

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 861622 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **861622**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F283/06

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **23.08.1985**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.04.1986**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **17.04.1986**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **23.08.1985** **PCT/US1985/001598**
Internationell ansökan - International
application

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

23.08.1984 US 643517

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Serratelli, John F., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Norton, Michael A., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä polymeeripolyaalien valmistamiseksi.

Förfarande för framställning av polymerpolyaler.

Menetelmä polymeeripolyaalien valmistamiseksi

5 Tämän keksinnön kohteena on etyleenisesti tyydyttämätön monomeeri tai sen seokset polyaalissa (tämän jälkeen "polymeeripolyaali" tai "kopolymeeripolyaali") polymeroimalla valmistettu oksastuspolymeeridispersio. Yksityiskohtaisemmin keksinnön kohteena on parannettu menetelmä mainitun kopolymeeripolyaalin valmistamiseksi.

10 Polymeeridispersioiden valmistaminen polyaaliseokseen on ollut tunnettu viime vuosina. Tällaisissa dispersioissa etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin tai monomeerien seoksen polymeeri dispergoidaan polyaaliin tai sen seokseen. Dispergoitunut polymeeri oksastuu polyaaliin jonkun polyaalissa olevan tyydyttämättömyyden välityksellä. 15 Tällainen tyydyttämättömyys lisätään yleensä polyaaliin sen reaktiossa pienen määrän tyydyttämätöntä happoa kanssa, kuten fumaari- tai maleiinihappoa tai niiden anhydrideitä tai viimeaikaisemmin isosyanatoetyylimetakrylaatin (IEM) kanssa. Näissä kopolymeeripolyaaleissa polyaali muodostaa jatkuvan faasin, johon kopolymeeri dispergoidaan joukkona pieniä hiukkasia. 20

Nämä kopolymeeripolyaalit ovat suureksi hyödyksi erilaisten polyuretaanien tuotannossa. Erityisesti kopolymeeripolyaalien käytön polyuretaaneja valmistettaessa 25 on todettu parantavan polyuretaanin käsiteltävyyttä samoin kuin fysikaalisia ominaisuuksia kuten kantavuutta tai kimmokerrointa. Usein on toivottavaa tuottaa kopolymeeripolyaali, jonka dispergoituneen faasin pitoisuus on mahdollisimman suuri. Kuitenkin tähän mennessä on ollut vaikeata valmistaa ja/tai käyttää kopolymeeripolyaalia, joka sisältää enemmän kuin noin 35-40 painoprosenttia dispergoitunutta faasia. Suuri dispergoituneen faasin väkevyys lisää suuresti kopolymeeripolyaalin viskositeettia. Kun viskositeetti ylittää noin 6500 cps (6,5 Pa·s), 30

se on tavallisesti liian viskoosia pumpattavaksi käyttämällä tavanomaista uretaanivalu- ja/tai vaahdotuslaitteistoa. Tavanomaisilla kopolymeeripolyaaleilla 6500 cps (6,5 Pa's) viskositeetti saavutetaan tavallisesti 35-40 prosenttia pienemmässä dispergoituneen faasin väkevyydessä. Pienemmässä dispergoituneen faasin väkevyydessä on normaalisti edullista olla myös mahdollisimman pieni viskositeetti kopolymeeripolyaalin käsittelyn helpottamiseksi.

10 Toinen suuren dispergoituneen faasin väkevyyteen liittyvä ongelma on se, että dispergoituneen faasin stabiilisuus vähenee suuresti dispergoituneen faasin väkevyyden ylittäessä noin 35-40 prosenttia. Suuremmassa dispergoituneen faasin väkevyydessä (suurempi kuiva-ainepitoisuus) kopolymeerihiukkaset pyrkivät yhtymään ja faasi erottumaan. Kopolymeerifaasin erottuminen vähentää suuresti kopolymeeripolyaalin ja sitä käyttäen valmistetun polyuretaanin hyödyllisyyttä.

20 Kuitenkin toinen tavanomaisten kopolymeeripolyaalin yleinen haitta on se, että stabiilin kopolymeridispersioon saamiseksi täytyy lisätä huomattavat määrät tyydyttämättömyyttä polyaaliin, jonka välityksellä dispergoitunut faasi oksastetaan. On yleensä helpompaa ja halvempaa valmistaa polyaalissa pienemmän määrän tyydyttämättömyyttä sisältävä kopolymeeripolyaali.

Kopolymeeripolyaalien valmistaminen polymeroimalla etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeerejä polyaalin ja ketjunsiiirtoaineen läsnäollessa on tunnettu. Ketjunsiiirtoainetta käytetään kopolymeeripolyaalien valmistuksessa analogisella tavalla verrattuna niiden käyttöön tavanomaisissa polymeroinneissa, se on säätelemään polymeerin molekyyli-painon jakaumaa. Kuitenkaan ketjunsiiirtoaineen valintaa ei tähän mennessä ole laskettu syyksi merkittäviin parannuksiin kopolymeeripolyaalin ominaisuuksissa. Lisäksi
35 jodin (J_2) käyttöä kopolymeeripolyaalien valmistuksessa

ei tähän mennessä ole tunnettu.

Edellä mainittujen aikaisemmin tunnettujen kopolymeeripolyaalien puutteiden valossa olisi toivottavaa tuottaa kopolymeeripolyaali, jolla on suuri stabiilisuus ja hyväksyttävä suuren kuiva-ainepitoisuuden viskositeetti tai pienempi viskositeetti ekvivalentissa kuiva-ainepitoisuudessa kuin tavanomaisella kopolymeeripolyaalilla on.

Tämä keksintö on menetelmä polymeeripolyaalin valmistamiseksi, joka sisältää etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin tai sen seosten polyaalissa tai polyaaliseoksessa polymeroinnin, jolloin polymeerihiukkasten dispersio valmistetaan jatkuvaan polyaalifaasiin, jolle on tunnusomaista mainitun polymeroinnin suorittaminen halogeenin, interhalogeenin (sekahalogeenin) tai jodia päästävän epäorgaanisen yhdisteen läsnäollessa.

Tämän keksinnön menetelmällä on mahdollista valmistaa kopolymeeripolyaaleja kuiva-ainepitoisuudeltaan 50 prosenttiin saakka tai yli, ja joiden viskositeetit ovat sellaiset, että ne ovat valmistettavissa tavanomaisesta polyuretaanivalu- ja/tai vaahdotuslaitteistoa käyttäen. Annetussa dispergoituneen faasin pitoisuudessa näillä on pienempi viskositeetti kuin vastaavilla jodin tai jodia päästävän epäorgaanisen yhdisteen puuttuessa valmistetuilla kopolymeeripolyaaleilla. Edelleen, tämän keksinnön mukaan valmistetulla kopolymeeripolyaalilla on suurempi stabiilisuus, so pienempi taipumus dispergoituneiden hiukkasten kasaantumiseen kuin tavanomaisesti valmistetulla kopolymeeripolyaalilla ja sillä on hyvät tulta pidättävät ominaisuudet.

Tässä keksinnössä monomeerin (monomeerien) polymerointi jatkuvassa polyaalifaasissa suoritetaan halogeenin, interhalogeenin tai jodia päästävän epäorgaanisen yhdisteen läsnäollessa.

Tässä käytetty halogeeni on kloori, bromi tai jodi.

Näistä kloori on vähiten edullinen voimakkaammasta ioni-
luonteesta johtuen. Jodi on selvästi edullisin halogeeni,
koska se tuottaa stabiilin pieniviskoosisen kopolymeeri-
kolyolin vieläpä pienissä määrissä käytettynä.

5 Tässä käytetyt interhalogeenit ovat kaksiatomisia
molekyylejä, joissa kumpikin atomi on erilainen ja vali-
taan klorista, bromista tai jodista. Edullisesti toinen
atomeista on jodi. Bromijodidi, so JBr, on interhalogee-
neista edullisin.

10 Tässä käyttökelpoinen jodia päästävä epäorgaaninen
yhdiste on sellainen, joka päästää jodia so J_2 tai jodi-
radikaaleja, so $J^\cdot$, monomeerien polymerointiolosuhteissa.

6700p // Mainittu jodia päästävä epäorgaaninen yhdiste sisältää
vähintään yhden jodiatomin sitoutuneena keskusatomiin,
15 // muuhun kuin hiili. Mainittu keskusatomi sitoutuu edulli-
sesti vähintään kahteen, edullisemmin vähintään kolmeen
jodiatomiin. Mainittu keskusatomi voi myös sitoutua mui-
hin atomeihin tai ryhmiin kuten inertisti substituoituun
hiilivety-, alkoksyyli-ryhmään, vetyyn, halogeeniin ja vas-
20 taaviin. Vaikkakin jodia päästävässä epäorgaanisessa yh-
disteessä voi olla hiiltä sisältäviä substituenttiryhmiä,
sitä pidetään "epäorgaanisena" keksinnön tarkoituksiin,
jos se sisältää jodiatomeita, jotka kiinnittyvät muuhun
atomiin kuin hiileen.

25 Sopiviin jodia päästäviin epäorgaanisiin yhdistei-
siin kuuluvat esimerkiksi AsJ_3 , AuJ_3 , BJ_3 , CsJ_3 , DyJ_3 ,
 ErJ_3 , GaJ_3 , GdJ_3 , GeJ_3 , HfJ_3 , K_2HgJ_4 , InJ_3 , $KAuJ_4$, PJ_5 ,
 PJ_3 , K_2PtJ_6 , Na_2PtJ_6 , PtJ_6 , NdJ_3 , P_2J_4 , PtJ_4 , RhJ_3 , RuJ_3 ,
 SbJ_3 , SiJ_4 , TaJ_5 , TeJ_4 , TiJ_4 , ZrJ_4 , BaJ_2 , CdJ_2 , CoJ_2 ,
30 FeJ_2 , GeJ_2 , HgJ_2 , H_2J_2 , MnJ_2 , MoJ_2 , PbJ_2 , PdJ_2 , PtJ_2 ,
 SnJ_2 , SrJ_2 ja WJ_2 .

Myöskin sopivia ovat jodia sisältävät organometal-
liyhdisteet kuten trifenyylitantimonidijodidi, $PC_{12}H_{36}Ag_4J_4$
ja dibutyylitinadijodidi.

35 Halogeenia, interhalogeenia tai jodia päästävää yh-

distettä (johon tässä joskus viitataan "reaktiota mukai-
levana aineena") käytetään määrässä, joka riittää tuot-
tamaan tämän keksinnön kopolymeeripolyaalille parantu-
neen stabiilisuuden. Kuitenkin tietyt reaktiota mukai-
5 levat aineet voivat vaikuttaa haitallisesti monomeerien
polymeroitumiseen, jos niitä on läsnä liian suuressa vä-
kevyydessä. Edullisesti reaktiota mukailevaa ainetta käy-
tetään ketjunsiiirtoaineille tyypillisessä määrässä, so
0,05-3, edullisemmin 0,2-1,0 painoprosenttia polymeroita-
10 vista monomeereista. Halogeeni, interhalogeeni tai jodia
päästävä yhdiste voidaan lisätä annoksittain polyaaliin
etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin polymeroinnin
alussa. Jos halogeenia, interhalogeenia tai jodia pääs-
tävää yhdistettä kuitenkin on läsnä liian suuressa väke-
15 vyydessä, se voi inhiboida polymeroitumisreaktiota. Siten
voi olla toivottavaa lisätä halogeenia, interhalogeenia
tai jodia päästävää yhdistettä differentiaalisesti tai
jatkuvasti polymerointireaktion aikana sen optimimäärän
ylläpitämiseksi joka hetkellä reaktion aikana.

20 Tämän keksinnön menetelmässä yksi tai useampia
etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeerejä polymeroidaan
polyaalissa tai polyaaliseoksessa. Polyaali tai polyaali-
seos sisältää edullisesti joukon oksastuspolymerointi-
paikkoja.

m. R. 25 Termi "polyaali" tässä käytettynä sisältää minkä
tahansa polyfunktionaalisen yhdisteen, jossa on vähintään
kaksi aktiivista vetyatomia. Tämän keksinnön tarkoituksiin
aktiivinen vetyryhmä viittaa ryhmään, joka sisältää vety-
atomin, joka paikastaan molekyyllissä johtuen on merkittä-
30 vän aktiivinen Zerewitnoff'in kokeen mukaan, jonka kuvaa
Woller julkaisussa Journal of American Chemical Society,
nidos 49, sivu 3181 (1927). Tällaisia aktiivisia vety-
ryhmiä kuvaavia ovat -COOH , -OH , -NH_2 , -NH- , -CONH_2 , -SH
ja -CONH- . Tyypillisiin polyaalieihin kuuluvat polyolit,
35 polyamiinit, polyamidit, polymerkaptaanit ja polyhapot.

Edellä esitetyistä polyaaleista polyolit ovat edullisia. Esimerkkejä tällaisista polyoleista ovat polyolipolyeetterit, polyolipolyesterit, hydroksifunktionaaliset akryylipolymeerit, hydroksyyllisisältöiset epoksihartsit, polyhydroksipäätteiset polyuretaanipolymeerit, polyhydroksyyllisisältöiset fosforiyhdisteet ja polyhydristen tioeettereiden, mukaan lukien polytioeetterit, alkyleenioksididiadduktit, asetaalit mukaan lukien polyasetaalit, polyalkyleenikarbonaattipolyolit, alifaattiset ja aromaattiset polyolit ja tiolit mukaan lukien polytiolit, ammoniakki ja amiinit mukaan lukien aromaattiset, alifaattiset ja heterosykliset amiinit mukaan lukien polyamiinit samoin kuin niiden seokset. Kaksi tai useampia edellä määritelyihin luokkiin kuuluvia ryhmiä sisältävien yhdisteiden alkyleenioksididiaddukteja voidaan myös käyttää, kuten aminoalkoholeja, jotka sisältävät aminoryhmän ja hydroksyyli-

15 ryhmän. Myöskin yhden -SH ryhmän ja yhden -OH ryhmän sisältävien yhdisteiden samoin kuin niiden, jotka sisältävät aminoryhmän ja -SH ryhmän, alkyleeniaddukteja voidaan

20 käyttää.

Polyeetteripolyolit, joita edullisimmin käytetään polyaalina tämän keksinnön käytännössä, ovat polyalkyleenipolyeetteripolyolit, joihin sisältyvät alkyleenioksidien ja muiden oksiraanien polymerointituotteet veden tai polyhydristen kahdesta kahdeksaan hydroksyyli ryhmää sisältävien alkoholien kanssa. Tyypillisiin alkoholeihin, joita edullisesti käytetään polyeetteripolyolin valmistuksessa, kuuluvat etyleeniglykoli, 1,3-propyleeniglykoli, 1,2-propyleeniglykoli, 1,4-butyleeniglykoli, 1,3-butyleeniglykoli, 1,2-butyleeniglykoli, 1,5-pentaanidioli, 1,7-heptaanidioli, glyseroli, 1,1,1-trimetylolipropaani, 1,1,1-trimetylolietaani, heksaani-1,2,6-trioli, alfa-metyyliglukosidi, pentaerytritoli, erytritoli, pentatolit ja heksatolit. Myöskin termiin "polyhydrinen alkoholi" kuulu-

35 vat sokerit, kuten glukoosi, sakkaroosi, fruktoosi ja

maltoosi sekä fenoleista johdetut yhdisteet kuten yleisesti bisfenoli A:na tunnettu 2,2-(4,4'-hydroksifenyyli)-propaani. Tyypillisiin oksiraaneihin, joita edullisesti käytetään polyeetteripolyolin valmistuksessa, kuuluvat

5 yksinkertaiset alkyleenioksidit kuten etyleenioksidi, propyleenioksidi, butyleenioksidi ja amyleenioksidi, glysidyylieetterit kuten t-butyyliglysidyylieetteri ja fenyy-
 liglysidyylieetteri; ja kahden tai useamman näiden oksiraanien tilastolliset tai kappalepolymeerit. Polyalkyleeni-
 10 polyeetteripolyolit voidaan valmistaa muista lähtöaineista kuten tetrahydrofuraanista ja alkyleenioksiditetrahydrofuraanikopolymeereistä; epihalogeenihydriineistä kuten epikloorihydriini; samoin kuin aralkyleenioksideista kuten oksidi. Polyalkyleenipolyeetteripolyoleissa voi olla pri-
 15 määrisiä, sekundäärisiä tai tertiäärisiä hydroksyyli-ryhmiä ja edullisesti ne ovat polyeettereit, jotka on valmistettu alkyleenioksideista, joissa on kahdesta kuuteen hiiliatomia, kuten etyleenioksidi, propyleenioksidi ja butyleenioksidi. Polyalkyleenipolyeetteripolyolit voidaan valmis-
 20 taa millä tahansa tunnetulla menetelmällä kuten menetelmällä, jonka esitti Wurtz vuonna 1859 ja Encyclopedia of Chemical Technology, nidos 7, sivut 257-262, kustansi Interscience Publishers, Inc. (1951) tai US-patentti nro 1 922 459. Myöskin sopivia ovat polyeetteripolyolit ja
 25 menetelmät niiden valmistamiseksi, joita kuvaa Schick, M.J. julkaisussa Nonionic Surfactants Marcel Dekker, Inc., New York (1967), US-patentit nro 2 891 073, 3 058 921, 2 871 219 ja GB-patentti nro 898 306. Edullisimpiin polyeetteripolyoleihin kuuluvat esimerkiksi veden, trimetyyli-
 30 propaanin, glyserolin, pentaerytritolin, sakkaroosin, sorbitolin, propyleeniglykolin ja niiden seosten alkyleenioksidiaadditiotuotteet, joiden hydroksyyli-ekvivalenttipainot ovat välillä 25-5000.

Polyhydrisiin tioeettereihin, joita joskus edullisesti kondensoidaan alkyleenioksidien kanssa, kuuluu tio-

35

diglykolin reaktiotuote alkyleenioksidien tai dihydri-
ten alkoholien kanssa yllä kuvatusti.

Vapaavalintaisesti käytettäviin polyhydroksyyli-
sisältöisiin fosforiyhdisteisiin kuuluvat yhdisteet,
5 jotka esitetään US-patentissa nro 3 639 542. Edulliset
polyhydroksyyllisisältöiset fosforiyhdisteet valmistetaan
alkyleenioksideista ja fosforin hapoista, joiden P_2O_5 ek-
vivalenssi on 72-95 prosenttia.

Polyasetaaaleihin (asetaalihartseihin), jotka vapaa-
10 valintaisesti saatetaan reagoimaan alkyleenioksidien tai
muiden oksiraanien kanssa, kuuluvat esimerkiksi formalde-
hydin tai muun sopivan aldehydin reaktiotuote polyhydri-
sen alkoholien tai oksiraanien kanssa, kuten yllä kuvattujen.
Asetoneista tai syklisistä asetaaleista johdettuja poly-
15 asetaaleja käytetään myös sopivasti.

Alifaattisiin ja aromaattisiin tioleihin, jotka va-
paavalintaisesti saatetaan reagoimaan alkyleenioksidien
ja muiden oksiraanien kanssa, kuuluvat esimerkiksi alkaa-
nitiolit kuten 1,2-etaaniditioli, 1,2-propaaniditioli ja
20 1,6-heksaaniditioli; alkeenitiotit kuten 2-buteeni-1,4-
ditioli; ja alkyynitiotit kuten 3-heksyyni-1,6-ditioli;
ja areenitiotit kuten 1,4-bentseeniditioli. Muita tähän
tarkoitukseen sopivia tioleita ovat rikkivety samoin kuin
tiolifunktionaaliset polymeerit kuten polyvinyylibentsyyli-
25 tioli.

Happoihin ja amideihin, jotka vapaavalintaisesti
saatetaan reagoimaan alkyleenioksidien ja muiden oksi-
raanien kanssa, kuuluvat esimerkiksi difunktionaaliset ras-
vahapot kuten hydroksisteariini- ja dihydroksisteariini-
30 happo samoin kuin amidit kuten rasvahappojen alkanoliami-
dit, esim. lauroyylimonoetanoliamidi; dihapot kuten adi-
piini- ja tereftaalihappo; sulfonamidit ja muut Schick'in
supra esittämät hapot ja amidit.

Amiineihin, jotka vapaavalintaisesti saatetaan rea-
35 goimaan alkyleenioksidien ja muiden oksiraanien kanssa,

kuuluvat esimerkiksi aromaattiset amiinit kuten aniliini, o-kloorianiliini, p-aminoaniliini, 1,5-diaminonafhtaleeni, metyleenidianiliini, aniliinin ja formaldehydin ja 2,4-diaminotolueenin kondensaatiotuotteet; alifaattiset amii-

5 nit kuten metyyliamiini, tri-isopropanoliamiini, isopropanoliamiini, di-isopropanoliamiini, etyleenidiamiini, 1,3-propyleenidiamiini, 1,4-butyleenidiamiini ja 1,3-butyleenidiamiini ja niiden seokset.

2
Lisää polyeettereitä ja niiden valmistusmenetelmiä
10 esitetään Schick'issä supra. *YSCHEMANITZSS SCHICK'IN*

Esimerkkeihin sopivista hydroksipitoisista polyeste-

reistä kuuluvat polykarboksyylihaposta ja polyhydristä alkoholeista saadut. Esimerkkeihin sopivista polykarboksyylihapoista kuuluvat oksaalihappo, malonihappo, meripihkahappo, glutaarihappo, adipiinihappo, pimeliinihappo, korkkihappo, atselaiinihappo, sebasiinihappo, brassyylihappo, tapsiinihappo, maleiinihappo, fumaarihappo, glutakonihappo, alfa-hydromukonihappo, beta-hydromukonihappo, alfa-butyli-alfa-etyyliglutaarihappo, alfa,beta-dietyyli-

15 meripihkahappo, isohtaalihappo, tereftaalihappo, hemimelliinihappo ja 1,4-sykloheksaanidikarboksyylihappo. Mitä tahansa sopivaa polyhydristä alkoholia, mukaan lukien sekä alifaattiset että aromaattiset, voidaan käyttää, kuten etyleeniglykoli, 1,3-propyleeniglykoli, 1,2-propyleeniglykoli, 1,4-butyleeniglykoli, 1,3-butyleeniglykoli, 1,2-

20 butyleeniglykoli, 1,5-pentaanidioli, 1,4-pentaanidioli, 1,3-pentaanidioli, 1,6-heksaanidioli, 1,7-heptaanidioli, glyseroli, 1,1,1-trimetylolipropaani, 1,1,1-trimetylolietaani, heksaani-1,2,6-trioli, alfa-metyyliglukosidi, pentaerytritoli ja sorbitoli. Myöskin termiin "polyhydrinen alkoholi" sisältyviä ovat fenoleista johdetut yhdisteet kuten yleisesti bisfenoli A:na tunnettu 2,2,(4,4'-hydroksifenyli)propaani, bis(4,4'-hydroksifenyli)sulfidi ja bis(4,4'-hydroksifenyli)sulfoni.

35 Muihin sopivasti käytettyihin polyaaleihin kuulu-

vat esimerkiksi polylaktonit; hydroksifunktionaaliset akryylipolymeerit kuten hydroksietyyliakrylaatin ja hydroksipropyliakrylaatin polymeerit; polyvinyyliasettaatti ja muut vinyyliasettaatin ja muiden etyleenisesti tyydyttämättömien karboksyylihappojen polymeerit; hydroksyyllisisältöiset epoksihartsit, urea-formaldehydi- ja melamiini-formaldehydihartsit; hydroksyyllisisältöiset polykarbonaatit ja polyuretaanit; metylolihartsit; tärkelykset ja muut selluloosapolymeerit; fosfoni-, sulfoni-, rikki- ja boorihappojen esterit; ja polypeptidit.

Polyaali tai polyaaliseos sisältää edullisesti osan oksastuspolymerointipaikkoja. Polyaali tai polyaaliseos voi sisältää yhden polyaalilajin, josta osa sisältää oksastuspolymerointipaikkoja. Vaihtoehtoisesti polyaali voi olla kahden tai useamman polyaalilajin seos, joista vähintään toinen sisältää oksastuspolymerointipaikkoja.

Oksastuspolymerointipaikat ovat mitä tahansa funktionaalisia ryhmiä polyaalissa, joiden välityksellä etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin tai monomeeriseoksen polymeeri oksastuu polyaaliin. Edullisesti oksastuspolymerointipaikat ovat hiili-hiili-kaksoissidoksia, jotka ovat kopolymeroitavissa etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin tai monomeeriseoksen kanssa.

Mainitut oksastuspolymerointipaikat voidaan muodostaa polyaalia valmistettaessa esiintyvissä sivureaktioissa, kuten tyydyttämättömät paikat, joita yleisesti muodostuu valmistettaessa poly(propyleenioksidi)polyeetteripolyolia. Tällaiset normaalisti esiintyvät oksastuspolymerointipaikat ovat yleisimmin riittävät, kun polymeroitavat monomeerit sisältävät pääosan akryylinitriiliä.

Yleisemmin kuitenkin oksastuspolymerointipaikat lisätään tarkoituksellisesti polyaaliin tai polyaaliseokseen.

Oksastuspolymerointipaikka lisätään edullisesti polyaaliin tai polyaaliseokseen saattamalla polyaali tai polyaaliseos tai sen komponentti tai osa reagoimaan difunk-

tionaalisen yhdisteen kanssa, jossa on lisäksi polymeroituva etyleenisesti tyydyttämätön ryhmä, erityisesti vinyyliryhmä, so $-CHR'=CHR'$, jossa jokainen R' on toisistaan riippumatta hiilivety, edullisesti alempi alkyyli tai vety, ja toinen funktionaalinen ryhmä, joka reagoi polyaalin kanssa muodostaen difunktionaalisen yhdisteen ja polyaalin välille sidoksen. Sopiviin tällaisiin funktionaalisiin ryhmiin kuuluvat esimerkiksi karboksyylihapo- tai anhydridi-, hydroksyyli-, epoksi- ja isosyanaattiryhmät. Edullisesti funktionaalinen ryhmä on karboksyylihapo- tai isosyanaattiryhmä.

Sopiviin difunktionaalisiin yhdisteisiin kuuluvat esimerkiksi etyleenisesti tyydyttämättömät karboksyylihapot kuten akryylihapo, metakryylihapo, fumaarihapo, maleiinihapo ja itakonihapo. Tällaisten adduktien valmistus on kuvattu esimerkiksi EPO-patenttihakemuksessa 0091036. Myöskin edullisia ovat etyleenisesti tyydyttämättömät isosyanaatit, erityisesti etyleenisesti tyydyttämättömän karboksyylihapon isosyanatoalkyyliesterit. Sopiviin tällaisiin isosyanaatteihin kuuluvat akryyli- tai metakryylihapon isosyanatoalkyyliesterit, alfa,beta-etyleenisesti tyydyttämättömät isosyanaatit, monovinylideeniaryyli-isosyanaatit ja monovinylideeniaryylimetyyli-isosyanaatit.

Tyypillisiin isosyanatoalkyyliestereihin kuuluvat 2-isosyanatoetyylimetakrylaatti, 2-isosyanoetyyliakrylaatti, 3-isosyanatopropyylimetakrylaatti, 1-metyyli-2-isosyanoetyylimetakrylaatti ja 1,1-dimetyyli-2-isosyanoetyyliakrylaatti, jolloin 2-isosyanoetyylimetakrylaatti on edullisin. Sopivia mainittujen isosyanoestereiden valmistusmenetelmiä tunnetaan hyvin, esim. US-patentissa nro 2 178 516 ja 2 821 544 ja GB-patentissa nro 1 252 099 esitetyt. Tyypillisin monovinylideeniaromaattisiin isosyanaatteihin ja monovinylideeniaryylimetyyli-isosyanaatteihin kuuluvat styreeni-isosyanaatti ja vinylibentsyyli-isosyanaatti. Tyypillisiin alfa,beta-etyleenisesti tyydyt-

tämättömiin isosyanaatteihin kuuluvat vinyyli-isosyanaatti ja isopropenyli-isosyanaatti. Isosyanatoetyylimetakrylaatti on erityisen edullinen. Mono- tai polyaaliadduktien valmistusta tällaisten etyleenisesti tyydyttämättö-

5 mien isosyanaattien kanssa kuvataan esimerkiksi US-patenteissa nro 4 390 645 ja 4 394 491.

Etyleenisesti tyydyttämätön monomeeri tai monomeeriseos polymeroidaan polyaalissa tai polyaaliseoksessa edellä mainitun jodin tai jodia päästävän epäorgaanisen yhdisteen

10 läsnäollessa. Sopiviin etyleenisesti tyydyttämättömiin monomeereihin kuuluvat esimerkiksi alifaattiset konjugoidut dieenit kuten butadieeni ja isopreeni; monovinylideeni- aromaattiset monomeerit kuten styreeni, alfa-metyylistyreeni, ar-metyylistyreeni, ar-(t-butyli)styreeni, ar-klooristyreeni, ar-syaanistyreeni ja ar-bromistyreeni; alfa,

15 beta-etyleenisesti tyydyttämättömät karboksyylihapot ja niiden esterit kuten akryylihapo, metakryylihapo, metyyli- metakrylaatti, etyyliakrylaatti, 2-hydroksietyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, itakonihapo ja maleiinihapoan-

20 hydridi; alfa,beta-etyleenisesti tyydyttämättömät nitriilit ja amidit kuten akryylinitriili, metakryylinitriili, akryyliamidi, metakryyliamidi, N,N-dimetyyliakryyliamidi ja N-(dimetyyliaminometyyli)akryyliamidi; vinyyliesterit kuten vinyliasettaatti; vinylietterit; vinyliketonit;

25 vinyyli- ja vinylideenihalogenidit samoin kuin laaja valikoima muita etyleenisesti tyydyttämättömiä aineita, jotka ovat kopolymeroituvia edellä mainitun adduktin kanssa, joista monia on tähän mennessä käytetty kopolymeeripolyaalien muodostuksessa US-patenteissa nro 3 823 201 ja

30 3 383 351 kuvatusti. Ymmärretään, että kahden tai useamman edellä mainitun monomeerin seoksia myös käytetään sopivasti kopolymerin valmistuksessa. Edellä mainituista monomeereistä erityisen edullisia ovat monovinylideeni- aromaattiset monomeerit, erityisesti styreeni, ja etyleeni-

35 sesti tyydyttämättömät nitriilit, erityisesti akryylinitriili.

Kopolymerointireaktiossa käytetyn etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin (monomeerien) määrä on yleensä määrä, joka riittää tuottamaan hyvän jäykistyksen uretaanipolymeereissä ja soluaukot uretaanivaahdoissa. Edullisesti tyydyttämättömän monomeerin (monomeerien) määrä on välillä 1-70, edullisemmin 5-60, edullisimmin 10-55 painoprosenttia perustuen kopolymeridispersioon painoon. Polyaalissa tai polyaaliseoksessa käytettyjen oksastuspolymeerointipaikkojen määrä on määr^a, joka riittää tuottamaan stabiilin dispersioon ja huolehtimaan hiukkaskoon säätelystä. Edullisesti käytetyn adduktin määrä on riittävä tuottamaan 0,0002-1, edullisemmin 0,005-0,5, esullisimmin 0,02-0,5 moolia oksastuspolymeerointipaikkoja moolia kohti polyaalia tai polyaaliseosta.

Kopolymerointi suoritetaan helposti lisäämällä polyaaliin tai polyaaliseokseen samanaikaisesti monomeeri(t) ja vapaa radikaali katalysaattori reaktiota mukailevan aineen läsnäollessa olosuhteissa, jotka riittävät aikaansaamaan vapaa-radikaali-additiopolymeeroitumisen. Kopolymeroitumislämpötila riippuu initiaattorista ja on edullisesti alueella 25-180°C, edullisimmin 110-140°C, käytettäessä atso-tyyppisiä katalysaattoreita. Vaihtoehtoisesti vapaa-radikaali-katalysaattori voidaan dispergoida osaan polyaalia ja sen jälkeen lisätä monomeerin mukana jäljellä olevaan osaan polyaalia tai polyaalisesta. Muita polymerointimenetelmiä, sekä jatkuvia että kertamenetelmiä, voidaan sopivasti käyttää.

Polymerointikatalysaattorin väkevyys on sopivasti mikä tahansa määrä, joka riittää saamaan aikaan oksastuspolymeerointipaikkojen polyaalissa tai polyaaliseoksessa, jos sellaisia on, ja etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin (monomeerien) kopolymeroitumisen. Edullisesti kuitenkin katalysaattorin väkevyys on alueella 0,1-20, edullisemmin 0,5-5 painoprosenttia perustuen monoadduktin ja toisen monomeerin (muiden monomeerien) yhdistettyyn painoon.

Kopolymerointikäytännössä sopivasti käytetyt katalysaattorit ovat vapaa radikaali-tyyppisiä polymerointikatalysaattoreita kuten peroksidit, persulfaatit, perboraatit, perkarbonaatit ja atsoyhdisteet. Esimerkkeihin tällaisista katalysaattoreista kuuluvat vetyperoksidi, t-butyyliperoksidi, di(t-butyyli)peroksidi, t-butyyliperoktoatti, lauroyyliperoksidi, kumeenihydroperoksidi, t-butyylhydroperoksidi, atsobis(isovoihaponitriili) samoin kuin tällaisten katalysaattoreiden seokset. Edellä esitetyistä katalysaattoreista atsokatalysaattorit, erityisesti atsobis(isovoihaponitriili) ja atsobis(metyylivoihaponitriili) ovat edulliset.

Saatu kopolymeeripolyaali on yleensä stabiilimpi ja vähemmän hiskoosi kuin vastaava tässä käytetyn halogeenin, interhalogeenin tai jodia päästävän yhdisteen puuttuessa valmistettu kopolymeeripolyaali. Sen mukaisesti missä tahansa viskositeetissa voidaan tämän keksinnön mukaan valmistaa kuiva-ainepitoisuudeltaan suuremmat kopolymeeripolyaalit kuin tavanomaisten menetelmien mukaan.

Viskositeetin edelleen pienentäminen voidaan saada aikaan laimentamalla kopolymeeripolyaalia lisäpolyaalilla (joka voi olla sama tai eri kuin kopolymeeripolyaalin valmistuksessa käytetty) kuiva-ainepitoisuudeltaan pienemmän seoksen saamiseksi. Kuiva-ainepitoisuudeltaan pienemällä seoksella on normaalisti pienempi viskositeetti kuin samanlaisella kopolymeeripolyaalilla, joka on suoraan valmistettu kuiva-ainepitoisuudeltaan samaksi. Esimerkiksi keksinnön mukaan valmistettu kuiva-ainepitoisuudeltaan 50 prosenttinen kopolymeeripolyaali voidaan laimentaa lisäpolyaalilla kuiva-ainepitoisuudeltaan 40 prosenttinen aineen saamiseksi. Laimennetun kopolymeeripolyaalin viskositeetti on yleensä pienempi kuin tämän keksinnön mukaan valmistetun kopolymeeripolyaalin, jonka kuiva-ainepitoisuus on 40 prosenttia ennen mitään laimennusta.

Saatu kopolymeridispersio saatetaan helposti rea-

goimaan orgaanisen polyisosyanaatin kanssa toivottavien polyuretaanituotteiden muodostamiseksi tavanomaisia polyuretaanireaktio-olosuhteita ja menettelyitä käyttämällä. Tällainen reaktio ja menettelyt suoritetaan vapaavalin-

5 taisesti lisäpolyaalien, ketjunpidennysaineiden, katalyysaattoreiden, pinta-aktiivisten aineiden, stabilisaattoreiden, puhallusaineiden, täyteaineiden ja pigmenttien läsnäollessa. Vaahdotetun polyuretaanin valmistuksessa sopivia menettelyitä sen valmistamiseksi esitetään US-pa-

10 tentissa nro RE 24 514. Kun vettä lisätään puhallusaineeksi, voidaan käyttää vastaavat määrät ylimääräistä isosyanaattia reagoimaan veden kanssa ja tuottamaan hiilidioksidia. On myös mahdollista valmistaa polyuretaanimuoveja esipolymeeritekniikalla, jossa ylimäärä orgaanista poly-

15 isosyanaattia saatetaan ensimmäisellä askeleella reagoimaan esillä olevan keksinnön vapaita isosyanaattiryhmiä sisältävän oksastuskopolymeeridispersion kanssa, joka sitten saatetaan reagoimaan toisella askeleella veden kanssa vaahdon muodostamiseksi. Vaihtoehtoisesti komponentit voi-

20 daan saattaa reagoimaan yhdellä työskentelyaskeleella, joka tunnetaan polyuretaanien valmistamisen "panos"-tekniikkana. Edelleen veden asemesta voidaan puhallusaineina käyttää alhaalla kiehuvia hiilivetyjä kuten pentaania, heksaania, heptaania, penteeniä ja hepteeniä; atsoyhdisteitä kuten atsoheksahydrobentsodinitriiliä; halogenoituja hiilivetyjä kuten diklooridifluorimetaania, trikloorifluorimetaania, diklooridifluorietaania, vinylideenikloridia ja metyleenikloridia.

Vaahdot voidaan myös valmistaa US-patenteissa nro

30 3 755 212, 3 849 156 ja 3 821 130 kuvatusti vaahdotekniikalla.

Orgaanisiin polyisosyanaatteihin, joita voidaan käyttää, kuuluvat aromaattisalifaattiset ja sykloalifaattiset polyisosyanaatit ja niiden yhdistelmät. Näitä tyyppi-

35 pejä edustavia ovat di-isosyanaatit kuten m-fenyleenidi-

isosityanaatti, tolueeni-2,4-di-isosityanaatti, tolueeni-2,6-di-isosityanaatti, heksametyleen-1,6-di-isosityanaatti, tetrametyleen-1,4-di-isosityanaatti, sykloheksaani-1,4-di-isosityanaatti, heksahydrotolueenidi-isosityanaatti (ja isomeerit), naftyleeni-1,5-di-isosityanaatti, 1-metoksifenyyli-2,4-di-isosityanaatti, difenyyylimetaani-4,4-di-isosityanaatti, 4,4'-bifenyleenidi-isosityanaatti, 3,3'-dimetoksi-4,4'-bifenyyliidi-isosityanaatti, 3,3'-dimetyyli-4,4'-difenyyli-di-isosityanaatti ja 3,3'-dimetyylidifenyylipropaani-4,4',4'-di-isosityanaatti; tri-isosityanaatti polymetyleenipolyfenyyli-isosityanaatti ja tolueeni-2,4,6-tri-isosityanaatti; ja tetraisosityanaatit kuten 4,4'-dimetyylifenyyylimetaani-2,2',5,5'-tetraisosityanaatti. Erityisen käyttökelpoisia saatavuutensa ja ominaisuuksiensa vuoksi ovat tolueenidi-isosityanaatit, difenyyylimetaani-4,4'-di-isosityanaatti ja polymetyleenipolyfenyleeni-isosityanaatti.

Raakaa polyisosityanaattia voidaan myös käyttää esillä olevan keksinnön käytännössä, kuten raakaa tolueenidi-isosityanaattia, joka on saatu fosgenoimalla tolueenidi-amiinien seos, tai raakaa difenyylimetyleenidi-isosityanaattia, joka on saatu fosgenoimalla raakaa difenyylimetyleenidiamiinia. Edulliset tislaamattomat tai raa'at isosityanaatit esitetään US-patentissa nro 3 215 652.

Tämän keksinnön kopolymeeridispersioita käytetään muun yleisesti alalla käytetyn polyaalin (polyaalin) yhteydessä. Sen mukaisesti voidaan käyttää mitä tahansa yllä esillä olevan keksinnön polymeeridispersioiden valmistuksessa käytettäväksi kuvatuista polyaaleista.

Ketjunpidennysaineisiin, joita voidaan käyttää esillä olevan keksinnön polyuretaanikoostumusten valmistuksessa, kuuluvat suhteellisen pieniekvivalenttipainoiset yhdisteet, joissa on vähintään kaksi aktiiviset vetyatomit sisältävää funktionaalista ryhmää, kuten vesi, hydratsiini, primääriset ja sekundääriset diamiinit, aminoalkoholit, aminohapot, hydroksiahapot, glykolit tai niiden seokset. Edulli-

seen joukkoon ketjun pidennysaineita kuuluu esimerkiksi vesi ja primääriset ja sekundääriset aromaattiset diamini-
nit, jotka reagoivat helpommin isosyanaatin kanssa kuin
vesi, kuten fenyleenidiamiini, bis(3-kloori-4-aminofenyy-
5 li)metaani, 2,4-diamino-3,5-dietyylitolueeni, trisekundää-
rinen butanoliamiini, isopropanoliamiini, di-isopropanoli-
amiini, N-(2-hydroksipropyli)etyleenidiamiini ja N,N'-di-
(2-hydroksipropyli)etyleenidiamiini.

Polyisosyanaatin reaktio kopolymeeripolyaalin
10 kanssa suoritetaan edullisesti sellaisen määrän kanssa
uretaanityypistä katalysaattoria, joka on tehokas kataly-
soimaan kopolymeridispersio polyaalin reaktion polyiso-
syanaatin kanssa. Edullisesti uretaanikatalysaattorin mää-
rä on määrä, joka on verrattavissa tavanomaisissa uretaa-
15 nityyppisissä reaktioissa käytettyyn.

Voiisaan käyttää mitä tahansa sopivaa uretaanikata-
lysaattoria mukaan lukien tertiääriset amiinit kuten tri-
etyleenidiamiini, N-metyylimorfoliini, N-etyylimorfoliini,
dietyylietanoliamiini, N-kookosmorfoliini, 1-metyyli-4-
20 dimetyyliaminoetyylipiperatsiini, 3-metoksi-N-dimetyyli-
propyyliamiini, N,N-dietyyli-3-dietyyliaminopropyyliamiini
ja dimetyyllibentsyyliamiini. Muita sopivia katalysaatto-
reita ovat esimerkiksi tinayhdisteet kuten tina(2)kloridi,
karboksyylihappojen tinasuolat kuten dibutyylitinadi-2-
25 etyyliheksaanikarboksylaatti, samoin kuin muut organometal-
liyhdisteet kuten US-patentissa nro 2 846 408 esitetyt.

Kostutusaine(-aineet) tai pinta-aktiivinen aine
(-aineet) on yleensä tarpeen esillä olevan keksinnön mukai-
sen korkealaatuisen polyuretaanivaahdon tuottamiseksi, kos-
30 ka sen puuttuessa vaahto sortuu tai sisältää hyvin suuria
epätasaisia soluja. Lukuisat kostutusaineet on todettu tyy-
dyttäväiksi. Ionittomat pinta-aktiiviset aineet ja kostu-
tusaineet ovat edullisia. Näistä propyleeniglykoliin jak-
sottain propyleenioksidia ja sitten etyleenioksidia lisää-
35 mällä valmistetut pinta-aktiiviset aineet ja kiinteät tai

nestemäiset organosilikonit on todettu erityisen toivot-
taviksi. Muihin toimiviin, vaikkakaan eivät edullisiin
pinta-aktiivisiin aineisiin kuuluvat pitkäketjuisten al-
koholien polyetyleeniglykolieetterit, pitkäketjuisten
5 happamien alkyylisulfaattiestereiden, alkyylisulfonies-
tereiden ja alkyylariyylisulfonihappojen tertiääriset
amiini- tai alkyloliamiinisuolet.

Seuraavat esimerkit annetaan kuvaamaan esillä ole-
vaa keksintöä, eikä niitä ole pidettävä sen piiriä mil-
10 lään lailla rajoittavina. Kaikki osat ja prosentit ovat
painosta, ellei toisin ole ilmoitettu.

Esimerkki 1

Tässä ja seuraavissa esimerkeissä polyoli A viit-
taa trioliin molekyylipainoltaan 3000, joka valmistetaan
15 saattamalla trifunktionaalinen initiaattori reagoimaan
sekoitetun etyleenioksidi/propyleenioksidi-syötteen kans-
sa. Polyoli B on trioli molekyylipainoltaan 4600, joka
valmistetaan saattamalla trifunktionaalinen initiaattori
reagoimaan sekoitetun etyleenioksidi/propyleenioksidi-
20 syötteen kanssa ja sitten päättämällä noin 20 prosenttia
hydroksyyliipääteryhmistä isosyanatoetyylimetakrylaatilla.

Yhden gallonan sekoitettuun astiaan lisätään 143
grammaa polyoli A:ta ja 181 grammaa polyoli B:tä. Tämä
seos lämmitetään 130°C :seen typpi-ilmakehässä. Sitten li-
25 sätään astiaan yhden tunnin aikana 826 grammaa polyolia
A, 27 grammaa atsobis(metyylivoihaponitriiliä), 1050 gram-
maa styreeniä, 450 grammaa akryylinitriiliä, 4,8 grammaa
jodia ja 120 grammaa polyolia B. Sitten lisätään 15-30 mi-
nuutin aikana lisäksi 230 g polyolia A, joka on sekoitet-
30 tu 8 grammaan atsoinitiaattoria. Näiden lisäysten aikana
lämpötila astiassa pidetään $135 \pm 5^{\circ}\text{C}$:ssa. Saatua kopo-
lymeeripolyolia haihdutetaan tyhjässä 1-2 tunnin ajan jäl-
jelle jääneiden reagoimattomien monomeerien poistamiseksi.

Tuotekopolymeeripolyoli sisältää 47 prosenttia kui-
35 va-ainetta ja sen Brookfield-viskositeetti on 4680 cps

(4,68 Pa·s) 25°C:ssa. Silmämääräisellä tarkastuksella nähdään suspendoituneiden kopolymeerihiukkasten minimaalista kasaantumista. (A666 on kasaantunut).

- 5 Vertailussa jodin puuttuessa valmistetun samantyyppisen kopolymeripolyolin viskositeetti on reippaasti yli 10 000 cps (10 Pa·s) ja se on pahasti kasaantunut.

Esimerkki II

- Kopolymeeripolyolinäyttenumerot A-G valmistetaan lisäämällä 201 grammaa polyolia A ja 276 grammaa polyolia B yhden gallonan sekoitettuun astiaan. Tätä seosta lämmitetään 125°C:seen typpi-ilmakehässä. Lämmitettyyn seokseen lisätään yhden tunnin aikana seos, joka sisältää 924 grammaa styreeniä, 398 grammaa akryylnitriiliä, 3,3 grammaa reaktiota mukailevaa ainetta taulukossa I esitetysti, 327 grammaa polyolia A ja 337 grammaa polyolia B. Alkaen samaan aikaan lisätään 76 minuutin aikana seos, joka sisältää 30 grammaa atsobis(metyylivoihiapponitriiliä) ja 839 grammaa polyolia A. Näiden lisäysten aikana lämpötila reaktioastian sisällä pidetään 130 + - 5°C:ssa. Saatua kopolymeripolyolia haihdutetaan tyhjöissä yhdestä kahteen tunnin ajan jäljelle jääneen monomeerin poistamiseksi ja jäädytetään huoneen lämpötilaan.

- Vertaileva näyte no I-C valmistetaan samalla tavalla ilman mitään reaktiota mukailevaa ainetta. Näyttenumeroiden A-G ja vertailevan näytteen no I-C Brookfield-viskositeetti 25°C:ssa mitataan ja ne ovat taulukossa I seuraavassa esitetyt. Millään tämän keksinnön näytteistä ei esiinny enempää kuin lievää suspendoituneiden kopolymerihiukkasten kasaantumista. Vertaileva näyte on kuitenkin pahasti kasaantunut.

Taulukko I

Näyte nro	Reaktiota mukaileva aine	% kuiva-aine (laskettu)	Viskositeetti Cps (Pa·s)	
5	A	J ₂	4400	(4,40)
	B	JBr	4840	(4,84)
	C	JCl	3950	(3,95)
	D	Br ₂	7980	(7,94)
	E	ZrJ ₄	4920	(4,92)
10	F	SbJ ₃	4330	(4,33)
	G	CsJ ₃	6050	(6,05)
	I-C	ei mitään	13,520	(13,52)

Nähdään, että halogeenin, interhalogeenin tai epäorgaanisen jodia päästävän yhdisteen läsnäolo kaikissa tapauksissa paitsi näytteesä no D aikaansaa kopolymeripolymeerin viskositeetin alle 6000 cps (6,0 Pa·s). Käyttämällä reaktiota mukailevana aineena Br₂ saavutetaan viskositeetti alle 6000 cps (6,0 Pa·s) lisäämällä hiukan käytettyä määrää.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä polymeeripolyaalin valmistamiseksi, joka sisältää etyleenisesti tyydyttämättömän monomeerin
 5 tai sen seosten polyaalissa tai polyaaliseoksessa polyme-
 roimisen, jossa jatkuvassa polyaalifaasissa valmistetaan
 polymeerihiukkasten dispersio, t u n n e t t u siitä,
 että mainittu polymerointi suoritetaan halogeenin, inter-
 10 halogeenin tai jodia päästävän epäorgaanisen yhdisteen
 läsnäollessa. *jodid - jod*
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
 n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan jodin läs-
 näollessa.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
 15 n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan jodiklori-
 din tai jodibromidin läsnäollessa.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
 n e t t u siitä, että jodia päästävä epäorgaaninen yhdis-
 te on ZrJ_4 , SbJ_3 , CsJ_3 , PJ_3 , PJ_5 tai AsJ_3 . *As - arseni*
- 20 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
 n e t t u siitä, että jodia päästävä epäorgaaninen yhdis-
 te on organometallijodidi.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
 n e t t u siitä, että jodia tai jodia päästävää epäor-
 25 gaanista yhdistettä käytetään määrässä 0,1-2 painoprosent-
 tia etyleenisesti tyydyttämättömästä monomeerista tai mo-
 nomeerien seoksesta.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n-
 n e t t u siitä, että polyaali tai polyaaliseos sisältää
 30 oksastuspolymerointipaikkoja.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n-
 n e t t u siitä, että polyaali tai polyaaliseos sisältää
 tarkoituksellisesti lisätyn etyleenisen tyydyttämättömyyden.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että polyaali tai polyaaliseos sisältää
polyaalin ja difunktionaalisen yhdisteen reaktiotuotteen,
jossa on lisäksi polymeroituva etyleenisesti tyydyttämätön
5 ryhmä ja toinen funktionaalinen ryhmä, joka reagoi polyaa-
lin kanssa muodostaen sidoksen difunktionaalisen yhdisteen
ja polyaalin välille.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että difunktionaalinen yhdiste on etylee-
10 nisesti tyydyttämätön isosyanaatti.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en polymer-
polyal genom polymerisering av en etyleniskt omättad
5 monomer eller blandningar av dylika, varvid en disper-
sion av polymerpartiklar bildas i en kontinuerlig poly-
alfas, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymerisa-
tionen utförs i närvaro av en halogen-, interhalogen-
eller jodavgivande oorganisk förening.
- 10 2. Förfarande enligt patentkravet 1,
k ä n n e t e c k n a t, att polymerisationen utföres i
närvaro av jod.
3. Förfarande enligt patentkravet 1,
k ä n n e t e c k n a t, att polymerisationen utföres i
15 närvaro av jodklorid eller jodbromid.
4. Förfarande enligt patentkravet 1,
k ä n n e t e c k n a t, att den jodavgivande, oor-
ganiska föreningen är ZrJ_4 , SbJ_3 , CsJ_3 , PJ_3 , PJ_5 eller
 AsJ_3 .
- 20 5. Förfarande enligt patentkravet 1,
k ä n n e t e c k n a t, att den jodavgivande, oor-
ganiska föreningen är en organometalljodid.
6. Förfarande enligt patentkravet 1,
k ä n n e t e c k n a t, att jod eller jodavgivande
25 förening används i en mängd av 0,1 - 2 vikt% av den
etyleniskt omättade monomeren eller monomerblandningen.
7. Förfarande enligt patentkravet 1,
k ä n n e t e c k n a t, att polyalen eller polyalbland-
ningen innehåller ymppolymerisationsplatser.
- 30 8. Förfarande enligt patentkravet 7,
k ä n n e t e c k n a t, att polyalen eller polyalbland-
ningen innehåller ändamålsenligt införd etylenisk omätt-
ning.
9. Förfarande enligt patentkravet 8,
35 k ä n n e t e c k n a t, att polyalen eller polyalbland-

ningen omfattar reaktionsprodukten av en polyal och en difunktionell förening, vilken har en ytterligare, polymeriserbar, etyleniskt omättad grupp och en annan funktionell grupp, vilken reagerar med en polyal för bildande av en bindning mellan den difunktionella föreningen och polyalen.

10. Förfarande enligt patentkravet 9,
k ä n n e t e c k n a t, att den difunktionella föreningen är ett etyleniskt omättat isocyanat.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

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

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US P 3937690 (C08F214/18), P 4431757 (C08G18/14)
P 4104236 (C08K 5/06), P 4119586 (C08G18/14)

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

EP # 91036 (COST 283/06)

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Hanna Koskinen

Allekirjoitus