ungefär 10 delar segmentsampolymer per 100 delar polymer.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t av att segmentsampolymeren när helst den användes har en molekylvikt av minst ungefär 3.500 och innehåller minst 50 viktprocent etylenoxid.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t av att den oorganiska basen utgöres av natriumhydroxid.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-10, k ä n n e t e c k n a t av att basen användes i minst stökiometriska mängder i förhållande till den mängd acetylgrupper som skall förtvålas.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 1-11, k ä n n e t e c k n a t av att den produkt som erhålles genom steg (4) utvinnes från dispersionen och väsentligen saknar partiklar överstigande ungefär 25 mikron i storlek, har en talmedelpartikelstorlek under ungefär 10 mikron och är väsentligen sfärisk i form.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____
Iso-Britannia - Storbritannien _____
Norja - Norge _____
Ranska - Frankrike _____
Ruotsi - Sverige _____
Saksa - BRD - Tyskland _____
Sveitsi - Schweiz _____
Tanska - Danmark _____
USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

Rejo K. K.

Allekirjoitus