

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 790964 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 790964

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 21.03.1979

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 21.03.1979

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 24.09.1979

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

23.03.1978 DE P_28_12_684.3

22.09.1978 DE P_28_41_238.6

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Zimmermann, Wolfgang, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 •Harre'us, Albrecht, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Pehmitinpitoisia polyvinyylialkoholi- rakeita.

Mjukgörareinnehållande polyvinylalkohol-granulat.

Hoechst Aktiengesellschaft, D-6230 Frankfurt/Main 80,
Länsi-Saksa

Pehmitinpitoisia polyvinyylialkoholirakeita ja niiden valmistusmenetelmä - Mjukningsmedelshaltiga polyvinylakoholkorn och förfarande för deras framställning

On tunnettua, että polyvinyylialkoholia (PVAL) ei termoplastista tietä voida ilman muuta muovata, koska se hajoaa termisesti jo pehmenemislämpötilan alapuolella. Lämpömuovausta varten on sentähden tarpeen, että PVAL:n pehmenemisaluetta alennetaan; tämä tapahtuu tavallisesti sekoittamalla mukaan pehmittimiä.

Kaupallinen PVAL on useimmiten jauheena. Pehmittimien homogeeninen sekoittaminen tällaiseen tuotteeseen vaikeutuu sen johdosta, että PVAL-hiukkanen kokonsa mukaan ottaa vastaan erilaisia määriä pehmitintä. Pehmitinpitoisen PVAL:n lämpömuovaaminen johtaa sentähden helposti muotokappaleisiin, joissa pehmitin on jakautunut epähomogeenisesti, mikä vaikuttaa haitallisesti muotokappaleen ominaisuuksiin.

Pehmitinpitoisen polyvinyylialkoholin valmistus on samoin ennestään tunnettu (vrt. esim. saksalainen hakemusjulkaisu 23 02 871 = brittiläinen patentti 14 10 744). Tässä tunnetussa

menetelmässä päästään PVAL:n ja pehmittimen toivottuun hyvään perusteelliseen sekoittumiseen siten, että metanolilla paisutettu PVAL sekoitetaan pehmittimen kanssa ja metanoli senjälkeen poistetaan. Tässä käytettyjen PVAL-rakeiden raekoosta ei kuitenkaan ole annettu tietoja. Tällä tunnetulla menetelmällä on se haitta, että pehmittimen mukaansekoittamista varten tarvitaan metanolikosteata PVAL; kaupallisia kuivia PVAL-rakeita siinä ei voida käyttää.

Keksinnön tehtävänä on valmistaa PVAL-rakeita, jotka olisivat vieriviä ja pehmittinpitoisuutensa perusteella lämpömuovattavia, jolloin PVAL-osaset olisivat kooltaan mahdollisimman yhteisiä ja mahdollisimman karkearakeisia ja pehmittin PVAL-osasissa olisi mahdollisimman homogeenisesti jakautunut.

Niinpä keksinnön kohteena on lämpömuovautuvia, vapaasti valuvia, takertumattomia polyvinyylialkoholi-rakeita, jotka käsittävät vähintään 70 paino-% osasia, joiden läpimitta on väliltä 0,8-4 mm, ja joissa on homogeenisesti jakautuneena pehmittin ja mahdollisesti hienojakoinen, veteen liukeneva tai dispergoituva, suurmolekyylinen orgaaninen yhdiste.

Keksinnön mukaisille polyvinyylialkoholi-rakeille on tunnusomaista, että ne on valmistettu voimakkaasti ja homogeenisesti sekoittamalla - jolloin tässä on mahdollisesti 1-15 paino-osaa hienojakoista, veteen liukenevaa tai dispergoituvaa, suurmolekyylistä orgaanista yhdistettä, joka koostuu läpimitaltaan 300 μm :n osasista - 100 paino-osaa kuivia polyvinyylialkoholi-rakeita, jotka käsittävät vähintään 70 paino-% osasia, joiden läpimitta on väliltä 0,4-4 mm, 5-50 paino-osan kanssa pehmittintä, 2-40 paino-% vettä läsnäollessa (laskettuna polyvinyylialkoholista), jolloin seoksen lämpötila sekoitusprosessin aikana nostetaan korkeintaan 140°C:een ja jälleen lasketaan 40-70°C:seen, jolloin polyvinyylialkoholi-osaset paisuvat ja agglomeroituvat ohimenevästi.

Keksintö koskee myös polyvinyylialkoholi-rakeiden valmistusta, jolloin valmistusmenetelmälle on tunnusomaista, että 100 paino-osaa kuivia polyvinyylialkoholi-rakeita, jotka käsittävät vähintään 70 paino-% osasia, joiden läpimitta on väliltä 0,4-4 mm, voimakkaasti ja homogeenisesti sekoitetaan 5-50 paino-osan kanssa

pehmitintä - jolloin läsnä on mahdollisesti 1-15 paino-osaa hienojakoista, veteen liukenevaa tai dispergoituvaa, suurmolekyylistä, orgaanista yhdistettä, joka koostuu läpimitaltaan enintään 300 μm :n osasista - 2-40 paino-%:n vettä läsnäollessa (laskettuna polyvinyylialkoholista), ja seoksen lämpötila sekoitusprosessin aikana nostetaan korkeintaan 140°C :seen ja jälleen lasketaan $40-70^{\circ}\text{C}$:seen, jolloin polyvinyylialkoholiosaset paisuvat ja agglomeroituvat ohimenevästi.

Keksinnön mukaisesti käytetty PVAL valmistetaan tunnetulla tavalla saippuomalla, edullisesti alkoholyysiä käyttäen, polyvinyyliestereitä, edullisesti polyvinyyliasetaattia (vrt. esim. saksalainen patentti 17 20 709 = brittiläinen patentti 11 68 757). PVAL:n 4 paino-%:sen vesipitoisen liuoksen viskositeetti on 4-70 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, edullisesti 10-60 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (mitattuna 20°C :n lämpötilassa). PVAL:n esteriluku on alueella 10-250 mg KOH/g , edullisesti 20-200 mg KOH/g .

Keksinnön pääasiallisena tunnusmerkkinä on PVAL-rakeiden käyttö, joka koostuu vallitsevasti tietyn suuruusluokan osasista, lähtöaineena halutun pehmitinpitoisen tuotteen valmistamiseksi. Vähintään 70 paino-%:n, edullisesti vähintään 90 paino-%:n lähtö-PVAL-rakeista tulee koostua osasista, joiden läpimitta on väliltä 0,4-4 mm , edullisesti väliltä 0,6-3 mm . Enintään 40, edullisesti enintään 10 paino-% lähtöaineen loppuosasta koostuu pääasiallisesti osasista, joilla on pienempi läpimitta. Tämä ei kuitenkaan ole haitallista, koska nämä hienorakeiset osaset sekoitettaessa pehmittimen kanssa miltei täydellisesti agglomeroituvat karkearakeisiksi osasiksi. Lopputuotteena saadut PVAL-rakeet ovat lämpömuovautuvia, takertumattomia ja hyvin vieriviä; ne käsittävät pääasiallisesti, ts. vähintään 70 paino-%, edullisesti vähintään 90 paino-% osasia, joiden läpimitta on väliltä 0,8-4 mm , edullisesti väliltä 1-3,5 mm .

Keksinnön toisena tunnusmerkkinä on pehmittimen sekoittaminen mukaan kuiviin PVAL-rakeisiin veden läsnäollessa, jolloin käytetty vesimäärä ei normaaliolosuhteissa riittä liuottamaan kulloinkin käytettyä PVAL:ia. Käytetyn PVAL:n luonteen mukaan

vesimäärä on 2-40, edullisesti 4-30 paino-% (laskettuna polyvinyylialkoholista). Sekoitusprosessin päättymisen jälkeen vielä läsnäolevan veden poistaminen ei ole tarpeen.

Pehmittimeksi sopivat ennenkaikkea moniarvoiset alifaattiset alkoholit, joiden kiehumispisteet ovat 250°C :n yläpuolella, erityisesti 2-6-arvoiset alkanolit, joissa on 2-6 hiiliatomia; edullisesti käytetään kaksi- tai kolmiarvoisia alkanoleja. Esimerkkeinä mainittakoon etyleeniglykoli, glyseroli, trimetylolo-propaani, neopentyyliglykoli ja sorbitoli. Yhden ainoan pehmittimen asemesta voidaan käyttää myös eri pehmittimien seosta. Käytettävän pehmittimen määrä on väliltä 5-50, edullisesti väliltä 10-30 paino-% (laskettuna polyvinyylialkoholista). Suuri merkitys keksinnön menetelmässä on lämpötilan säädöllä sekoitusvaiheen aikana. Seoksen lämpötilaa täytyy säätää niin, että lähtöaineena käytetyt PVAL-osaset paisuvat ja agglomeroituvat ohimenevästi. Tätä tarkoitusta varten nostetaan seoksen lämpötilaa, lähtien huoneen lämpötilasta, jatkuvasti ensin maksimiin ja alennetaan sitten takaisin, jolloin lämpötilan nousun aikana muodostuu heikkoja PVAL-agglomeraatteja, jotka lämpötilamaksimin saavuttamisen jälkeen helposti jälleen hajoavat. Lämpötilamaksimiei ylitä 140°C ja on edullisesti välillä $100-130^{\circ}\text{C}$; jäähtyysvaiheessa alennetaan lämpötila $40-70^{\circ}\text{C}$:seen ja edullisesti $35-60^{\circ}\text{C}$:seen. Lämpötilan nostaminen ja lämpötilan alentaminen suoritetaan edullisesti suurinpiirtein yhtä pitkinä ajanjaksoina.

Keksinnön eräälle suoritusmuodolle on ominaista, että polyvinyylialkoholi-rakeiden sekoittaminen pehmittimen kanssa suoritetaan 1-15, edullisesti 2-12 paino-osan (laskettuna 100 osaa kohti polyvinyylialkoholi-rakeita) hienojakoista veteen liukenevaa tai dispergoituvaa, suurmolekyylistä orgaanista yhdistettä läsnäollessa. Suurmolekyyllisen yhdisteen hiukkaslämpömitta on yleensä enintään $300\text{ }\mu\text{m}$, ja edullisesti se on välillä $0,1-300\text{ }\mu\text{m}$. Suurmolekyyllisen yhdisteen keskimääräinen polymeroitumisaste (painokeskimäärä $\bar{P}_w$) on vähintään 200 ja edullisesti se on väliltä 300-5000.

Suurmolekyyllinen yhdiste voi olla luonnollista alkuperää tai se voi olla synteettisesti valmistettu. Sopivia ovat esimerkiksi

tärkkelykset ja tärkkelysjohdannaiset, selluloosajohdannaiset kuten metyyliiselluloosa ja karboksihydroksiselluloosa, kaseiini ja gelatiinit sekä erityisesti vinyylipolymeerit. Vinyylipolymeereiksi sopivat ennenkaikkea itse polyvinyylialkoholi ja sen johdannaiset, erityisesti polyvinyyliesterit, kuten poly(vinyyliasetaatti) ja poly(vinyylipropionaatti), polyvinyyliasetaalit, kuten poly(vinyyliformaali) ja poly(vinyylibutyraali). Käyttökelpoisia ovat myös eri vinyyliyhdisteiden kopolymeerit, edullisesti vinyyliasetaatin kopolymeerit etyleenin, maleiinihappodiestereiden, fumaarihappodiestereiden, akryylihappoestereiden, metakryylihappoestereiden tai akryylnitriilin kanssa, jolloin edellä mainittujen estereiden alkoholikomponentti edullisesti sisältää 2-8 hiiliatomia.

Suurmolekyylistä yhdistettä käytetään yleensä jauhemuodossa; jauhe saadaan edullisesti suihkukuivaamalla vastaava liuos tai dispersio. Jauheosasten läpimitta on tarkoituksenmukaisesti 10-300 μm , edullisesti 20-200 μm . Keksinnön mukaisen menetelmän eräässä erityisen edullisessa suoritussuodossa käytetään suurmolekyylistä yhdistettä vesipitoisen dispersion muodossa. Tällöin dispergoituneen suurmolekyyllisen yhdisteen hiukkasläpimitta on edullisesti väliltä 0,1 - 10 μm ja erityisen edullisesti väliltä 0,2 - 8 μm .

Suurmolekyylinen yhdiste lisätään PVAL-rakeisiin edullisesti ennen pehmittimen lisäämistä; mutta se voidaan lisätä myös samanaikaisesti tai sekoitettuna pehmittimen kanssa PVAL-rakeisiin.

Koko sekoitusprosessia varten tarvitaan seoskomponenttien kulloisenkin lajin ja määrän sekä sekoituslaitteen lajin mukaan aika 10 minuutista 3 tuntiin. Kuivien PVAL-osasten sekoittamisen aikana nestemäisen pehmittin/vesi-seoksen kanssa paisuvat osaset, min-
kä vaikutuksesta pehmittimen diffuusio osasen sisään helpottuu.

Pehmittimen tulee jakautua mahdollisimman homogeenisesti PVAL-osasiin. Tähän päästään siten, että käytetään sellaisia sekoituslaitteita, jotka takaavat seoskomponenttien voimakkaan ja pysyvän perusteellisen sekoittumisen. Erityisen sopivia sekoituslaitteita ovat pakkosekoittimet, joissa on pystysuora tai vaakasuora sekoittaja, sekä kiertosekoittimet. Sekoituslaitteet on tarkoituksenmukaisesti varustettu kuumennus- ja jäähdytyslaitteella. Edellä mainittu lämpötilan nostaminen tapahtuu sekoituslaitteen lajin mukaan kitkalämmöllä tai vaippakuumennuksella.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa myös jatkuvana, esim. vaakasuorissa reaktioputkissa, joissa on siipisekoitin tai kierukka, sekä jatkuvatoimimisissa vaivaimissa, jolloin nämä ovat varustetut tarvittavilla kuumennus- ja jäähdytysvyöhykkeillä.

Apuaineita, jotka helpottavat PVAL-rakeiden lämpömuovausta, voidaan samoin sekoittaa mukaan rakeisiin. Kysymykseen tulevat ennenkaikkea liukuaineet, esim. steariinihappo, vahat, polyetyleeniglykolit, joiden molekyylipainot ovat väliltä 400-20000, hienojakoinen piihappo ja maa-alkalistearaatit, edullisesti kalsiumstearaatti, sekä lämpöstabilisaattorit ja väriaineet. Tällaisten apuaineiden määrä on yhteensä enintään 3 paino-%, edullisesti 0,04-1,0 paino-% (laskettuna polyvinyylialkoholista).

Keksinnön mukaisia PVAL-rakeita voidaan vaikeuksitta lämpömuovata, esim. puristamalla, ruiskuvalamalla ja suulakepuristamalla. Ne sopivat minkä tahansa muotokappaleiden, esim. levyjen, putkien, profiilien, kuitujen ja erityisesti kalvojen valmistukseen.

Keksinnön mukaisten PVAL-rakeiden hyvä muovattavuus johtuu ennenkaikkea siitä, että sekoittamalla lähtöaine pehmentimen kanssa hienojakoisen suurmolekyyllisen orgaanisen yhdisteen läsnäollessa saavutetaan PVAL-osasten lisätasoituminen. Tämän vaikutuksesta helpottuu pehmenettyjen PVAL-rakeiden plastisoituminen lämpömuovauksessa oleellisesti. Lisäksi monilla suurmolekyyllisillä yhdisteillä vielä on selvä liukuainevaikutus.

Keksintöä valaistaan lähemmin seuraavin esimerkein.

Kuvio 1 esittää menetelmän lämpötilan kulkua esimerkkien 1,2 ja 3 mukaisesti.

Kuviot 2-5 havainnollistavat keksinnön mukaisen menetelmän tehon, nimittäin PVAL-rakeiden hiukkaskokojen karkenemisen ja tasoitumisen. Kuvioissa 2-5 esitetään seula-analyysillä määritetyt kulloistekin lähtöaineiden (käyrä 1) ja lopputuotteen (käyrä 2) raekokojakautumat. Hiukkasläpimitta (mm) on abskissalla ja ordinatalla on seulaläpäisy (%). Tällöin on käyrien kaltevuus mitta PVAL-osasten yhtenäisyydelle.

Esimerkki 1

35 l:n pakkosekoittimeen (valmistaja: Fa. Papenmeier, Detmold) pannaan 6 kg kaupallista rakeistettua PVAL, jonka hiukkasläpimitta on väliltä 0,6 - 3 mm, jonka esteriluku on 140 mg KOH/g ja jonka

4-%:sen vesipitoisen liuoksen viskositeetti on 18 mPa's. Tähän annokseen lisätään sekoittaen huoneen lämpötilassa 1 minuutin aikana seos, jossa on 750 g glyserolia ja 240 g vettä, sekoitusnopeuden ollessa 1200 r/min. N. 4 minuutin kuluttua alkavat PVAL-osaset agglomeroitua ja n. 17 minuutin kuluttua hajoavat agglomeraatit takaisin. Sekoittamisen aikana nousee lämpötila 15 minuutin sisällä 105°C:seen ja se alennetaan vaippajähdytyksellä ja alentamalla sekoitusnopeus 600 r/min.:iin 10 minuutissa 50°C:seen (lämpötilan kulku: vrt. kuva 1, käyrä a). Sitten pehmitinpitoiset PVAL-rakeet lasketaan pois. Ne käsittävät osasia, joiden läpimitat ovat väliltä 1-4 mm ja ovat hyvin vieriviä. Rakeet voidaan yksiruuvisella suulakepuristimella muovata moitteettomaksi puhalluskalvoksi, jonka paksuus on 30 µm.

Tämän esimerkin toistaminen 160 l:n pakkosekoittimessa ei anna poikkeavia tuloksia.

Esimerkki 2

Esimerkki 1 toistetaan seuraavin poikkeamin: lähtö-PVAL-osasten läpimitta on väliltä 0,6 - 2,5 mm ja PVAL:n esteriluku on 90 mg KOH/g; 4-%:sen vesipitoisen liuoksen viskositeetti on 30 mPa's. Glyserolimäärä on 1050 g ja vesimäärä 300 g. N. 3 minuutin kuluttua alkavat PVAL-osaset agglomeroitua ja n. 16 minuutin kuluttua hajoavat agglomeraatit takaisin. Lämpötila nousee sekoitusprosessin aikana 105°C:seen (lämpötilan kulku: vrt. kuva 1, käyrä b). Pehmitinpitoiset PVAL-rakeet koostuvat osasista väliltä 0,9 - 3,5 mm. Ne voidaan kuten esimerkissä 1 muovata moitteettomaksi puhalluskalvoksi.

Esimerkki 3

Esimerkki 1 toistetaan seuraavin poikkeamin: PVAL-osasten läpimitta on väliltä 0,5 - 2,5 mm ja PVAL:n esteriluku on 20 mg KOH/g; 4-%:sen vesipitoisen liuoksen viskositeetti on 20 mPa's. Glyserolimäärä on 1500 g ja vesimäärä 900 g. Lisäksi lisätään panokseen vielä 3 g kalsiumstearaattia. N. 6 minuutin kuluttua alkavat PVAL-osaset agglomeroitua ja n. 16 minuutin kuluttua hajoavat agglomeraatit takaisin. Lämpötila nousee sekoitusprosessin aikana 80°C:seen ja nostetaan lisäkuumennuksella 110°C:seen (lämpötilan kulku: vrt. kuva 1, käyrä c). Pehmitinpitoiset PVAL-rakeet koostu-

vat kooltaan 0,9 - 3,3 mm:n osasista. Ne voidaan kuten esimerkissä 1 suulakepuristaa moitteettomaksi puhalluskalvoksi.

Esimerkki 4

5 l:n sekoittimeen, jossa on kiertosekoituslaite, pannaan 1 kg esimerkissä 1 käytettyjä PVAL-rakeita ja sekoitetaan esimerkin 1 olosuhteissa liuoksen kanssa, jossa on 100 g trimetylolipropaania ja 2 g polyetyleeniglykolia (molekyylipaino 1500) 30 g:ssa vettä. Kuumentaminen tapahtuu tässä vaippakuumennuksella. Lämpötilan kulku on yhtäpitävä esimerkin 1 mukaisen lämpötilan kulun kanssa. Saatut pehmitinpitoiset PVAL-rakeet vastaavat esimerkin 1 mukaisesti valmistettuja.

Esimerkki 5

Esimerkissä 1 käytettyyn sekoituslaitteeseen pannaan seos, jossa on 6,0 kg kaupallisia PVAL-rakeita (esteriluku: 90 mg KOH/g; 4 paino-%:sen vesipitoisen liuoksen viskositeetti: 30 mPa·s; hiukkasläpimitta: 0,5 - 3 mm) ja 0,3 kg polyvinyyliasetaattijauhetta (keskimääräinen polymeroitumisaste: 1500; hiukkasläpimitta: 20-200 μ m). Tähän annokseen lisätään sekoittaen (1200 r/min) huoneen lämpötilassa seos, jossa on 1,2 kg glyserolia ja 0,3 kg vettä. N. 3 minuutin kuluttua alkavat PVAL-osaset agglomeroitua ja n. 16 minuutin kuluttua hajoavat agglomeraatit takaisin. Sekoitusprosessin aikana nousee lämpötila 15 minuutin aikana 105°C:seen ja se alennetaan vaippajähdytyksellä ja alentamalla sekoitusnopeus 600 r/min:iin 10 minuutissa 50°C:seen. Sitten lasketaan pehmitinpitoiset PVAL-rakeet pois. Ne koostuvat osasista, joiden läpimitat ovat väliltä 1,2-3,7 mm ja ne ovat hyvin vieriviä ja takertumattomia. Lähtöaineen (käyrä 1) ja lopputuotteen (käyrä 2) raekokojakautuma on esitetty kuviossa 2.

Esimerkki 6

Esimerkissä 1 käytettyyn sekoituslaitteeseen pannaan 6,0 kg kaupallisia PVAL-rakeita (esteriluku: 20 mg KOH/g; 4 paino-%:sen vesipitoisen liuoksen viskositeetti: 20 mPa·s; hiukkaskoko: 0,6-2,5 mm). Tähän annokseen lisätään sekoittaen (1200 r/min) huoneen lämpötilassa seos, jossa on 1,05 kg glyserolia, 0,3 kg vettä ja 1,2 kg 50 paino-%:sta vesipitoista polyvinyyliasetaatti-disper-siota (keskimääräinen polymeroitumisaste: 1500; hiukkasläpimitta: 0,6-6,0 μ m). N. 3 minuutin kuluttua alkavat PVAL-osaset agglomeroitua ja n. 16 minuutin kuluttua hajoavat agglomeraatit takaisin. Sekoitusprosessin aikana nousee lämpötila 10 minuutissa 110°C:seen

ja se alennetaan sitten vaippajähdytyksellä ja alentamalla sekoitusnopeus 600 r/min:iin 15 minuutissa 50°C:seen. Sitten pehmitinpitoiset PVAL-rakeet lasketaan pois. Ne koostuvat osasista, joiden läpimitat ovat väliltä 0,45 - 4,0 mm, ja ovat hyvin vieriviä ja takertumattomia. Lähtöaineen (käyrä 1) ja lopputuotteen (käyrä 2) raekokojakautuma on esitetty kuviossa 3.

Esimerkki 7

Esimerkissä 1 käytettyyn sekoituslaitteeseen pannaan seos, jossa on 6,0 kg kaupallisia PVAL-rakeita (esteriluku: 140 mg KOH/g; 4 paino-%:sen vesipitoisen liuoksen viskositeetti: 18 mPa·s; hiukkasläpimitta: 0,4 - 4,0 mm) ja 0,15 kg polyvinyylibutyraali-jauhetta (keskimääräinen polymeroitumisaste: 1600; hiukkasläpimitta: 100-200 µm). Tähän annokseen lisätään sekoittaen (1200 r/min.) huoneen lämpötilassa seos, jossa on 0,75 kg glyserolia ja 0,24 kg vettä. N. 3 minuutin kuluttua alkavat PVAL-osaset agglomeroitua ja n. 16 minuutin kuluttua hajoavat agglomeraatit takaisin. Sekoitusprosessin aikana nousee lämpötila 15 minuutissa 105°C:seen ja se alennetaan vaippajähdytyksellä ja alentamalla sekoitusnopeus 600 r/min:iin 10 minuutissa 50°C:seen. Sitten pehmitinpitoiset PVAL-rakeet lasketaan pois. Ne koostuvat osasista, joiden läpimitat ovat väliltä 0,9 - 4,0 mm ja ovat hyvin vieriviä ja takertumattomia. Lähtöaineiden (käyrä 1) ja lopputuotteen (käyrä 2) raekokojakautuma on esitetty kuviossa 4.

Esimerkki 8

Esimerkissä 1 käytettyyn sekoituslaitteeseen pannaan 6,0 kg kaupallisia PVAL-rakeita (esteriluku: 140 mg KOH/g; 4 paino-%:sen vesipitoisen liuoksen viskositeetti: 18 mPa·s; hiukkasläpimitta: 0,4-4,0 mm). Tähän annokseen pannaan sekoittaen (1200 r/min.) huoneen lämpötilassa seos, jossa on 0,75 kg glyserolia, 0,3 kg vettä ja 0,12 kg 50 paino-%:sta vesipitoista vinyyliasetaatti/dibutyylimaleinaatti-kopolymeeri-dispersiota (monomeerisuhde: 50:50; keskimääräinen polymeroitumisaste: 1200; hiukkasläpimitta: 0,6 - 6,0 µm). N. 3 minuutin kuluttua alkavat PVAL-osaset agglomeroitua ja n. 16 minuutin kuluttua agglomeraatit hajoavat takaisin. Sekoitusprosessin aikana nousee lämpötila 13 minuutin aikana 110°C:seen ja se alennetaan vaippajähdytyksellä ja alentamalla sekoitus-

nopeus 600 r/min:iin 12 minuutissa 50°C:seen. Sitten pehmitinpitoiset PVAL-rakeet lasketaan pois. Ne koostuvat osasista, joiden läpimitat ovat väliltä 1,0 - 4,0 mm, ja ovat hyvin vieriviä ja takehtumattomia. Lähtöaineen (käyrä 1) ja lopputuotteen (käyrä 2) raekokojakautuma on esitetty kuviossa 5.

Patenttivaatimukset

1. Lämpömuovautuvia, pehmitinpitoisia, vapaasti valuvia, takertumattomia polyvinyylialkoholi-rakeita, jotka käsittävät vähintään 70 paino-% osasia, joiden läpimitta on väliltä 0,8-4 mm, ja joissa on homogeenisesti jakautuneena pehmitin ja mahdollisesti hienojakoinen, veteen liukeneva tai dispergoituva, suurmolekyylinen orgaaninen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että ne on valmistettu voimakkaasti ja homogeenisesti sekoittamalla - jolloin läsnä on mahdollisesti 1-15 paino-osaa hienojakoista, veteen liukenevaa tai dispergoituvaa, suurmolekyylistä orgaanista yhdistettä, joka koostuu läpimitaltaan enintään 300 μ m:n osasista - 100 paino-osaa kuivia polyvinyylialkoholi-rakeita, jotka käsittävät vähintään 70 paino-% osasia, joiden läpimitta on väliltä 0,4-4 mm, 5-50 paino-osan kanssa pehmitintä, 2-40 paino-%:n vettä läsnäollessa (laskettuna polyvinyylialkoholista), jolloin seoksen lämpötila sekoitusprosessin aikana nostetaan korkeintaan 140°C:seen ja jälleen lasketaan 40-70°C:seen, jolloin polyvinyylialkoholi-osaset paisuvat ja agglomeroituvat ohimenevästi.

2. Menetelmä lämpömuovattavien, pehmitinpitoisten, vapaasti valuvien, takertumattomien polyvinyylialkoholi-rakeiden valmistamiseksi, sekoittamalla polyvinyylialkoholi-rakeita pehmittimen kanssa, t u n n e t t u siitä, että 100 paino-osaa kuivia polyvinyylialkoholi-rakeita, jotka käsittävät vähintään 70 paino-% osasia, joiden läpimitta on väliltä 0,4-4 mm, voimakkaasti ja homogeenisesti sekoitetaan 5-50 paino-osan kanssa pehmitintä - jolloin läsnä on mahdollisesti 1-15 paino-osaa hienojakoista, veteen liukenevaa tai dispergoituvaa, suurmolekyylistä, orgaanista yhdistettä, joka koostuu läpimitaltaan enintään 300 μ m:n osasista - 2-40 paino-%:n vettä läsnäollessa (laskettuna polyvinyylialkoholista), ja seoksen lämpötila sekoitusprosessin aikana nostetaan korkeintaan 140°C:seen ja jälleen lasketaan 40-70°C:seen, jolloin polyvinyylialkoholi-osaset paisuvat ja agglomeroituvat ohimenevästi.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötilan nostamiseen ja laskemiseen sekoitusprosessin aikana käytetään suurinpiirtein yhtä pitkät ajat.

Patentkrav

1. Termoplastiskt bearbetbara, mjukningsmedelshaltiga, fritt rinnande, icke-klibbande polyvinylalkoholkorn, vilka omfattar minst 70 vikt-% av partiklar med en diameter av 0,8-4 mm och i vilka ett mjukningsmedel och eventuellt en finfördelad, i vatten löslig eller dispergerbar, högmolekylär organisk förening föreligger homogent fördelad, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de framställts genom intensivt och homogent blandande - eventuellt i närvaro av 1-15 viktdelar av en finfördelad, i vatten löslig eller dispergerbar, högmolekylär organisk förening, som består av partiklar med en diameter av högst 300 μm - av 100 viktdelar torra polyvinylalkoholkorn, vilka till minst 70 vikt-% består av partiklar med en diameter av 0,4-4 mm, 5-50 viktdelar av ett mjukningsmedel i närvaro av 2-40 vikt-% vatten (beräknat på polyvinylalkoholen), varvid temperaturen i blandningen under blandningsprocessen höjs till högst 140°C och åter sänks till 40-70°C, varvid polyvinylalkoholpartiklarna sväller och tillfälligt agglomererar.

2. Förfarande för framställning av termoplastiskt bearbetbara, mjukningsmedelshaltiga, fritt rinnande, icke-klibbande polyvinylalkoholkorn genom blandande av polyvinylalkoholkorn med ett mjukningsmedel, k ä n n e t e c k n a t därav, att 100 viktdelar av torra polyvinylalkoholkorn, vilka till minst 70 vikt-% består av partiklar med en diameter av 0,4-4 mm, blandas intensivt och homogent med 5-50 viktdelar av ett mjukningsmedel - eventuellt i närvaro av 1-15 viktdelar av en finfördelad, i vatten löslig eller dispergerbar, högmolekylär organisk förening, vilken består av partiklar med en diameter av högst 300 μm - i närvaro av 2-40 vikt-% vatten (beräknat på polyvinylalkoholen), och temperaturen i blandningen under blandningsprocessen höjs till högst 140°C och åter sänks till 40-70°C, varvid polyvinylalkoholpartiklarna sväller och tillfälligt agglomererar.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att till höjningen och sänkningen av temperaturen under blandningsprocessen används ungefär lika långa tidsperioder.

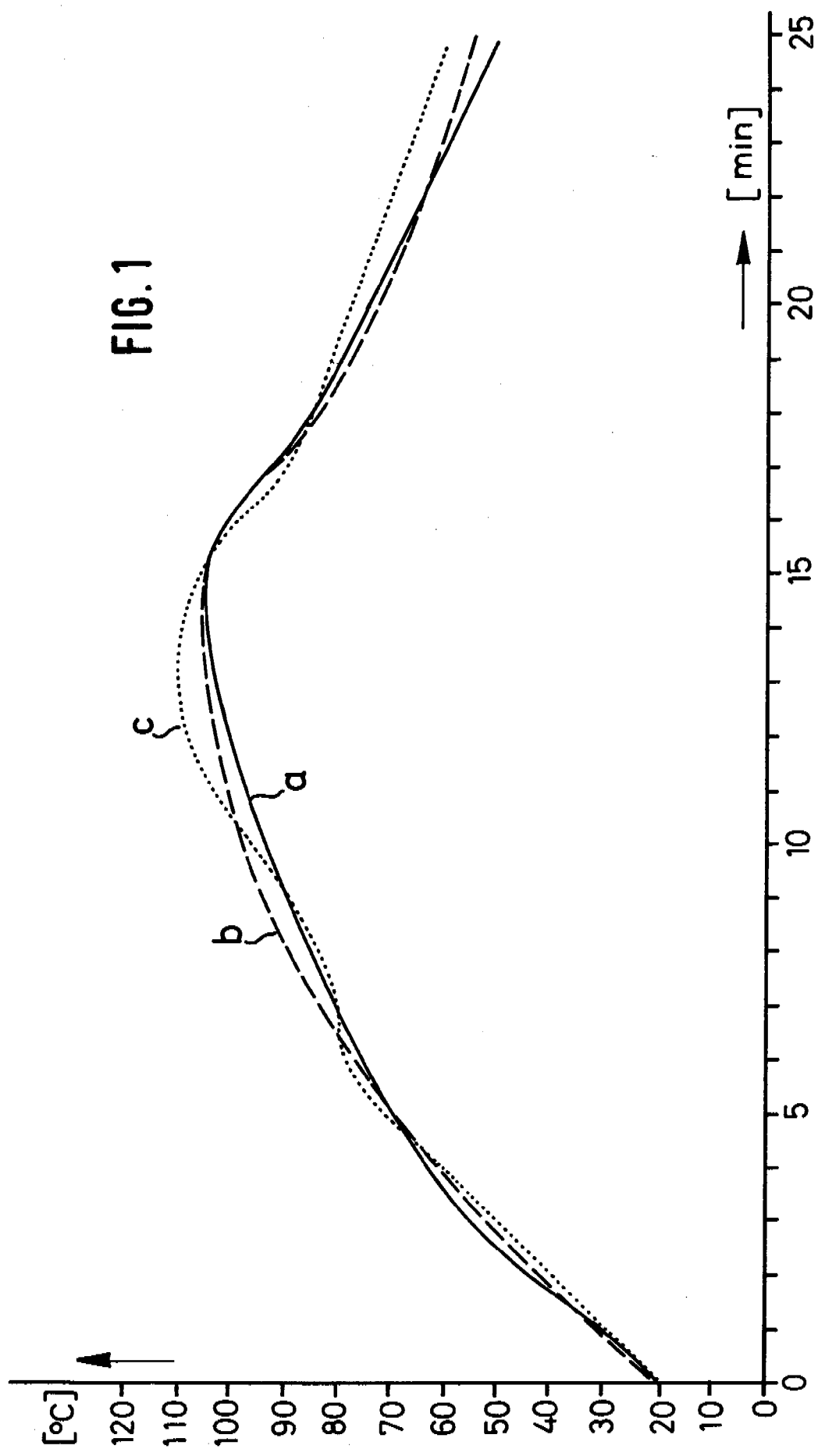
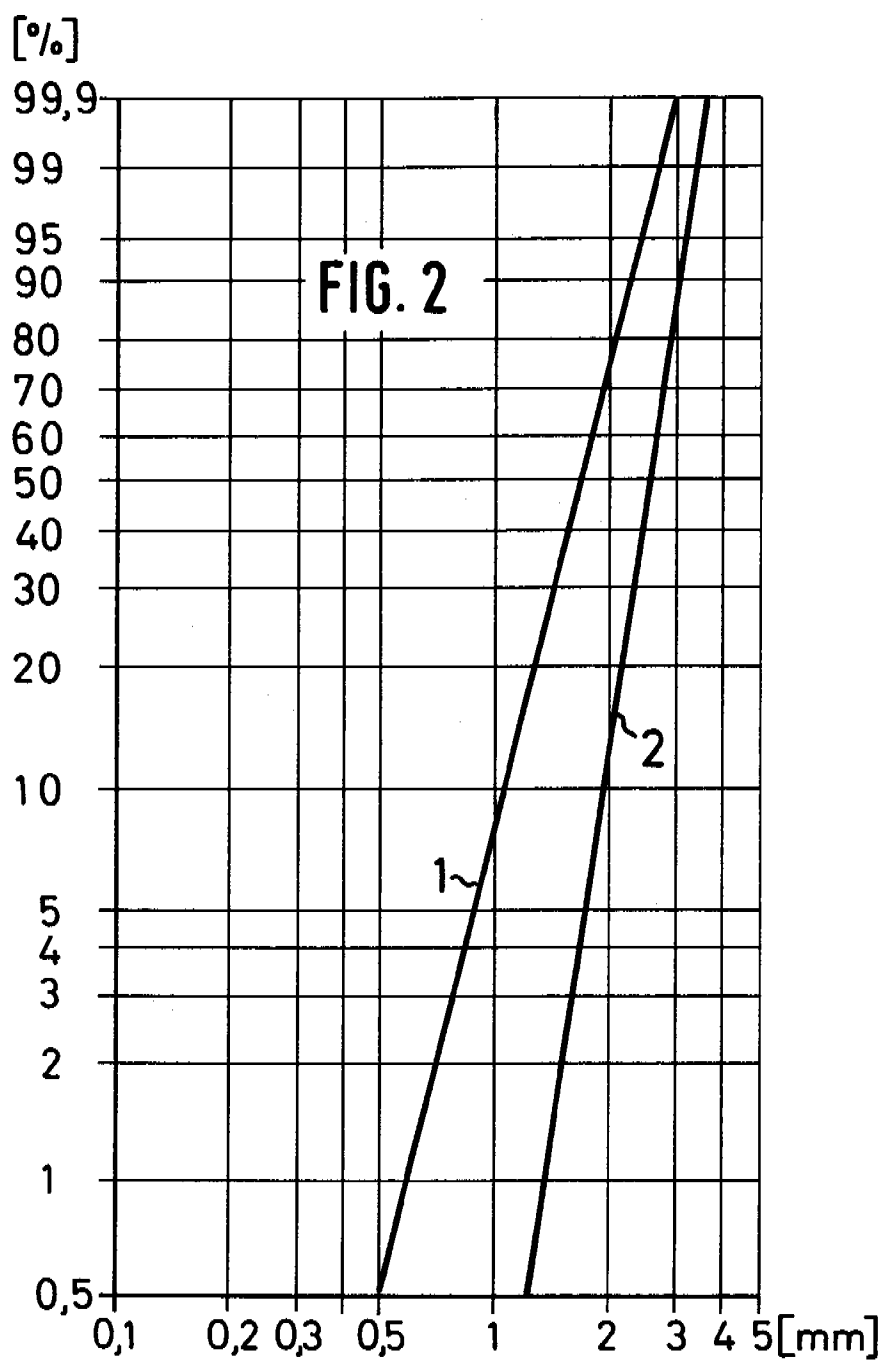
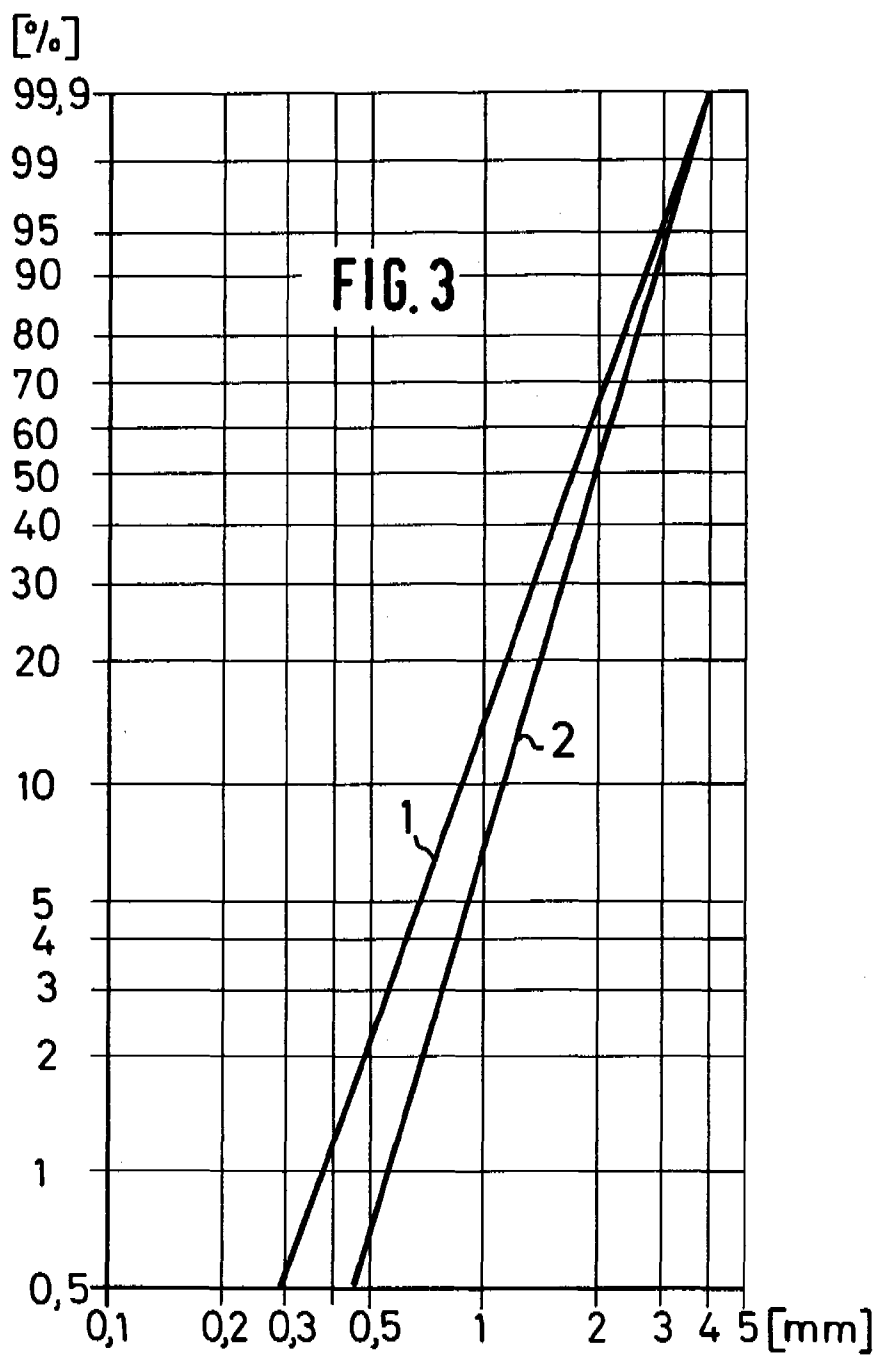
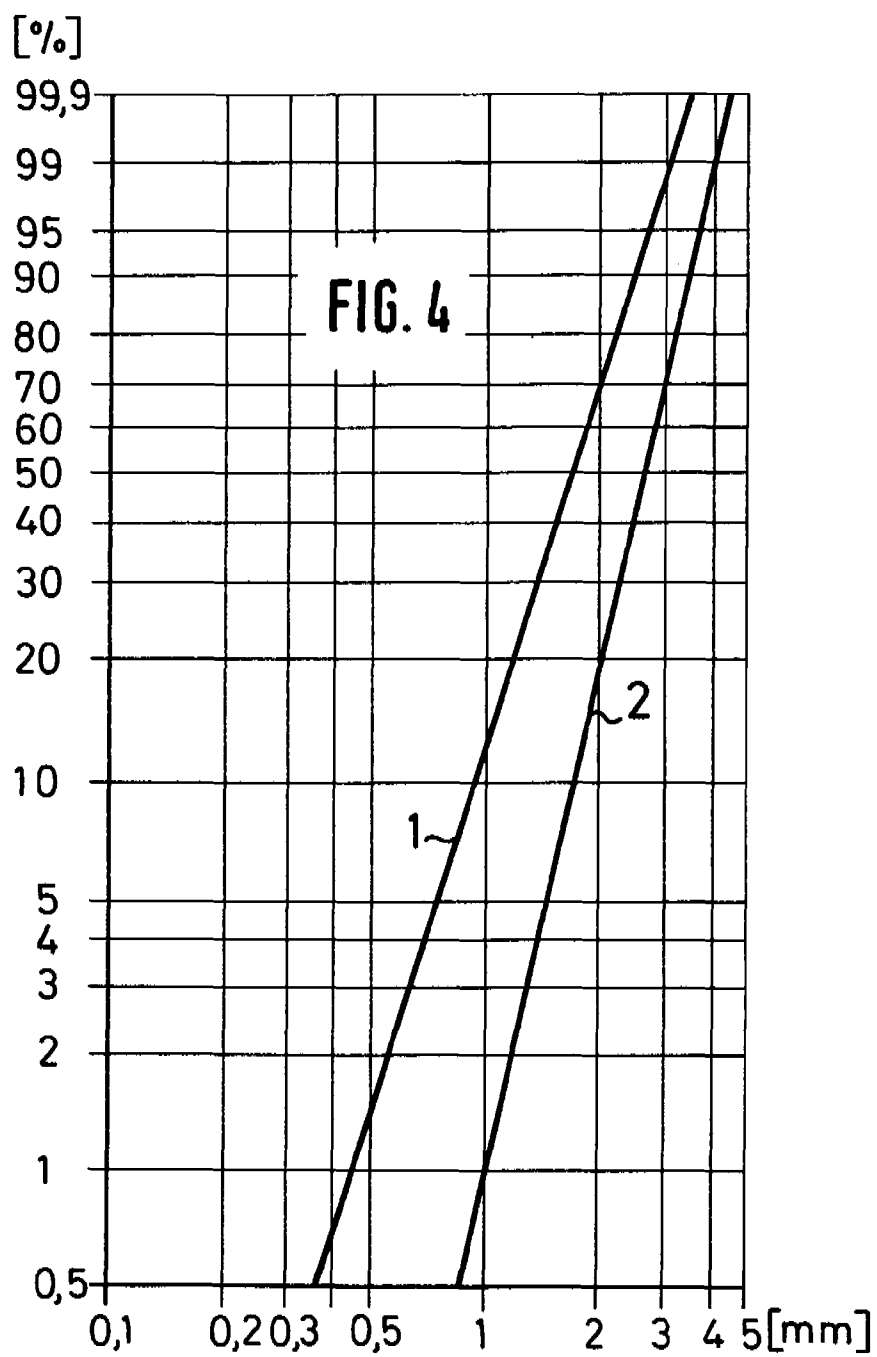
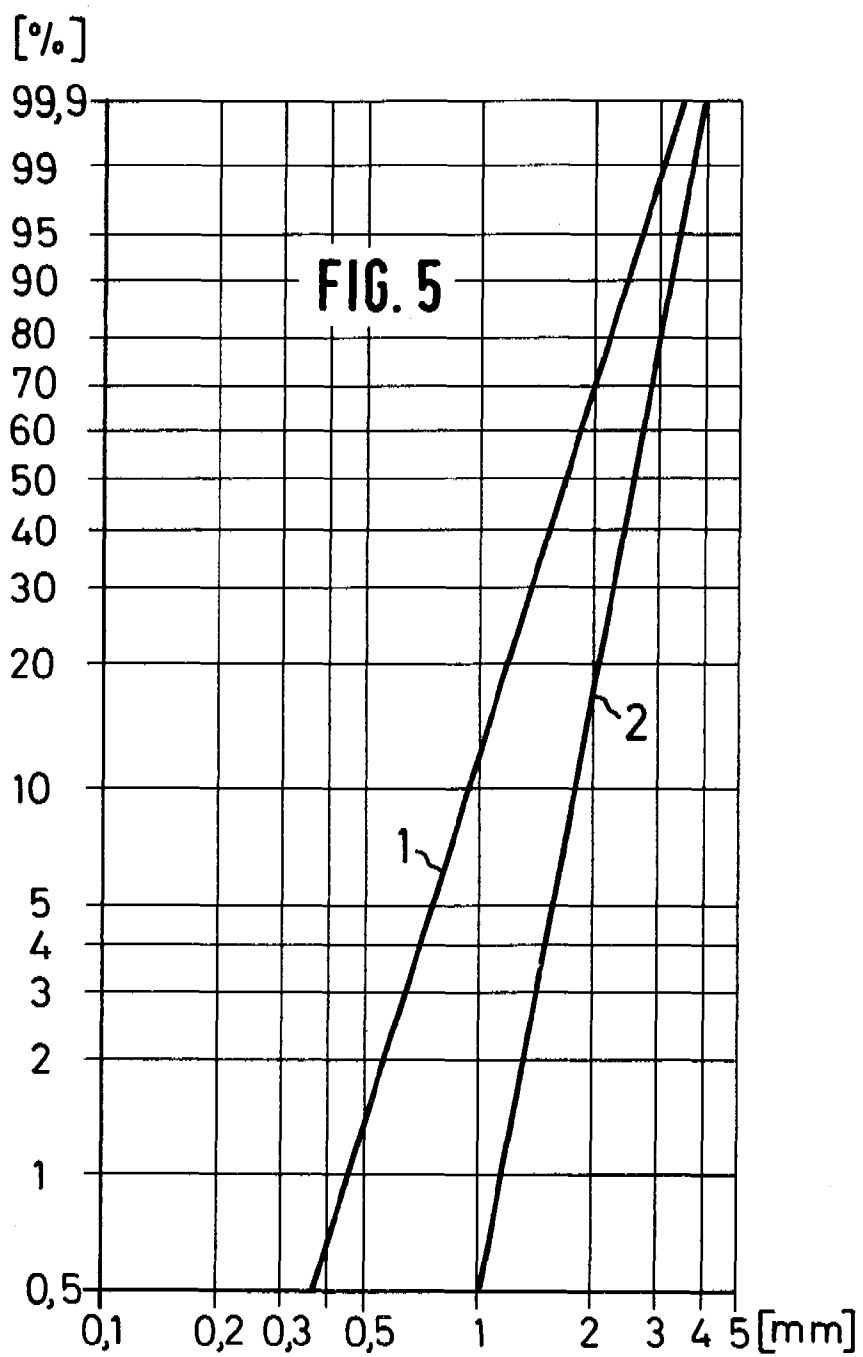


FIG. 1









Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

FI _____

CH _____

DE H 2 737 339 (C 08 L 29/04)

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

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

SP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

9.5.85 Erkki Kärntinen
Allerik, Oulu