

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 762134 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 762134

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C08L

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 26.07.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 26.07.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 31.01.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

30.07.1975 US 600332

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Pritchett, Ervin Garrison, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Seosten ja yhdistelmien yhteensovittaminen

Kombination av blandningar och sammansättningar

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

Seosten ja yhdistelmien yhteensovittaminen - Kombination av
blandningar och sammansättningar

Tuotettujen synteettisten polymeerikoostumusten suunnattomas-
ta määrästä noin 80 % perustuu muutamaaan harvaan monomeeriin. Näiden
polymeerikoostumusten ominaisuuksia on vaihdeltu yhdistämällä eri
tavoin monomeerejä yksinkertaisissa sekapolymeereissä, möhkäle- ja
oksassekapolymeereissä ja lukemattomissa monikomponenttiseoksissa ja
eri täyteaineita sisältävissä yhdistelmissä. Usein tarvitaan moni-
mutkaisia ja kalliita menetelmiä käyttökelpoisten koostumusten omi-
naisuuksien muuntamiseksi ja parantamiseksi. Esim. styreeniakrylo-
nitriilisekapolymeerillä (SAN) on toivottuina ominaisuuksina muovat-
tavuus ja liuotinkestävyys, mutta sen iskunkestävyys on hyvin huono.
Siksi kehitettiin akrylonitriilibutadienistyreeneisekapolymeerejä
(ABS) iskunkestävien koostumusten saamiseksi. Yleensä käyttökelpoi-
set ABS-sekapolymeerit valmistetaan muodostamalla SAN esivalmistetun
polybutadienin (PBD) läsnäollessa, jolloin saadaan oksassekapolymeer-
ikoostumus menetelmin, jotka ovat paljon monimutkaisempia kuin yk-

sinkertainen sekapolymerointi. Mutta ABS-koostumuksissakin on puutteita ja eräänä suurena on huono säänkestävyys, mikä johtuu PBD:stä.

On nähty paljon vaivaa löytää sopiva vaihtoehto ABS:n PBD-osuudelle. Eräänä vaihtoehtona on ehdotettu kumimaista etyleenivinyyliasetaatia (EVA), ehdottajina mm. Bartl ja Hardt, Adv. Chem. Ser. No. 91, 477 (1969). Mutta SAN ei riittävästi oksastu EVA:aan ja vasta viime aikoina on pystytty valmistamaan haluttuja SAN-EVA-oksaskoostumuksia esivaihtamalla osa EVA:n asetaattiryhmistä metakrylaattiryhmiin oksastuvan tyydyttämättömyyden liittämiseksi siihen (Ohshima et al., japanilainen patentti n:o 73-01,715) tai antamalla sekareagoida n. 5-40 % mono-olefiinia muunnetussa oksastusmenetelmässä, jonka ovat julkistaneet Alberts et al. yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 3,855,353. Tällaiset kiertomenetelmät eivät taloudelliselta kannalta ole tyydyttäviä ja teknologia etsii jatkuvasti yksinkertaisia ja nopeita menetelmiä yhdistää helposti saatavissa olevia koostumuksia halutuimmiksi koostumuksiksi.

Haluttaessa yhdistää normaalisti yhteensopimattomia komponentteja yhteensopivuus saavutetaan tunnetusti lisäämällä esimuodostettu oksassekapolymeeri, jonka lohkot vastaavat jokaista yhteensopimattonta komponenttia kuten Gaylordin yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 3,485,777 tai antamalla tällaisten ainesten seoksen reagoida kytkemisaineen (esim. tyydyttämättömän karboksyylianhidridin ja vapaan radikaalin aloiteaineen) kanssa oksastuksen aloittamiseksi reaktion yhteydessä kuten Gaylordin yhdysvaltalaisessa patentissa n:o 3,645,939. Mutta näihin jälkimmäisiin menetelmiin liittyy haittoja, esim. Gaylordin edellisessä patentissa tarvitaan erityisiä oksassekapolymeerilisiä aineita ja jälkimmäisessä tarvitaan haihtuva kytkemisaine, ja siten teho on käytännössä vähäinen.

Keksinnön kohteet ilmenevät asiantuntijalle alla olevasta yksityiskohtaisesta kuvauksesta.

Tämä keksintö koskee yhteensovitettuja seoksia ja yhdistelmiä, joissa on nitriiliryhmäfunktion sisältäviä aineksia ja normaalisti niiden kanssa yhteensopimattomia aineksia, mutta joissa on funktionaalisia ryhmiä, jotka kemiallisesti kondensoituvat nitriilifunktion kanssa, sekä menetelmää tällaisten yhteensovitettujen seosten ja yhdistelmien valmistamiseksi. Erityisesti tämä keksintö koskee normaalisti yhteensopimattomien seosten ja yhdistelmien yhteensovitta-

mista, joissa on nitriiliryhmäpitoinen komponentti, vähintään yhden muun komponentin kanssa, jonka funktioryhvät pystyvät kemiallisesti kondensoitumaan nitriiliryhmien kanssa, saattamalla komponentit yhteen pienen happoyhteensovitusainemäärän läsnäollessa, sekä näin saatuja uusia ja käyttökelpoisia koostumuksia.

Tämän keksinnön kohteet saavutetaan sekoittamalla keskenään nitriiliryhmäpitoisia ja nitriilin kanssa kondensoituvia funktioryhmiiä sisältäviä komponentteja lisäksi pieni määrä happoa. Mieluiten ainakin yksi komponenteista on kestumuovi ja nestemäinen polymeeri, mikä mahdollistaa hyvän sekoittumisen ilman liuotinta. Mieluiten myös komponentit ja happo on sekoitettu sulattamalla sopivassa myllyssä tai suulakepuristimessa. Esim. funktionaalisesti reagoivat ainekset sekoitetaan huolellisesti, happo ruiskutetaan mukaan ja sekoitusta jatketaan, kunnes reaktio on päättynyt. Vaihtoehtoisesti happo voidaan esisekoittaa yhteen komponenteista, muut komponentit lisätään tähän esiseokseen ja sekoitusta jatketaan, kunnes reaktio on tapahtunut. Asiantuntijat tuntevat eri tapoja ko. aineiden saattamiseksi yhteen tämän keksinnön päämäärän saavuttamiseksi ja tämän keksinnön menetelmä ei rajoitu mihinkään määrättyyn tapaan yhdistellä aineksia. Mutta yksinkertaisuuden vuoksi on suositeltavaa ruiskuttaa hapon vesiliuosta määränä, joka juuri riittää aloittamaan halutun yhteensovittamisen, komponenttiainesten sulaan seokseen ja leikkusekoitetaan seosta kunnes sopiva yhteensovitus on saavutettu. Tässä käytetyllä sanonnalla "yhteensovitus" tarkoitetaan vähintään kahden komponentin seoksen muuttamista lähes täysin homogeeniksi, pysyvästi sekoittuvaksi koostumukseksi, jonka käyttökelpoiset ominaisuudet eivät ilmene komponenttien yksinkertaisessa seoksessa ja joka ei erotu itsestään komponenttiosikseen.

Oletetaan, että tämän keksinnön toteuttamisella saavutetut yhteensovitukset johtuvat komponenttien välisestä silloittumisesta, mikä on seurauksena nitriiliryhmien ja funktionaalisten ryhmien kondensoitumisesta hapon toimiessa kondensoimisaineena. Tällaiset kondensoimisreaktiot ovat tunnettuja yksinkertaisessa monomolekyylisä kemiassa. Mutta on hämmästyttävää, että tämän laatuisten polymeeri-reaktiot ovat mahdollisia suurella nopeudella ja saadaan uusia ja käyttökelpoisia koostumuksia ilman silloituksen aiheuttamaa erittäin suurta lämpömuovattavuuden menetystä. Alan aikaisemman kemian perus-

teella on myös hämmästyttävää, että hapot, joiden pK_a -arvot ovat yli n. 1, voivat toimia nitriilifunktionaalisten komponenttien kondensoimisaineena alkoholifunktionaalisten komponenttien kanssa. Lisäksi ja yllä kuvatusta kemiasta huolimatta käsiteltävänä olevan keksinnön menetelmässä ilmenee muita epäselviä tekijöitä. Esim. hapen on havaittu nopeuttavan reaktiota, mikä ei selvästi ole ominaista hapon aloittamalle kondensoinnille. Samoin sulaviskositeetin kasvua ajan funktiona kuvaavat käyrät liitettäessä tämän keksinnön menetelmän avulla yhteen määrättyjä kestopuoveja, eivät ole lineaarisia. Tämä merkitsee faasimuutoksia, joita ei voida ennustaa oletetun kemian prusteella.

Tätä keksintöä toteutettaessa nitriiliryhmäpitoisena komponenttina voi olla aines, jonka haihtuvuus on vähäinen $100-250^{\circ}\text{C}$:ssa ja jolla on nitriilifunktio. Vähäisellä haihtuvuudella tarkoitetaan haihtuvan komponentin hukkaa, joka ei ylitä 20 % tunnissa yhteensovitusolosuhteissa. Erityisen käyttökelpoisia ovat nitriilimonomeerien, esim. akrylonitriilin, metakrylonitriilin, syanostyreenin, syanobutadieenin, metyyliisianoakrylaatin, metyleeniglutaronitriilin, fumaronitriilin ja sinnamonitriilin polymeerit ja sekapolymeerit. Yleensä monomeerit sisältävät 1 n. 2 nitriiliryhmää. Tällaisia polymeerejä ja sekapolymeerejä ovat polyakrylonitriili, polymetakrylonitriili, metakrylonitriili-akrylonitriili-vinyyliaasetatisekapolymeerit, styreeniakrylonitriilisekapolymeerit, akrylonitriili-akryyliesterisekapolymeerit, akrylonitriili-styreeni-alfametyylistyreenisekapolymeerit, nitriilikumi, polykaprolaktaami (oksaakrylonitriili), polyeteeni (oksaakrylonitriili), polyeteenitereftalaatti (oksaakrylonitriili), p-syanostyreeni-metyylimetakrylaattisekapolymeeri, akrylonitriilimetyylivinyylieetterisekapolymeeri, ABS ja metakrylonitriilialfametyylistyreenisekapolymeeri. Lisäksi voidaan nitriilipitoisena komponenttina käyttää muita aineksia, esim. syanoetyloituja polymeerejä kuten syanoetyloituja selluloosa-aineksia, polyvinyylialkoholeja, polyamideja, polystyreeniä (esim. yhdysvaltalaisen patentin n:o 2,941,990 mukaan) ja silikonipolymeerejä. Käytettäessä syanoetyloitua polyalkoholia, esim. syanoloitua puuvillaa, on suositeltavaa, että tässä keksinnössä tämä aines on vahvasti syanoetyloitu, so. yli n. 85 % hydroksyylifunktiosta on syanoetyloitu. Mutta korkea-asteinen syanoetylointi ei ole välttämätöntä, erityisesti kun

hydroksyylifunktio on suojattu muilla ryhmillä, esim. osaksi saippuoidussa polyvinyylasetaatissa tai vinyylasetaatisekapolymeerissä.

Nitriilit, joissa on useita syanoryhmiä molekyyliä kohti ja joiden molekyyllipaino on n. 1000 - n. 1 000 000, erityisesti lämpömuovattavat, nitriilifunktionaaliset polymeerit, joiden molekyyllipaino on vähintään n. 10 000, ovat suositeltavia toteutettaessa tätä keksintöä. Mutta yksinkertaisiakin nitriilejä, joiden molekyyllipainot alenevat n. 100 saakka, voidaan lisätä vähemmän kuin n. 20 %, mieluiten vähemmän kuin n. 10 % lopullisesta koostumuksesta. Voidaan käyttää pieniä määriä esim. alifaattisia tai alisyklisiä nitriilejä, joissa on enintään n. viisi hiiliatomia kuten lauronitriiliä, stearonitriiliä, sinnamonitriiliä, adiponitriiliä, trisyanoetoksipropaania, metyleeniglutaronitriiliä, dietyyliallyylasetonitriiliä, fenyylikrotononitriiliä ja heksakis-(2-syanoetoksi)-sykloheksaania tai aromaattisia nitriilejä, esim. 2-naftonitriiliä, syanostyreeniä, 4-syanofenolia ja 1,4-disyanobentseeniä.

Komponenttiaineksia, jotka sisältävät vähintään yhden funktionaalisen, kemiallisesti nitriilifunktion kanssa kondensoituvan ryhmän, ovat alkoholit ja esterit, joilla on rajallinen haihtuvuus 100 - 250°C:ssa, esim. vinyylialkoholien ja sen esim. muurahais-, etikka-, propioni-, sykloheksaanikarboksyyli-, bentsoe-, kaneli- ja lino-leiinihapon kanssa muodostuvan esterin polymeerit ja sekapolymeerit. Tyypillisiä esimerkkejä ovat polyvinyylialkoholi, reagoimattomia alkoholiryhmiä sisältävä polyvinyylibutyyraali, etyleeni-vinyylasetaatisekapolymeeri, saippuoidut tai osaksi saippuoidut etyleeni-vinyylasetaatisekapolymeerit, etyleeni-vinyylasetaatitrikkidioksidisekapolymeeri, vinyylikloridi-vinyylasetaatisekapolymeeri, vinyylasetaatilla oksastettu nailon, vinyylasetaatilla oksastettu polytetrafluoroeteeni, butyyli- ja metakrylaattilla oksastettu polyvinyylialkoholi, vinyylasetaatit-isobutyylivinyylieetterisekapolymeeri ja styreeniallyylialkoholisekapolymeeri. Lisäesimerkkejä sopivista komponenttiaineksista, joissa on nitriilifunktion kanssa kondensoituvia ryhmiä, ovat polyesterit, esim. polyeteeniadipaatti, maleiini- ja ftaalihapon ja etyleeni- ja propyleeniglykolin seoksen styrenoitu polyesteri ja polyeteenitereftalaatti, selluloosa-ainekset, esim. tärkkelys, puujauhe, puuvillakuitu, selluloosa-asetaatit, metyyli- tai etyyli-selluloosa ja polystyreenillä oksastettu selluloosa-asetaatit, hydroksyloitujen monomeerien, esim. 2-hydroksietyylimetakrylaatin, hydroksibutyylivinyylieetterin ja 2-hydroksietyylimetakryyli-

amidin sekapolymeerit sekä erilaiset sekalaiset funktionaaliset polymeerialkoholit, esim. polyeteeniglykoli, tällaisten monomeerien hydroksyyllipäätteiset polymeerit, esim. styreeni, butadieeni, isopreeni ja niiden esterit. Ainesten alkoholi- tai esterifunktioiden määrä voi olla mikä tahansa, esim. 1-10 000 tai enemmän molekyyliä kohti, joskin suositeltavia ovat ainekset, joissa on enemmän kuin yksi alkoholi- tai esterifunktio molekyyliä kohti.

Joskin alkoholeissa ja niiden estereissä on useita näitä funktioryhmiä ja niiden molekyyllipaino on n. 1000 - n. 1000 000, määrättyt kestopolymeerit, joissa on useita alkoholi- tai esteröityjä alkoholiryhmiä ja joiden molekyyllipaino on yli n. 10 000, ovat suositeltavia tätä keksintöä toteutettaessa. Voidaan lisätä yksinkertaisia alkoholeja ja niiden estereitä tai osaestereitä, joiden molekyyllipainot ovat alaspäin n. 100 saakka, vähemmän kuin n. 20 %, mieluiten vähemmän kuin n. 10 % lopullisesta koostumuksesta. Voidaan lisätä pieniä määriä esim. alifaattisia tai alisyklisiä alkoholeja ja niiden estereitä kuten glyserolia, disteariinia, tripalmitiinia, oktadekanolia, dodekaanidiolia, norborneolia, kryptolia, pentaerytritolia ja sellobioosiokta-asetaatia ja niiden aromaattisia substitutiojohdannaisia, esim. sinnamyylialkoholia, 2-fenyyl-1-sykloheksanolia, 2,2-difenyyl dietyliasetaattia ja 1,3-difenyyl-1,3-propaanidiolia.

Yksi tai useampi nitriilikomponentti voidaan sovittaa yhteen yhden tai useamman komponentin kanssa, jotka normaalisti eivät sovi yhteen niiden kanssa. Haluttaessa yhtä tai useampaa komponenttia voidaan myös käyttää liuoksen muodossa reagoimattomassa liuottimessa.

Käytetyn happoyhteensovitusaineen tyyppi riippuu käytetyistä aineksista, joiden funktioryhmät kondensoituvat kemiallisesti nitriilifunktion kanssa. Kun tämä toinen komponentti on alkoholi, voidaan käyttää vahvoja tai heikkoja happoja. Kun tämä toinen komponentti on esteri ilman vapaita hydroksiryhmiä, on välttämätöntä käyttää voimakkaasti hapanta yhteensovitusainetta.

Happoyhteensovitusaine on protonidonori, jonka pK_a vedessä on pienempi kuin n. 4, mieluiten pienempi kuin n. 3. Esimerkkejä ovat aryyli-sulfonihapot kuten bentseenisulfonihappo, tolueenisulfonihapot, naftaleenisulfonihappo, 2,7-naftaleenidisulfonihappo ja dodesyylibentseenisulfonihappo, rikkihapon alkyyliesterit kuten

lauryylirikkihappo, karboksyylihapot kuten oksaalihappo, trikloori-etikkahappo ja 2-metyyli-6-nitrobentsoehappo, orgaaniset hapot kuten pikriinihappo, sitruunahappo, salisyylihappo, d-viinihappo ja mantelihappo sekä epäorgaaniset hapot, esim. mineraalihapot kuten perkloorihappo, rikkihappo, kloorivetyhappo ja fosforihappo ja bisulfaatti-ionihapot (esim. KHSO_4). Jos käytettävässä hapossa on enemmän kuin yksi dissosioituva vety, happo kuuluu tähän keksintöön, jos vähintään yhden vedyn pK_a vedessä on pienempi kuin n. 4. On suositeltavaa, että happokomponentti on suhteellisen pysyvä ja riittävän haihtumaton n. 150-220°C:ssa hukan vähentämiseksi prosessin aikana. Heikot hapot, joiden pK_a on n. 3 - n. 1, ovat suositeltavia jos tämän keksinnön yhteensovitusmenetelmässä halutaan estää esteriryhmien hydrolyysi esim. sovitettaessa yhteen styreeni-akrylonitriili-metyylimetakrylaattisekapolymeeriä ja osasaippuoitua etyleeni-vinyyliasettaattisekapolymeeriä. Vahvoja happoja, joiden pK_a on pienempi kuin n. 1, tarvitaan kun nitriiliryhmäpitoisen komponentin kanssa yhteensovittavalla komponentilla on vain esteröity hydroksyylifunktio, esim. etyleeni-vinyyliasettaattisekapolymeerissä.

Heikosti hapan yhteensovitusaine on protonidonorihappo, jonka pK_a vedessä (yhden tai useamman dissosioituvan vedyn) on suurempi kuin n. 1 ja pienempi kuin n. 4. Mieluiten pK_a on n. 1-3. Tyypillisiä esimerkkejä ovat maleiinihappo, sulfamiinihappo, sitruunahappo, nitrobentsoehappo, kloorietikkahappo ja vastaavat hapot. Vahvasti hapan yhteensovitusaine on protonidonorihappo, jonka pK_a vedessä on pienempi kuin n. 1. Tyypillisiä esimerkkejä ovat rikkihappo, aaryylisulfonihappo, pikriinihappo ja perkloorihappo.

Toteutettaessa tätä keksintöä on suositeltavaa, mutta ei välttämätöntä, että sekä nitriilipitoinen komponentti että komponentti, joka sisältää nitriilin kanssa kondensoituvia ryhmiä, ovat lämpömuovattavissa lämpötilassa n. 100-300°C. Haluttaessa toinen komponenteista voi olla hienojakoinen kiintoaine, jonka hiukkaskoko on pienempi kuin n. 10 mikronia, mieluiten pienempi kuin n. 1 mikroni. Esim. hienojakoinen polyakrylonitriili voi olla nitriilipitoisena komponenttina tai toisena komponenttina voi olla hienojakoinen tarkelys. Mutta on välttämätöntä, että kumpikaan komponentti ei ole n. 100-300°C:ssa sulamaton kiintoaine. Lisäksi voi toinen tai molemmat komponentit olla neste n. 100-300°C:ssa, esim. voidaan käyttää nestemäistä etyleeni-vinyyliasettaattisekapolymeeriä.

Tämän keksinnön koostumusten pääkomponenttien suhde voi vaihdella laajasti. Se voi olla n. 5 - n. 95 % nitriilipitoista komponenttia ja n. 95 - n. 5 % komponenttia, jonka ryhmät kondensoituvat nitriilin kanssa. Esim. koostumukset, joissa on yhteensovitettuina n. 50 - n. 95 %, mieluiten 75-85 % SAN:ia ja n. 50 - n. 5 %, mieluiten 35-15 % EVA:a, ovat käyttökelpoisia "hyvin iskunkestäviä" SAN-koostumuksia ja koostumukset, joissa on yhteensovitettuina n. 50 - n. 95 % kumimaista EVA:a ja n. 50 - n. 5 % polymetakrylonitriiliä, ovat käyttökelpoisia nitriilimuunnettuja EVA-kumeja. Tämän keksinnön happoyhteensovitusainetta on kokonaiskoostumuksessa vain n. 0,001 - n. 8 %, mieluiten n. 0,1 - n. 5 %. On tärkeää tällä tavoin estää emästen, esim. emäksistä tyyppiä sisältävän monomeerin (kuten polyakrylonitriilin vinyylipyridiinimuuntoaineen) läsnäolo paitsi pieninä määrinä, jotka on helposti neutraloitavissa lisäämällä ylimäärä happoyhteensovitusainetta. Tällä edellytyksellä tavanomaisia lisäaineita, esim. pigmenttejä, täyteaineita, pehmittimiä, stabilointiaineita ja liukuaineita voidaan lisätä yhteensovitusprosessin kaikissa vaiheissa.

Tämän keksinnön menetelmä suoritetaan lämpötilassa, joka mahdollistaa komponenttien helpon sekoittamisen, mutta se ei saa olla niin korkea, että tapahtuu liikaa hajoamista tai pilkkoutumista. Yleensä lämpötila on n. 100 - n. 300°C, mieluiten n. 100 - n. 225°C. Komponenttien sekoitusta jatketaan, kunnes yhteensovitus on päättynyt. Tavallisesti sekoitusaika on n. 2-60 minuuttia, mieluiten n. 10-40 minuuttia, joskin haluttaessa voidaan käyttää pidempiä tai lyhyempiä aikoja. Käytetty paine ei ole kriittinen ja mieluiten se on ympäristöpaine. Tavallisesti on edullista sekoittaa reagoimattomassa kaasukehässä, esim. työssä tai argonissa prosessin suojelemiseksi ulkoisilta vaikutuksilta (esim. happi aiheuttaa vaihtelevia reaktionopeuksia), mutta reagoimaton kaasukehä ei ole välttämättömän erityisesti lisättäessä sopivia hapetuksenestoaineita.

Seuraavat esimerkit kuvaavat käsiteltävänä olevaa keksintöä tarkemmin rajoittamatta sen patenttisuojapiiriä. Tässä patenttihakemuksessa ja -vaatimuksissa kaikki osat ja prosentit ovat painon mukaan ja kaikki lämpötilat celsiusasteina, jollei muuta ilmoiteta. Iskukoemuovaukset on suoritettu ATSM D618 menetelmän A mukaan.

Esimerkki 1

C.W. Brabender Plastographin hierrinterällä varustettuun sekoituskammioon, joka oli esikuumennettu 170°C :een ja huuhdeltu typellä, lisättiin 32 osaa SAN:ia ja 8 osaa EVA:a, vinyyliasetaatipitoisuus 42 %. SAN on Dow TYRIL-767 yleiskäyttöinen styreeni-akrylonitriilisekapolymeeri, akrylonitriilipitoisuus n. 28 %. EVA on etyleenivinyyliasetaatisekapolymeeri, joka on valmistettu tunnetun korkeapainesekapolymerointimenetelmän avulla. Seos plastisoitiin 60 kierr./min ja kun oli sekoitettu kaksi minuuttia lämpötilassa nyt 175°C suihkutettiin minuutin aikana 0,31 osaa p-tolueenisulfonihappoa 1,5 molaarisena vesiliuoksena. Plastisoituvan massan viskositeetti alkoi pian kohota mitattuna vääntömomenttina 60 kierr./min ja kohoaaminen jatkui n. 30 minuuttia lämpötilaan 192°C arvoon, joka oli n. 1,4-kertainen alkuperäisarvoon verrattuna, mikä on merkki silottumisesta. Suihkutettiin 1 osa vettä, sekoitusta jatkettiin viisi minuuttia, valmis koostumus poistettiin ja jäädytettiin.

Esimerkki 2

Toistettiin esimerkki 1, mutta p-tolueenisulfonihapon asemasta ruiskutettiin sama tilavuus tislattua vettä. Vääntömomentin ei havaittu kasvavan.

Esimerkkien 1 ja 2 tuotteet ja myös pelkkä SAN painevalettiin kiekkoiksi, halkaisija 44,5 mm ja paksuus 3,2 mm ja niiden iskunkestävyys koestettiin Gardner 1120-M Variable Height Impact Tester-laitteella.

Koostumus	Gardner iskunkestävyys In.Lb/Mil
esimerkki 1	1,4
esimerkki 2	0,02
SAN yksinään	alle 0,02

On ilmeistä, että EVA-muunnoksen ja lisätyn p-tolueenisulfonihapon yhdistelmällä esimerkin 1 koostumuksen iskunkestävyys tuli erittäin hyväksi.

Esimerkit 3-7

Esimerkki 1 toistettiin useita kertoja käyttäen EVA- ja SAN-komponenttien eri suhteita seuraavan taulukon mukaan, josta myös ilmenee eri koostumusten iskunkestävyysarvot.

Esimerkki	Osaa EVA:a 100 osaa kohti kokonaiskoos- tumusta	Osaa happoa 100 osaa kohti kokonaiskoos- tumusta	Gardner iskun- kestävyys In.Lb./Mil
3	0	0,77	alle 0,02
4	5	0,82	0,1
5	15	0,88	0,3
6	30	0,81	1,9
7	50	0,77	1,0

Esimerkit 8-10

Valmistettiin 1,5-m ammoniumvetysulfaattiliuos, joka oli 1,5-n rikkihapon suhteen, lisäämällä 154,6 osaa 96 %:sta rikkihappoa jäihin ja lisäksi 92,7 osaa 28 %:sta ammoniakkiliuosta sekä niin paljon vettä, että liuoksen konsentraatio oli 1,5 molaarinen.

Valmistettiin 20 %:sti saippuoitu EVA esimerkin 1 EVA:sta belgialaisen patentin n:o 804,404 menetelmän mukaan ja se sisälsi 35 % muuttumattomia asetaattiryhmiä ja siten 4,5 % hydroksyyliä ja 60,5 % etyleeniä.

Seuraavassa käytettiin kokeen 1 ohjeita käyttäen 32 osaa SAN:ia ja ilmoitettuja aineksia.

Esimerkissä 8 korvattiin esimerkin 1 EVA samalla määrällä yllä kuvattua 20 %:sti hydrolysoitua EVA:a ja p-tolueenisulfonihappo 0,207 osalla yllä kuvattua ammoniumvetysulfaattia 1,5 molaarisena liuoksena. Vetysulfaattiliuoksen lisäyksen jälkeen ilmenee vääntömomentin 1,3-kertainen kasvu kaikkiaan 28 minuutin sekoituksen jälkeen. Tuote poistettiin kaikkiaan 35 minuutin sekoituksen jälkeen ja jäähdytettiin.

Esimerkissä 9 toistettiin esimerkki 8 lisäten 0,345 osaa ammoniumvetysulfaattia 0,207 osan asemasta. Kahdenkymmenenviiden minuutin aikana vääntömomentin kasvu oli 1,36-kertainen.

Esimerkissä 10 toistettiin esimerkki 1 käyttäen alkuperäistä, saippuoimatonta EVA:a, mutta korvaten 0,31 osaa p-tolueenisulfonihappoa 0,207 osalla ammoniumvetysulfaattia. Havaittiin vain hyvin pieni vääntömomentin kasvu. Tuote poistettiin 35 minuutin sekoituksen jälkeen ja jäähdytettiin.

Esimerkin 10 tuote on taivutettaessa haurasta, esimerkin 8 tuote ei taivutettaessa ole haurasta, mutta sen vetolujuus ohuena kalvona on vähäinen, mutta esimerkin 9 tuote ei ole taivutettaessa

haurasta ja sillä on hyvä vetolujuus. Tuotteita verrattiin Gardnerin iskunkestävyyskokeessa ja tulokset ilmenevät alla.

<u>Esimerkki</u>	<u>Gardner iskunkestävyys In.Lb./Mil</u>
8	0,4
9	1,6
10	0,05

Esimerkit 11-14

Näissä esimerkeissä korvattiin esimerkin 1 42 %:nen vinyyliasetaatisekapolymeeri EVA-sekapolymeereillä, joissa oli vaihteleva vinyyliasetaatipitoisuus. Valmiita koostumuksia, joissa kaikissa oli suhde 20 osaa EVA:a 80 osaan SAN:ia ja 0,77 osaa p-tolueenisulfonihappoa 100 osaa kohti muoviseosta, verrattiin Gardnerin iskunkestävyyskokeessa.

<u>Esimerkki</u>	<u>Vinyyliasetaatia EVA:ssa %</u>	<u>Gardner iskunkestä- In.Lb./Mil</u>
11	17	0,02
12	28	0,2
13	54	0,55
14	70	0,1

Esimerkki 15

Polymetakrylonitriili valmistettiin emulsiopolymeroimalla 230 osaa vettä, 3 osaa natriumlauryylisulfaattia, 1,2 osaa n-dodesyy-limerkaptaania, 0,5 osaa ammoniumpersulfaattia ja 98 osaa metakrylonitriilimonomeeriä. Kun oli polymeroitu seitsemän tuntia 50-70°C:ssa lateksi koaguloitiin metanolissa, kiintoaines eristettiin suodattamalla, tuote pestiin metanolilla ja kuivattiin. Polymetakrylonitriilituote on helposti valettavissa 150°C:ssa.

Esimerkin 1 Plastograph-myllyyn, esikuumennettu 150°C:een, asetettiin seos, jossa oli 6 osaa yllä kuvattua polymetakrylonitriiliä ja 34 osaa esimerkin 1 EVA:a, ja sekoitettiin 60 kierr./min. kammiolämpötilassa 150°C. Kun oli sekoitettu 2-3 minuuttia lisättiin 1,5-m po-tolueenisulfonihappoa vastaten 0,77 osaa happoa. Aluksi vääntömomentti aleni ja kasvoi sitten 1,3-kertaiseksi 6,5-30 minuutin aikana. Kun oli lisätty 1 osa vettä, sekoitusta jatkettiin kaikkiaan 40 minuuttia. Poistettu ja jäähdytetty tuote oli läpikuultava ja kumimainen ja sen ominaisuuksia olivat erittäin hyvä vetolujuus, erinomainen venymä ja hyvä palautuminen.

Esimerkki 16

Esimerkin 1 Plastograph-sekoituskammiossa, esikuumennettu 170°C :een, sekoitettiin 18 g SAN-muovia ja 12 g ARG0-merkkistä tärkkelystä (Best Foods Division of Corn Products Company) ja jauhettiin 40 kierr./min. tyypisuojaassa. Aluksi seoksen viskositeetti laski ja vakioitui vääntömomenttiarvoon n. 7000 metri-g 186°C :ssa 15-40 minuutin jauhatusajan jälkeen. Seostuote oli läpikuultavaa ja siinä oli hyvin selviä ja hauraita valkoisia täpliä.

Yllä oleva menetelmä toistettiin, mutta lisättiin 0,345 osaa ammoniumvetysulfaattia 1,5 molaarisena liuoksena viiden minuutin sekoituksen jälkeen. Vääntömomentti aleni minimiarvoon 5800 metri-g 178°C :ssa 10 minuutin kuluttua ja kohosi arvoon 10 500 metri-g 195°C :ssa 25-30 minuutin sekoituksen jälkeen, jolloin laite pysäytettiin. Tuote oli tumman läpinäkymätön ja hauras ja valettaessa 160°C :ssa sen pinta oli kiiltävä, mutta siinä ei ollut näkyviä, poikkeavia täpliä. Vääntömomentin kasvu oli 1,8-kertainen verrattuna koostumukseen, johon ei oltu lisätty happoa.

Esimerkki 17

Uutettiin perusteellisesti 10,7 g esimerkin 1 yhteensovitettun monikomponenttituotteen näytettä palautuslämpötilassa olevalla asetonilla, joka on SAN-muovia liuotin. Asetoniin liukenematonta jäännöstä (23,3 %) uutettiin perusteellisesti huoneenlämpötilassa tolueenilla, joka on EVA-komponentin liuotin. Sekä asetoniin että tolueeniin liukenematon jäännös (19 %) puristettiin sopivan ohueksi kalvoksi, jota IR-spektrometrisesti verrattiin ohuisiin SAN- ja EVA-kalvoihin. Liukenemattomassa jäännöksessä on sekä SAN:ille (n. 3600-3550, 2250, 1590-1570 ja 1480 cm^{-1}) että EVA:lle (n. 1725 ja 1240 cm^{-1}) ominaiset absorptiot ja siten se on SAN:in ja EVA:n yhdistelmä, jonka ilmeisesti reagoineet nitriili- ja esteriryhmät sitovat yhteen.

Uutettaessa perusteellisesti 10,6 g esimerkissä 2 valmistetun SAN:in ja EVA:n yksinkertaisen seoksen näytettä asetonilla ja tolueenilla jäännöstä ei muodostunut. Siten happoyhteensovitusaine kuten esimerkissä 1 on välttämätön yhdistämään nitriilipitoiset ja esteripitoiset polymeerit.

Esimerkki 18

Esimerkin 1 Plastograph-sekoituskammioon lisättiin 38 osaa SAN-muovia, 0,2 osaa steariinihappoa, 0,2 osaa 4,4'-bis-(2-metyyli-6-tert.-butyyli-fenoli)-hapetuksenestoainetta ja 2 osaa hydrolysoitua (96,6 % saippuoituminen) EVA:a, jonka alkuperäinen vinyyliaasetatti-pitoisuus oli 27,5 %. Seosta sekoitettiin 60 kierr./min ja 10 minuutin kuluttua (sisälämpötila 179°C) lisättiin 0,28 osaa p-tolueeni-sulfonihappoa 1,5 molaarisena liuoksena. Kahdessa minuutissa vääntömomentin kasvu oli 1,07-kertainen, mikä oli merkki reaktiivisesta silloittumisesta. Tuote, jossa SAN:in ja hydrolysoidun EVA:n suhde on 95:5, oli nahanruskea, hieman hauras kestopuovi.

Kun koe uusittiin, mutta käyttäen 2 osaa SAN:ia, 38 osaa hydrolysoitua EVA:a (suhde 95:5) ja 0,43 osaa ammoniumvetysulfaattia happokondensoimisaineena, vääntömomentin kasvu oli 2,7-kertainen 25 minuutin aikana. Tuotetta, joka ilmeisesti oli voimakkaasti silloittunut, oli vaikeasti valettavissa 170°C :ssa ja siitä saatiin hyvin rosoinen ja huono valanne.

Esimerkit 19-24

Seuraavassa kuvataan erilaisia, tämän keksinnön menetelmässä käytökelpoisia happokondensoimisaineita. Seoksiin, joissa oli 32 osaa SAN-muovia ja 8 osaa esimerkkien 8-10 20 %:sti hydrolysoitua EVA:a ja joita sekoitettiin Plastograph-laitteessa 60 kierr./min vaippalämpötilassa 170°C , lisättiin 3 milliekvivalenttia alla olevassa taulukossa olevia happoja. Vääntömomentin ja sisälämpötilan kasvu on merkinä silloittumisesta ja Gardner iskunkestävyysarvot ovat koostumuksen yhteensopivuuden mittana.

Esimerkki	Happo ^{a)}		Kasvu 30 min. vääntömomentti metri-g	kuluttua lämpötila °C	Gardner iskunkestävyys In.Lb./Mil
	Typpi	pKa			
19	sulfamidihappo	1,2 ^{b)}	2900	15	1,1
20	KHSO ₄	1,92	2800	13	1,1
21	d-viinihappo	2,98	3500	15	0,06
22	sitruunahappo	3,08	2240	11	0,03
23	mantelihappo	3,85	1150	6	0,03
24	ei happoa	-	0	0	0,02

a) pK_a-arvot teoksesta The Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Company, 46th Edition, 1964.

b) arvioitu

Esimerkki 25

Toistettaessa esimerkki 1 käyttäen SAN-sekapolymeerin asemasta 32 osaa polystyreenivalumuovia 3i 30 minuutin sekoituksen aikana esiintynyt vääntövoiman kasvua.

Toistettaessa jälleen esimerkki 1, mutta käyttäen EVA-sekapolymeerin asemasta 8 osaa LD-polyeteeniä ei 20 minuutin sekoituksen aikana esiintynyt vääntövoiman kasvua.

Voidaan päätellä, että sekä nitriiliryhmäpitoinen komponentti että komponentti, jonka funktiorhyhmät kondensoituvat kemiallisesti nitriilin kanssa, ovat välttämättömiä tämän keksinnön menetelmän mukaan yhteensovitettavassa seoksessa.

Esimerkki 26

Jotta voitaisiin osoittaa, että laimeat happokondensoimisaineliuokset eivät ole välttämättömiä toteutettaessa tämän keksinnön menetelmää toistettiin esimerkki 1, jolloin p-tolueenisulfonihappoliuos korvattiin 0,44 osalla teknistä 2-naftaleenisulfonihappomono-hydraattia ja vettä ei lisätty. Kolmekymmentä minuuttia happolisäyksen jälkeen vääntömomentin kasvu oli 1,7-kertainen sisälämpötilassa 202°C:een saakka. Yhteensovitettun tuotteen Gardner iskunkestävyys oli 1,6 in. lb./mil.

Esimerkki 27

Esimerkki 1 toistettiin useita kertoja ja tuotteet yhdistettiin riittävän aineksen saamiseksi fysikaalista koestusta varten. Seuraavassa taulukossa ominaisuuksia on verrattu kaupalliseen ABS-muoviin (CYCOLAC-L).

Fysikaaliset ominaisuudet	ASTM-menetelmä	Yhteensovitettu SAN/EVA	Cycolac-L
vetolujuusraja kp/cm^2	D638-64T	272,3	280,0
venymä %		1	4
taivutusmoduli $\text{kp/cm}^2 \times 10^{-3}$	D790-66	21,0	14,7
Gardner iskunlujuus			
in. lb./mil	-	1,4	1,1
liuotinkestävyys	D543-65	(7 vrk/23°C, sitten uudelleen-	
hukka paino-%		kuivaus vakuuissa)	
asetonissa		-73	-100
tolueenissa		-24	0

Esimerkit 28-38

Jotta voitaisiin osoittaa käytön laajuuden annettiin useiden seosten reagoida keksinnön yhteensovitusmenetelmän avulla. Reaktiot suoritettiin esimerkin 1 yleisohjeiden mukaan, jolloin Plastograph-vääntömomenttilukeman (sulaviskositeetin) kasvu merkitsee positiivista tulosta. Aineiden ominaisuudet ja koetulokset ilmenevät alla olevasta taulukosta. Käytetyt aineistyyypit ovat seuraavat:

ABS-L on CYCOLAC-L ja ABS-T on CYCOLAC-T. Nämä ovat kaupallisia, hyvin iskunkestäviä muoveja (Marbon Chemical Company). Dihydroksi-PBD on hydroksyyliipäätteenen polybutadieeni, keskimääräinen molekyylipaino 2000 ja funktionaalisuus lähes 2. E-VAc-SO₂ on etyleenin, vinyyliasetaatin ja rikkidioksidin sekapolymeeri suhteessa 53,1:43:3,9. HEVA-11-91 on etyleenin ja vinyyliasetaatin 91 %:sti saippuoitu sekapolymeeri (89:11), HEVA-42-52 on 52 %:sti saippuoitu sekapolymeeri (58:42) ja HEVA-66-81 on 81 %:sti saippuoitu sekapolymeeri (34:66). MGN on metyleeniglutaronitriili. NBR-21 on HYCAR-1494P-80 ja NMR-33 on HYCAR-1452P-50, jotka ovat vastaavasti 21 % ja 33 % akrylonitriiliä sisältäviä nitriilikumeja (B. F. Goodrich Company). PARAPLEX G-54 on adipiinihapon ja yhden tai useamman glykolin nestemäinen polyesteri, saippuoimisluku 500 ja molekyylipaino 3500 (Rohm & Haas Company). Polystyreeni-koallyylialkoholi on styreenin ja allyylialkoholin sekapolymeeri, molekyylipaino n. 1150 ja 7,8 % hydroksyyliä. SAN on TYRIL-767 styreeni-akrylonitriilisekapolymeeri (Dow Company).

Näiden esimerkkien huomionarvoisia erikoispiirteitä ovat useamman kuin kahden komponentin käyttö, jolloin samanluonteiset (esim. nitrilifunktionaaliset) sovitetaan yhteen antamalla reagoida niiden kanssa reaktiokykyisten (esim. nitriliin kanssa kondensoituvien) komponenttien kanssa kuten esimerkeissä 28 ja 31, monofunktionaalisten (esimerkki 32) ja difunktionaalisten (esimerkit 34, 37 ja 38) komponenttien käyttö, suhteellisen pienimolekyylisten komponenttien käyttö (sorbitoli, mp. 182, esimerkissä 30, oktadekanoli, mp 270, esimerkissä 32 ja metyleeniglutaronitriili, mp. 106, esimerkissä 37) sekä esimerkin 33 kaupallisen, iskunkestävän muovin parannus, jolloin Gardnerin painonpudotuskokeessa CYCOLAC-L:n iskunkestävyys kohosi arvosta 1,1 arvoon 1,3 in. lb./mil. Keksinnön muut käyttökelpoiset erikoispiirteet ovat asiantuntijalle ilmeisiä.

Taulukko

Esim.	Nitrilifunktio- aines	Nitrililin kanssa		Happoyhteen- sovitusaine		Plastograph-vään- tömomentin kasvu metri-g	Havaintoja, tuote
		Osa	aines	Osa	aines		
28	SAN	80	HEVA-66-81	5	sulfamidihappo	0,43	3600
	+ NBR-33	15					sitkeä kestopuovi, Gardner iskunkestävyys yli 2 in.lb./mil
29	SAN	80	E-VAc-SO ₂ sekapol.	20	p-tolueenisul- fonihappo	0,77	3200
30	SAN	95	sorbitoli	5	kaliumvetysul- faatti	5,0	2050
31	SAN + NBR-33	80 15	raakapuuvilla	5	sulfamidihappo	0,43	1100
32	SAN	95	oktadekanoli	5	sulfamidihappo	2,0	500
							ilmeisesti tilavuuden pie- neneminen happoreaktion alettua
33	ABS-L	75	HEVA-11-91	25	ammoniumvety- sulfaatti	5180	5180
34	NBR-33	96	dihydroksi-PBD	4	ammoniumvety- sulfaatti	0,69	2350
35	syanoetyloitu	25	HEVA-42-52	75	ammoniumvety sulfaatti	0,43	4370
							hyvin sitkeä kestopuovi, venytettäessä lievä punerrus
36	NBR-21	75	polystyreeni- koalyylialkoholi	25	p-tolueenisul- sulfonihappo	1,2	2100
37	MGN	2,5	HEVA-42-52	97,5	sulfamidihappo	0,74	9500
							läpikuultava kumi, hyvä venymäpalautus
38	ABS-T	96	Paraplex G-54 polyesteri	4	p-tolueenisul- fonihappo	1,5	1580
							voimakkaasti silloitettu kumi
							sitkeä kestopuovi

Käsiteltävänä olevan keksinnön suositeltaviin yhteensovitettuihin seoksiin ja yhdistelmiin kuuluvat styreeni-akrylonitriilisekapolymeerin ja etyleeni-vinyyliasetattisekapolymeerin tai saippuoidun etyleenivinyyliasetattisekapolymeerin yhteensovitettu seos ja myös styreeniakrylonitriilisekapolymeerin, etyleeni-vinyyliasetattisekapolymeerin ja esteröidyn alkoholin yhteensovitettu seos. Esimerkkinä jälkimmäisestä yhteensovitettu seos, jossa on 60-85 osaa styreeni-akrylonitriilisekapolymeeriä, 15-40 osaa etyleeni-vinyyliasetattisekapolymeeriä, jonka vinyyliasetattipitoisuus on 35-55 %, ja 0,1-3 osaa esteröityä alkoholia, jossa on 2 - n. 10 hydroksyyli-ryhmää ja molekyylipaino n. 100-1000, on hyvin iskunkestävä koostumus, jonka Izod-lovi-iskunkestävyys on yli n. 5,4 gpm/mm (1 ft.lb./in.) lovea.

Patenttivaatimukset.

1. Menetelmä ainesten yhteensovittamiseksi, jotka normaalisti eivät ole keskenään yhteensopivia ja joista toisella on nitrili-funktio ja toisella on nitriliin kanssa kondensoituva funktioryhmä, t u n n e t t u siitä, että mainitut normaalisti yhteensopimattomat ainekset sekoitetaan yhteensovitushapon läsnäollessa riittävän ajan yhteensovitukseen saavuttamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nitrilifunktion omaavassa aineksessa on useita nitrili-ryhmiä ja rajoitettu haihtuvuus 100 - 250°C:ssa ja siitä, että nitriliin kanssa kondensoituvan funktioryhmän sisältävä aines on polymeerialkoholi tai polymeeriesteri.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nitrilifunktion omaava aines on nitrilimonomeerin polymeeri tai sekapolymeeri, mainittu monomeeri sisältää 1 - n. 2 nitriliryhmää ja sen määrä on n. 5-95 % seoksesta.

4. Jonkun patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nitriliin kanssa kondensoituvan funktioryhmän sisältävä aines on polymeeriesteri ja happo on vahva happo, jonka pK_a vedessä on pienempi kuin n. 1.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu happo on aryylisulfonihappo, rikkihapon alkyylimesteri, pikriinihappo tai mineraalihappo.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu happo on tolueenisulfonihappo.

7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu happo on naftaleenisulfonihappo.

8. Jonkun patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nitrilifunktion omaava aines on polyakrylonitrili, polymetakrylonitrili, metakrylonitrili-akrylonitrili-vinyylisetaattisekapolymeeri, styreeni-akrylonitrilisekapolymeeri, akrylonitrili-akryyliesterisekapolymeeri, ABS, akrylonitrili-styreeni-alfametyylistyreenisekapolymeeri, nitrilikumi, polykapro-laktaami, polyeteeni-akrylonitriliokssasekapolymeeri, polyeteenitereftalaatti-akrylonitriliokssasekapolymeeri, syanostyreeni-metyyli-metakrylaattisekapolymeeri, akrylonitrili-metyylivinyylieetterisekapolymeeri, metakrylonitrili-alfametyylistyreenisekapolymeeri, syanoetyloitu selluloosa, syanoetyloitu polyvinyylialkoholi, syanoetyloitu polyamidi, syanoetyloitu polystyreeni tai syanoetyloitu sili-

konipolymeeri ja mainittu nitriilin kanssa kondensoituvan funktio-ryhmän sisältävä aines on polyvinyylialkoholi, polyvinyylibutyyraali, etyleenivinyyliasettaatti, saippuoidut tai osasaippuoidut etyleenivinyyliasettaattisekapolymeerit, etyleeni-vinyyliasettaatti-rikkidioksidisekapolymeeri, vinyylikloridi-vinyyliasettaatti, vinyyliasettaattila oksastettu nailon, vinyyliasettaattilla oksastettu polytetrafluoroeteeni, butyyli-*metakrylaattilla* oksastettu polyvinyylialkoholi, vinyyliasettaatti-isobutyylivinyylieetterisekapolymeeri, styreeni-allyyli-alkoholisekapolymeeri, polyeteeniadipaatti, maleiini- ja ftaalihapon ja etyleeni- ja propyleeniglykolin styrenoitu polyesteri, polyeteenitereftalaatti, selluloosa, hydroksietyloitu *metakrylaattisekapolymeeri*, hydroksibutyylivinyylieetterisekapolymeeri, hydroksietyylimetakryyliamidisekapolymeeri, polyeteeniglykoli, hydroksyyli-päätteinen polystyreeni, hydroksyyli-päätteinen polybutadieeni tai hydroksyyli-päätteinen polyisopreeni.

9. Jonkun patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu nitriilipitoinen aines on styreeni-akrylonitriili ja nitriilin kanssa kondensoituva aines on etyleenivinyyliasettaatti, saippuoitu etyleenivinyyliasettaatti tai esteröity alkoholi, jossa on 2-10 hydroksyyli-ryhmää ja molekyyli-paino n. 100-1000.

10. Jonkun patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu nitriilin kanssa kondensoituva aines on polymeerialkoholi ja mainittu happo on heikko happo, jonka pK_a vedessä on pienempi kuin n. 4 ja suurempi kuin n. 1.

11. Jonkun patenttivaatimuksen 1-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhteensovitushapon määrä on 0,001-8 % normaalisti yhteensopimattomien ainesten ja yhteensovitusaineen seoksen painosta.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu määrä on n. 0,1-5 paino-%.

13. Jonkun patenttivaatimuksen 1-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu sekoittaminen tapahtuu lämpötilassa n. 100-300°C.

14. Yhteensovitettu aines normaalisti yhteensopimattomista komponenteista valmistettuna jonkun patenttivaatimuksen 1-13 mukaisen menetelmän avulla.

Patentkrav.

1. Förfarande för kombinerings av normalt icke-kombinerbara material, av vilka det ena har nitrilfunktion och det andra innehåller en med nitril kondenserbar funktionell grupp, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar nämnda normalt icke-kombinerbara material i närvaro av en kombinerings-syra under en för kombineringsen tillräcklig tid.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att materialet med nitrilfunktion innehåller flere nitrilgrupper och en begränsad avdunstning vid 100-250°C och att materialet innehållande en med nitril kondenserbar funktionell grupp är en polymeralkohol eller en polymerester.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att materialet med nitrilfunktion är en polymer eller sampolymer av en nitrilmonomer och nämnda monomer innehåller 1 - ung. 2 nitrilgrupper och dess mängd är ung. 5-95 % av blandningen.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att materialet innehållande en med nitril kondenserbar funktionell grupp är en polymerester och syran är en stark syra, vars pK_a i vatten är mindre än ung. 1.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda syra är arylsulfonsyra, alkylester av svavelsyra, pikrinsyra eller en mineralsyra.

6. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda syra är toluensulfonsyra.

7. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda syra är naftalensulfonsyra.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att materialet med nitrilfunktion är polyakrylonitri, polymetakrylonitri, metakrylonitri-akrylonitri-vinylacetatsa polymer, styren-akrylonitrilsampolymer, akrylonitri-akrylestersampolymer, ABS, akrylonitrilstyren-alfametylstyrensampolymer, nitrilgummi, polykaprolaktam, polyetenakrylonitrilysampolymer, cyanostyren-metylmetakrylatsampolymer, akrylonitri-metylvinyleterampolymer, metakrylonitri-alfametylstyrensampolymer, cyanoetylerad cellulosa, syanoetylerad polyvinylalkohol, cyanoetylerad polyamid, cyanoetylerad

polystyren eller cyanoetylerad silikonpolymer och nämnda material innehållande en med nitril kondenserbar funktionell grupp är polyvinylalkohol, polyvinylbutyral, etylenvinylacetat, förtvålade eller partiellt förtvålade etylenvinylacetatsampolymerer, etylenvinylacetat-svaveldioxidsampolymer, vinylklorid-vinylacetat, nylon ympad med vinylacetat, polytetrafluoroeten ympad med vinylacetat, polyvinylalkohol ympad med butylmetakrylat, vinylacetat-isobutylvinyletersampolymer, styren-allylalkoholsampolymer, polyetenadipat, styrenerad polyester av malein- och ftalsyra samt etylen- och propylenglykol, polyetentereftalat, cellulosa, hydroxietylmetakrylatsampolymer, hydroxibutylvinyletersampolymer, hydroxietylmetakrylamidsampolymer, polyetenglykol, hydroxylavslutad polystyren, hydroxylavslutad polybutadien eller hydroxylavslutad polyisopren.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda nitrilhaltiga material är styrenakrylonitril och det med nitril kondenserbara materiale är etylenvinylacetat, förtvålade etylenvinylacetat eller en förestrad alkohol med 2-10 hydroxylgrupper och en molekylvikt på ung. 100-1000.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda med nitril kondenserbara materialet är en polymeralkohol och nämnda syra är en svag syra, vars pK_a i vatten är mindre än ung. 4 och större än ung. 1.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-10, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden av kombineringssyran är 0,001-8 % av vikten hos blandningen av normalt icke-kombinerbara material och kombineringssyran.

12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda mängd är ung. 0,1-5 vikt-%.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 1-12, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda blandning sker vid en temperatur av ung. 100-300°C.

14. Kombinerbart material av normalt icke-kombinerbara komponenter framställt enligt förfarandet i något av patentkraven 1-13.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____
Iso-Britannia - Storbritannien _____
Norja - Norge P 92 008 (COBF 299/60) _____
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.

21.6.82 Erkki Kaintinen

Allekirjoitus