

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 760882 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760882

(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) Etu oikeus - Prioritet - Priority

01.04.1975 US 564198

01.04.1975 US 564199

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • National Distillers 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

huuht 98

Vaat.
Vastaa-
veto

Hienojakoisia saippuoituja etyleeni-vinyylisetaattisekapolymeerejä -
Finfördelade förtvålade etylen-vinylacetatsampolymerer

Tämä keksintö koskee menetelmää asetyyliryhmien poistamiseksi etyleeni-vinyylisetaattipolymeereistä ~~sesta~~ hydrolysoimalla ja samalla hienojakoisen tuotteen muodostamista, jolloin sekoitetaan voimakkaasti mainitun sulassa tilassa olevan polymeerin vesidispersiota mainitun polymeerin hajoamislämpötilaa alittavassa lämpötilassa joko hydrolysoivalla hapolla, ~~am-~~ ~~moniakilla~~ tai emäksisellä orgaanisella typpiyhdisteellä etyleenioksidin ja propyleenioksidin vesiliukoisen möhkälesekapolymeerin läsnäollessa ja jäähdytetään seos.

On tunnettua, että suurimolekyyliset kestopuovut, esim. polyetyleeni- ja etyleenisekapolymeerit 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 ~~no~~ ^{US} 3,422,049 mukaan tällaisia hienojakoisten hiukkasten dispersioita voidaan helposti valmistaa sekoittamalla sulaa muovia ja vettä kohotetussa lämpötilassa ja syntyvässä paineessa määrättyjen dis-

pergoimisaineiden eli etyleenioksidin ja propyleenioksidin möhkälesekapolymerien läsnäollessa. Toisiinsa takertumattomat pyöreät hiukkaset voidaan eristää jauheina jäädyttämällä dispersioita muovin sulamispisteen alapuolelle ja suodattamalla tai sentrifugoimalla suspendoitu aines.

Lisäksi yhdysvaltalaisen patentin ~~n:o~~ ^{US} 3,418,265 mukaan tällaisten kestopuvidispersioiden 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 polyetylenejä 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 käyttökelpoisuutta on kuvattu useissa yllä mainituissa patenttijulkistuksissa. 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 värjättyjen polymeerijauheiden valmistamiseksi, jotka kontrolloitujen varaus- ja painatusominaisuuksiensa vuoksi sopivat sävyttiminä sähköstaattisessa painatuksessa.

Alalla tunnetaan myös etyleenipolymeerien hydrolyysi, jotka sisältävät hydrolysoituvia sekapolymeroituja yksikköjä, esim. vinyylisetaattiyksikköjä. Tällaisten polymeerien hydrolyysi suoritetaan tavallisesti alkoholilysoimalla tai transesteröimällä alkoholissa happaman tai emäksisen katalyytin läsnäollessa, jolloin käytetyn alkoholin etikkaesteri saadaan sivutuotteena. Liuosalkoholyysi, so. annettaessa reagoida aromaattisen hiilivedyn ja alemman primäärisen alkoholin seoksessa, edellyttää liuoittimen 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-vinyylisetaattisekapolymeeri pillerien muodossa hydrolysoidaan alkoholilysoimalla turvonneessa kiintofaasissa lähes vastaavissa alkoholilyysiväliaineissa 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, ^{Chem.} Abstrs., 74, 54620y).

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

Thieme et al. saksalaisessa (DDR) patentissa ^{DD} ~~no~~ 88,404 kuvaavat etyleeni-vinyylisetaattisekapolymeerien yksivaihedispersgoimista ja -saippuomista. Tämä menetelmä suoritetaan vesipitoisessa väliaineessa lämpötilassa 100-260°C ja syntyvässä paineessa natrium- tai kaliumhydroksidin 1-2 kertaisen stökiometrisen määrän läsnäollessa, mahdollisesti reagoimattoman, vesiliukoisen pehmittimen ja pinta-aktiivisen aineen, esim. alkyylisulfonaatin, alkyyliryylisulfonaatin, N-metyylitauriinin asyylijohdannaisen tai korkeam-

1978
volyymin (vuosi) numero, sivu

man karboksyylihapon alkalisuolan tai etyleenioksidin perustuvan ei-ionisen pinta-aktiivisen aineen (etoksiloidun rasva-alkoholin) läsnäollessa. Saksalaisessa (DDR) patentissa ei julkisteta tuotteen hiukkaskokojakautumaa toteutettaessa menetelmä ilman pehmitintä ja pinta-aktiivista ainetta. Tuote jauhettiin ennen lajittelua ja jauhatuksen jälkeenkin jauhetun tuotteen hiukkaskokojakautuma oli pääasiassa (97 %) 125-1252 ^{mm} ~~mikronia~~. Käytettäessä pinta-aktiivista ainetta jauhamaton ja lajiteltu tuote oli yhä suhteellisen karkeaa. Julkistetussa edullisimmassa tapauksessa käyttäen pinta-aktiivisena aineena N-alkyyli-sulfonaattia 78,3 %:lla hiukkasista oli halkaisija 125-1000 ^{mm} ~~mikronia~~ ja vain 21,7 %:lla hiukkasista oli halkaisija alle 125 ^{mm} ~~mikronia~~.

Saksalaisesta (DDR) 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} ~~3,322,049~~ 3,322,049 mukaan.

Nyt on havaittu, että toteutettaessa saksalaisen (DDR) patentin dispergoimis- ja saippuoimismenetelmää käyttäen yhdysvaltalaisessa patentissa ^{US} ~~3,422,049~~ 3,422,049 kuvattuja etyleenioksidipropyleenioksidimöhkälesekapolymeerejä 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). Yllättäen havaittiin nyt, että hydrolysoidun tuotteen haluttuja hienojakoisia dispersioita voidaan saada käyttämällä etyleenioksidipropyleenioksidimöhkälesekapolymeerejä dispergoimisaineena ja käyttämällä hydrolysoivaa happoa, ~~ammonia~~ tai emäksistä orgaanista typpi-yhdistettä, esim. ammoniakkin emäksistä orgaanista johdannaista vahvan epäorgaanisen hapon asemasta, mikä pääasiassa on sama menetelmä kuin yllä mainitussa DDR-patentissa ^{DD} ~~88,404~~ 88,404. Käsiteltävänä oleva menetelmä tarjoaa polymeerituotteen, joka pääasiassa muodostuu pyöreistä hiukkasista keskimääräiseltä hiukkaskooltaan noin 10 ^{mm} ~~mikronia~~ tai pienempiä ja jossa on hyvin vähän kooltaan noin 25 ^{mm} ~~mikronia~~ suurempia hiukkasia.

Käsiteltävänä olevan keksinnön mukaan etyleeni-vinyylisetaattisekapolymeeri sopivassa muodossa, esim. pillereinä lisätään sekoitettuun paineenkestävään autoklaaviin veden kera, joka muodostaa dispersion jatkuvan faasin ja johon dispergoimisaine on tavallisesti liuotettu. Sitten lisätään reaktiossa tarvittava aine tai aineet. Dispergoimisaine on etyleenioksidin ja propyleenioksidin möhkälesekapolymeeri, joka mieluiten sisältää vähintään 30 paino-% etyleenioksidia. Valittua reagenssia, esim. hydrolysoivaa happoa käytetään saippuoitavien sekapolymeeroitujen vinyylisetaattiryhmien suhteen vähintään stökiometrinen määrä.

Tämän keksinnön menetelmässä saippuoitavat ja dispergoitavat etyleeni-vinyyliasetatisekapolymeerit ovat alalla tunnettuja. Yleensä sekapolymeerit sisältävät noin 1-70 paino-% vinyyliasetattia ja niiden keskimääräinen molekyylipaino on noin 1000-2000⁰⁰⁰. Lisäksi etyleeni-vinyyliasetatisekapolymeerit voivat sisältää noin 20 paino-%:iin saakka etyleenin ja vinyyliasetatin kanssa polymeroituvaa kolmatta sekamonomeeriä. Tyypillisiä termonomeerejä ovat esim. metyyliakrylaatti, metyylietakrylaatti, etyyliakrylaatti, etyylietakrylaatti, propyyliakrylaatti, propyylietakrylaatti, butyyliakrylaatti, butyylietakrylaatti, dimetyyli-itakonaatti, dietyyli-itakonaatti, dimetyyli-2-metyleeniglutaraatti, dietyyli-2-metyleeniglutaraatti, dimetyylimaleaatti, dietyylifumaraatti ja dibutyylifumaraatti.

Käsiteltävänä olevassa menetelmässä käytettävät dispergoimisaineet ovat etyleenioksidin ja propyleenioksidin vesiliukoisia ^{segmentti} ~~monomerejä~~ ^{kuom,} ~~sekapoly-~~ ^{englan-} meerejä. Nämä yhdisteet ovat pysyviä ja tehokkaita dispergoimisaineita käsiteltävänä olevassa menetelmässä käytetyissä lämpötiloissa. Tyypillisiä ^{block} yhdisteitä ovat monet ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet, myyjä Wyandotte ^{Copol} Chemicals Co. Ne valmistetaan (kts. Pluronic Grid Approach, Volume 11, Wyandotte Chemicals Co., 1957) polymeroimalla etyleenioksidia polyoksi-propyleenin esivalmistetun polymeeri^{runson} ~~alustan~~ ^{runson} päätteisiin. Sekä polyoksi-propyleeni^{runson} ~~alustan~~ että polyoksietyleenipäätsegmenttien pituus ja molekyylipaino voivat vaihdella, ja siten saadaan suuri joukko tuotteita.

Käytetyn reagenssin ollessa ~~ammoniakki-tai~~ ammoniakkin emäksinen orgaaninen johdannainen on suositeltavaa käyttää etyleenioksidipropyleenioksidimöhkäsekapolymeerejä, joiden molekyylipainot ovat yli 3500 ja joissa on vähintään 50 paino-% etyleenioksidia. Sopiva yhdiste on esim. 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 20 paino-% etyleenioksidia. Muita sopivia dispergoimisaineita ovat Pluronic P-105 (mp. 6500, 50 % propyleenioksidia, 50 % etyleenioksidia), F-88 (mp. 11 250, 20 % propyleenioksidia, 80 % etyleenioksidia), F-108 (mp. 16 250, 20 % propyleenioksidia, 80 % etyleenioksidia) ja P-85 (mp. 4500, 50 % propyleenioksidia, 50 % etyleenioksidia).

Käytetyn reagenssin ollessa on hydrolysoiva happo on suositeltavaa käyttää ^{segmentti} ~~monomerejä~~ ^{kuom,} ~~sekapoly-~~ ^{englan-} meerien maksimimolekyylipainon on oltava noin 5400 ja etyleenioksidipitoisuus alle 50 paino-%.

Lisäesimerkkejä suositeltavista dispergoimisaineista ovat Pluronic P-104 (mp. 5400, 60 % propyleenioksidia, 40 % etyleenioksidia), Pluronic P-94 (mp. 4600, 60 % propyleenioksidia, 40 % etyleenioksidia), Pluronic P-84 (mp. 4200, 60 % propyleenioksidia, 40 % etyleenioksidia), Pluronic L-64 (mp. 2900, 60 % propyleenioksidia, 40 % etyleenioksidia) ja Pluronic L-103 (mp. 4600, 70 % propyleenioksidia, 40 % etyleenioksidia).

Reagenssina käytetty emäksinen orgaaninen tyypiyhdiste on tunnettu orgaaninen typpiämäs, joka pystyy korvaamaan polymeerin asetoksiryhmän hydroksyyli-ryhmällä. Käyttökelpoisten orgaanisten typpiämästen esimerkkejä ovat vahvat orgaaniset emäkset kuten tetrametyyliammoniumhydroksidi ja tetrametyyli-guanidiini, heikot orgaaniset typpiämäkset kuten piperidiini ja alkyyliamiinit kuten metyyliamiini, dimetyyliamiini, trimetyyliamiini, etyyliamiini, dietyyliamiini ja trietyyliamiini, alkanoliamiinit kuten etanoliamiini, dietanoli-amiini ja trietanoliamiini ja diamiinit kuten etyleenidiamiini ja trietyleenidiamiini. On suositeltavaa, että emäksinen orgaaninen tyypiyhdiste on vesi-liukoinen.

Käytettäessä reagenssina ammoniakkia se voi tietenkin olla kaasuna tai vesiliuksena, so. ammoniumhydroksidina ja väkevyydeltään sellainen, että reaktioseoksessa saavutetaan tarvittava ammoniakkipitoisuus.

Käytetyn ~~ammoniakkin~~ tai orgaanisen typpiämäksen määrä on saippuoitavien vinyyliaasetaatityksikköjen suhteen vähintään stökiometrinen. Saippuoitumisaste voi olla tarpeen mukaan noin 1-98 %. Suositeltava aste on noin 15-80 %. On suositeltavaa käyttää emäksen stökiometristä ylimäärää. Joskin voidaan käyttää emäksen kaksikymmentäkertaistakin määrää saippuoitavien vinyyliaasetaatityksikköjen moolia kohti, on suositeltavaa käyttää noin 1,1-3 moolia emästä vinyyliaasetaatityksikköjen moolia kohti.

Käytetty hydrolysoiva happo on tunnettu orgaaninen ~~tai epäorgaaninen~~ happo, joka pystyy katalysoimaan polymeerin asetoksiryhmän hydroksyyli-ryhmällä. Esimerkkejä tällaisista happokatalyyteistä ovat ~~kloorivetyhappo, rikkihappo, fosforihappo~~, bentseenisulfonihappo ja p-tolueenisulfonihappo. Reaktiossa niitä käytetään katalyyttisinä määrinä yleensä noin 0,1-10 paino-% sekapolymeeristä, mieluiten noin 1-5 paino-%. Saavutettu hydrolyysiaste voi tarpeen mukaan olla noin 1-98 %. Suositeltava aste on noin 15-80 %.

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

Luot.
mukaan

esim.
ammoniumhydroksidi

Dispergoitava ja reagoimaan saatettava etyleeni-vinyyliasetatti-sekapolymeeri panostetaan sopivaan reaktioastiaan veden, dispergoimisaineen ja valitun reagenssin kera. Tavallisesti veden määrä on noin 0,33-9 paino-osaa osaa kohti tavallisesti kiinteää sekapolymeeriä, 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 vaikeasti käsiteltävissä. Määrättyyn rajaun saakka dispersio tulee heinojakoisemmaksi polymeerikonsentraation kasvaessa muiden olosuhteiden pysyessä vakiona.

Dispersio valmistetaan lämpötilassa, joka ylittää etyleenivinyyliasetattisekapolymerin sulamispisteen ja alittaa sen hajoamislämpötilan. Yleensä dispersiolämpötila on noin 115-300°C, mieluiten noin 130-230°C. Tämän keksinnön menetelmässä käytetään syntyvää painetta ko. lämpötilassa.

Voidaan käyttää dispergoimislaitetta, joka pystyy välittämään vähintään keskinkertaisen leikkuuvoiman nesteseokseen kohotetussa lämpötilassa ja paineessa. 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 polymerin 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 kahteen tuntiin suositeltavan ajan 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.

Dispergoimisprosessin lopulla reaktioseos jäädytetään sopivaan, muovinpehmenemispisteen alittavaan lämpötilaan, mieluiten alle noin 100°C ja muodostuneet hienojakoiset hiukkaset voidaan eristää ja ottaa talteen sopivalla tavalla esim. suodattamalla, linkoamalla tai dekanttoimalla.

Tämän keksinnön mukaan valmistetuilla hydrolysoitujen etyleenivinyyliasetattisekapolymerien ainutlaatuisilla, hienojakoisilla ja pyöreillä hiukkasilla on monta käyttöä. Tärkein näistä on jauhepäällästäminen esim.

kovina, läpinäkyvinä ja kiinnittyvinä päällysteinä metalli- ja lasipinnoilla. Hienojakoinen muoto helpottaa käyttöä sähköstaattisissa päällystysmenetelmissä, joissa hiukkasten pyöreän muodon uskotaan parantavan päällystysprosessin kontrollia tasaisemman panosjakautuman ansiosta. Lisäksi ultrahieno hiukkaskoko on selvä etu, koska se mahdollistaa minimipaksuisia päällysteitä ja siten minimipäällystämiskustannuksia. Tämän keksinnön hienojakoisten hydrolysoitujen etyleeni-vinyylisasetaattijauheiden muita etuja ovat suhteellisen kapeat hiukkaskokojakautumat ilman lajittelua. Lajittelu on erittäin hankalaa jauheiden hiukkaskoon ollessa 10 ^{µm} ~~mikronia~~. Yleisesti ottaen käsiteltävänä olevan keksinnön hienojakoisten jauheiden valmistus on yksinkertaisempi ja halvempi menetelmä kuin vaihtoehtoiset jauheenvalmistusmenettelyt esim. jauhamalla ja 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

Sekoitettuun, paineenkestävään ja ulkopuolelta siirrettävällä sähkökuumentimella kuumennettuun astiaan lisättiin 300 g Pluronic F-108:n 9 %:sta vesiliuosta ja 300 g Elvax-150, joka on kiinteä etyleeni-vinyylisasetaattisekapolymeeri sisältäen 32-43 % vinyylisasetaattia. Astia kuumennettiin nopeasti 200°C:een, sitten alettiin sekoittaa 5000-10000 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 samanaikaisesti voitaisiin hydrolysoida ja dispergoida etyleeni-vinyylisasetaattisekapolymeerejä lisäämättä saippuoimisainetta tai hydrolyysikatalyyttiä. Tulokset ilmenevät alla olevasta taulukosta I.

esineen no!

Taulukko I

Kausi	Sekapolymeeri		Dispersion lisäys		Tuote	
	Merkintä	Paino-% vinyylisetaattia	Lämpöt. °C	Aika/min.	Hienojakoinen	Hydrolyysiaste 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

Yllä 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 saippuomisainetta ja hydrolyysikatalyyttiä. Käytettäessä saippuoimisaineena vahvaa epäorgaanista emästä kuten yllä mainitussa DDR-patentissa saavutetaan selvä saippuoitumisaste, mutta tuote ei ole hienojakoinen, mikä ilmenee alla olevasta taulukosta II.

Q-sämentin no!

Taulukko II

Olosuhteet*)

Kauppa

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- Saippu- jakoi- oitumi- nen, %	
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 kuunnennettiin nopeasti ko. lämpötilaan, sekoitettiin voimakkaasti (mikäli sekoitusta käytetään) ko. lämpötilassa, sekoitettiin hitaammin ko. lämpötilassa ilmoitetun ajan, sekoitettiin hitaammin ja jäähdytettiin ko. lämpötilasta 150°C:een, jäähdytettiin lopuksi 90°C:een ja poistettiin (kaksi viileistä vaihetta ei ilmene taulukosta).

Esimerkit 11-18

Nämä esimerkit kuvaavat etyleeni-vinyylisetaattisekapolymeerien samanaikaista saippuointia ja dispergointia hienojakoiseen muotoon toteutettaessa menetelmä orgaanisen typpiemäksen ~~tai ammoniakki~~ läsnäollessa saippuomisaineena.

Menetelmä taulukon I saippuoitujen polymeerien valmistamiseksi toistettiin käyttäen lisäksi vaihtelevia määriä typpiemästä. Tulokset ilmenevät taulukosta III.

osimerdin w!

Taulukko III

Sekapolymeri ^a laippapaino	Saippuoimisaine	Lisätty määrä moollia	Prosessi- lämpötila °C	Tuote	
				Hienojakoinen	Saippuoituminen, paino-%
Elvax 150	NH ₄ OH	0,05	185-200	kyllä	4,0
Elvax 150	NH ₄ OH	0,05	210-250	"	4,5
Elvax 150	NH ₄ OH	0,50	210-250	"	39,4
Elvax 150	NH ₄ OH	0,50	210-250	"	40,0
Elvax 150	dimetyyliaminoetanoli	0,50	214-250	"	4,2
Elvax-220	dimetyyliaminoetanoli	0,50	210-250	"	7,1
Elvax-220	piperidiini	0,50	200*	"	13
Elvax-220	tetrametyyliguanidiini	0,46	200*	"	21,4

13

*) Pidettiin 90 minuuttia 200°C:ssa hitaasti sekoittaen seitsemän minuutin voimakkaan alkusekoituksen jälkeen.

Esimerkit 19-24

Suoritettiin samanaikainen hydrolysoimis-dispergoimisreaktio kuin esimerkeissä 1-10 käyttäen p-tolueenisulfonihappoa hydrolysoimisaineena ja joko Pluronic F-108:n (80 % etyleenioksidia) tai Pluronic P-104:n (40 % etyleenioksidia) 9 %:sta vesiliuosta dispergoimisaineena. Tulokset ilmenevät taulukosta IV.

opiminen no!

Taulukko IV

Sekapolymeeri		Pluronic-dispergoimisaine		Olosuhteet		Tuote	
Kauppa-Nimi	Paino-% vinyyliasetaatia	Kauppa-Nimi	Paino-%	Happolisäys, Lämpöt. °C	Aika, min.	Hieno-jakoinen	Hydrolyysi paino-%
Elvax-220	27-29	F-108	9	0.006	200	7	22
Elvax-220	27-29	F-108	9	0.006	200	37	14
Elvax-220	27-29	F-108	9	0.013	200	7	16
Elvax-220	27-29	P-104	9	0.013	200	7	28
Elvax-150	32-34	P-104	9	0.013	200	7	32

mahtia suuk 10

Taulukosta IV käy ilmi, että joskin voidaan käyttää 50 % tai enemmän etyleenioksidia sisältäviä dispergoimisaineita, saadaan hieman parempia tuloksia dispergoimisaineilla, joissa on vähemmän kuin 50 % etyleenioksidisyksiköjä.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä asettyyliryhmien poistamiseksi etyleeni-vinyyliaasetatti-
polymeereistä, t u n n e t t u siitä, että sekoitetaan voimakkaasti maini-
tun sulassa tilassa olevan polymeerin vesidispersiota hydrolysoimisaineen
ja dispergoimisaineen läsnäollessa, jolloin hydrolysoimisaineena on hydroly-
soiva happo, ~~ammoniakki tai~~ emäksinen orgaaninen typpiyhdiste ja dispergoi-
misaineena etyleenioksidin ja propyleenioksidin vesiliukoinen ~~mönkäleseka-~~
polymeeri, sekä jäädytetään dispersio hienojakoisen tuotteen saamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mönkälesekapolymeerin molekyylipaino on yli noin 2900 ja se sisältää vähintään 30 paino-% etyleenioksidia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mönkälesekapolymeerin molekyylipaino on yli noin 3500 ja se sisältää vähintään 50 paino-% etyleenioksidia.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mönkälesekapolymeerin molekyylipaino on noin 2900 - ~~noin~~ 5400 ja se sisältää vähintään 30 paino-% etyleenioksidia.

5. Jonkun patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäksinen orgaaninen yhdiste on vähintään yksi seuraavista: tetrametyyliammoniumhydroksidi, tetrametyyliguanidiini, ~~ammoniakki, metyyliamiini, dimetyyliamiini, trimetyyliamiini, etyyliamiini, dietyyliamiini, piperidiini, trietyyliamiini, etanoliamiini, dietanoliamiini, etyleenidiamiini tai trietyleenidiamiini.~~

6. Jonkun patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäksinen orgaaninen typpiyhdiste on vesiliukoinen.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäksinen orgaaninen typpiyhdiste on ammoniakki.

8. Jonkun patenttivaatimusten 5-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäksistä orgaanista typpiemästä on vähintään stökiometrinen määrä suhteessa poistettavien asettyyliryhmien määrään.

9. Jonkun patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo on kloorivetyhappo, rikkihappo, fosforihappo, bentseenisulfonihappo tai p-tolueenisulfonihappo.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo on p-tolueenisulfonihappo.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happoa on läsnä vähintään katalyyttinen määrä.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happoa on läsnä noin 0,1-10 paino-% polymeeristä laskettuna.

13. Jonkun patenttivaatimusten 1-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersio sisältää noin 0,33-9 paino-osaa vettä osaa kohti polymeeriä ja noin 0,5-25 paino-osaa ^{seksikato-} ~~monokato-~~sekapolymeeriä 100 osaa kohti polymeeriä.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että dispersio sisältää 0,8-4 osaa vettä osaa kohti polymeeriä ja 2-10 osaa ~~monokato-~~sekapolymeeriä 100 osaa kohti polymeeriä.

15. Jonkun patenttivaatimusten 1-14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on 115-300°C. *hyväksytty lämpötila 150-200*

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on 130-230°C.

17. Jonkun patenttivaatimusten 1-16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muodostunut kiinteä ja hienojakoinen muovi eristetään dispersiosta ja että siinä on hyvin vähän kooltaan noin 25 ^{mm} ~~mikronia~~ ylittäviä hiukkasia, keskimääräinen hiukkaskoko on alle noin 10 ^{mm} ~~mikronia~~ ja muoto lähes pyöreä.

Vaat. 1

- 8

- 11

- 11

- 11

- 11

Vaat. 1
johdantoon

PATENTKRAV.

1. Förfarande för avlägsnande av acetylgrupper från eten-
-vinylacetat-polymerer vilket omfattar kraftig omröring av en vatten-
dispersion av nämnda polymer i smält form vid en temperatur under
sönderdelningstemperaturen för polymeren i närvaro av ett hydrolyserings-
medel och ett dispergermedel k ä n n e t e c k n a t av att hydrolys-
medlet är ett av följande: en hydrolyserande syra, ammoniak eller
en basisk organisk kväveförening, och dispergermedlet utgör en vatten-
löslig segmentsampolymer av etylenoxid och propylenoxid och kylning
av dispersionen för erhållande av en produkt i finfördelad form.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t
av att segmentsampolymeren har en molekylvikt över ungefär 2900 och
innehåller minst 30 viktprocent etylenoxid.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t
av att segmentsampolymeren har en molekylvikt över ungefär 3.500 och
innehåller minst 50 viktprocent etylenoxid.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t
av att segmentsampolymeren har en molekylvikt av från ungefär 2900
till ungefär 5400 och innehåller minst 30 viktprocent etylenoxid.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e-
t e c k n a t av att den basiska organiska kväveföreningen utgör
minst en förening från den grupp som väljes bland tetrametylammonium-
hydroxid, tetrametylguanidin, ammoniak, metylamin, dimetylammin,
trimetylammin, etylamin, dietylammin, piperidin, trietylammin, etanolamin,
dietanolamin, trietanolamin, etylendiamin eller trietylendiamin.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e-
t e c k n a t av att den basiska organiska kväveföreningen är
vattenlöslig.
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t
av att den basiska organiska kväveföreningen utgöres av ammoniak.
8. Förfarande enligt något av patentkraven 5-7, k ä n n e t e c k-
n a t av att den basiska organiska kväveföreningen finnes närvarande
i åtminstone stökiometrisk mängd i förhållande till den mängd acetyl-
grupper som skall avlägsnas.
9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e-
t e c k n a t av att syran är saltsyra, svavelsyra, fosforsyra,
bensensulfonsyra eller p-toluensulfonsyra.
10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t
av att syran är p-toluensulfonsyra.

11. Förfarande enligt patentkravet 9 eller 10, k ä n n e t e c k n a t av att åtminstone en katalytisk mängd syra finnes närvarande.
12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t av att syran finnes närvarande i en mängd av från ungefär 0,1 till 10 viktprocent, räknat på vikten av polymer.
13. Förfarande enligt något av patentkraven 1-12, k ä n n e t e c k n a t av att dispersionen innehåller ungefär 0,33 till 9 viktdelar vatten per del polymer och ungefär 0,5 till 25 viktdelar av segmentsampolymeren per 100 delar polymer.
14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t av att dispersionen innehåller 0,8-4 delar vatten per del polymer och 2-10 delar segmentsampolymer per 100 delar polymer.
15. Förfarande enligt något av patentkraven 1-14, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen är från 115 till 300°C.
16. Förfarande enligt patentkravet 15, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen är 130-230°C.
17. Förfarande enligt något av patentkraven 1-16, k ä n n e t e c k n a t av att det resulterande stelnade finfördelade hartset utvinnes ur dispersionen och väsentligen saknar partiklar överstigande ungefär 25 mikron i storlek, har en talmedelpartikelstorlek under ungefär 10 mikron och är väsentligen sfärisk i form.

National Distillers and
Chemical Corporation

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 _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

Da-jo Kurki

Allekirjoitus