



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 60023

C (45) Patentti myönnetty 10 11 1981
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 L 23/08, 27/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin 21.7.72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 04.08.72
(23) Alkuperä — Giltighetsdag 04.08.72
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 07.02.73
(44) Nähtävöksiäminen ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.07.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 06.08.71

USA(US) 169792 Toteennäytetty-Styrkt

(71) E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 19898, USA(US)

(72) Clarence Frederick Hammer, Wilmington, Delaware, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Eteeni/hiilimonoksidi/termonomeeri-polymeereja sisältävät koostumukset -
Kompositioner innehållande eten/kolmonoxid/termonomer-polymerer

Tämä keksintö koskee polymeerikoostumuksia, jotka sisältävät eteeni/hiilimonoksidi/termonomeeri-kopolymeereja seoksena kiinteään orgaanisen polymeerin kanssa.

Eteenipolymeereille on tunnusomaista alhainen polaarisuus. Tässä suhteessa ne muistuttavat vahoja, niiden dielektrinen vakio on pieni ja ne liukenevat kuumaan öljyihin, kuumaan vahaan ja kuumiin hiilivetyihin. Eräissä tapauksissa voi olla suotavaa lisätä eteenipolymeerien polaarisuutta, jotta saataisiin parempi adheesio polaarisempiin materiaaleihin ja parempi vastustuskyky hiilivetyliuotteita ja öljyjä vastaan. Pieni määrä polaarisuutta voidaan lisätä eteeniketjuun lisäämällä siihen tyydyttämättömiä orgaanisia estereitä, kuten vinyyliaasettia tai akrylaatteja. Suuren polaarisuuden saamiseksi tarvitaan suuria esterimääriä, jotka vuorostaan vaikuttavat haitallisesti pitkän, taipuisan eteeniketjun sisäisiin edullisiin ominaisuuksiin, esim. alhaiseen hintaan, hyvään lämpökäytettävyyteen jne. Tämän vuoksi on suotavaa nostaa eteenipolymeerin polaarisuutta siten, että sen hiilivetyketju säilyy muuttumattomana.

Kaupallisesti saatavat muovit, kuten polyvinyylikloridi, nitroselluloosa ja selluloosa-asetaatti, ovat käyttökelpoisia puristettaessa esineitä, joille halutaan saada suuri lujuus. Tähän liittyy kuitenkin haittana hauraus, joten on suotavaa vähentää käytetyn muovin jäykkyyttä. Tämä tehdään tavallisesti lisäämällä pehmittimiä, so. alhaisen molekyylipainon omaavia materiaaleja, jotka ovat yhteensopivia kyseessä olevan muovin kanssa. Polyvinyylikloridin pehmittiminä on käytetty monia eri materiaaleja. Nämä materiaalit ovat viskositeetiltaan sellaisia nesteitä, että ne luonnehditaan tavallisesti öljymäisiksi tai siirappimaisiksi. Myös "polymeerisiksi" ilmoitettujen molekyylipaino on muutamia tuhansia tai pienempi, ja ne ovat todellisuudessa erittäin viskooseja liuoksia 25°C:ssa. Pienen molekyylipainon omaavilla polyvinyylikloridin pehmittimillä on yhteisenä epäkohtana se, että ne pystyvät liikkumaan seoksesta valmistetuissa esineissä ja siirtyvät täten helposti esineen pinnalle. Tästä johtuen saippuavesi, liuotin tai vieläpä hidas haihtuminen poistaa ne. Tämän vuoksi tarvitaan pysyvämpiä pehmittimiä polyvinyylikloridia varten.

Esiteltävän keksinnön kohteena on taipuisien kalvojen sekä jäykkien tai puolijäykkien, sitkeiden esineiden valmistuksessa käytettävä polymeerikoostumus, joka sisältää seoksena kopolymeeria ja kiinteätä vinyylihalogenidipolymeeria.

Keksinnön mukaiselle polymeerikoostumukselle on tunnusomaista, että se sisältää 5-95 paino-% seoksen painosta kopolymeeria, joka koostuu (a) 40-80 paino-%:sta eteeniä, (b) 3-30 paino-%:sta hiilimonoksidia ja (c) 5-60 paino-%:sta yhtä tai useampaa näiden kanssa kopolymeroituvaa termonomeeria, joista on muodostettu kiinteää kopolymeeriä, ja 95-5 paino-% kiinteätä vinyylihalogenidipolymeeria valittuna seuraavista: polyvinyylihalogenidihomopolymeerit ja vinyylihalogenidikopolymeerit, joissa vinyylihalogenidin osuus on vähintään 80 paino-% kopolymeerista, ja komonomeereina on olefiineja, vinyliasetaatti, vinyylieettereitä tai vinyylihalogenideja.

Edullisia kopolymeereja ovat sellaiset, jotka sisältävät noin 56-76 % eteeniä, 3-15 % hiilimonoksidia ja 10-34 % termonomeeriä. Edullisimmin kopolymeerin termonomeerinä on vinyliasetaatti. Kopolymeerien sulamisindeksi on edullisesti 1-500.

Termillä "polyvinyylikloridi" tarkoitetaan tässä hakemuksessa vinyyli-kloridin homopolymeerejä samoin kuin sen kopolymeerejä, jotka sisältävät aina 20 %:iin asti muita monomeerejä, kuten vinyliasetaattia, propyleeniä, eteeniä, butyyli-vinyylieetteriä, dietyylimaleaattia, dimetyylifumaraattia jne. Sopiva on myös kloorattu polyvinyylikloridi, jollainen on esitetty ranskalaisessa patentissa 1 220 932.

Kun keksinnön mukaisia koostumuksia käytetään kalvojen valmistuksessa niin ne sisältävät sopivasti 30-65 % polyvinyylikloridia ja 35-70 % kopolymeeriä, joka koostuu oleellisesti 40-80 %:sta eteeniä, 10-60 %:sta vinyliasetaattia ja 3-30 %:sta hiilimonoksidia. Valmistettaessa jätettä esineitä, seoskoostumus sisäl-

tää edullisesti 75-95 % polyvinylikloridia ja 5-25 % kopolymeeriä, joka muodostuu pääasiassa 40-80 %:sta eteeniä, 5-50 %:sta vinyliasetaattia ja 3-10 %:sta hiilimonoksidia. Puolijäykille esineille suositellaan koostumusta, joka sisältää 50-75 % polyvinylikloridia ja 20-50 % kopolymeeriä, joka sisältää pääasiallisesti 40-80 % eteeniä, 5-50 % vinyliasetaattia ja 3-10 % hiilimonoksidia. Keksinnön mukaisesti saadaan myös helposti käsiteltäviä koostumuksia, jotka sisältävät 5-30 % polyvinylikloridia ja 70-95 % edellä mainittuja kopolymeerejä.

Valmistettaessa keksinnön mukaisen koostumuksen kopolymeerejä käytetään kaupallisesti saatavaa eteeniä, hiilimonoksidia ja muita monomeerejä, joiden puhtaus on noin 100 %. Käytettävän reaktioastian tulee kestää suuria paineita ja lämpötiloja ja olla varustettuna suurinopeuksisella moottorikäyttöisellä sekoitajalla ja paineenpoistovenkitylillä samoinkuin vaipoilla varustetuilla seinämilylä lämmitys- ja jäähdytysnesteiden kierrätystä varten lämpötilan säätämiseksi. Hiilimonoksidia ja muita monomeerejä pumpataan eteenimonomeerin syöttövirtaan reaktorin paineessa ja sitten monomeerien seos pumpataan reaktorin paineessa reaktoriin joko yhdessä tai erikseen. Katalysaattoria pumpataan tarvittaessa reaktoriin erillisen syöttöjohdon kautta.

Reaktorissa on kopolymeerin ja monomeerin seosta ja painetta pienennetään seoksen virratessa erottimeen. Monomeerit poistuvat erottimesta ja ne joko hävietään tai pumpataan uudestaan reaktoriin monomeerien lisäysten kanssa. Sula kopolymeeri poistetaan erottimesta, jäähdytetään ja käsitellään edelleen, esimerkiksi kopolymeeri voidaan leikata sopiviksi kappaleiksi tai sekoittaa ennen jäähdytystä sopivien määrien kanssa muita polymeerejä, kuten polyvinylikloridin kanssa jne. sen käsittelyominaisuuksien parantamiseksi.

Eteenin, hiilimonoksidin, monomeerien ja katalysaattorin virtausta valvotaan huolellisesti niin, että ne saapuvat reaktoriin jatkuvasti vakiomoolisuhteissa ja samalla nopeudella, jolla tuote ja reagoimattomat monomeerit poistuvat reaktorista. Nopeudet ja moolisuhteet säädetään siten, että kopolymeerituotteeseen saadaan, painon mukaan, 40-80 % eteeniä, 3-30 % hiilimonoksidia ja 5-60 % muita termonomeereja. Tehokasta sekoitusta, tavallisesti vähintään teholla 50 kW reaktorin m³:ä kohti, käytetään reagoivien monomeerien pitämiseksi tehokkaasti sekoitettuuina kauttaaltaan reaktorissa. Reaktorin lämpötilan tulee olla vähintään 140°C. On edullista, jos reaktorin lämpötila pidetään alueella noin 155-300°C, kaikkein edullisimmin 155-225°C, ja että reaktorin paine pidetään alueella 350-4 200 kp/cm², edullisesti noin 1 400-2 500 kp/cm².

Kopolymeerejä valmistettaessa on tärkeää, että reaktorissa eteenin, hiilimonoksidin ja termonomeerin painosuhteet pysyvät tasaisina. Mistään monomeereista ei saa olla vajuusta siten, että vain yksi tai kaksi monomeeria reagoivat. Koska eri monomeerit reagoivat eri nopeuksilla, suurempi prosenttimäärä nopeammin reagoivia monomeereja reagoi määrättynä aikana. Tämän vuoksi vaihtelee eri monomeerien syöttönopeus. Täten, hiilimonoksidi reagoi noin viisi kertaa eteeniä nopeammin niin, että kun 10 % läsnäolevasta eteenistä on siirtynyt polymeeriin, noin

50 % hiilimonoksidia on läsnä polymeerissä. Määrätyn kopolymerin valmistukseen tarvittavat olosuhteet vaihtelevat riippuen termonomeerin reaktiivisuudesta, esim. vinyylisetaatti reagoi suunnilleen samalla nopeudella kuin eteeni, kun taas muut termonomeerit, kuten metyylimetakrylaatti, reagoivat likimain yhtä nopeasti tai nopeammin kuin hiilimonoksidi.

Prosessissa käytetty vapaaradikaali-polymerointikatalysaattori voi olla joku niistä, joita tavallisesti käytetään eteeniä polymeroitaessa, kuten peroksidit, peresterit, atsoyhdisteet tai perkarbonaatit. Näistä ryhmistä valittuja yhdisteitä ovat dilauroyyliperoksidi, ditertiäärinen butyyliperoksidi, tertiäärinen butyyliperisobutyraatti, tertiäärinen butyyliperasetaatti, α, α' -atsobisisobutyronitriili ym. Tavallisesti katalysaattori liuotetaan sopivaan inerttiin orgaaniseen nestemäiseen liuottimeen, kuten bentseeniin, kerosiiniin, mineraaliöljyyn tai liuotinseokseen. Käytetään tavanomaista katalysaattoritasoa, so. noin 25-2 500 ppm, edullisesti noin 75-500 ppm, laskettuna reaktoriin syötettyjen monomeerien painosta.

Keksinnön ymmärtämiseksi kuvataan seuraavassa suuripolymeeristen aineiden luonnetta ja niiden seoksista saatavia etuja. Suuripolymeeriset seokset voidaan jakaa kolmeen laajaan luokkaan. Ensimmäiseen luokkaan kuuluvat seokset, jotka ovat yhteensopivia aidoimmassa mielessä, so. molekyylimittakaavassa. Sellaiset seokset muodostavat kirkkaita kalvoja. Toiseen luokkaan kuuluvat seokset, jotka eivät ole täydellisesti yhteensopivia molekyylimittakaavassa, mutta joilla on riittävä määrä molekyyläaristä yhteensopivuutta tai molekyyläaristä vuorovaikutusta käyttökelpoisten polymeeristen seosmateriaalien valmistamiseksi. Tällaiset seokset antavat tavallisesti läpinäkyvyyttä tai sameita kalvoja, jotka värittyvät (esim. muuttuvat valkoisiksi) kaksinkertaisiksi taivutettaessa, vaikkakin kalvot ovat vahvoja ja sitkeitä ja yleensä vastustavat repeytymistä. Nykyisin kaupallisesti saatavissa olevat polymeeriseokset, jotka sopivat toiseen yhteensopivaisuusryhmään, ovat materiaaleja, kuten ABS-hartseja tai suuren iskukestävyyden omaavia polystyreenejä. Kolmanteen polymeeriseosten luokkaan kuuluvat seokset, joissa käytettyjen kahden polymeerisysteemin yhteensopivuus on niin alhainen, ettei niitä voida käyttää yhdessä. Sellaiset kahdesta lujasta materiaalista valmistetut seokset ovat hauraita ja helposti repeytyviä.

Esiteltävä keksintö kohdistuu kahteen ensimmäiseen laajaan yhteensopivaisuusluokkaan. Termiä "yhteensopivuus" käytetään tässä hakemuksessa tarkoittamaan yhteensopivuutta kahdessa ensimmäisessä merkityksessä. Edellä esitetty kopolymerit ovat niihin sisältyvien hiilimonoksidin ja termonomeerien johdosta sopivia tiettyjen seosten valmistamiseen muiden orgaanisten polymeerien kanssa, jolloin saadaan täydellinen molekyyläarinen yhteensopivuus ja muodostuu suuren lujuuden ja sitkeyden omaavia kirkkaita tuotteita. Esiteltävän keksinnön mukaisissa muissa systeemeissä hiilimonoksidin ja termonomeerien läsnäolo esiteltävän keksinnön mukaisissa kopolymereissa voi aiheuttaa sellaisen molekyyläarisen vuorovaikutuksen tämän keksinnön mukaisen kopolymerin ja seoksen toisen komponentin välille, että seos on käyttökelpoinen ja sillä on hyvä fysikaalinen lujuus huolimatta siitä, että se on himmeä tai läpikuultava mikä osoittaa, ettei molekyyläarinen yhteensopivuus ole täydellinen.

Yleisesti, esiteltävän keksinnön mukaisia kopolymeerejä voidaan sekoittaa muiden orgaanisten polymeerien kanssa missä tahansa lisäysjärjestyksessä jotain tavanmukaista menetelmää käyttäen, kuten liuossekoituksen tai sulatesekoituksen avulla valssimyllyssä, suulakepuristimessa tai Banburysekoittimessa, jolloin tulokseksi saadaan sekapolymeerikoostumusta, joka sisältää keskenään sopivat määrät seospolymeeriä ja esiteltävän keksinnön mukaista kopolymeeriä. Seos sisältää 5-95 % esiteltävän keksinnön mukaista kopolymeeriä ja 5-95 % seospolymeeriä (painon mukaan). Jos halutaan valmistaa tahmeaa kopolymeeriä, sen käsittelyominaisuuksia voidaan parantaa sekoittamalla aluksi 5-30 % haluttua kovempaa seospolymeeriä siihen, ja sekoittamalla tämän jälkeen haluttaessa seospolymeerin lisämääriä. Lisätyn kopolymeerin määrätty yhteensopivuustaso riippuu käytetystä seospolymeeristä, käytetystä kopolymeeristä ja seoksesta valmistetuille muotokappaleille halutuista fysikaalisista ominaisuuksista (esim. notkea kalvo; jäykkä tai puolijäykkä esine).

Esiteltävän keksinnön mukaisia seoskoostumuksia valmistettaessa käytetyillä seospolymeereillä (kiinteät orgaaniset polymeerit) on suositeltavasti polaarisia ominaisuuksia, jolloin kopolymeerit voivat olla niiden kanssa yhteensopivia molekyylimittakaavassa, so. seokset ovat kirkkaita. Seospolymeerit, joita voidaan käyttää, ovat vinyylihalogenidipolymeerejä, joissa vinyylihalogenidia on vähintään 80 prosenttia polymeerin painosta, kuten polyvinylikloridi, vinylikloridin kopolymeerit olefiinien (erikoisesti eteenin ja propyleenin) vinyyliasetaatin ja vinyylieetterien kanssa, vinyylideenihalogenidipolymeerit, kuten polyvinyylideenifluoridi ja vinyylideenikloridin ja vinylikloridin kopolymeeri.

Valmistettaessa muotokappaleita keksinnön mukaisista sekapolymeerikoostumuksista, joihin sisältyy edellä mainittuja kopolymeerejä, muita aineita voidaan lisätä niiden tavanmukaista vaikutusta vastaavasti. Esimerkiksi voidaan käyttää antioksidantteja, ultraviolettistabiloijia, pehmentimiä, pigmenttejä, täyteaineita, liukastimia ja halkeilua estäviä aineita jne.

Esiteltävän keksinnön mukaisia seoksia voidaan käyttää valmistettaessa notkeita kalvoja, jätkeä esineitä, puolijätkeä esineitä jne. Alalla ei ole käytössä tarkkaa määritelmää termejä notkea, puolijätkeä tai jätkeä varten. Nämä termit riippuvat käyttötarkoituksesta. "Jätkeä" tavallisesti merkitsee määrättyä materiaalista saavutettavissa olevaa maksimaalista jätkeä ja "puolijätkeä" tavallisesti tarkoittaa jotain, joka on vähemmän jätkeä kuin suurin mahdollinen. Polyvinylikloridille "jätkeä" tavallisesti tarkoittaa $24\ 600-42\ 200\ \text{kp/cm}^2$, "puolijätkeä" $3\ 500-24\ 600\ \text{kp/cm}^2$ jätkeä ja "pehmeä" (tai taipuisa) $35-3\ 500\ \text{kp/cm}^2$ jätkeä (100 % Secant-moduli).

Kun seospolymeerina on polyvinylikloridi, taipuisia kalvoja voidaan valmistaa seoskoostumuksesta, joka sisältää 30-65 % polyvinylikloridia ja 35-70 % kopolymeeriä, joka sisältää 40-80 % eteeniä, 10-60 % vinyylisasetaattia ja 3-30 % hiilimonoksidia. Jos muita termonomeerejä kuin vinyylisasetaattia käytetään eteenin

ja hiilimonoksidin kanssa, voidaan edullisesti käyttää vaihtelevia määriä näitä termonomeerejä. Jäykkiä esineitä voidaan valmistaa seoskoostumuksesta, joka sisältää 75-95 % polyvinyylikloridia ja 5-25 % kopolymeeriä, joka sisältää pääasiassa vähintään 40 % eteeniä, 5-50 % vinyyliasettaattia ja 3-10 % hiilimonoksidia. Puolijäykkiä esineitä voidaan valmistaa seoskoostumuksesta, joka sisältää 50-75 % polyvinyylikloridia ja 25-50 % kopolymeeriä, joka sisältää 50-75 % polyvinyylikloridia ja 25-50 % kopolymeeriä, joka sisältää pääasiassa vähintään 40 % eteeniä, 5-50 % vinyyliasettaattia ja 3-10 % hiilimonoksidia.

Jos käytetään muiden termonomeerien muita seoksia, vaihtelevia prosenttimääriä termonomeeriä voidaan käyttää kopolymeerissä ja kopolymeeriä seoksessa.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä. Prosenttimäärät ja osat ovat painon mukaan sekä esimerkeissä että patenttivaatimuksissa, ellei toisin ole mainittu.

Esimerkit 1-26

Eteenin, hiilimonoksidin ja termonomeerin (joko vinyyliasettaatti, metyyli-metakrylaatti, vinyylipropionaatti, metyylivinyylieetteri tai isobutyliasettaatti jne., kuten taulukossa I on esitetty) kopolymeerejä valmistettiin sekoittamalla kutakin monomeeria taulukossa I esitetyllä syöttönopeudella ja johtamalla sitten muodostunut seos 700 cm³:n suuruiseen voimakkaasti sekoitettuun reaktioastiaan yhdessä katalysaattorin kanssa (tyyppi ja määrä esitetty taulukossa I). Katalysaattoria syötettiin määrinä, jotka riittävät täydellisen konversion saamiseen.

Eri esimerkeissä reaktorin paine ja lämpötila pidettiin 1 700 ja 1 900 kp/cm²:n sekä 160 ja 230°C:n välissä. Viipymisaika reaktorissa oli 4,5 minuuttia. Konversiot olivat noin 10 % (syötetyistä monomeerien kokonaismääristä).

Reaktioseos poistettiin reaktorista ja sula terpolymeeri jäähdytettiin ja leikattiin pelleteiksi. Sulamisindeksi määrättiin ASTM D 1238-65 T:n mukaan, olosuhteet E, ja ne on esitetty taulukossa I. Valittujen esimerkkien kopolymeerien seuraavat fysikaaliset ominaisuudet osoittavat tuotteen olevan sopivaa sekoitettavaksi polymeerien, kuten polyvinyylikloridin jne. kanssa (ASTM D 882, 25,4 cm/min. vetolujuutta varten, 2,5 cm/min. jännitysmodulia varten):

Kopolymeeri esimerkki n:o	Vetolujuus kp/cm	Jännitysmoduli kp/cm	Venymä %
12	74	90	960
1	118	117	880
13	88	68	660
3	38	19	1 310

Taulukko I

Esim. n:o	Kopolymeerin synteesi				Lämpötila (°C)	Sulamis- indeksi kp/cm ²	Kopolymerituote Kopolymeri- tyyppi	Monomeeri- suhde	Pitoisuus kg/1 000 kg kohti polymeerituotetta	E/termonomeeri/ CO paino-osaa	Syöttösuhde Konversio							
	Reaktio-olosuhteet																	
	Katalyysaattori																	
	Tyyppi																	
1	E/VA/CO	67/18/15	1,0	1 900	177		t-bu-peroksi- isobutyraatti		0,27	6,5/2/0,22	10,6							
2	E/VA/CO	76/15/9	0,16	1 900	180		atsodi-isobuty- ronitriili		0,045	7,9/1,7/0,1	9,9							
3	E/VA/CO	57/31/12	18	1 900	180		"		0,52	9/5,2/0,35	10,0							
4	E/VA/CO	62/29/9	15	1 900	181		"		0,6	7,8/3,5/0,15	9,5							
5	E/VA/CO	69/25/6	5	1 900	180		"		0,45	11,1/4,1/0,12	9,7							
6	E/VA/CO	71/26/3	28	1 900	181		"		0,46	10,6/4,1/0,07	10,0							
7	E/VA/CO	69/23/8	8	1 900	180		"		0,34	11/4,1/0,11	10,3							
8	E/VA/CO	56/31/13	18	1 900	180		"		0,52	9/5,2/0,35	10,0							
9	E/VA/CO	62/27/11	25	1 900	179		t-bu-peroksi- isobutyraatti		0,16	7,8/3,1/0,14	10,4							
10	E/VA/CO	66/27/11	24	1 900	179		"		0,25	7,8/3,3/0,13	9,5							
11	E/VA/CO	60/25/5	5	1 900	180		"		0,08	7,8/2,9/0,15	10,3							
12	E/VA/CO	63/26/11	50	1 900	181		"		0,31	11,2/4,1/0,35	10,2							
13	E/VA/CO	66/26/8	10	1 900	180		"		0,15	12,7/4,3/0,2	12,3							
14	E/VA/CO	64/24/12	0,4	1 900	180		"		0,14	10,2/3,1/0,3	9,8							
15	E/VA/CO	66/19/15	2,4	1 900	180		"		0,36	7,9/1,8/0,3	10,3							
16	E/VA/CO	69/23/8	8	1 900	180		atsodi-isobutyro- nitriili		0,34	11/4,1/0,11	10,3							
17	E/MMA/CO	74/21/5	2,4	1 900	180		t-bu-peroksi- isobutyraatti		1,9	9,4/0,4/1/0,3	9,8							
18	E/VP/CO	61/24/15	2500	1 900	185		"		0,42	7,5/2,6/0,3	8,8							
19	E/MVE/CO	62/23/15	345	1 900	182		"		0,5	5/5/0,35	9,7							
20	E/IA/CO	57/34/9	0,5	1 900	185		"		0,34	10/0,5/0,32	11,0							
21	E/VA/CO	61/28/11	58	1 900	160		"		0,33	11/4,1/0,35	10,8							
22	E/VA/CO	66/26/8	42	1 900	200		"		0,33	11/4,1/0,35	10,8							
23	E/VA/CO	64/26/10	96	1 900	230		t-bu-perasettaatti		0,20	11/4,1/0,3	10,5							
24	E/DMAEMA/CO	68/17/15	2,9	1 900	185		atso-di-isobutyro- nitriili		3,8	11,5/0,34/0,4	9,7							
25	E/neohexee- ni/CO	N.D.	4	1 690	193		t-bu-perasettaatti		0,57	10/1,2/0,25	11,0							
26	E/MMA/CO	75/10/15	150	1 900	210		atso-di-isobutyro- nitriili		11,0	10/0,15/0,52	9,5							

VA on vinyylasettaatti, MMA on metyyylimetakrylaatti, VP on vinyylipropionaatti, MVE on metyylivinyylieetteri, IA on isobutyryliakrylaatti, DMAEMA on dimetyyliaminoettyylimetakrylaatti

VA on vinyylasettaatti, MMA on metyylimetakrylaatti, VP on vinyylipropionaatti, MVE on metyylivinyylieetteri, IA on isobutyliakrylaatti, DMAEMA on dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti

Esimerkit 27-36

Nämä esimerkit käsittelevät seosten valmistamista esimerkkien 1-26 kopoly-meereistä polyvinyylikloridin tai modifioitujen vinyylikloridipolymeerien, vahan tai butyraatin kanssa.

Esimerkki 27

Yhtä suuret määrät esimerkin 1 kopolymeeriä (eteeni/vinyyliasetaatti/hiili-monoksidi, 67/18/15) ja General Tire and Rubber Company'n "Vygen" 110 polyvinyyli-kloridia sekoitettiin seuraavasti. Materiaalit sekoitettiin valssaamalla 75 mm:n valssilaitteessa kuumennettuna 180°C:een, korkeimman lämpötilan ollessa 185°C. Polyvinyylikloridi stabiloituna di(substituoitu)-tina S,S'-bis(iso-oktyylimerkapto-asetaatii)-termostabilisaattorilla ("Thermolite" 31, jota myy M & T Chemicals Inc.) johdettiin valssiin ensin ja sitten lisättiin kopolymeeriä. Aineosien kokonais-lisäysaika oli 2-3 minuuttia ja kokonaisvalssausaika riittävää sekoittumista varten oli 10-12 minuuttia. Seos otettiin pois kuumasta valssilaitteesta ja levitettiin johtamalla se huoneen lämpötilassa olevan valssin lävitse. Seos, joka oli kirkas, muotoiltiin sitten normaaleiksi 0,25 mm:n paksuiksi testilevyiksi puristusvalun avulla 185-190°C:ssa 2 800 kp/cm² paineessa ja kiertoajan ollessa 3-5 minuuttia täydellä paineella tapahtuvan asteettaisen jäähtymisen seuraamana. Tulokset ovat taulukossa II.

Uutuskokeet sekä esimerkissä 27 että esimerkissä 30 suoritettiin seuraavasti. Otosten annettiin tasaantua 23°C lämpötilassa ja 50 %:n suhteellisessa kos-teudessa 24 tuntia ennen punnitsemista ja koetta ja niiden annettiin tasaantua samalla tavalla kokeen jälkeen.

Perkloorietyleeniuutteet suoritettiin 60°C:ssa 1 tunnin ja 24 tunnin aikana sijoittamalla otokset lasiastiassa kuumalle levyille ja sekoittamalla magneetti-sella sekoittimella. Otokset kuivattiin paperipyyhkeellä, kuumennettiin ilmalla uunissa 60°C:ssa yksi tunti, annettiin tasaantua ja punnittiin.

Heksaaniuutokset suoritettiin 23°C:ssa 24 tunnin aikana 50 ml:n lasipullossa ravistimella, kuivattiin sitten, kuumennettiin 60°C:een yhdeksi tunniksi, annet-tiin tasaantua ja punnittiin.

Taulukko II

Esimerkin 27 seos

Ominaisuus	Tulos	Testi n:o
Vetolujuus	320 kp/cm ²	ASTM D 1708-66 25,4 mm/min. ristikappalenopeus
Prosentuaalinen venymä	340 %	
100%:n Secant-moduli	123 kg/cm ²	
Kovuus - Shore A	91	ASTM D 2240-64T

Terpolymeerin vastustuskyky

uuttamista vastaan:

a) Saippuavesi 24 tuntia 60°C	0,0 %:n painohäviö
b) Detergenttivesi 24 tuntia 60°C	0,0 %:n painohäviö
c) Heksaani 24 tuntia 23°C	0,17 %:n painohäviö
d) Perkloorietyleeni 1 tunti 60°C	2,2 %:n painohäviö
e) Perkloorietyleeni 24 tuntia 60°C	11,3 %:n painohäviö

Esimerkit 28-35

Kopolymeereistä ja seospolymeereistä valmistettiin liuoksia, joiden aineet ja määräsuhteet on esitetty taulukossa III.

Seosliuokset valmistettiin kaatamalla yhteen polymeerin 10 %:sia liuoksia tetrahydrofuraanissa. Täten esimerkissä 28 kaadettiin 2 grammaa kopolymeeriä 20 ml:ssa tetrahydrofuraania liuokseen, joka sisälsi 2 grammaa seospolymeeriä 20 ml:ssa tetrahydrofuraania, jonka jälkeen seosta ravisteltiin voimakkaasti ja tetrahydrofuraani haihdutettiin höyryhauteessa. Jäljelle jäänyt polymeeriseos puristettiin 0,25 mm:n paksuksi kalvoksi noin 170°C:ssa. Kalvosta tehdyt havainnot on esitetty taulukossa III.

Esimerkissä 30 esitetyn seoksen suhteen tehtiin seuraavat lisähavainnot: kovuus, Shore A 90; hauraus, Masland-kalvoisku -45°C (50 %:n murtuma); haurauslämpötila, tanko, ASTM D 746-66°C; kopolymeerin uuttausvastustuskyky:

	%:nen painohäviö
a) saippuavesi (Ivory) 24 tuntia 60°C	0,17
b) detergenttivesi (Tide) 24 tuntia 60°C	0,0
c) heksaani 24 tuntia 23°C	0,11
d) gasoliini 24 tuntia 23°C	0,0
e) perkloorietyleeni 1 tunti 60°C	1,8
f) perkloorietyleeni 24 tuntia 60°C	7,2

Taulukko III

Seokset

Esim. n:o	Kopolymeeri E/X/CO suhde	X	Esimerkki n:o	PVC-seospoly- meerityyppi	PVC/kopolymeeri- suhde (paino-%)	Vetolujuus kp/cm ²	Kalvon ominaisuudet Venymä % 100 % Secant- moduli kp/cm ²	Havainnot
Kontrolli	-----	---	-----	PVC ¹	100/0	458	54 yli 24 600	Hauras
28	57/31/12	CO	3	PVC ²	50/50	---	39	Kirkas, äärimmäisen notkea
29	57/31/12	CO	3	PVC ²	55/45	283	290 100	Kirkas
30	62/27/11	CO	9	PVC ²	55/45	281	330 94	Kirkas, erittäin notkea
31	63/26/11	CO	12	PVC propyleeni modifioitu 3)	55/45	---	---	Kirkas, erittäin notkea
32	63/26/11	CO	12	90 % VC, 4 10 % VA	55/45	---	---	Kirkas, erittäin notkea
33	74/21/5	MMA	17	PVC ²	50/50	---	---	Kirkas, kohtalaisen notkea
34	61/24/15	VP	18	PVC ²	50/50	---	---	Kirkas, notkea
35	62/23/15	MVE	19	PVC ²	50/50	---	---	Erittäin notkea, kirkas

1. Diamond 40 PVC

2. General Tire & Rubber Company "Vugen" 110 PVC

3. Air Reduction Company Airco 401

4. Union Carbide VYNS

Esimerkki 36

Seosliuoksia valmistettiin, kuten esimerkissä 28-35 käyttäen esimerkin 8 kopolymeeriä ja "Vygen" 110 polyvinyylikloridina sekä seuraavia tavanmukaisia pienen molekyylipainon omaavia pehmentimiä: di-2-etyyliheksyyliiftalaatti, di-2-etyyliheksyyliadipaatti, di-2-etyylisebasaatti, di-isodekyyliiftalaatti, epoksoitu soi-japapuuöljy (Union Carbide Flexol EPO) ja etyleeniglykoliadipaatti (Rohm & Haas Paraplex G-54). Painosuhde PVC/kopolymeeri/pehmenin oli 60/25/10 ja 65/10/25 kahdessa koesarjassa. Kalvot valmistettiin, kuten esimerkeissä 28-35 jokaisesta näistä seoksista ja ne olivat kirkkaita ja taipuisia.

Patenttivaatimus:

Taipuisien kalvojen sekä jäykkien tai puolijäykkien, sitkeiden esineiden valmistuksessa käytettävä polymeerikoostumus, joka sisältää seoksena kopolymeria ja kiinteätä vinyylihalogenidipolymeria, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 5-95 paino-% seoksen painosta kopolymeria, joka koostuu (a) 40-80 paino-%:sta eteeniä, (b) 3-30 paino-%:sta hiilimonoksidia ja (c) 5-60 paino-%:sta yhtä tai useampaa näiden kanssa kopolymeroituvaa termonomeeria, joista on muodostettu kiinteä kopolymeri, ja 95-5 paino-% kiinteätä vinyylihalogenidipolymeria valittuna seuraavista: polyvinyylihalogenidihomopolymeerit ja vinyylihalogenidikopolymeerit, joissa vinyylihalogenidin osuus on vähintään 80 paino-% kopolymerista, ja komonomeereina on olefiineja, vinyliasetatti, vinylietteroitä tai vinyylihalogenideja.

Patentkrav:

Polymerkomposition för användning vid framställning av böjliga filmer eller styva eller halvstyva, sega föremål, vilken komposition som blandning innehåller en kopolymer och en fast vinylhalogenidpolymer, k ä n n e t e c k n a d därav, att den räknat på totalvikten av blandningen innehåller 5-95 vikt-% av kopolymeren, som består av (a) 40-80 vikt-% eten, (b) 3-30 vikt-% kolmonoxid och (c) 5-60 vikt-% av en eller flera med dessa kopolymeriserbara termonomerer, av vilka en fast kopolymer har bildats, och 95-5 vikt-% av en fast vinylhalogenidpolymer, som har valts bland följande polymerer: polyvinylhalogenidhomopolymerer och vinylhalogenidkopolymerer, i vilka andelen av vinylhalogenid är minst 80 vikt-% av kopolymeren, och komonomererna är olefiner, vinylacetat, vinyletrar eller vinylhalogenider.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 541 987 (260-32.8).