(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 911602 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 911602

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F214/06
C08F220/02
B29C 45/00
B29D 27:06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **03.04.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.04.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.10.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

04.04.1990 US 505081

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Rohm and Haas Company,** Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Parker, Hsing-Yeh,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Ionomeerejä sisältävät vinyylikloridipolymeeriseokset
Vinylkloridpolymerblandningar innehållande ionomerer

Ionomeereja sisältäviä vinyylikloridipolymeeriseoksia

Tämä keksintö koskee parannettuja poly(vinyylikloridi)koostumuksia, erityisesti niitä, jotka soveltuvat ruiskuvaluun ja menetelmää tällaisten koostumusten valmistamiseksi.

On tunnettua, että poly(vinyylikloridin) prosessointia, jolla polymeerilla tarkoitetaan polymeeria, joka sisältää vähintään 80 painoprosenttia vinyylikloridiyksiköitä ja joka sisältää vain vähän tai ei lainkaan pehmitintä ja on sen vuoksi kovaa, on erittäin vaikea suorittaa käyttämättä polymeerisia prosessiapuaineita. Kun tällaisia prosessiapuaineita käytetään n. 0,1-10 osaa 100 osaa kohti poly(vinyylikloridia) (PVC), tavallisemmin n. 0,5-10 phr (osaa 100 osaa kohti PVC:a), ne saavat PVC:n sulamaan lämmössä kestomuoviseen, nahkamaiseen tilaan telavalssilla tai muussa vastaavassa sekoittimessa. Prosessiapuaineet tekevät edelleen mahdolliseksi prosessoida PVC:a suulakepuristimessa sulaan kestomuoviseen tilaan tarvitsematta suuria leikkausvoimia ja korkeita lämpötiloja. Ne antavat edelleen prosessoidulle tuotteelle sileämmät, tasaiset pinnat.

Perusteellinen kuvaus PVC:n prosessiapuaineista on löydettävissä teoksista "Thermoplastic Polymer Additives, Theory and Practice", toimittanut John T. Lutz, Jr., Marcel Deckker, Inc., New York ja Basel, 1988 (luku, jonka ovat kirjoittaneet R.P. Petrich ja John T. Lutz, Jr.) ja "History of Polymer Composites", toimittaneet R.B. Seymour ja R.D. Deanin, VNU Science Press BV, Hollanti, 1987 (luku, jonka on kirjoittanut D.L. Dunkelberger).

Erityisen hyödyllisiä prosessiapuaineina ovat olleet korkean moolimassan polymeerit, jotka koostuvat pääasiassa metyylimetakrylaatista johdetuista yksiköistä, ja joita on ollut

saatavissa noin 30 vuoden ajan. Nämä lisäaineet ovat erityisen hyödyllisiä, koska ne eivät heikennä lopulliselta prosessoidulta PVC-esineeltä odotettuja tärkeitä fysikaalisia ominaisuuksia, kuten lämpövääntymislämpötila-, vetolujuus- ja iskunkesto-ominaisuuksia.

Eräs haitta, joka niillä kuitenkin on, on että korkean moolimassan polymeerit jopa käytetyillä pienillä määrillä joko ylläpitävät tai nostavat saadun seoksen sulaviskositeettia. Tämä on erityisen epämieluisaa ruiskuvalusovelluksissa, joissa on toivottavaa käyttää pieniviskoosista sulaa massaa muotin täytön helpottamiseksi. Prosessiapuaineen moolimassan alentaminen alentaa seoksen sulaviskositeettia, mutta toisinaan tinkien lopullisen prosessoidun esineen lämpövääntymislämpötilasta.

Samanlaisia vaikutuksia (parantunut juoksevuus alentuneen lämpövääntymislämpötilan kustannuksella) havaitaan muilla ei-polymeerisilla lisäaineilla, kuten pehmittimillä, tai kun käytetään alemman moolimassan PVC:a tai PVC-kopolymeeria.

Tässä etsitty vaikutus, jossa korkean moolimassan polymeeriseoksella kuumennettaessa se prosessointiolosuhteisiin, on tavallisuudesta poikkeavan alhainen sulaviskositeetti, joka kuitenkin palautuu suorituskyvyksi, jota korkean moolimassan polymeerilta odotetaan jäähdytettäessä, on toteutettu tietyissä rajoitetuissa polymeerisysteemeissä käyttäen "kiinteää liuotinta", joka on sekoittuva polymeerimatriisin kanssa jäähdytettäessä ja kuitenkin sulattaa ja pehmittää matriisipolymeeria kuumennettaessa. Tällaiset "kiinteät liuottimet" ovat harvinaisia, tuntemattomia PVC:lle ja aiheuttavat yhä haittoja loppukäyttösovellutuksessa, kuten liukenevuutta liuottimiin, vaikutusta niihin pakattujen materiaalien makuun ja tuoksuun tai pysyvyyden puutetta.

Toinen lähestymistapa on käyttää lisäaineena nestekidepolymeeria, joka muodostaa mesofaasin prosessoinnissa. Tällaiset erikoiskopolymeerit ovat kalliita tähän tarkoitukseen, joka on muuntaa halvan massatuotekestomuovin reologista käyttäytymistä alhaisin lisäkustannuksin.

Tämä keksintö koskee ongelmaa aikaansaada lisäaine, joka tekee mahdolliseksi prosessoida PVC:a ruiskuvalussa hyödyllisiksi esineiksi, jotka säilyttävät keskikorkean tai korkean moolimassan PVC:n fysikaaliset ominaisuudet, kuten lämpövääntymislämpötilan ja sitkeyden samalla, kun ne kyetään valamaan kaupallisesti mahdollisissa ja turvallisissa lämpötila-, aika- ja paineolosuhteissa.

Nyt on löydetty tiettyjä akryyli- ja/tai metakryylimonomeerien polymeereja, joiden monomeerissa on happofunktionaalisuutta, happoryhmien ollessa osittain tai kokonaan neutraloitu alkali-, maa-alkalimetalli- tai siirtymämetallisuolaksi, jotka polymeerit ovat hyödyllisiä lisäaineita pieninä määrinä PVC:n prosessoinnissa alennetun sulaviskositeetin saamiseksi, mutta sallivat kuitenkin hyvän sulamisen ja sulan massan suorituskyvyn samalla, kun seoksella on toivotut fysikaaliset ominaisuudet, kun se jäähdytetään. Erityisen hyödyllisiä ovat lisaäinepolymeerit, jotka sisältävät vähintään 30 painoprosenttia yksiköitä, jotka ovat peräisin ainakin yhdestä alkyyliakrylaatista tai alkyylimetakrylaatista, jossa alkyyliryhmä sisältää 1-12 hiiliatomia, n. 0-70 painoprosenttia yksiköitä, jotka ovat peräisin ainakin yhdestä muusta vinyyli- tai vinylideenimonomeerista, ja n. 0,5-10 painoprosenttia laskettuna lisäainepolymeerin kaikista edellä mainituista yksiköistä (ts. jotka ovat peräisin alkyyliakrylaateista, alkyylimetakrylaateista ja kaikista muista monomeereista) yksiköitä, jotka ovat peräisin tyydyttämättömästä haposta, joka on osittain tai kokonaan alkali-, maa-alkali- tai siirtymämetallisuolansa muodossa.

Edullisissa koostumuksissa koostumuksen viskositeetti mitattuna ruiskuvaluolosuhteissa on sama tai alempi kuin vinyylikloridipolymeerin sulaviskositeetti ilman lisäainepolymeeria.

Keksinnön yhteenvedon tultua esitetyksi sitä selostetaan yksityiskohtaisesti viitaten seuraavaan patenttimääritykseen ja ei-rajoittaviin esimerkkeihin.

Termeillä "PVC" " poly(vinyylikloridi)", "vinyylikloridipolymeeri" tai "vinyylikloridin polymeeri" tarkoitetaan vinyylikloridin homopolymeeria tai kopolymeeria, jossa vähintään 80 painoprosenttia yksiköistä on peräisin vinyylikloridista ja korkeintaan noin 20 painoprosenttia yhdestä tai useammista muista vinyyli- tai vinylideenimonomeereista. Esimerkkejä sopivista vinyylimonomeereista ovat alfa-olefiinit, kuten eteeni ja propeeni, vinyyliesterit, kuten vinyyliasetaatti, vinyylipropionaatti ja vinyylibensoaatti, vinylideenikloridi, alkyyliakrylaatit, kuten metyyliakrylaatti ja lauryyliakrylaatti, vinyyliaromaattiset monomeerit, kuten styreeni ja vinyylitolueeni, akryylinitriili, metakryylinitriili, maleimidit, kuten N-sykloheksyylimaleimidi, N-fenyylimaleimini, tai -maleimidi, alkyylimetakrylaatit, kuten metyylimetakrylaatti ja setyylimetakrylaatti. Edullisia kaupallisen saatavuutensa, termisen stabiilisuutensa ja värinsä vuoksi ovat kopolymeerit, joissa on korkeintaan 20 painoprosenttia yksiköitä, jotka ovat peräisin yhdestä tai useammasta propeenista eteenistä, vinyyliasetaatista, vinylideenikloridista ja alemmasta alkyyliakrylaatista. Näiden määritelmien piiriin tarkoitetaan edelleen kuuluvan klooratun poly(vinyylikloridin), joka myös osoittaa parantunutta prosessoitavuutta, kun siihen sekoitetaan tämän keksinnön mukaisia lisäainepolymeereja.

Useimpiin käyttöihin, joissa altistusta lämmölle saattaa tapahtua, on edullista käyttää vinyylikloridin homopolymeria

tai kopolymeeria monomeerin kanssa, jonka homopolymeerilla on korkea lasisiirtymälämpötila, kuten styreenin, alfa-metyylistyreenin ja maleimidin kanssa lämpövääntymislämpötilan korkeimman arvon saamiseksi seokselle. Erityisen edullinen hinnan ja saatavuuden suhteen on vinyylikloridin homopolymeeri. Vinyylikloridin polymeerit voidaan valmistaa millä tahansa tunnetulla tavalla; edullisia ovat massa- ja suspensiopolymeroinnit.

Vaikka tämän keksinnön seoksissa tarkastellaan poly(vinyylikloridi)komponentin moolimassojen laajaa aluetta, seoksen pääkäytöt ovat ruiskuvalusovellutuksissa. Arvellaan, että painokeskimääräinen moolimassa-alue välillä n. 40 000 - 120 000 on edullinen ruiskuvaluun. Tämän moolimassa-arvon yläpuolella sula massa ei virtaa riittävän helposti edes polymeerisen lisäaineen kanssa tai se voi vaatia ylisuurta painetta tai liian korkeaa prosessointilämpötilaa ulkonäöltään hyvien valuosien saavuttamiseksi, kun taas kyseisen alueen alapuolella valetun seoksen fysikaaliset ominaisuudet ovat epätyydyttävät. Kuitenkin muita PVC-hartsin moolimassoja voidaan käyttää ruiskuvalusovellutuksissa.

Kaupallisten PVC-hartsien moolimassa ei ole aina suoraan saatavissa, vaan ilmoitetaan Fikentscherin K-arvoina, jotka määritetään liuosviskositeettimittauksin. Fikentscherin K-arvo n. 50-60 on edullinen ruiskuvalutarkoituksiin.

Tässä keksinnössä käytetyn lisäainepolymeerin määrä, josta käytetään nimitystä "akryyli-ionomeeri", vaihtelee riippuen valituista prosessiolosuhteista ja käytetyn PVC-hartsin moolimassasta. Useimpiin käyttöihin seos sisältää noin 1-20 osaa lisäainepolymeeria (akryyli-ionomeeria) 100 osaa kohti vinyylikloridin polymeeria, mutta suurempia tai pienempiä määriä voidaan käyttää tietyissä olosuhteissa. Edullinen määrä tehokkuuden parhaan tasapainon kannalta tinki-

mättä seosten fysikaalisista ominaisuuksista on n. 2-10 osaa lisäainepolymeeria.

Lisäainepolymeerin koostumus voi vaihdella laajasti edellä määritellyissä rajoissa. Tiettyihin tarkoituksiin on toivottavaa, että lisäainepolymeeri on sekoittuva vinyylikloridipolymeerin kanssa, kuten koostumuksissa, jotka sisältävät lisäksi lasikuitua. Tällöin on edullista, että alkyyli(met)akrylaatti on metyylimetakrylaatti. Muihin tarkoituksiin, kuten seoksen sulaviskositeetin alentamiseen vaikuttamatta haitallisesti fysikaalisiin ominaisuuksiin, sekoittumaton tai osittain sekoittumaton lisäainepolymeeri on edullinen sen ollessa tehokkaampi. Tällöin on edullista, että alkyyli(met)akrylaatti on n-butyyliakrylaatti.

Näin ollen "akryyli-ionomeeri" voi koostua kopolymeerista, joka sisältää vähintään n. 30 painoprosenttia yksiköitä, jotka ovat peräisin alkyylimetakrylaatista, kuten metyylimetarkylaatista, etyylimetakrylaatista, isobutyylimetakrylaatista, oktyylimetakrylaatista, dokekyylimetakrylaatista ja isodekyylimetakrylaatista tai alkyyliakrylaatista, kuten metyyliakrylaatista, etyyliakrylaatista, n-butyyliakrylaatista, s-butyyliakrylaatista, 2-etyyliheksyyliakrylaatista ja dodekyyliakrylaatista. Kopolymeeri sisältää lisäksi n. 0,5-10 osaa 100 osaa kohti kaikkia muita yksiköitä yksiköitä, jotka ovat peräisin tyydyttämättömästä haposta, joka on osittain tai kokonaan alkali-, maa-alkali- tai siirtymämetallisuolan muodossa.

Tyydyttämättömän hapon ja/tai sen alkali-, maa-alkali- tai siirtymämetallisuolan on oltava kopolymeroitavissa alkyyliakrylaatin tai alkyylimetakrylaatin kanssa. "Alkalimetalli" käsittää natriumin, kaliumin, litiumin, kesiumin ja rubidiumin, joista natrium- ja kalium ovat edullisia. "Maa-alkalimetalli" käsittää kalsiumin, magnesiumin, strontiumin ja bariumin, joista kalsium ja magnesium ovat edullisia.

"Siirtymämetalli" käsittää kromin, mangaanin, raudan, koboltin, nikkelin, kuparin, sinkin, sirkoniumin, molybdeenin, kadmiumin, lantaanin, wolframin ja elohopean, joista sinkki on edullinen. Happoryhmät voi olla johdettu suojatun happoryhmän osittaisella hydrolyysillä tai pyrolyysillä, kuten metyyliesterin hydrolyysillä tai tertiäärisen butyyliesterin pyrolyysillä. Sopivinta on kuitenkin liittää ne mukaan kopolymeroimalla sopivaa tyydyttämätöntä happoa sisältävää monomeeria, joka kopolymeroidaan tyydyttämättömänä happona ja jälkikäsitellään sitten suolan muodostamiseksi tai vaihtoehtoisesti voidaan kopolymeroida suoraan suolana. Tyydyttämättömyys on edullisesti konjugoitu happoryhmän kanssa, kuten metakryylihapossa ja monoetyylimaleaatissa, mutta voi olla etäällä happoryhmästä, jos kopolymerointi etenee helposti, kuten p-vinyylibenseenisulfonihapossa tai akryylioksipropionihapossa. Tyydyttämätön happo voi olla sulfonihappo, kuten styreenisulfonihappo, osittain esteröity rikkihappo, kuten beta-sulfatoetyylimetakrylaatti, fosfonihappo, kuten styreenifosfonihappo, fosforihappo, kuten beta-fosfatoetyyliakrylaatti yms. Edullisia yhteenliittämisen ja saatavuuden helppouden kannalta ovat tyydyttämättömät karboksyylihapot tai niiden välittömät, helposti saatavissa olevat edeltäjäyhdisteet, kuten tyydyttämättömät anhydridit. Mukaan luetaan sellaiset monomeerit kuin akryylihappo, metakryylihappo, alfa-fenyyliakryylihappo, itakonihappo, maleiinihappo, fumaarihappo, monoalkyylifumaarihappo, metakryylihappo, akryylihappo, krotonihappo, alfa-metyleeni-delta-metyyliadipiinihappo, akryylioksipropionihappo, p-vinyylibensoehappo, monovinyyliadipiinihappo, maleiinihappoanhydridi yms. Erityisen edullinen seoksen lasisiirtymälämpötilan pysyvyyden, saatavuuden ja yhteenliittymisen helppouden kannalta on metakryylihappo.

Kopolymeroidusta tyydyttämättömästä haposta peräisin olevien yksiköiden täydellinen neutralointi ei ole tarpeen. On edullista, että vähintään n. 10%-n. 100% on neutraloitu; tähän

saakka tutkituissa käytöissä n. 100%:n neutralointi on erityisen edullinen. Neutraloinnin optimimäärä on ehkä määritettävä kulloinkin kyseessä olevalle PVC:lle ja akryyli-ionomeerille riippuen PVC:n moolimassasta ja ionomeerin moolimassasta ja koostumuksesta.

Muista tyydyttämättömistä monomeereista, kuten vinyyli- tai vinylideenimonomeereista peräisin olevia yksiköitä voi myös olla läsnä. Sellaisia ovat muut metakryylihapon esterit, akryylihapon esterit, vinyyliaromaattiset monomeerit, tyydytettyjen happojen vinyyliesterit, akryylinitriili, metakryylinitriili, metakryylihappo tai akryylihappo viimemainitun ollessa neutraloimaton yms. Johtuen hinnasta ja kyvystä muodostaa vähemmän sekoittuvia kopolymeereja styreeni on edullinen komonomeeri.

Termonomeeri kuten toinen alkyyli(met)akrylaatti voi olla hyödyllinen lisäainepolymeerikomponentin sekoittuvuuden säätämisessä PVC:n kanssa. Arvellaan, että tietyissä ruiskuvalukäytöissä jos lisäainepolymeeri on sekoittumaton tai vain osittain sekoittuva PVC:n kanssa, saattaa esiintyä parempi tasapaino prosessoinnin ja fysikaalisten ominaisuuksien (lämpövääntymisen, haurastumisen kesto) välillä.

Lisäainepolymeerin moolimassa on tärkeä; jos se on liian korkea, PVC-seoksen sulaviskositeetti ei laske riittävästi hyvän virtauksen saamiseksi prosessointi-, valu- ja/tai muodostusoperaatioissa, kun taas jos moolimassa on liian alhainen, PVC-seos voi haurastua tai voi esiintyä seoksen huonompaa sulamista. Akryyli-ionomeerin moolimassa määritetään geeliläpäisykromatografisesti ja ilmoitetaan painokeskimääräisenä moolimassana. Arvot välillä 5000-400 000 ovat edullisia, vaikka hyödyllisiä koostumuksia, erityisesti sellaisia, joissa alentunut sulaviskositeetti ei ole yhtä tärkeä, voidaan valmistaa ionomeerilisäaineen moolimassan arvoilla yli 400 000. Sekoittuvilla polymeereilla, kuten

ionomeerilla, joka on valmistettu metyylimetakrylaatista, moolimassan on edullista olla alle n. 100 000.

Rusikuvalutarkoituksiin on edullista, että lisäainepolymeeri on osittain tai kokonaan sekoittumaton vinyylikloridipolymeerin kanssa ruiskuvaluprosessin aikana. Lisäainepolymeerilla ja vinyylikloridipolymeerilla on sekoittumaton morfologia ainakin ruiskuvaluprosessin sulassa tilassa ja mahdollisesti silloinkin, kun sula massa jäähdytetään. Sekoittumaton morfologia ilmenee läpinäkyvyyden vähenemisenä tai niin, että havaitaan useampia kuin yksi faasi mikroskopialla tai havaitaan useampia kuin yksi lasisiirtymälämpötila esim. differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä. Osittain sekoittumaton morfologia ilmenee vastaavalla tavalla, mutta esim. lasisiirtymälämpötilat eivät ehkä ole samoja kuin vastaavilla faaseilla erikseen mitattuna, vaan jonkinlaista arvon laimenemista tai muuttumista saatetaan havaita.

Lisäainepolymeerin ei tarvitse toimia prosessiapuaineena sellaisenaan sikäli kuin se toimii alentaen seoksen sulaviskositeettia vaikuttamatta haitallisesti muihin avainominaisuuksiin. Tällöin saattaa olla tarpeen lisätä pieni määrä tavanomaista PVC:lle tarkoitettua prosessiapuainetta seoksen sulattamisen ja prosessoinnin auttamiseksi. Edullinen tapaus on se, jossa akryyli-ionomeeri toimii myös prosessiapuaineena.

Akryyli-ionomeeri voidaan valmistaa millä tahansa useista valmistusmenetelmistä, kuten liuos-, massa-, emulsio- tai suspensiopolymeroinnilla. Lisäainepolymeeri voidaan valmistaa polymeroimalla seosta, joka sisältää edeltäjäyksikön, ts. yksikön, joka voidaan konvertoida ionomeerifunktion sisältäväksi yksiköksi. Tällaisia edeltäjäyhdisteitä ovat helposti lohkeavat esterit, kuten t-butyyliryhmä, jotka pyrolyysillä voivat muodostaa happoryhmän, joka neutraloidaan sitten ionomeeriksi. Toinen edeltäjäyhdsite on haihtu-

va suola, kuten ammoniumsuola, joka kuumennettaessa voi menettää haihtuvaa ammoniakkia ja muodostaa hapon, joka voidaan sitten neutraloida.

Tärkein edeltäjäryhmä on happoryhmä, joka neutraloidaan sitten osittain tai kokonaan ionomeeriryhmäksi. Koska monomeeriset hapot ovat paljon vähemmän vesiliukoisia kuin ionomeeriryhmän sisältävä monomeeeri, on sopivaa polymeroida lisäainepolymeeri, joka sisältää neutraloimattoman happoyksikön tai yksiköitä ja sen jälkeen osittain tai kokonaan neutraloida polymeeri.

Lisäainepolymeeri voidaan eristää sen valmistusväliaineista suodattamalla ja pesemällä, jos polymeeri on liukenematon ko. väliaineisiin. Jos se on liukoinen, voidaan lisätä saostusainetta ja suodattaa, pestä ja kuivata polymeeri. Jos lisäaine on vedettömän dispersion muodossa, liuotin voidaan haihduttaa ja polymeeri jauhaa pulveriksi. Jos polymeerilisäaine valmistetaan massapolymeroinnilla, se voidaan jauhaa hienojakoiseksi pulveriksi. Jos polymeerilisäaine muodostetaan vesidispersiossa, se voidaan eristää haihduttamalla, koaguloimalla tai spray-kuivaamalla. Tämä eristäminen voidaan suorittaa PVC:n läsnäollessa; vesidispersio voidaan esimerkiksi haihduttaa PVC:n pinnalle ja seos kuivata ennen muiden lisäaineiden lisäystä ja sekoittamista. Toinen menetelmä on eristää PVC:n ja polymeerilisäaineen vesidispersiot samanaikaisesti.

Koska lisäainepolymeeeri voi olla sellaisessa fysikaalisessa muodossa tai moolimassaltaan sellainen, joka aiheuttaa vaikeuksia lisäainepolymeerin pakkaamisessa, kuljettamisessa tai sekoittamisessa vinyylikloridipolymeeriin, saattaa olla toivottavaa yhdistää lisäainepolymeeri toiseen polymeeriin. Eräs keino tämän tekemiseksi on polymeroida akryyli-ionomeerikomponentti ennalta muodostetun kovemman (ts. Tg-arvoltaan korkeamman) polymeerin läsnäollessa. Vielä tehokkaampaa on

muodostaa lisäainepolymeerikomponentti ensin sellaisella tavalla kuin emulsiopolymeroinnilla ja polymeroida sen jälkeen toinen monomeeri tai monomeerit ennalta muodostetun polymeerin läsnäollessa. Normaalisti tällä menetelmällä muodostetaan monivaiheinen tai ydin/kuoripolymeeri, jossa kuori- tai toiseksi polymeroitu polymeeri ympäröi ensimmäistä polymeeria ja jos toisella polymeerilla on riittävän korkea pehmenemislämpötila, se auttaa eristämään vapaasti valuvan pulverin sellaisella keinolla kuin koaguloinnilla, spray-kuivauksella yms. On edullista, että monivaiheisen polymeerin toinen vaihe on polymeeria, jonka lasisiirtymälämpötila on yli n. 60°C.

Jottei vaikutettaisi haitallisesti seoksen virtaukseen prosessoinnissa, on edullista, että monivaiheisen lisäaineen minkä tahansa muun vaiheen painokeskimääräinen moolimassa on alle n. 100 000. Parhaan tehokkuuden saamiseksi on edullista, että juuri tarpeeksi monivaiheisen polymeerin mitä tahansa muuta vaihetta on läsnä eristämisen helpottamiseksi niin, että vähintään 50 painoprosenttia monivaiheisesta polymeerista ja edullisesti vähintään 70 painoprosenttia monivaiheisesta polymeerista on lisäainekomponenttia.

Akryyli-ionomeerivaiheen dispergoinnin helpottamiseksi on edullista, että monivaiheisen lisäaineen mikä tahansa muu vaihe on sekoittuva vinyylikloridipolymeerin kanssa, kuten polymeeri, joka on muodostettu pääasiassa metyylimetakrylaatista peräisin olevista yksiköistä.

Polymeerinen lisäaine lisätään normaalisti poly(vinyylikloridiin) kuivasekoittamalla ennen prosessointia. Samanaikaisesti voidaan lisätä muut tärkeät aineosat, jotka ovat välttämättömiä PVC:n prosessoinnille ilman sen termistä hajoamista. Tällaiset stabilisaattorit voivat olla orgaanisia tinayhdisteitä, kuten dimetyylidi-iso-oktyylitioglykolaattia, orgaanisten happojen kalsium-sinkkisuoloja, kuten

kalsiumstearaattia tai sinkkistearaattia tai niiden seoksia, orgaanisia lyijy-yhdisteitä, kuten kaksiemäksistä lyijyfosfiittia, orgaanisia kadmium- ja bariumyhdisteitä yms. Tällaisia stabilisaattoreita on tavallisesti läsnä n. 0,1-5 osan määrät 100 osaa kohti PVC-hartsia, mikä perinteisesti ilmoitetaan lyhenteellä phr.

Kuivaseoksessa voi olla läsnä muita lisäaineita, kuten pigmenttejä, kuten väriaineita, infrapunasäteilyä heijastavia pigmenttejä, värjäysaineita yms; pehmittimiä; muita prosessiapuaineita tai voiteluaineita, jotka on suunniteltu parantamaan seoksen sulamista tai välttämään tarttumista kuumille metallipinnoille, kuten butyyliakrylatti/styreeni/metyylimetakrylaatti- tai butyyliakrylaatti/metyylimetakrylaatti-ydin/kuoripolymeereja, joissa on alhaisen moolimassan ydin ja korkean moolimassan kuori yms; muita voiteluaineita, kuten pitkäketjuisia rasvahappoja, niiden suoloja ja niiden pitkäketjuisia estereitä, alhaisen moolimassan polyolefiineja yms; palamista hidastavia aineita tai savunmuodostusta hidastavia aineita, kuten sinkkioksidia, orgaanisia fosforiyhdisteitä yms; ultraviolettistabilisaattoreita, kuten estettyjä fenoleja, estettyjä amiineja, aromaattisia o-hydroksiketoneja yms; lämpövääntymistä vähentäviä aineita, kuten polyglutaari-imidejä, isobornyylimetakrylaatin kopolymeereja, alfa-metyylistyreeni/metyylimetakrylaatti/akryylinitriilikopolymeereja, styreenin tai alfa-metyylistyreenin kopolymeereja maleiinihappoanhydridin ja/tai maleimidin kanssa yms; ja muita tekniikassa tunnettuja lisäaineita.

Läsnä voi olla myös iskunkestoisuutta modifioivia aineita n. 3-20 osan määrät sataa paino-osaa kohti hartsia (phr). Monien materiaalien tiedetään olevan PVC:n iskunkestoa modifioivia aineita. Tällaisia ovat ydin/kuoripolymeerit, joissa on butadieenipohjainen ydin, kuten poly(butadieeni), poly(butadieeni-styreeni), poly(butadieeni-akryylinitriili), poly(butadieeni-butyyliakrylaatti) yms, ja yksi tai useampia

kuoria, joita ovat poly(metyylimetakrylaatti), polystyreeni, poly(styreeni-akryylinitriili), poly(styreeni-metyylimetakrylaatti), poly(styreeni-metyylimetakrylaatti-akrylaatti) yms. Nämä ydin/kuoripolymeerit ovat tehokkaita iskunkestoa modifioivia aineita muihin kuin sääkestoisiin sovellutuksiin.

Toinen hyödyllinen iskunkestoa modifioivien aineiden luokka ovat ne, jotka perustuvat poly(alkyyliakrylaatteihin), kuten ydin/kuorimodifiointiaineet, joissa on poly(butyyliakrylaatti)ytimet, joka butyyliakrylaattipolymeeri on homopolymeeri tai kopolymeeri, joka sisältää styreeniä ja edelleen polytyydyttämättömiä monomeereja, kuten divinyylibenseeniä, glykolidimetakrylaatteja, glykolidiakrylaatteja, polyolipolymetakrylaatteja, allyylimetakrylaattia yms. Tällaisten polymeerien ulkokuori on tavallisesti polymeeria, jossa on runsaasti metyylimetakrylaatista peräisin olevia yksiköitä, tai styreenin ja akryylinitriilin kopolymeeria.

Voidaan myös käyttää muita iskunkestoa modifioivien aineiden luokkia, juten yksi- tai monivaiheisia polymeereja, jotka perustuvat eteeni-propeeni- tai eteeni-propeeni-konjugoimaton dieenikumiin tai butadieeni-akryylinitriilikumiin tai silikonipohjaiseen elastomeeriin tai eteeni-vinyyliasetaattikumiin tai kloorattuun polyeteeniin.

Läsnä voi olla edelleen yksi tai useampia lukuisista täyteaineista, joko lujittavista tai ei-lujittavista. Tällaisia täyteaineita, joita ovat kuitumaiset, hiutalemaiset ja pulverimaiset materiaalit, on läsnä n. 1-50 phr:n määrät. Ne voivat sisältää kemiallisia kiinnitysaineita, kuten organotitanaatteja tai funktionaalisia piilisäaineita, jotka auttavat tarttumisessa PVC:in. Tällaisia täyteaineita ovat lasikuitu, lasihiutaleet, lasimikropallot; muut mineraalikuidut; talkki, wollastoniitti, kiille, yms.; nokimusta; alumiinioksidi, piidioksidi, titaanidioksidi yms.

Akryyli-ionomeerit, jotka sisältävät pääasiassa metyylimetakrylaatista peräisin olevia yksiköitä, ovat erityisen hyödyllisiä, kun niitä lisätään lasikuituja sisältävään seostettuun PVC:in. Saatu valettu esine säilyttää hyvät lujuusominaisuudet, jotka havaitaan testattaessa valukappale prosessoinnin aikaisen virtauksen suunnassa, mutta se antaa lisälujuutta prosessoidulle seokselle, kun se testataan kohtisuorassa suunnassa virtaussuuntaan nähden. Tällainen yhtenäisyys koestuskäyttäytymisessä on sidoksissa sellaisen kaupallisen prosessoidun esineen parantuneisiin loppukäyttöominaisuuksiin, jossa toivotaan mittauksen tai koestuksen epäherkkyyttä iskun tai kuormituksen suunnalle.

Kuten mainittiin tavallisinta on yhdistää kaikki PVC-seoksen aineosat ennen varsinaista sulaprosessointia, vaikka lisäaineita voidaan haluttaessa lisätä sulaan massaan. Normaalisti kuivaseosta prosessoidaan sitten lämmön ja leikkausvoimien avulla, kuten sisäisellä sekoittajalla, kuten Brabender- tai Banbury-sekoittimella, kaksitelavalssilla tai suulakepuristimella, kunnes PVC on "sulanut" tai muuttunut sulaan muotoon. Sulatettu materiaali voidaan sitten pudottaa sekoittimista tai levyttää muotoihin, jotka soveltuvat ahtopuristukseen, tai uudelleensulatukseen ja uudelleenprosessointiin.

Useimpia käyttöjä varten sula polymeeri ajetaan suulakepuristimen läpi, tavallisesti joko yksiruuvi- tai kaksiruuvisuulakepuristimen läpi lämpötiloissa ja leikkausolosuhteissa, jotka riittävät siirtämään sulaa materiaalia eteenpäin helposti, mutta aiheuttamatta ylikuumenemista ja hajoamista. Sula massa voidaan sitten johtaa yhden tai useampien suuttimien läpi tangoiksi rakeistusta varten ja prosessoida rakeet myöhemmin lopulliseksi halutuksi esineeksi. Toisaalta sula massa voidaan konvertoida suoraan lopulliseksi esineeksi sellaisilla toimenpiteillä kuin johtamalla se sopivan

suuttimen läpi levyn, kalvon tai profiilin muotoisen tuotteen muodostamiseksi. Sulatteesta voidaan myös muodostaa onteloaihioita seuraavaa puhallusmuovausta varten. Sula massa voidaan myös ruiskuvalaa ruiskuttamalla sopivaan muottiin valukappaleiden muodostamiseksi. Erityisesti viimemainittua operaatiota varten sulan massan on oltava juoksevaa muotin täyttämiseksi nopeasti ja kokonaan mahdollisimman alhaisessa prosessointilämpötilassa ja -paineessa. Muussa tapauksessa valu kestää pitempään tai vaatii ankarampia lämpötila- ja paineolosuhteita, mikä on sekä epätaloudellista että saattaa johtaa polymeerin hajoamiseen.

On olemassa useita keinoja ionomeerilisäaineen vaikutuksen mittaamiseen PVC-sekoitteen virtauskäyttaytymiseen. Eräs on verrata muotin täyttymisen määrää pitkässä spiraalimuotissa samanlaisissa paine/lämpötilaolosuhteissa verrattuna PVC-sekoitteeseen, josta puuttuu akryyli-ionomeeri tai verrattuna kaupallisesti ostettuihin PVC-ruiskuvaluseoksiin. Toinen vähemmän toivottava koe on mitata paine, joka vaaditaan tällaisen muotin täyttämiseen verrattuna näihin tarkistusseoksiin. Kolmas on mitata sulavirtausmäärä pursottamalla standardoidun suukappaleen läpi standardiolosuhteissa ja mitata 10 minuutissa pursotettu polymeerimäärä verrattuna näihin tarkistusseoksiin. Neljäs on verrata viskositeettiarvoja, jotka on mitattu eri leikkausnopeuksilla vakiolämpötilassa kaupallisessa laitteessa, jolla saadaan viskositeetti-leikkausnopeusriippuvuus, kuten kapillaarireometrilla. Viides menetelmä on verrata tasapainovääntömomentin arvoa sekoituslaitteessa, joka on suunniteltu vääntömonomentin mittaamiseen eri sekoituslämpötiloissa ajan funktiona, kuten Haake- tai Brabender-reometrissa.

Poly(vinyylikloridi), joka sisältää tämän keksinnön ionomeerisia lisäaineita, voidaan konvertoida moneen hyödylliseen muotoon. Ruiskuvalettua PVC:a voidaan käyttää monien esineiden muodostamiseen suoralla ruiskuvalulla, ts. valamalla

esineiksi, jotka eivät vaadi lisämuodostusta, kuten venytystä, puhallusta jne kuluttajakäyttöön. Tällaisia esineitä ovat leikkikalut, uutuusnimikkeet, autojen sisustusosat, kuten sovitusnapit, ovensalvat ja lukkorivat, liittimet, turvavyön salpojen kuoret, tuhkakupit, sulakelaatikot, yms, muut autokäytöt, kuten puskurit, pyöränkapselit, verhoukset, osat konepellin alaiseen käyttöön, kuten tuulilasinpesijän ja muut vesipitoisten nesteiden säiliöt, sähköliittimet yms. lääketieteelliset tuotteet, kuten käsiruiskut ja tulpat, kotitalouskoneen osat, kuten pesukoneiden nukkasuodattimen kotelot, pesukoneiden pesurummut tai sekoittimet, pumpun komponentit, puhallinpyörät, eristeet, tuulettimen suojaritilät, kytkinkotelot, kädensijat yms, kotitalouskäytöt, kuten kulhot, kupit, säiliöt, säiliöiden kannet, kuten kahvipannun kannet, kalvon, teipin, levykkeiden pakkauslaatikot, yms. sellaisten ääni- ja kuvatalletusvälineiden kuin kasettien, filmikelojen yms komponentit, pakkauskäytöt, kuten autojen kuljetussuojat, vadit yms, työkalujen kahvat, sähköpistokkeet, sangot, rummut, jäteastiat, pyykkikorit, pullojen pohjakupit, maalipurkit, suljetut astiat, kuten hiilihappojuoma-astiat, kotitalouskoneen osat, kuten jääkaapin vihanneslaatikot, voiverhoukset yms ja monet muut vastaavat muodot.

Puhallusmuovausta voidaan myös käyttää hyödyllisten esineiden muodostamiseen muodostamalla suulakepuristettu tai ruiskuvatettu ontto aihio ja täyttämällä ilmalla ja muotoilemalla ontto aihio haluttuun muotoon. Tällä tavoin voidaan valmistaa pulloja ja muita astioita ja monia muita vastaavia esineitä.

PVC-sekoite, joka sisältää ionomeerista lisäainetta, voi sisältää myös kemiallista vaahdotusainetta, joka hajoaa korkeahkossa prosessointilämpötilassa vapauttaen kaasua, joka saa sulan PVC:n muodostamaan vaahdon säilyttäen riittävästi sulalujuutta vaahdotetun muodon säilyttämiseksi jääh-

dytyksessä. Kaasua voidaan myös ruiskuttaa sulaan massaan vaahdon muodostamiseksi. Ionomeerista lisäainetta sisältävää PVC-sekoitetta voidaan käyttää monien hyödyllisten profiilimuodossa olevien esineiden valmistuksessa, kuten kiinnittimien, kaapimien, matkalaukkulistojen, puutarha-aitojen, ovilistojen, kourujen, syöksytorvien, aallotettujen kattolevyjen, ikkuna- ja ovikarmien, ikkunakiskojen, ulkoverhouksen, kulumis/naarmuuntumisnauhojen esimerkiksi autoihin ja kotitalouskoneisiin, päällystetyn langan, valokuvakehysten, salaoja-, viemäri- tai tuuletuskäyttöön tarkoitetun putken, sähköasennusputken, kanavien, puupinnoitteiden, suojalistojen esimerkiksi autoihin, autoverhousten, kotitalouskonekomponenttien, kuten verhousten, saranoiden, reunalistojen, pohjalevyjen yms, palkkipäällysteiden, kulutusjuomapillien, kaukaloiden, aallotettujen putkien, tukikeppien, kuten kasvitukien, suksisauvojen yms. valmistuksessa.

Lisäainepolymeeri on myös hyödyllinen prosessoitaessa PVC:n seoksia muiden polymeerien kanssa, joiden kanssa se on sekoittuva, kuten akryylinitriili-butadieeni-styreenihartsien yms.

Seuraavat esimerkit esitetään ainoana tarkoituksena valaista keksinnön eräitä toteutusmuotoja. Esimerkit 1-4 kuvaavat sellaisten kopolymeerien synteesejä, jotka eivät sisällä olennaisesti lainkaan happoa (< 0,1 phr) tai korkeintaan n. 10 phr karboksyylihappoa laskettuna 100 osasta (ko)polymeerissa olevia (met)akryyliesteri- ja muita vinyylimonomeereja (esim. styreeniä). Moolimassaa säädetään käyttäen ketjunsiirtoaineena n-dodekyylimerkaptaania (n-DDM) 1,5-10 phr laskettuna 100 osasta polymeerin happoa sisältämättömiä komponentteja. Kaikki polymeerit valmistetaan emulsiopolymeroinnilla 3 litran nelikaulaisessa pyöreäpohjaisessa kolvissa, joka on varustettu mekaanisella sekoittimella, vesijäähdytteisellä jäähdyttäjällä ja lämpömittarilla, tyypillisesti typpisuojakaasussa.

Kaikki polymeerit sisältävät koostumuksessaan vähintään 30 painoprosenttia (met)akrylaattiesteriä; termi "runsaasti" osoittaa, että polymeerissa käytetään vähintään 50 painoprosenttia siten nimitettyä monomeeria. Näiden esimerkkien happoa sisältävät polymeerit ovat edeltäjäpolymeereja akryyli-ionomeereille, jotka muodostetaan seuraavassa kuvatuilla neutralointimenettelyillä.

Esimerkki 1. Runsaasti metyylimetakrylatia sisältäviä polymeereja, joiden kanssa on kopolymeroitu karboksyylihappoa

A. Metyylimetakrylaatti (MMA)/n-butyyliakrylaatti(BA)/metakryylihappo (MAA) painosuhteessa 90/10/1,7.

Edellä kuvattuun laitteistoon lisätään typen alaisena 634 g ionivaihdettua vettä ja 0,27 g etikkahappoa. Hämmennetty liuos lämmitetään 80°C:en. Edellä esitetyn liuoksen lämmityksen aikana valmistetaan monomeeriemulsioseos, jossa on seuraavia aineosia: 400 g ionivaihdettua vettä, 35,7 g natriumlauryylisulfaattia (28%:nen vesiliuos), 1106 g MMA, 123 g BA, 21,5 g MAA ja 31,2 g n-dodekyylimerkaptaania. Monomeeriseos emulgoidaan ravistellen. Kolvissa olevaan veden ja etikkahapon liuokseen lisätään 80 g emulgoitua monomeeriseosta. Sen jälkeen liuos, joka sisältää 0,125 g natriumpersulfaattia ja 10 g ionivaihdettua vettä, lisätään kolviin. Kymmenessä minuutissa havaitaan eksotermi ja huippulämpötila saavuttaa tavallisesti 86-90°C:n tason. Reaktion päätyttyä loput monomeeriemulsioseoksesta lisätään vähitellen 3 tunnin aikana. Samanaikaisesti liuos, jossa on 1,125 g natriumpersulfaattia ja 160 g ionivaihdettua vettä, lisätään erikseen reaktiokolviin kolmen tunnin aikana. Tämän lisäysjakson aikana lämpötila säädetään 80-83°C:en. Vähittäisen lisäyksen päätyttyä reaktioseosta hämmennetään 80°C:ssa 30 minuuttia. Tämän 30 minuutin kuluttua tuote jäähdytetään ja suodatetaan mahdollisten geelien poistamiseksi.

Polymeeri karakterisoidaan geeliläpäisykromatografialla perustuen kalibrointiin MMA-polymeerilla ja esimerkin 1A analyysi antaa painokeskimääräiseksi moolimassaksi (Mw) 27600.

Esimerkit 1B-1J valmistetaan esimerkissä 1A kuvatulla menettelyllä, mutta käyttäen seuraavia monomeeri- ja n-DDM-seoksia ja saaden seuraavat moolimassat:

Monomeerikoostumukset

Esimerkki	MMA	BA	MAA	n-DDM	Mw(10^{-3})
1B	90	10	3,44	10	5,0
1C	90	10	3,44	5,0	11,5
1D	70	30	1,72	2,5	30
1E	90	10	1,72	5,0	12,6
1F	90	10	5,00	5,0	12,1
1G	90	10	0,86	1,5	45
1H*	50	0	1,72	2,0	52
1I	90	10	3,44	2,5	30
1J	90	10	6,88	2,5	30

*) Huom: Esimerkki 1 H sisältää 50 osaa styreeniä.

Esimerkki 2. BA-polymeerien valmistus, jotka sisältävät < 10 painoprosenttia metakryylihappoa (MAA)

A. BA/MAA-kopolymeeri painosuhteessa 100/5,7

Edellä kuvattuun laitteistoon panostetaan typen alaisena 453 g ionivaihdettua vettä ja 12 g etikkahappoa (2 p-%:sena vesiliuoksena). Seos lämmitetään sekoittaen 55°C:en. Edellä esitetyn liuoksen lämmityksen aikana valmistetaan monomeeriemulsioseos, jossa on seuraavat aineosat: 450 g ionivaihdettua vettä, 23,26 g natriumlauryylisulfaattia (25,8%:nen vesiliuos), 1135,7 g n-butyyliakrylaattia, 64,32 g metakryylihappoa ja 30 g n-dodekyylimerkaptaania. Monomeeriseos emulgoidaan ravistaen. Kolvissa olevaan vesi/etikkahappo-

seokseen lisätään 102 g emulgoitua monomeeriseosta. Sen jälkeen lisätään seuraavat liuokset: 48 g natriumsulfoksylaattiformaldehydin 5%:sta vesiliuosta ja 14,4 g t-butyylihydroperoksidin 5%:sta vesiliuosta. 10 minuutin aikana havaitaan eksotermi ja huippulämpötila saavuttaa tyypillisesti 65-68°C:n tason. Reaktion päätyttyä lisätään 5,25 g natriumsdulfoksylaattiformaldehydiä (5%:sena vesiliuoksena) ja 2,23 g t-butyylihydroperoksidia (5%:sena vesiliuoksena). Kun enempää eksotermiä ei havaita 15 minuutissa, seos jäähdytetään 55°C:en. 55°C:ssa loput monomeeriemulsioseoksesta ja 13,95 g natriumlauryylisulfaattia (25,8%:nen vesiliuos) sekoitetaan hyvin ja seos lisätään reaktoriin vähitellen 3 tunnin aikana. Samanaikaisesti 48 g natriumsulfoksylaattiformaldehydiä (5%:sena vesiliuoksena) ja 108 g t-butyylihydroperoksidia (5%:sena liuoksena) lisätään erikseen reaktiokolviin kolmen tunnin aikana. Tämän lisäysjakson aikana seoksen lämpötila saavuttaa vähitellen 69-72°C:n tason. Vähittäisen lisäyksen päätyttyä reaktioseosta hämmennetään 65°C:ssa 15 minuuttia. Tämän 15 minuutin kuluttua tuote jäähdytetään ja suodatetaan geelien poistamiseksi. Tuote karakterisoidaan geeliläpäisykromatografisesti, jolloin painokeskimääräiseksi moolimassaksi saadaan 29 000.

Esimerkki 2B valmistetaan samalla tavoin käyttäen seuraavaa monomeeriseosta: painosuhteessa 100 BA/2,8 MAA ja 2,5 phr n-DDM,jolloin saadaan kopolymeeri, jonka Mw on 28 000.

Esimerkki 3. Vertailuesimerkkien valmistus ilman happoa; runsaasti MMA eikä lainkaa MAA

A. MMA/BA painosuhteessa 90/10

Edellä kuvattuun laitteistoon panostetaan 634 g ionivaihdettua vettä ja 0,27 g etikkahappoa sekoittaen typpisuojakaasussa. Liuos lämmitetään 80°C:en. Lämmitettäessä edellä mainittua liuosta valmistetaan monomeeriemulsioseos, jossa on seuraavat aineosat: 400 g ionivaihdettua vettä, 35,7 g natriumlauryylisulfaattia (28%:nen vesiliuos), 1125 g metyy-

limetakrylaattia, 125 g n-butyyliakrylaattia ja 62,5 g n-dodekyylimerkaptaania. Monomeeriseos emulgoidaan ravistaen. Kolvissa olevaan vesi/etikkahapposeokseen lisätään 80 g emulgoitua monomeeriseosta. Liuos, joka sisältää 0,125 g natriumpersulfaattia ja 10 g ionivaihdettua vettä, lisätään sitten kolviin. 10 minuutin kuluessa havaitaan eksotermi ja huippulämpötila saavuttaa 86-90°C:n tason. Reaktion päätyttyä monomeeriemulsioseoksen loppuosa lisätään vähitellen 3 tunnin aikana. Samanaikaisesti liuos, jossa on 1,125 g natriumpersulfaattia ja 160 g ionivaihdettua vettä, lisätään erikseen reaktiokolviin. Tämän 3 tunnin lisäysjakson aikana lämpötila säädetään 80-83°C:en. Vähittäisen lisäyksen päätyttyä reaktioseosta hämmennetään 80°C:ssa 30 minuuttia. Tämän 30 minuutin jakson kuluttua tuote jäähdytetään ja suodatetaan juustokankaan läpi hiukkasmaisen materiaalin, kuten geelien pienehköjen määrien poistamiseksi. Polymeerin moolimassa karakterisoidaan geeliläpäisykromatografialla, joka osoittaa painokeskimääräistä moolimassaa (Mw) 11 000 ja lukukeskimääräistä moolimassaa (Mn) 4300.

Vertailuesimerkki 3B valmistetaan samalla tavoin käyttäen seuraavaa monomeeriseosta: 70 MMA/30 BA ja 2,5 phr n-DDM, jolloin painokeskimääräiseksi moolimassaksi saadaan 30 000.

Esimerkki 4. Vertailuesimerkkien valmistus ilman happoa; BA ilman MAA

A. BA 100%:n painojakeena

Esimerkissä 1A kuvattuun ja käytettyyn laitteistoon lisätään typen alaisena 453 g ioniviahdettua vettä ja 12 g etikkahappoa (2%:sena vesiliuoksena). Seos lämmitetään hämmentäen 55°C:en. Lämmityksen aikana valmistetaan monomeeriemulsioseos, joka sisältää seuraavat aineosat: 448,2 g ionivaihdettua vettä, 23,26 g natriumlauryylisulfaattiliuosta (26%:nen vesiliuos), 1200 g butyyliakrylaattia ja 30 g n-dodekyylimerkaptaania. Tästä emulsioseoksesta 102 g panostetaan reaktoriin 55°C:ssa. Kolviin lisätään hämmentäen 48 g nat-

riumsulfoksylaattiformaldehydin 5%:sta vesiliuosta ja 14,4 g t-butyylihydroperoksidin 5%:sta vesiliuosta. 20 minuutin kuluessa havaitaan eksotermi 69°C:en. Eksotermin jälkeen lisätään 5,25 g natriumsulfoksylaattiformaldehydin 5%:sta vesiliuosta ja 2,23 g t-butyylihydroperoksidin 5%:sta vesiliuosta. Kun enempää eksotermiä ei havaita, reaktioseos jäähdytetään 55°C:en. 55°C:ssa jäljellä oleva monomeeriseos ja 13,95 natriumlauryylisulfaattiliuosta (26%:nen vesiliuos) sekoitetaan hyvin ja lisätään reaktoriin kolmessa tunnissa. Samanaikaisesti seuraavat kaksi liuosta lisätään myös kolviin kolmen tunnin aikana: 48 g natriumsufloksylaattiformaldehydin 5%:sta vesiliuosta ja 108 g t-butyylihydroperoksidin 5%:sta vesiliuosta. Reaktioseoksen lämpötila kohoaa vähitellen 67-74°C:en. Vähittäisen lisäyksen päätyttyä seosta hämmennetään 15 minuuttia 65°C:ssa. Sen jälkeen lisätään varmiStusinitiaattoriyhdistelmänä 9,6 g natriumsulfoksylaattiformaldehydin 5%:sta vesiliuosta ja 4,8 g t-butyylihydroperoksidin 5%:sta vesiliuosta. Kun enempää eksotermiä ei havaita 15 minuutissa, seos jäähdytetään. Tuote karakterisoidaan geeliläpäisykromatografisesti, jolloin Mw-arvoksi saadaan 43000.

Esimerkki 5. Happoa sisältävien polymeerien neutralointi

Esimerkkien 1 ja 2 happoa sisältävät polymeerit neutraloidaan osittain tai kokonaan lisäämällä vähitellen sopivaa emästä emulsioon, joka sisältää happamia polymeereja, tai aikaisemmin eristettyjen polymeerien liuokseen. Polymeerien eristäminen emulsioista suoritetaan tavanomaisella pakastekuivauksella.

Näin ollen eräs esimerkki neutraloinnista happoa sisältävien polymeerien emulsiossa natriumkarboksylaatin saamiseksi suoritetaan natriumhydroksidilla, joka on 5 p-%:sena vesiliuoksena. Lämpötila, jossa neutralointi tapahtuu, vaihtelee polymeerissa olevan hapon väkevyyden mukaan. Kun hapon

väkevyys on alle 2%, neutralointi suoritetaan 80°C:ssa ja kun hapon väkevyys on yli 2%, mutta alle 4%, neutralointi suoritetaan 55-60°C:ssa. Kun hapon väkevyys on yli n. 4%, neutralointi suoritetaan edullisesti liuoksessa kuten jäljempänä kuvataan käyttäen 2-butanonia liuottimena, metallialkoksidia neutralointiaineena ja heksaania saostusaineena.

Esimerkkinä 100%:sesti neutraloidun ionomeerin valmistuksesta esitetään menettely, jota käytettiin esimerkissä 1A muodostettaessa natriumkarboksylaattia. Näin ollen 596 osaan emulsiota, joka sisältää esimerkin 1A polymeeria, lisätään 104 osaa ionivaihdettua vettä. Laimennettu emulsio lämmitetään 80°C:en hämmentäen. Liuos, joka sisältää 2,5 osaa natriumhydroksidia ja 47,5 osaa ionivaihdettua vettä, sekoitetaan emulsioseokseen ja hämmennetään jatkuvasti 60 minuuttia, kun pH muuttuu stabiiliksi n. 10,0-10,5 yksikön kohdalla. Seos jäähdytetään ja polymeeri eristetään tavanomaisilla pakastekuivausmenettelyillä. Saatu pulveri karakterisoidaan happotitrauksella, joka paljastaa alle < 0,1 painoprosenttia neutraloimatonta happoa ja osoittaa karboksylaatille luonteenomaista infrapunasäteilyn absorptiopiikkiä kohdassa 1585 cm^{-1}.

Esimerkkinä osittain tai kokonaan neutraloitujen karboksylaattien valmistuksesta liuottimessa esitetään menettely, jolla muodostetaan runsaasti MMA:a sisältävän kopolymeerin, esim. 1A magnesiumkarboksylaattia. Näin ollen sata osaa metyylimetakrylaatti/n-butyyliakrylaatti/metakryylihappoterpolymeeria (90/10/1,72), Esim. 1A liuotetaan 150 osaan 2-butanonia. Liuos, jossa on 1,14 osaa magnesiumetoksidia ja 9,5 osaa metanolia, lisätään hitaasti samalla hämmentäen butanoni-terpolymeeriliuokseen. Reaktion päätyttyä liuoksen viskositeetti kasvaa merkittävästi. Polymeeri saostetaan liuoksesta lsiäämällä 231 osaa heksaania. Sen jälkeen liuotin dekantoidaan puolikiinteästä polymeerista, joka pestään

edelleen 132 osalla heksaania. Polymeeri kuivataan alipaineessa 50-55°C:ssa, jolloin saadaan kiinteä aine, joka karakterisoidaan karboksylaatin infrapuna-absorptiopiikistä kohdassa 1570 cm^{-1}. Vastaavia menettelyjä käytetään alkali- ja maa-alkalikarboksylaattien valmistukseen liuoksessa, kun polymeerin happosisältö ylittää n. 4 phr.

Esimerkki 6. Poly(vinyylikloridi)-sekoitetiivisteiden valmistus

PVC-sekoitteiden tiivisteitä valmistetaan seuraavassa esitettyjen kokoonpanojen A-D mukaisesti jättäen pois akryyli-ionomeerit, jotka sekoitetaan myöhemmin. Seuraavassa esitetyt PVC-kokoonpanot sekoitetaan suurtehoisessa Welex-sekoittimessa, jonka vetoisuus on n. 7 kg. Kokoonpanossa olevien aineosien lisäysjärjestys ja vastaavat lämpötilat, joissa lisäykset tehdään, ovat: PVC-hartsi (huoneenlämpötila), lämpöstabilisaattori (43-49°C), voiteluaineet (55°C), pehmitin (65°C), iskunkestoa modifioiva aine ja prosessiapuaine (61°C) ja pigmentti (82°C). Seoksen huippulämpötila pidetään alle 100°C:ssa. Sen jälkeen, kun kaikki aineosat on lisätty ja sekoitettu hyvin, seos jäähdytetään 55-60°C:en ja puretaan sekoittimesta ennen seuraavaa käyttöä PVC/ionomeeriseosten sekoittamisessa koestusta ja arvostelua varten. PVC-tiivistekokoonpanot A-D luetellaan seuraavassa.

PVC-sekoitetiivisteiden kokoonpanot

Kokoonpano	Aineosat	Paino-osaa	Huomautuksia
A	PVC (K 60)	100	Kaupallinen PVC, jonka K-arvo 60; Geon (BF Goodrich Co.)
	Lämpöstabilisaattori	2	Mono/dimetyylitina-bis(2-etyyliheksyylitioglykolaatti); TM181(Morton Thiokol Co.)

		Voiteluaine	2,7	Glyseryylimonostearaatti; Aldo MS (Lonza Co.)
		Voiteluaine	0,3	Polyeteenivaha; AC 629 A (Allied Chemical Co.)
		Akryyli-iskunkestolisäaine	15	Akryyli-iskunkestoa modifioiva aine, jossa on silloitettu alhaisen Tg-arvon ydin ja oksastettu korkean Tg-arvon kuori (KM 355, Rohn & Haas Co)
		Voiteleva prosessiapuaine	1,0	K 175 (Rohm & Haas Co)
		Titaanidioksidi	1,5	Valkoinen pigmentti
	B	Kaupallinen PVC, lujitettu 20%:lla lasikuitua	100	Geon 87803 GR 20 (BF Goodrich Co.)
	C	PVC (K 60)	100	Kaupallinen PVC, jonka K-arvo 60; Geon 85 (BF Goodrich Co.)
		Lämpöstabilisaattori	2	Mono/dimetyylitinabis(2-etyyliheksyylitioglykolaati); TM 181 (Morton Thiokol Co.)
		Voiteluaine	1,0	Glyseryylimonostearaatti; Aldo MS (Lonza Co.)
		Voiteluaine	0,3	Polyeteenivaha; AC 629 A (Allied Chemical Co.)
		Akryyli-iskunkesto lisäaine	8,0	Akryyli-iskunkestoa modifioiva aine, jossa on silloitettu, alhaisen Tg-arvon ydin ja oksastettu, korkean Tg-arvon kuori (KM 355, Rohm & Haas Co.)
		Akryyliprosessiapuaine	1,0	K 120 N (Rohm & Haas Co.)

	Titaanidioksidi	1,5	Valkoinen pigmentti

Seuraavaa kokoonpanoa D käytetään dispergoituvuustestauksessa; sen kokoonpano on suunniteltu liioittelemaan dispergoimattomien geelien ulkonäköä ko. tuloksen seulontakokeissa.

Kokoonpano	Aineosat	Paino-osaa	Huomautukset
D	PVC (K67)	100	Kaupallinen PVC, jonka K-arvo 67; Geon 103 EPF 76 (BF Goodrich Co.)
	Lämpöstabiilisaattori	2,5	Mono/dimetyylitinabis(2-etyyliheksyylitioglykolaatti); TM 181 (Morton Thiokol Co.)
	Pehmitin	5,6	Epoksoitu soijaöljy; Paraphlex G-62 (C.P. Hall Co.)
	Pehmitin	50	Di-isodekyyliftalaatti

Esimerkki 7. PVC:n ja akryyli-isomeerin seosten valmistus

Akryyli-ionomeerinäytteitä ja vastaavia vertailevia tarkistusnäytteitä kuivasekoitetaan normaalisti kokoonpantuun PVC-sekoitteeseen pienessä Waring-sekoittimessa ennen prosessointia. Kun ionomeerien Tg on huoneenlämpötilassa tai sen alapuolella, on kuitenkin edullista suorittaa ionomeeria sisältävän emulsion suora lisäys PVC-sekoitteeseen ilman aikaisempaa ionomeerin eristämistä. Sen jälkeen, kun ionomeeriemulsio ja PVC-sekoite on sekoitettu Waring-sekoittimessa, kostea seos kuivataan sitten alipaineuunissa 60°C:ssa jäännöskosteuden poistamiseksi.

Esimerkki 8. PVC-sekoitteiden testaus

Tässä esimerkissä kuvataan niitä eri fysikaalisia testejä, jotka suoritetaan ionomeereille ja niiden seoksille.

A. Sulaviskositeetin testaus tasapainovääntömomentin avulla

Kuiva seos, jossa on annettua PVC-kokoonpanoa ja ilmoitettu määrä akryyli-ionomeeria ja joka on sekoitettu esimerkissä 7 kuvatulla tavalla, testataan käyttäen 60 g:n näytettä Haake Torque Rheometer-laitteessa 170-180°C:ssa ja 50 rpm:n vakio pyörimisnopeudella. Tasapainotilan vääntömomentti, joka mitataan 8-10 minuutin testausajan kuluttua näissä olosuhteissa, rekisteröidään.

B. Lämpöstabiilisuuden testaus

Kuivaseos testataan kuten kokeessa A myös Haake Torque Rheometer-laitteessa. Lämpöstabiilisuustestauksen olosuhteina käytetään 195°C ja 40 rpm:n vakio telanopeutta. Kuten kokeessa A aika, joka vaaditaan vääntömomenttimaksimin saavuttamiseen, ja vääntömomentti tasapainotilassa, joka mitataan 8-10 minuutin testausajan kuluttua näissä olosuhteissa, rekisteröidään. Kun tasapainotila on saavutettu, materiaali saatetaan lisäsulaprosessointiin, kunnes vääntömomentti on kohonnut 2 Nm tasapainoarvon yläpuolelle. Tämän vääntömomentin nousun vaatima aika rekisteröidään hajoamisaikana.

C. Sulaviskositeetin testaus kapillaariviskosimetrilla

Tabletteja tai rakeita käytetään kapillaarisulaviskositeettikokeessa. Tabletit muodostetaan pursottamalla ja tabletoimalla; rakeet saadaan sekoittamalla ja valamalla, mitä seuraa rakeistus. Testattaville seoksille suoritetaan tavallisesti 3 minuutin esilämmitys ennen mittauksen aloittamista Göttfert-kapillaariviskosimetrilla 190-200°C:ssa. Kapillaa-

rin pituus/halkaisijasuhde on 30:1. Suorat viskositeettitulokset korjataan Rabinowitsch-korjausyhtälöllä.

D. Ionomeerin PVC:in dispergoituvuuden testaus

Vertailut ionomeerin ja vertailunäytteiden suhteellisesta dispergoituvuudesta PVC:in suoritetaan 84,1 g:lla PVC (kokoonpano D)/ionomeeriseoksia, jotka on valmistettu edellä kuvatulla tavalla, kaksitelamyllyllä 163°C:ssa. Telojen nopeus on 26 rpm etummaisella ja 20 rpm takimmaisella telalla. Kun pulveri muuttuu plastisoituneeksi levyksi, materiaalia leikataan ja taitetaan nelinkerroin kaikkiaan 2 minuutin ajan. Levystä leikataan sitten yksi suikale ja se venytetään n. 40 cm:stä noin 80 cm:in. Dispergoitumattoman prosessiapuaineen geelimäisten hiukkasten määrä luokitellaan kvalitatiivisella asteikolla välillä 1-10, jossa 1 on erinomainen ja 10 on huono.

E. PVC:n ja ionomeerien fysikaalisten ominaisuuksien testaus

Esitettyjen kokoonpanojen mukaisia seoksia ja esimerkkejä ionomeereista ja muista vertailunäytteistä valssataan kutakin 5 minuuttia 176°C:ssa kaksitelamyllyllä ja ahtopuristetaan 176°C:ssa 640 kN paineella 3 mm paksuiksi laatoiksi. Fysikaaliset ominaisuudet testataan sitten hyvin määriteltyjen koemenettelyjen mukaisesti, joihin kuuluvat lovettu tai loveamaton Izod-iskulujuus (ASTM D256), lämpövääntymälämpötila (DTUFL; ASTM D648), vetolujuusominaisuudet (ASTM D638) ja taivutuslujuusominaisuudet (ASTM D790).

Esimerkki 9. Ruiskuvalu

Valmistetaan seoksia käyttäen PVC:a, jolla on annettu tiivistekokoonpano, ja esitettyjä määriä akryyli-ionomeeria tai vertailutarkistusnäytteitä. Kokoonpanolla C kuivaseokset pursotetaan ja tabletoidaan kaksiruuviekstruderilla seuraavissa olosuhteissa: sylinterilämpötilat 150, 160, 165 ja 170°C ja ruuvin nopeus 80 rpm. Kuivatut rakeet ruiskuvale-

taan sitten Arburg 270-90-350 ruiskuvalukoneessa seuraavilla asetuksilla: sylinterilämpötilat 146, 171, 177 ja 196°C, ruuvin nopeus 400 rpm ja muotin lämpötila 32°C.

Esimerkki 10. Ionomeerien vertailevat viskositeettia alentavat vaikutukset PVC:ssa

Taulukon 1 tulokset esittävät valittujen ionomeerien vertailevia sulaviskositeettia alentavia vaikutuksia 10 phr:n määrällä PVC:stä seoksissa, jotka perustuvat kokoonpanoon A. Viskositeetti laskee oleellisesti lisättäessä osittain neutraloituja natriumkarboksylaatti-ionomeereja.

Taulukko 1

Akryyli-ionomeerien vaikutus PVC:n (kokoonpano A) sulaviskositeettiin

Seos esim. n:o	10A	10B	10C	10D	10E
Ionomeeri esim. n:o	-	1B	1C	1A	1D
Ionomeerin koostumus:					
metyylimetakrylaatti	-	90	90	90	70
butyyliakrylaatti	-	10	10	10	30
metakryylihappo	-	3,44	3,44	1,72	1,72
Mw (10^{-3})	-	5	11,5	28	30
Neutralointi-% (Huom. 1)	-	30	33	20	33
Kationi	-	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+
phr ionomeeria PVC:stä kokoonpanossa A	0	10	10	10	10
Tasapainovääntömomentti (Nm) (Huom 2)	15,1	13,5	13,7	14,5	13,2
Kapillaariviskositeetti 200°C:ssa (Pa.s) leikkausnopeudella:					
100 s^{-1}	3006	2444	-	2596	2351
1000 s^{-1}	506	433	-	462	426
10 000 s^{-1}	63	57	-	60	

57

Huom. 1. Synteesiesimerkin karboksyylihappoa sisältävä polymeeri on neutraloitu ilmoitettuun tasoon natriumhydroksidin vesiliuoksella edellä kuvatuilla neutralointimenetelmillä.

Huom. 2. Tasapainovääntömomentti on mitattu esimerkissä 8 kuvatulla tavalla. Sekoitusastia on 180°C:ssa, roottorin nopeus 50 rpm ja vääntömomentin mittaus suoritetaan 8 minuutin kohdalla.

Esimerkki 11. Ionomeeri/PVC-seosten fysikaaliset ominaisuudet

Taulukon 2 tulokset osoittavat, että akryyli-ionomeerit eivät suurilla 14 phr:n käyttömäärillä PVC:stä kokoonpanossa A alenna PVC:n lasisiirtymä- tai lämpövääntymälämpötiloja samalla, kun ne parantavat vetolujuusominaisuuksia ja heikentävät vain kohtuullisesti iskulujuutta. Seosesimerkit 10A, 11E ja 11F muodostavat hyödyllisiä vertailuseoksia, jotka sisältävät ei-ionomeerisia tai ei lainkaan lisäaineita.

Taulukko 2

Akryyli-ionomeerien vaikutus PVC:n fysikaalisiin ominaisuuksiin (Kokoonpano A)

Seos esim. n:o	10A	11A	11B	11C	11D	11E	11F
Ionomeeri esim. n:o	-	1B	1C	1A	1D	3A	3B
Ionomeerin koostumus:							
metyylimetakrylaatti	-	90	90	90	70	90	70
butyyliakrylaatti	-	10	10	10	30	10	30
metakryylihappo	-	3,44	3,44	1,72	1,72	0	0
Mw (10^{-3})	-	5	11,5	28	30	11	30
Neutralointi-%	-	100	100	100	100	-	-
Kationi	-	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+	-	-
phr PVC:stä	0	14	14	14	14	14	14
Lasisiirtymälämpötila, °C	78,1	76,6	78,5	79,2	77,6	75,3	77,2
DTUFL, °C	58,6	60,0	62,6	62,3	57,3	60,4	58,8
Myötöraja, MPa	38,5	44,9	44,5	42,1	39,7	45,0	43,7
Vetomoduli, GPa	1,81	2,18	2,14	2,00	1,93	2,10	2,05
3,2 mm:n lovettu Izod-iskulujuus 23°C:ssa (J/m)	1249	923	955	1142	998	811	1009

Esimerkki 12. Runsaasti BA:a sisältäviä ionomeereja kokoonpanossa C

Taulukon 3 tulokset osoittavat parantuneita vaikutuksia, jotka osittain sekoittuvat, runsaasti BA:a sisältävät ionomeerit saavat aikaan PVC:n koostumuksessa C. Mukaan on otettu vertailuesimerkkejä, joissa PVC-seos ei sisällä ionomeeria ja joissa on vastaavaa, mutta happovapaata, osittain sekoittuvaa polymeeria. Näytteet on ruiskuvalettu kuten esimerkissä 9 kuvattiin.

Taulukko 3

Osittain sekoittuvien akryyli-ionomeerien vaikutus PVC:n sulaviskositeetti- ja fysikaalisiin ominaisuuksiin (kokoonpano C)

Seos esim. no.	12A	12B	12C	12D
Ionomeeri esim. no.	-	2B	2A	4A
Ionomeerin koostumus:				
butyyliakrylaatti	-	100	100	100
metakryylihappo	-	2,8	5,7	0
Mw(10^{-3})	-	29	28	43
Neutralointi-%	-	100	100	-
Kationi	-	Na^+	Na^+	-
phr	0	5	5	5
Kapillaariviskositeetti 200°C:ssa (Pa.s) leikkausnopeudella:				
50 s^{-1}	2999	1652	1968	1434
200 s^{-1}	1358	931	997	754
1000 s^{-1}	434	341	348	305
DTUFL, °C				
lämpökäsittelemätön	66,8	66,6	68,3	67,9
lämpökäsitelty 80°C:ssa	70,9	71,5	71,9	70,5
Myötöraja, MPa	50,54	44,89	45,44	43,71
Vetomoduli, GPa	2,43	2,25	2,11	2,25
Murtovenymä, %	113	103	94	62
Taivutusmoduli, GPa	2,76	2,48	2,50	2,48
Izod-iskulujuus 23°C:ssa				
sitkeä murtuma, J/m	1286	1089	1382	998
hauras murtuma, J/m	187	-	-	356
sitkeä murtuma, %	20	100	100	40
Izod-iskulujuus 10°C:ssa	66,2	153	138	155

Esimerkki 13. Ionomeerin vaikutukset lasikuitulujitteiseen PVC:in

Taulukon 4 tulokset osoittavat niitä edullisia vaikutuksia, joita runsaasti MMA:a sisältävät ionomeerit saavat aikaan lasikuitulujitteisen PVC:n (kokoonpano B) viskositeetin alentamisessa, vetolujuus- ja iskulujuusominaisuuksissa. Iskulujuusominaisuudet poikkisuunnassa ovat erityisen huomionarvoisia. Mukaan on liitetty vertailuesimerkkejä (seosesimerkit 13 A, D ja E).

Taulukko 4

Akryyli-ionomeerien vaikutus lasikuitulujitteisen PVC:n sulaviskositeettiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin

Seos esim. n:o	13A	13B	13C	13D	13E
Ionomeeri esim. n:o	-	1C	1C	3A	3A
Ionomeerin koostumus:					
metyylimetakrylaatti	-	90	90	90	90
butyyliakrylaatti	-	10	10	10	10
metakryylihappo	-	3,44	3,44	0	0
Mw (10^{-3})	-	11,5	11,5	10,8	10,8
Neutralointi-%	-	100	100	-	-
Kationi	-	Na^+	Na^+	-	-
phr	0	5	10	5	10
Tasapainovääntömomentti 190°C:ssa (Nm)	8,72	7,84	9,02	6,86	7,64
Kapillaariviskositeetti 190°C:ssa (Pa.s) leikkausnopeudella					
25 s^{-1}	3985	3190	2759	3045	2647
128 s^{-1}	1763	1525	1392	1437	1270
1760 s^{-1}	293	270	260	264	249
Mekaaniset ominaisuudet:					
-työstön suunnassa					
DTUFL, °C	73,6	72,7	72,3	71,6	71,7

Vetomurtolujuus, MPa	69,16	67,98	68,67	64,61	54,53
Vetomoduli, GPa	4,84	4,44	4,19	4,08	3,57
Izod-iskulujuus (J/m)					
lovettu	67,8	71,0	60,3	56,6	47,0
loveamaton	427	432	416	299	342
-poikkisuunnassa					
Izod-iskulujuus, J/m					
lovettu	32,0	41,1	36,8	37,9	28,8
loveamaton	267	336	315	267	213

Taulukon 5 tulokset osoittavat niitä mekaanisten ominaisuuksien parannuksia, joita runsaasti MMA:a sisältävien ionomeerien muut esimerkit saavat aikaan 5 phr:n lisäysmäärällä lasikuitulujitteisen PVC:n kokoonpanossa B.

Taulukko 5

Akryyli-ionomeerien vaikutus lasikuitulujitteisen PVC:n (kokoonpano B) fysikaalisiin ominaisuuksiin

Seos esim. n:o	13A	13F	13G	13H	13I	13J	13K
Ionomeeri esim. n:o	-	1E	1B	1F	1G	1A	1H
Ionomeerin koostumus:							
metyylimetakrylaatti	-	90	90	90	90	90	50
butyyliakrylaatti	-	10	10	10	10	10	0
styreeni	-	0	0	0	0	0	50
metakryylihappo	-	1,72	3,44	5,00	0,86	1,72	1,72
Mw(10^{-3})	-	12,6	11,5	12,1	45	28	52
Neutralointi-%	-	100	100	100	100	100	100
Kationi	-	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+	Mg^{+2}	Na^+
phr (PVC:stä)	0	5	5	5	5	5	5
Mekaaniset ominaisuudet							
- työstön suunnassa							
Vetomurtolujuus, MPa	68,3	69,5	68,0	69,2	71,0	74,7	70,7
Vetomoduli, GPa	4,79	4,84	4,79	5,16	4,14	4,47	4,47
3,2 mm:n lovettu							

Izod-iskulujuus, J/m	58,7	-	66,7	-	61,4	62,5	48,6
3,2 mm:n loveamaton							
Izod-iskulujuus, J/m	331	347	384	342	390	374	374
-poikkisuunnassa							
Vetomurtolujuus, MPa	36,0	43,0	44,78	43,6	-	-	-
Vetomoduli, GPa	2,59	2,81	2,81	2,94	-	-	-
3,2 mm:n loveamaton							
Izod-iskulujuus, J/m	214	240	278	203	235	256	192

Esimerkki 14. Tavallista korkeamman ionomeeritason vaikutukset

Taulukon 6 tulokset osoittavat mahdollisia haitallisia vaikutuksia PVC-seoksen ominaisuuksiin, jos ionomeerihapon taso on liian korkea siten, että PVC:n terminen stabiilisuus pienenee ja ionomeerin dispergoituminen estyy.

Taulukko 6

Happoväkevyyden vaikutus prosessoitavuuteen käytettäessä kokoonpanoja A ja D

Ionomeeri esim. n:o	-	1A	1I	1J
Ionomeerin koostumus:				
metyylimetakrylaatti	-	90	90	90
butyyliakrylaatti	-	10	10	10
metakryylihappo	-	1,72	3,44	6,88
Mw (10^{-3})	-	28	30	30
Neutralointi-%	-	100	100	100
Kationi	-	Na^+	Na^+	Na^+
-Kokoonpanossa A				
195°C:ssa				
Seos esim. n:o	10A	14A	14B	14C
phr ionomeeria PVC:sta	0	10	10	10
Sulamisaika, s	24	14	16	24
Tasapainovääntö-				
momentti, Nm	9,8	9,4	9,6	11,7
Hajoamisaika, min	27	30	27	25

-Kokoonpanossa D				
Seos esim. n:o	14D	14E	14F	14G
phr ionomeeria PVC:sta	0	10	10	10
Dispergoitumattomia geelejä, mielivaltainen luokitus (1 = vähin määrä geelejä)	6	6	6,5	>10

Patenttivaatimukset

1. Polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu (a) lisäainepolymeerista, joka sisältää

(i) vähintään 30 painoprosenttia ((i):n ja (ii):n suummasta) (C_1-C_{12})-alkyyliakrylaatti- ja/tai (C_1-C_{12})-alkyylimetakrylaattiyksiköitä;

(ii) 0-70 painoprosenttia ((i):n ja (ii):n summasta) toisen vinyyli- ja/tai vinylideenimonomeerin yksiköitä (edullisesti metakryyli- tai akryylihapon estereitä, tyydytettyjen happojen vinyyliestereitä, vinyyliaromaattisia monomeereja, tyydyttämättömien happojen vinyyliestereitä, akryylinitriiliä, metakryylinitriiliä, akryylihappoa tai metakryylihappoa); ja

(iii) 0,5-10 painoprosenttia ((i):n ja (ii):n suummasta) tyydyttämättömän happomonomeerin yksiköitä, ainakin osittain sen alkali-, (edullisesti natrium-), maa-alkali- tai siirtymämetallisuolan muodossa; ja (b) vinyylikloridihomopolymeerista ja/tai -kopolymeerista, joka sisältää vähintään 80% painoprosenttia vinyylikloridiyksiköitä ja korkeintaan 20 painoprosenttia toisen kopolymeroituvan monomeerin yksiköitä (edullisesti propeeni-, eteeni-, vinyyliasetaatti-, vinylideenikloridi- ja/tai (C_1-C_4)-alkyyliakrylaattiyksiköitä), jotka voi olla valinnaisesti edelleen kloorattu; painosuhteen (a)/(b) ollessa edullisesti 2-10:100.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että vinyylikloridipolymeerin painokeskimääräinen moolimassa on 40 000 - 120 000 ja/tai Fikentscher K-arvo 50-60.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus,

t u n n e t t u siitä, että alkyylimetakrylaatti koostuu metyylimetakrylaatista ja/tai alkyyliakrylaatti koostuu n-butyyliakrylaatista.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että tyydyttämätön happo koostuu karboksyylihaposta (edullisesti metakryylihaposta, akryylihapsota, itakonihaposta, maleiinihaposta, fumaarihaposta, alfa-metyleeni-deltametyyliadipiinihaposta ja/tai akryylioksipropionihaposta).

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että lisäainepolymeerin moolimassa on välillä 5000-100 000.

6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että lisäainepolymeeri liitetään koostumukseen monivaiheisen polymeerin vaiheena (jossa edullisesti muiden vaiheiden moolimassat ovat alle 100 000 ja/tai lasisiirtymälämpötilat ovat yli 60°C kuten saadaan esimerkiksi vallitsevista metyylimetakrylaattiyksiköistä).

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että lisäainepolymeeri muodostaa vähintään 50 painoprosenttia monivaihepolymeerista.

8. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää edelleen iskunkestoa modifioivaa ainetta, voiteluainetta, lämpöstabilisaattoria, pehmitintä, pintaa muuttavaa ainetta, orgaanista pigmenttiä, lämpövääntymää parantavaa ainetta, orgaanista väriainetta, muotti-irrotusainetta ja/tai orgaanista tai epäorgaanista täyteainetta tai kuitua.

9. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on kalvon, suulakepuristetun, valetun tai muulla tavoin muovatun esineen muodossa, erityisesti ruiskuvaluesineen muodossa.

10. Menetelmä ruiskuvaluesineen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

(a) sekoitetaan vinyylikloridihomopolymeeriin ja/tai -kopolymeeriin, joka sisältää vähintään 80 painoprosenttia vinyylikloridiyksiköitä, jotka voivat olla valinnaisesti edelleen kloorattuja, lisäainepolymeeria, joka sisältää (i) vähintään 30 painoprosenttia ((i):n ja (ii):n summasta) (C_1-C_{12})-alkyyliakrylaatti- ja/tai (C_1-C_{12})-alkyylimetakrylaattiyksiköitä, (ii) 0-70 painoprosenttia ((i):n ja (ii):n summasta) toisen vinyyli- ja/tai vinylideenimonomeerin yksiköitä ja (iii) 0,5-10 painoprosenttia ((i):n ja (ii):n summasta) tyydyttämättömän happomonomeerin yksiköitä, jotka ovat ainakin osittain sen alkali-, maa-alkali- tai siirtymämetallisuolan muodossa;

(b) samanaikaisesti sekoitetaan siihen vinyylikloridipolymeerin termistä stabilisaattoria ja valinnaisesti ainakin yhtä seuraavista muista lisäaineista: iskunkestoa modifioivaa ainetta, voiteluainetta, toista termistä stabilisaattoria, pehmitintä, pintaa muuttavaa ainetta, orgaanista pigmenttiä, orgaanista väriainetta, muotti-irrotusainetta, epäorgaanista tai orgaanista täyteainetta tai kuitua;

(c) panostetaan seos ruiskuvalukoneeseen;

(d) muutetaan seos sulaan tilaan;

(e) ruiskutetaan seos sulassa tilassa suljettuun muottiin;

(f) poistetaan valettu esine muotista.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seoksen polymeerikomponenteilla on sekoittumaton tai osittain sekoittuva morfologia sulassa tilassa.

12. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-9 mukaisen lisäainepolymeerin käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu tarkoituksessa alentaa minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-9 mukaisen vinyylikloridipolymeerin sulaviskositeettia kumpaakin polymeeria sisältävässä koostumuksessa.