(12) **PATENT**

(19) NO (11) **319607** (13) **B1**

NORGE (51) Int Cl[7] C 08 F 10/02, 8/00

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19984086	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.02.28 PCT/US97/02996
(22)	Inng.dag	1998.09.04	(85)	Videreføringsdag	1998.09.04
(24)	Løpedag	1997.02.28	(30)	Prioritet	1996.03.05, US, 12873
(41)	Alm.tilgj	1998.11.04			
(45)	Meddelt	2005.08.29			

(73) Innehaver Dow Global Technologies Inc, Washington Street, 1790 Building, MI48674-0001 MIDLAND, US

(72) Oppfinner Pak-Wing Steve Chum, Lake Jackson, TX, US
Shih-Yaw Lai, Sugar Land, TX, US
Kyle G. Kummer, Lake Jackson, TX, US
Michael E. Rowland, Lake Jackson, TX, US
Robert R. Turley, Lake Jackson, TX, US
James J. Hill, Angleton, TX, US
Lawrence T. Kale, Lake Jackson, TX, US

(74) Fullmektig Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, NO

(54) Benevnelse **Reologi-modifisert polyetylen**

(56) Anførte publikasjoner
EP-A-145475
EP-A-519386
EP-A-590497

(57) Sammendrag

Det beskrives en reologimodifisert etylenpolymer som har mindre enn 0,5 vekt% gel, en materialfordelingsbreddeindeks (CDBI) som er større enn 50%, og en molekylvektfordeling (M_w/M_n) på mindre enn 4,0, som er karakterisert ved å ha forbedret reologisk ytelse og/eller smeltestyrkeattributter i forhold til den umodifiserte polymer. Det beskrives videre polymerblandinger som omfatter de reologimodifiserte polymerer, samt en fremgangsmåte for fremstilling av de reologimodifiserte polymerer.

Foreliggende oppfinnelse vedrører reologi-modifiserte termoplastiske polyolefiner, fremgangsmåter for fremstilling av reologi-modifiserte termoplastiske polyolefiner og fremgangsmåter for forming av dem til formstøpte gjenstander. Spesielt vedrører oppfinnelsen reologi-modifisering av etylen-interpolymerer, f.eks. etylen/α-olefinpolymerer. Videre omfatter oppfinnelsen anvendelse av reologimodifisert polymer.

Polymerer og tallrike additiver blir typisk kompoundert til blandinger som deretter blir fullstendig tverrbundet for økede styrkeegenskaper hos den ferdige gjenstand. Utgangspolymeren må, før tverrbinding, ha adekvate ytelsesegenskaper slik at den kan sammensettes eller kompounderes med diverse additiver og allikevel opprettholde prosesserbarhet. For eksempel må materialet i en vire- og kabelbelegningsoperasjonen ha «grønn styrke», også kjent som «smeltestyrke», for å forbli på viren etter belegning, og ikke sige eller bli deformert på viren inntil materialet er herdet. Ellers vil viren ha tynne flekker, og isolasjonsverdien til materialet går tapt. Materialet må også gjennomgå et endelig herdetrinn og oppnå gode fysikalske egenskaper, f.eks. strekkstyrke, forlengelse, samt 100% modul (spenning ved 100% tøyning). Typisk herding inntreffer ved bruk av peroksid eller bestråling, og for polyetylen generelt er fenomenet herding ved tverrbinding godt dokumentert (se f.eks. Radiation Effects in Materials, A. Charlesby, redaktør, Pergamon Press, 1960). Polyetylen, spesielt heterogen lineær lavdensitets-polyetylen (LLDPE), danner, når den blir eksponert for peroksid og/eller stråling under riktige betingelser, geler etterhvert som molekylvekten bygger seg opp.

Vanligvis er den polymer som velges for å kompatibilisere alle de forskjellige komponenter som anvendes i vire- og kabel-belegningsoperasjoner, en elastomer, f.eks. etylen/propylen-gummi (EPR) eller etylen/propylen-dien-monomer-terpolymer (EPDM). Disse typer av polymerer med svært lav densitet (dvs. polymerer som typisk har en densitet under 0,92 g/cm^3) er relativt kostbare (sammenlignet med tradisjonelle lineære lavdensitets-polyetylenpolymerer) og inneholder en svært høy prosentdel i vekt av en eller flere komonomerer (f.eks. propylen, diener). Nedsettelse av densiteten til polymeren øker også polymerens evne til å holde på mer fyllstoff og olje.

Det har vært noen få nylige annonseringer angående nye polymerer som sies å være effektive substitutter for EPR og EPDM. Union Carbide Chemicals

and Plastics, Inc., publiserte i 1990 at de har utviklet en ny kostnadseffektiv klasse av polyolefiner med varemerket Flexomer™ Polyolefins som kunne erstatte kostbare EPR- eller EPDM-gummier. Disse nye olefiner sies å ha dannet bro over gapet mellom gummi og polyetylen, idet de har moduli mellom de to områder.

Mens utviklingen av nye polymerer med lav modul, f.eks. Flexomer™ Polyolefins hos Union Carbide eller Exact™-polymerer hos Exxon har hjulpet på markedsføringen av elastomere blandinger, så fortsetter det å være behov for andre mer avanserte, kostnadseffektive polymerer som til sist kan tverrbindes fullstendig slik at det dannes et polymeraggregat, slik at bulk-polymeren er et kovalent bundet nettverk av polymerkjeder, men som også har gode fysikalske egenskaper og prosesserbarhet før sådanne for å komplettere tverrbindingen.

Andre har forsøkt å modifisere polyolefiner på forskjellige måter for å prøve å nå slike mål. For eksempel ble i henhold til Chemical Modification of Linear Low Density Polyethylene, av T.K. Su, R.G. Shaw, P.J. Canterino, E.A. Colombo og T.H. Kwack, publisert i ANTEC '87 SPE Technical Papers, vol. 33, pp. 1271-1275, lavdensitets-polyetylen (LLDPE) tverrbundet ved anvendelse av peroksidfriradikal-initiering. Denne modifisering sies å resultere i kjemisk modifisert LLDPE uten at det skapes geler. Imidlertid rapporterer Su et al. også at peroksidmodifisering av LLDPE resulterer i høyere tilsynelatende viskositet gjennom området med skjærhastighet (se fig. 2 hos Su et al.). Denne endring i viskositet indikerer økende molekylvekt som resultat av peroksidmodifiseringen og resulterer i modifisert LLDPE som ikke har den samme prosesserbarhet som umodifisert LLDPE, spesielt i det høye skjærkraftområde.

I PCT/GB85/00142 (publisert som WO 05/04664) («PCT '142» her), behandles LLDPE for å forbedre polymerenes egnethet for ekstruderingsomdannelse til hule gjenstander (f.eks. rør, forhudning, og vire- og kabel-isolatorer). PCT '142 angir at behandling av LLDPE med en smelteindeks over 3 g/10 min. med «moderate mengder av peroksid ikke istandbringer en adekvat utvidelse av molekylvektfordelingen og kan føre til behandlet LLDPE med mekaniske egenskaper som er utilfredsstillende.» Videre sies disse behandlede LLDPE-typer å produsere ferdige ekstruderte gjenstander som har en «ikke-ensartet vegg og en ru overflate» som et resultat av «hai-hud»-smeltefraktur. PCT '142 påstås å løse vanskeligheten ved å anvende termomekanisk behandling av LLDPE i smeltet tilstand. Be-

handlingen innebærer å innføre LLDPE som har en densitet på 0,9-0,935 g/cm^3 og en smelteindeks over 3 dg/min. som et pulver inn i en termomekanisk apparatur i en ekstruder mens det samtidig innføres et organisk peroksid i en mengde av over 0,05% og mindre enn 1% (i vekt av polymeren).

USP 4.598.128 beskriver etylenpolymer-materialer som er en blanding av en første og en andre etylenpolymer. Den andre etylenpolymer er karakterisert ved molekyler som har langkjedede Y-forgreninger. Begge polyetylener kan lages ved anvendelse av høytrykksprosessen (hvor det produseres homopolymer-lavdensitetspolyetylen (LDPE)) eller i en lavtrykksprosess (hvor det produseres lineær-polyetylen som har i alt vesentlig ingen langkjedet forgrening). Blandingen kan fremstilles ved anvendelse av en ekstruderingsprosess i hvilken en del av polyetylenet blir bestrålt og både de bestålte og ikke-bestrålte polymerer etterpå smelteblandet. Den langkjedede Y-forgrenede polymer sies å ha en bred molekylvektfordeling. Det resulterende blandede materialet sies også å ha endrede reologiske egenskaper uten at molekylvekten til polymerene øker signifikant. Materialene sies å være nyttige for belegg og produksjon av formede og formstøpte gjenstander (f.eks. rørledninger, gasstanker og andre formstøpte bildeler).

Selv om det har vært forskjellige forsøk med å øke prosesserbarheten til lineært heterogent forgrenet polyetylen ved anvendelse av bestråling, fortsetter det å være et behov for kostnadseffektiv modifisering av polyetylen slik at den resulterende modifiserte polymer fremdeles er nyttig for termoplastiske formstøpeprosesser. Spesielt er det behov for polyolefiner som har en eller flere forbedrede prosesseringskarakteristikker som f.eks. høyere null-skjærkraftviskositet, lave høyskjærkraftsviskositeter, forbedrede smelteflyt (I_{10}/I_2)-egenskaper, forbedret kritisk skjærhastighet ved begynnende overflatesmeltefraktur, forbedret kritisk skjærspenning og begynnende smeltefraktur i stor grad, forbedret reologisk prosesseringsindeks (PI), forbedret smeltestyrke, høyere grønn styrke, bedre fyllstoff/mykner/oljeladningsevne og/eller forbedret peroksid-herdeeffektivitet, samtidig som slike fysikalske egenskaper som strekkstyrke, slagfasthet, elastisitetsmodul og relaksasjonstid opprettholdes eller forbedres. I prosesser med blåst film er høy boblestabilitet, spesielt kombinert med høy polymergjennomgang, et spesielt ønskelig mål, og i støpefilm- og ekstruderings-formstøpeprosesser er det spesielt ønskelig med evne til å øke eller opprettholde polymergjennomgangsraten og/

eller redusere eller opprettholde ekstruderbaktrykk samtidig som nedtrekkingen forbedres og/eller halsen reduseres.

Disse og andre ønskede mål tilfredsstilles ved etylenpolymerer som velges og modifiseres i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Et aspekt ved foreliggende oppfinnelse er rettet mot en fremgangsmåte for forbedring av prosesserbarheten til en termoplastisk etylenpolymer, omfattende å behandle minst én termoplastisk etylenpolymer som har en molekylvektfordeling på mindre enn 3,0, en densitet i et område opptil 0,94 g/cm^3 og en sammensetningsfordelings-forgreningsindeks (CDBI) større enn 50%, med et tverrbindingsmiddel i en mengde som er mindre enn den mengde som ville forårsake mer enn eller lik 0,5 vekt% geldannelse, målt ved hjelp av ASTM D-2765, metode A, under smelteprosesseringsbetingelser, hvor fremgangsmåten tilfredsstiller betingelsene (1), (2) eller (3) som følger:

(1) $\log \eta_{0,1}^{m} \geq \log \eta_{0,1}^{v} + x$ (IV) og

$\log \eta_{100}^{m} \leq \log \eta_{100}^{v} + y$ (V)

hvor $\eta_{0,1}^{m}$ og η_{100}^{m} er viskositene til den modifiserte polymer i poise målt ved 190°C og skjærhastigheter på henholdsvis 0,1 og 100 radianer/sekund, $\eta_{0,1}^{v}$ og η_{100}^{v} er viskositetene til den umodifiserte polymer (dvs. «jomfru»-polymeren) i poise målt ved 190°C og skjærhastigheter på henholdsvis 0,1 og 100 radianer/sekund, x er et tall med en verdi på 0,50 og y er et tall med en verdi på 0,10;

(2) $\log \tau_0^{m} \geq \log \tau_0^{v} + 0,1$ (VI)

hvor $\log \tau_0^{m}$- og $\log \tau_0^{v}$ er log-relaksasjonstider for henholdsvis den reologimodifiserte polymer og polymeren før modifisering; eller

(3) $MS^{m} \geq MS^{v} + 0,5$ cN (VII)

hvor MS^{m} og MS^{v} er smeltestyrker i cN ved 150°C for henholdsvis den reologimodifiserte polymer og den samme polymer før modifisering.

Et annet aspekt ved oppfinnelsen er rettet mot en fremgangsmåte for fremstilling av en etylenpolymer som har en molekylvektfordeling på mindre enn 4,0 og mindre enn 0,5 vekt% gel, målt ved hjelp av ASTM D-2765, metode A, ved tverrbinding av en termoplastisk etylenpolymer som har mindre enn 0,30 vinylumettethet/1000 karbonatomer, en densitet i området 0,85-0,94 g/cm^3 og en sammensetningsfordelings-forgreningsindeks (CDBI) større enn 50%, med et tverrbindingsmiddel.

Videre omfatter foreliggende oppfinnelse etylenpolymer med mindre enn 0,5 vekt% gel, målt ved hjelp av ASTM D-2765, metode A, en sammensetningsfordelings-forgreningsindeks (CDBI) på mer enn 50%, en densitet i området opptil 0,94 g/cm^3 og en molekylvektfordeling på mindre enn 4,0, som er kjennetegnet ved minst én av de følgende ligninger:

(1) $$Z \leq (\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100})/\log \eta_{100} \quad \text{(I)}$$

$$\log \tau_0 = m \cdot \log (\eta_0) - b \quad \text{(II)}$$

$$K \leq MS^{150\,C} - 72{,}079 \times (\log M_w)^2 + 666{,}28 \times (\log M_w) - 1539{,}5 \quad \text{(III)}$$

hvor η_0 er null-skjærhastighetsviskositet for polymeren, $\eta_{0,1}$ er viskositeten til polymeren målt ved 190°C og en skjærhastighet på 0,1 radianer/sekund, η_{100} er viskositeten til polymeren ved en skjærhastighet på 100 radianer/sekund, τ_0 er relaksasjonstiden til polymeren, Z, er et tall med en verdi på 0,30, m er et tall med en verdi større enn eller lik 1,070, b er et tall som har en verdi mindre enn eller lik 5,950, K er et tall lik 0,50, MS^{150C} er smeltestyrken for polymeren i cN målt ved 150°C, og M_w er den vektmidlere molekylvekt for polymeren, og er oppnåelig ved fremgangsmåten som beskrevet i det foregående.

Et annet aspekt ved foreliggende oppfinnelse er reologimodifiserte polymerer for fremstilling av formstøpte gjenstander, omfattende minst én termoplastisk etylenpolymer som har en densitet i området opptil 0,94 g/cm^3 og en CDBI større enn 50%, behandlet med et tverrbindingsmiddel i en mengde som er mindre enn tilstrekkelig til å forårsake dannelse av 0,5 vekt% eller mer av gel under smelteprosesseringsbetingelser og allikevel tilstrekkelig til å tilfredsstille følgende betingelse:

(1) $\log \eta_{0,1}^{m} \geq \log \eta_{0,1}^{v} + x$ (IV) og

$\log \eta_{100}^{m} \leq \log \eta_{100}^{v} + y$ (V)

hvor $\eta_{0,1}^{m}$ og η_{100}^{m} er viskositene til den modifiserte polymer i poise målt ved 190°C og skjærhastigheter på henholdsvis 0,1 og 100 radianer/sekund, $\eta_{0,1}^{v}$ og η_{100}^{v} er viskositetene til den umodifiserte polymer (dvs. «jomfru»-polymeren) i poise målt ved 190°C og skjærhastigheter på henholdsvis 0,1 og 100 radianer/sekund, x er et tall med en verdi på 0,50 og y er et tall med en verdi på 0,10;

(2) $\log \tau_0^{m} \geq \log \tau_0^{v} + 0,1$ (VI)

hvor $\log \tau_0^{m}$ og $\log \tau_0^{v}$ er log-relaksasjonstider for henholdsvis den reologimodifiserte polymer og polymeren før modifisering; eller

(3) $MS^{m} \geq MS^{v} + 0,5$ cN (VII)

hvor MS^{m} og MS^{v} er smeltestyrker i cN ved 150°C for henholdsvis den reologimodifiserte polymer og den samme polymer før modifisering, etter at mellomproduktet er prosessert under smelteprosesseringsbetingelser.

Enda et annet aspekt ved oppfinnelsen er anvendelse av en reologimodifisert polymer for fremstilling av formstøpte gjenstander.

Fig. 1 viser avsetninger av viskositet mot skjærhastighet før og etter modifisering med varierende doseringer av γ-bestråling for en i alt vesentlig lineær etylen-1-okten-kopolymer-elastomer kjent som SM 8400 som har en densitet på 0,873 g/cm^3, en smelteindeks på 32 dg/min. og en molekylvektfordeling, M_w/M_n, på ca. 2 før reologimodifisering. SM 840 er en hovedsakelig lineær etylenpolymer som er kommersielt tilgjengelig fra Dow Chemical Company under varemerket Affinity™.

Fig. 2 viser avsetninger av viskositet kontra skjærhastighet før og etter modifisering med de samme doseringer av γ-bestråling som ble anvendt for å generere dataene i fig. 1 for en i alt vesentlig lineær etylen-1-okten-kopolymer-plastomer kjent som HM 1100 som har en densitet på 0,883 g/cm^3, en smelteindeks på 16,3 dg/min. og en molekylvektfordeling, M_w/M_n, på ca. 2 før reologimodifisering. HM

1100 er også kommersielt tilgjengelig fra Dow Chemical Company under varemerket Affinity™.

Fig. 3 viser en beste lineær tilpassing via minste-kvadrat-analyse av log-relaksasjonstid ($\log\tau_0$) kontra log-null-skjærhastighetsviskositet ($\log\eta_0$) i poise for SM 8400 og HM 1100. τ_0 og η_0 er oppnådd fra tilpassingsviskositetsdata f.eks. som vist i fig. 1 og 2 til Cross-ligningen $\eta/\eta_0 = 1/(1+(\gamma \cdot \tau_0)^{1-n})$ i hvilke η og γ er henholdsvis den målte skjærviskositet og tilsvarende skjærhastighet, og n er kraftlovindeksen til materialet.

Fig. 4 viser avsetninger av smeltestyrke i cN ved 150°C i forhold til log M_w for SM 8400 og HM 1100 før og etter γ-bestråling.

1. Basisdefinisjoner

Med mindre det motsatte er angitt, er alle deler, prosenter og forhold i vekt. Uttrykket «opptil» når det anvendes for å spesifiere et tallområde, inkluderer enhver verdi mindre enn eller lik den numeriske verdi som følger dette uttrykk.

Betegnelsen «polymer» betyr en forbindelse fremstilt ved polymerisering av monomerer, hva enten de er av samme eller forskjellig type. Den generiske betegnelse polymer omfatter således betegnelsen «homopolymer», vanligvis anvendt for å referere til polymerer fremstilt fra bare en type monomer, og betegnelsen «interpolymer» som definert i det følgende.

Betegnelsen «interpolymer» betyr polymerer fremstilt ved polymerisering av to forskjellige typer monomerer. Den generiske betegnelse «interpolymer» inkluderer således betegnelsen «kopolymerer» som vanligvis anvendes for å referere til polymerer fremstilt av to forskjellige monomerer, såvel som polymerer fremstilt av mer enn to forskjellige typer monomerer.

Betegnelsen «homogene» polymerer er etylen-interpolymerer i hvilke en eventuell komomoner er randomisert fordelt innen et gitt interpolymer-molekyl, og hvor i alt vesentlig alle interpolymermolekylene har det samme etylen-komonomer-forhold i nevnte interpolymer. Homogene polymerer er generelt karakterisert ved å ha en enkelt smeltetopp mellom -30 og 150°C, bestemt ved differensialsveipekalorimetri (DSC).

Homogene polymerer vil typisk også ha en molekylvektfordeling, M_w/M_n, på mindre enn eller lik 3 (når interpolymerens densitet er mindre enn 0,960 g/cm^3) fortrinnsvis mindre enn eller lik 2,5.

I tillegg eller istedenfor, er homogeniteten til polymerene typisk beskrevet ved SCBDI (kortkjedeforgrenings-fordelingsindeks, Short Chain Branch Distribution Index) eller CDBI (sammensetningsfordelings-forgreningsindeks, Composition Distribution Branch Index) og er definert som vektprosent av polymermolekylene med et komonomerinnhold innen 50% av det totale molare komonomer-medianinnhold. SCDBI for en polymer beregnes lett ut fra data oppnådd fra teknikker som er kjent på området, f.eks. temperaturhevende elueringsfraksjonering (her forkortet «TREF») som beskrevet f.eks. i Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., vol. 20, p. 441 (1982) i US-patentskrift 4.798,081 eller i US-patentskrift 5.089.321. SCDBI eller CDBI for de homogene lineære og for de i alt vesentlig lineære etylen/α-olefinpolymerer som anvendes i forbindelse med oppfinnelsen, er mer enn 50%, fortrinnsvis mer enn 70% og mer foretrukket mer enn 90%.

Heterogene polymerer er etylen/α-olefin-interpolymerer som er karakterisert med en lineær ryggrad og en DSC-smeltekurve som har en distinkt smeltetopp over 115°C som tilskrives en høydensitetsfraksjon. Heterogene interpolymerer vil typisk ha en M_w/M_n-verdi over 3 og vil typisk ha en CDBI-verdi mindre enn eller lik 50, hvilket indikerer at slike interpolymerer er en blanding av molekyler med avvikende komonomerinnhold og avvikende mengder av kortkjedet forgrening.

Betegelsen «I_2» refererer til smelteindeksen for en polymer, målt i henhold til ASTM D-1238, betingelse 190 C/2,16 kg (tidligere kjent som «betingelse (E)»).

Betegnelsen «I_{10}» refererer til smelteindeksen for en polymer, målt i henhold til ASTM D-1238, betingelse 190 C/10 kg (tidligere kjent som «betingelse (N)»).

Uttrykket «smelteflytforhold» slik det her brukes betyr «I_2/I_{10}» og gir en indikasjon på polymerens prosesserbarhet.

Betegnelsen «M_n» refererer til den antallsmidlere molekylvekt for polymeren, bestemt ved gelgjennomtrengningskromatografi.

Betegnelsen «M_w» refererer til den vektmidlere molekylvekt for polymeren, bestemt ved gelgjennomtrengningskromatografi.

Med mindre annet er spesifisert, refererer uttrykket «molekylvektfordeling» til bredden av molekylvektfordelingen for bulk-polymeren som definert ved M_w/M_n.

Betegnelsen «tverrbinding» refererer, slik den her brukes, til både tetrafunksjonell (H-type) langkjedet forgrening som resulterer fra en kovalent binding mellom to polymermolekyl-ryggrader og trifunksjonell (T-type) langkjedet forgrening produsert når en enestående gruppe av et polymermolekyl danner en kovalent binding med ryggraden til et annet polymermolekyl.

Betegnelsen «gel» refererer til et tredimensjonalt polymernettverk som dannes av kovalent forbundne polymerkjeder. Mengden av gel blir uttrykt på grunnlag av vektprosent basert på den totale vekt av polymeren, bestemt ved ASTM D-2765, metode A.

Med mindre annet er spesifisert, refererer betegnelsen «viskositet» til skjærkraftviskositet i poise (dyn · sekund/cm^2). Skjærkraftviskositet ved skjærhastigheter fra 0,1 til 100 radianer/sek. måles ved 190°C under en nitrogenatmosfære ved hjelp av et dynamisk, mekanisk spektrometer, f.eks. Rheometrics RMS-800 utstyrt med parallelle plater med diameter 25 mm, i den oscillerende skjærkraftmodus ved 15% tøyning. Det dynamiske, mekaniske spektrometer anvendes for å måle $\eta_{0,1}$ og η_{100} i ligningene (1), (IV) og (V). Skjærkraftviskositet kan også måles i skjærkraftområdet på ca. 10-4000 sek.$^{-1}$ ved et kapillær-reometer. Poise kan omregnes til pascal · sekund ved å multiplisere med 0,1 Pa·s/poise. Betegnelsen «cP» refererer til centipose.

Relaksasjonstiden, τ_0, og null skjærkraftviskositet, η_o, for polymeren er de «beste tilpassing»-verdier til Cross-ligningen, dvs.

$$\eta/\eta_o = 1/(1 + (\gamma \cdot \tau_o)^{1-n})$$

hvor n er kraftlovindeksen til materialet, og η og γ er henholdsvis den målte skjærkraftviskositet og tilsvarende skjærhastighet.

2. Homogene etylenpolymerer

De homogene polyetylener som kan bli reologimodifisert i henhold til foreliggende oppfinnelse faller i to brede kategorier, de lineære homogene polyetylener og de i alt vesentlig lineære homogene polyetylener. Begge er kjent.

Homogene lineære etylenpolymerer har lenge vært kommersielt tilgjengelige. Som eksemplifisert i US-patentskrift nr. 3.645.992, kan homogene lineære etylenpolymerer fremstilles i konvensjonelle polymerisasjonsprosesser ved anvendelse av katalysatorer av Ziegler-type, f.eks. zirkonium- og vanadium-katalysatorsystemer. US-patenter nr. 4.937.299 og 5.218.071 åpenbarer anvendelse av metallocenkatalysatorer, f.eks. katalysatorsystemer basert på hafnium, for fremstilling av homogene lineære etylenpolymerer. Homogene lineære etylenpolymerer er typisk karakterisert ved en molekylvektfordeling, M_w/M_n, på ca. 2. Kommersielt tilgjengelige eksempler på homogene lineære etylenpolymerer inkluderer slike som selges av Mitsui Petrochemical som Tafmer™-harpikser og av Exxon Chemical Company som Exact™-harpikser.

De i alt vesentlig lineære etylenpolymerer (SLEP) er homogene polymerer med langkjedet forgrening. De åpenbares i US-patenter nr. 5.272.236 og 5.278.272. SLEP-produkter er tilgjengelige fra Dow Chemical Company som polymerer laget ved Insite™-prosess- og katalysatorteknologien, f.eks. Engage™-polyolefinelastomerer (POE) og Affinity™-polyolefinplastomerer (POP). Spesifikke eksempler på anvendelige Engage™-POE-produkter inkluderer SM 8400, EG 8100, og CL 8001 og spesifikke eksempler på Affinity™-POP-produkter inkluderer FM-1570, HM 1100, og SM 1300, hvor hvert produkt er kommersielt tilgjengelig fra Dow Chemical Company. SLEP-produkter kan fremstilles ved løsnings-, oppslemmings- eller gassfase-, fortrinnsvis løsningsfase-polymerisasjon av etylen og en eller flere eventuelle α-olefin-komonomerer i nærvær av en katalysator med styrt geometri, f.eks. som beskrevet i EP-patentsøknad nr. 416.815-A.

De i alt vesentlig lineære etylen/α-olefinpolymerer lages ved en kontinuerlig prosess ved hjelp av egnede katalysatorer med styrt geometri, fortrinnsvis katalysatorer med styrt geometri som beskrevet i EP 416.815 publisert 13. mars 1991; US 5.064.802 bevilget 12.november 1996; US 5.132.380 bevilget 21.juli 1992; EP 418.044 publisert 20.mars 1991, samt EP 520.732, publisert 22.juni 1992. De monocyklopentadienyl-overgangsmetall-olefinpolymerisasjonskatalysatorer som beskrives i USP 5.026.798 er også egnet for anvendelse ved fremstilling av polymerene i henhold til foreliggende oppfinnelse, når bare reaksjonsbetingelsene er som spesifisert nedenunder.

Egnede ko-katalysatorer for bruk i denne forbindelse inkluderer, men er ikke begrenset til, f.eks. polymere eller oligomere aluminoksaner, spesielt metylaluminoksan, såvel som inerte, forlikelige, ikke-koordinerende, ionedannende forbindelser. Foretrukne ko-katalysatorer er inerte, ikke-koordinerende, borforbindelser.

Uttrykket "kontinuerlig prosess" betyr en prosess i hvilken reaktanter tilsettes kontinuerlig og produkt kontinuerlig tappes ut, slik at en tilnærming av en stabil tilstand ("steady state") (dvs. i alt vesentlig konstant konsentrasjon av reaktanter og produkt mens prosessen utfelles) blir oppnådd. Polymerisasjonsbetingelsene for fremstilling av de i alt vesentlig lineære etylen-α-olefinpolymerer i henhold til oppfinnelsen er generelt slike som er nyttige i løsningspolymerisasjonsprosessen, selv om anvendelsen i henhold til foreliggende oppfinnelse ikke er begrenset til dette. Oppslemmings- og gassfase-polymeriseringsprosesser menes også å være nyttige, forutsatt at de riktige katalysatorer og polymerisasjonsbetingelser anvendes.

Multiple reaktorpolymerisasjonsprosesser kan også anvendes ved fremstilling av de i alt vesentlig lineære olefinpolymerer og kopolymerer som skal modifiseres reologisk i henhold til foreliggende oppfinnelse, f.eks. slike som åpenbares i USP 3.914.342. De multiple reaktorer kan kjøres i serie eller parallelt, idet minst én katalysator med styrt geometri anvendes i en av reaktorene.

Betegnelsen "i alt vesentlig lineær" betyr at i tillegg til de kortkjedede forgreninger som tilskrives homogen komonomer-inkorporering, er etylenpolymeren ytterligere karakterisert med langkjedede forgreninger ved det at polymerryggraden er subsitutert med et gjennomsnitt av 0,01-3 langkjedede forgreninger/1000 karbonatomer. Foretrukne i alt vesentlig lineære polymerer for anvendelse i forbindelse med oppfinnelsen er substituert med fra 0,01 langkjedet forgrening/1000 karbonatomer til 1 langkjedet forgrening/1000 karbonatomer, og mer foretrukket fra 0,05 langkjedet forgrening/1000 karbonatomer til 1 langkjedet forgrening/1000 karbonatomer.

I motsetning til betegnelsen "i alt vesentlig lineær" betyr betegnelsen "lineær" at polymeren mangler målbare eller demonstrerbare langkjedede forgreninger, dvs. at polymeren er substituert med et gjennomsnitt av mindre enn 0,01 langkjedet forgrening/1000 karbonatomer.

For etylen-α-olefin-interpolymerer betyr "langkjedet forgrening" (LCB) en kjedelengde som er lengre enn den kortkjedede forgrening som resulterer fra inkorporering av α-olefinet eller α-olefinene inn i polymer-ryggraden. Hver langkjedede forgrening har den samme komonomerfordeling som polymer-ryggraden og kan være så lang som polymer-ryggraden som den er festet til.

Den empiriske effekt av nærværet av langkjedet forgrening i de i alt vesentlig lineære etylen/α-olefin-interpolymerer som anvendes i forbindelse med oppfinnelsen, er manifistert i sine forbedrede reologiske egenskaper som er kvantifisert og uttrykt heri som gassekstruderingsreometri (GER) resulterer og/eller smelteflyt, I_{10}/I_2, øker.

Nærværet av kortkjedet forgrening av opptil 6 karbonatomer i lengde kan bestemmes i etylenpolymerer ved å anvende ^{13}C-nukleærmagnetisk resonans (NMR)-spektroskopi og blir kvantifisert ved den metode som er beskrevet av Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C.29, v. 2&3, p. 285-297).

En praktisk ting er at løpende ^{13}C-nukleærmagnetisk resonans-spektroskopi ikke kan skjelne lengden av en langkjedet forgrening på mer enn 6 karbonatomer. Imidlertid er det andre kjente teknikker som er nyttige for bestemmelse av nærvær av langkjedede forgreninger i etylenpolymerer, inklusive etylen/1-okten-interpolymerer. To slike metoder er gelgjennomtrengningskromatografi koplet med en lavvinklet laserlys-spredningsdetektor (GPC-LALLS) og gelgjennomtrengningskromatografi koplet med en differensialviskosimeterdetektor (GPC-DV). Anvendelse av disse teknikker for påvisning av langkjedet forgrening og de underliggende teorier er godt dokumentert i litteraturen, se f.eks. Zimm, G. H. Og Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) og Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) pp. 103-112.

A. Willem deGroot og P. Steve Chum, begge fra Dow Chemical Company, presenterte på konferansen til the Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Society (FACSS) 4.oktober 1994 i St. Louis, Missouri, data som viste at GPC-DV er en nyttig teknikk for kvantifisering av nærværet av langkjedede forgreninger i SLEP-produkter. Spesielt fant deGroot og Chum at nivået av langkjedede forgreninger i homogene, i alt vesentlig lineære homopolymere prøver målt ved anvendelse av Zimm-Stockmayer-ligningen korrelerte godt med nivået av langkjedede forgreninger målt ved anvendelse av ^{13}C NMR.

Videre fant deGroot og Chum at nærværet av okten ikke endrer det hydrodynamiske volum hos polyetylenprøvene i løsning, og som sådan kan man ikke gjøre rede for molekylvektøkningen som tilskrives okten-kortkjedede forgreninger, ved å kjenne mol% okten i prøven. Ved å dekonvolutere bidraget til molekylvektsøkning som tilskrives 1-okten-kortkjedede forgreninger, viste deGroot og Chum at GPC-DV kan anvendes til å kvantifisere nivået av langkjedede forgreninger i i alt vesentlig lineære etylen/okten-kopolymerer.

deGroot og Chum viste også at en avsetning av Log (I_2) som funksjon av Log (M_w) som målt ved GPC illustrerer at de langkjedede forgreningsaspekter (men ikke utstrekningen av lang forgrening) hos SLEP-produkter kan sammenlignes med verdien for høytrykks-, høyforgrenet lavdensitets-polyetylen (LDPE) og skiller seg klart fra etylenpolymerer produsert ved hjelp av katalysatorer av Ziegler-type, f.eks. titankomplekser og ordinære katalysatorer for fremstilling av homogene polymerer, f.eks. hafnium- og vanadium-komplekser.

SLEP-produkter er ytterligere karakterisert ved at de har:

(a) et smelteflytforhold, $I_{10}/I_2 \geq 5{,}63$,

(b) en molekylvektfordeling, M_w/M_n, som bestemt ved gelgjennomtrengningskromatografi og definert ved følgende ligning:

$$(M_w/M_n) \leq I_{10}/I_2 - 4{,}63,$$

(c) en kritisk skjærpåkjenning ved igangsetting av grovsmeltefraktur, bestemt ved gassekstruderingsreometri, på mer enn 4×10^6 dyn/cm^2 eller en gassekstruderingsreologi slik at den kritiske skjærhastighet ved start av overflatesmeltefraktur for SLEP er minst 50% større enn den kritiske skjærhastighet ved start av overflatesmeltefraktur for en lineær etylenpolymer, hvorved SLEP og den lineære etylenpolymer omfatter den samme komonomer eller de samme komonomerer, den lineære etylenpolymer har en I_2, M_w/M_n og densitet som hver er innen 10% av SLEP, og hvor de respektive kritiske skjærhastigheter for SLEP og den lineære etylenpolymer måles ved den samme smeltetemperatur ved hjelp av et gassekstruderingsreometer, og

(d) en enkelt differensialsveipe-kalorimetri, DSC-smeltetopp, mellom -30 og 150°C.

Generelt er forholdet I_{10}/I_2 for de lineære etylenpolymerer minst ca. 5,63, fortrinnsvis minst ca. 7, spesielt minst ca. 8 eller mer. For de i alt vesentlig lineære

etylen-α-olefinpolymerer som anvendes i materialene i henhold til oppfinnelsen, indikerer forholdet I_{10}/I_2 graden av langkjedet forgrening, dvs. at jo høyere forholdet I_{10}/I_2 er, desto mer langkjedet forgrening er det i polymeren. Generelt er forholdet I_{10}/I_2 for de i alt vesentlig lineære etylen/α-olefinpolymerer minst 5,63, fortrinnsvis minst 7, spesielt minst 8 eller mer, og så høyt som 25.

Smelteindeksen for de i alt vesentlig lineære olefinpolymerer som er anvendelige her, er fortrinnsvis minst 0,1 g/10 min., mer foretrukket minst 0,5 g/10 min. og spesielt minst 1 g/10 min. og opptil fortrinnsvis 100 g/10 min., mer foretrukket opptil 50 g/10 min., og spesielt opptil 20 g/10 min.

Bestemmelse av den kritiske skjærhastighet og den kritiske skjærpåkjenning med hensyn til smeltefraktur såvel som andre reologiegenskaper, f.eks. reologisk prosesseringsindeks (PI) utføres ved anvendelse av et gassekstruderingsreometer (GER). Gassekstruderingsreometret er beskrevet av M. Shida, R.N. Shroff og L.V. Cancio i Polymer Engineering Science, vol. 17, nr. 11, p. 770 (1977) og i Rheometers for Molten Plastics av John Delay, publisert av Van Nostrand Reinhold Co. (1982) på pp. 97-99. GER-forsøk utføres generelt ved en temperatur på 190°C, ved nitrogentrykk mellom 1,7 og 38 MPa ved anvendelse av en 20:1 L/D-dyse med diameter 0,0754 mm, med en inngangsvinkel på 180°. For de SLEP-produkter som her er beskrevet, er PI en tilsynelatende viskositet (i kpoise) for et materiale målt ved GER ved en tilsynelatende skjærkraftpåkjenning på 0,215MPa. SLEP-produktene for anvendelse i forbindelse med oppfinnelsen inkluderer etylen-interpolymerer og har en PI i området 0,001 kPa·sek. - 5 kPa·sek., fortrinnsvis 1,5 kPa·sek. eller mindre. De SLEP-produkter som her anvendes har en PI mindre enn eller lik 70% av PI for en lineær etylenpolymer (enten en Ziegler-polymerisert polymer eller en lineær, ensartet forgrenet polymer som beskrevet i US-patentskrift nr. 3.645.992) som har en I_2, M_w/M_n og densitet, hver innen 10% av SLEP-produktene.

Den reologiske oppførsel hos SLEP-produkter kan også karakteriseres ved Dow-reologiindeksen (DRI) som uttrykket en polymers "normaliserte relaksasjonstid som resultat av langkjedet forgrening". (Se S. Lai og G.W. Knight ANTEC -93 Proceedings, INSITE™ Technology Polyolefins (SLEP) - nye regler i struktur/ reologislektskapsforholdet hos etylen-α-olefin-kopolymerer, New Orleans, LA, mai 1993). DRI-verdier varierer fra 0 for polymerer som ikke har noen målbar langkje-

det forgrening (f.eks. Tafmer™-produkter som er tilgjengelige fra Mitsui Petrochemical Industries og Exact™-produkter tilgjengelige fra Exxon Chemical Company) til ca. 15 og er uavhengig av smelteindeks. Generelt, for lav- til middelstrykk-etylenpolymerer (spesielt ved lavere densiteter) gir DRI-forbedrede korrelasjoner til smelteelastisitet og høy skjærkraftstrømbarhet i forhold til korrelasjoner av de samme forsøkt med smelteflytforhold. For de SLEP-produkter som er nyttige i forbindelse med foreliggende oppfinnelse, er DRI fortrinnsvis minst 0,1, og spesielt minst 0,5, helst minst 0,8. DRI kan beregnes fra følgende ligning:

$$DRI = (3652879 * \tau_o^{1,00649}/\eta_o - 1)/10$$

hvor τ_o er den karakteristiske relaksasjonstid for materialet og η_o er 0 skjærkraft-viskositet for materialet. Både τ_o og η_o er de "beste tilpassings"-verdier til Cross-ligningen, dvs.

$$\eta/\eta_o = 1/(1 + (\gamma \cdot \tau_o)^{1-n})$$

hvor n er kraftlovindeksen til materialet, og η og γ er henholdsvis den målte viskositet og skjærhastigheten. Basislinjebestemmelse av viskositet og skjærhastighetsdata oppnås ved hjelp av et reometrisk mekanisk spektrometer (RMS-800) under dynamisk sveipemodus fra 0,1 til 100 radianer/sek. ved 190°C, og et gassekstruderingsreometer (GER) ved ekstruderingstrykk på fra 6,89 til 34,5 MPa, hvilket tilsvarer skjærkraftpåkjenning på 0,086-0,43 MPa, ved anvendelse av en 20:1 L/D-dyse med diameter 0,0754 mm ved 190°C. Spesifikke materialbestemmelser kan utføres fra 140 til 190°C etter behov for å passe til smelteindeksvariasjoner.

En tilsynelatende skjærkraftpåkjenning kontra tilsynelatende skjærhastighetsavsetning anvendes for å indentifisere fenomenet smeltefraktur og kvantifisere den kritiske skjærhastighet og kritiske skjærkraftpåkjenning hos etylenpolymerer. I henhold til Ramamurthy i Journal of Rheology, 30(2), 337-357, 1986, kan, over en viss kritisk strømningshastighet, de observerte ekstrudatirregulariteter bredt klassifiseres i to hovedtyper: overflatesmeltefraktur og grovsmeltefraktur.

Overflatesmeltefraktur inntreffer under tilsynelatende stabile strømningsbetingelser og varierer i detalj fra tap av speilfilmglans til den mer alvorlige form av "haihud". Her er start av overflatesmeltefraktur, som bestemt ved anvendelse av

den ovenfor beskrevne GER definert som tap av ekstrudatglans. Tapet av ekstrudatglans er det punkt ved hvilket overflateruheten til ekstrudatet bare kan påvises ved 40X forstørrelse. Den kritiske skjærhastighet ved start av overflatesmeltefraktur for SLEP-produktene er minst 50% større enn den kritiske skjærhastighet ved start av overflatesmeltefraktur for en lineær etylenpolymer som har i alt vesentlig samme I_2 og M_w/M_n.

Grovsmeltefraktur inntreffer ved ustabile ekstruderingsstrømningsbetingelser og varierer i detalj fra regulær (alternerende grov og glatt, spiralformet osv.) til vilkårlige forvridninger. For kommersiell akseptabilitet til å maksimalisere ytelsesegenskapene til filmer, belegg og støpestykker bør overflatedefekter være minimale, om ikke fraværende. Den kritiske skjærkraftpåkjenning ved start av grovsmeltefraktur for SLEP-produktene, spesielt slike som har en densitet over 0,910 g/cm^3, anvendt i forbindelse med oppfinnelsen, er større enn 0,4 MPa. Den kritiske skjærhastighet ved start av overflatesmeltefraktur (OSMF) og start av grovsmeltefraktur (OGMF) vil her bli anvendt basert på endringene av overflateruhet og konfigurasjoner hos ekstrudatene som er ekstrudert ved hjelp av en GER.

De SLEP-produkter som anvendes i forbindelse med oppfinnelsen er også karakterisert ved en enkelt DSC-smeltetopp. Den enkelte smeltetopp blir bestemt ved anvendelse av et differansialsveipe-kalorimeter standardisert med indium og avionisert vann. Metoden involverer 3-7 mg prøvestørrelser, en "første oppvarming" til ca. 180°C som holdes i 4 minutter, en nedkjøling med 10°C/min. til -30°C som holdes i 3 minutter, og oppvarming med 10°C/min. til 140°C for den "annen oppvarming". Den eneste smeltetopp tas fra den "annen oppvarmings"-varmestrøm kontra temperaturkurve. Total smeltevarme for polymeren beregnes fra arealet under kurven.

For polymerer som har en densitet på 0,875 g/cm^3 til 0,910 g/cm^3 kan den enkelte smeltetopp, avhengig av utstyrets sensibilitet, vise en "skulder" eller en "hump" på den lave smelteside som utgjør mindre enn 12%, typisk mindre enn 9%, mer typisk mindre enn 6%, av den totale smeltevarme for polymeren. En slik artifakt kan observeres for andre homogent forgrenede polymerer, f.eks. Exact™-harpikser og skjelnes på basis av hellingen for den enkelte smeltetopp som varierer monotont gjennom smelteområdet for artifakten. En slik artifakt inntreffer innen 34°C, typisk innen 27°C og mer typisk innen 20°C fra smeltepunktet av den enkel-

te smeltetopp. Smeltevarmen som tilskrives en artifakt kan bestemmes separat ved spesifikk integrering av dens assosierte område under varmeflyt kontra temperaturkurve.

SLEP-produktene analyseres ved gelgjennomtrengningskromatografi (GPC) på en Waters 150°C høytemperatur-kromatografisk enhet utstyrt med differensialrefraktometer og tre kolonner av blandet porøsitet. Kolonnene leveres av Polymer Laboratories og er vanligvis pakket med porestørrelser på 10^3, 10^4, 10^5 og 10^6. Løsningsmidlet er 1,2,4-triklorbenzen, hvor fra 0,3 vekt% løsninger av prøvene lages for injeksjon. Strømningshastigheten er 1,0 ml/min., enhetsoperasjonstemperatur er 140°C, og injeksjonsstørrelsen er 100 mikroliter.

Molekylvektbestemmelsen med hensyn til polymergraden utledes ved anvendelse av polystyrenstandarder (fra Polymer Laboratories) med snever molekylvektfordeling i tilknytning til deres elueringsvolumer. De ekvivalente polyetylenmolekylvekter bestemmes ved anvendelse av aktuelle Mark-Houwink-koeffisienter for polyetylen og polystyren (som beskrevet av Williams og Ward i Journal of Polymer Science, Polymer Letters, vol. 6, p. 621, 1968) for å avlede ligningen $M_{polyetylen} = a \cdot (M_{polystyren})b$.

I denne ligning er a = 0,4316 og b = 1,0. Vektmidlere molekylvekt, M_w, beregnes på vanlig måte i henhold til følgende formel

$$M_w = \Sigma(w_i \times M_i)$$

hvor w_i og M_i er henholdsvis vektfraksjonen og molekylvekten for den i'te fraksjon som eluererer fra GPC-kolonnen.

Densiteten til de lineære eller de i alt vesentlig lineære etylenpolymerer, som målt i overensstemmelse med ASTM D-792 for anvendelse ifølge foreliggende oppfinnelse, er generelt mindre enn 0,95 g/cm^3. Densiteten er fortrinnsvis minst 0,85 g/cm^3 og spesielt minst 0,86 g/cm^3 og fortrinnsvis opptil 0,94 g/cm^3, mer foretrukket opptil 0,92 g/cm^3. Når de modifiserte harpikser skal anvendes for ekstrudering og injeksjonsstøping, er densiteten til polymeren minst 0,855 g/cm^3, mer foretrukket minst 0,865 g/cm^3 og enda mer foretrukket minst 0,870 g/cm^3, opptil fortrinnsvis 0,900 g/cm^3, mer foretrukket 0,855 g/cm^3, og enda mer foretrukket opptil 0,880 g/cm^3. Den mest foretrukne densitet bestemmes primært ved hjelp av elastisitetsmodul eller fleksibilitet som ønskes i den støpte gjenstand. Densiteten for-

blir i alt vesentlig konstant under reologimodifisering i hehold til foreliggende oppfinnelse.

Etylenpolymerene som kan bli reologimodifisert i henhold til oppfinnelsen kan være hvilke som helst interpolymerer av etylen og minst ett α-olefin. Egnede α-olefiner er representert ved følgende formel:

$$CH_2 = CHR,$$

hvor R er et hydrokarbylradikal. R har generelt 1-20 karbonatomer. Passende α-olefiner for anvendelse som komonomerer i en løsnings-, gassfase- eller oppslemmingspolymerisasjonsprosess eller kombinasjoner derav inkluderer 1-propylen, 1-buten, 1-isobutylen, 1-penten, 1-heksen, 4-metyl-1-penten, 1-hepten og 1-okten, såvel som andre monomertyper, f.eks. tetrafluoretylen, vinylbenzocyklobutan og cykloalkener, f.eks. cyklopenten, cykloheksen, cyklookten og norbornen (NB). Fortrinnsvis vil α-olefinet være 1-buten, 1-penten, 4-metyl-1-penten, 1-heksen, 1-hepten, 1-okten eller NB, eller blandinger derav. Mer foretrukket vil α-olefinet være 1-heksen, 1-hepten, 1-okten, eller blandinger derav. Mest foretrukket vil α-olefinet være 1-okten. Etylenpolymeren som er reologimodifisert i henhold til oppfinnelsen er fortrinnsvis et SLEP-produkt.

Disse interpolymerer inneholder fortrinnsvis minst 2 vekt%, mer foretrukket minst 5 vekt%, α-olefin.

3. Reologimodifisering

Reologien til de ovennevnte etylenpolymerer blir modifisert i henhold til foreliggende oppfinnelse ved å behandle etylenpolymeren med et tverrbindingsmiddel i en mengde som er tilstrekkelig til å øke molekylvektfordelingen og/eller smelteflytforholdet, men mindre enn mengden som ville forårsake mer enn 0,5 vekt% geldannelse, under smelteprosesseringsbetingelser, som målt ved ASTM D-2765, metode A. Tverrbindingsmidler inkluderer peroksidforbindelser og andre kjente varmeaktiverte herdemidler, f.eks. azoforbindelser, og elektronstråle-, gammastråle- og andre kjente stråleherdesystemer. Hvis tverrbindingsmidlet er en varmeaktivert substans, f.eks. et peroksid osv. så blir dette middel inkludert med etylenpolymeren under smelteprosessering. De forskjellige tverrbindingsmidler kan anvendes alene eller i kombinasjon med hverandre. Overskytende eller resterende per-

oksid kan være tilgjengelig for å initiere tverrbinding sammen med et annet tverrbindingsmiddel, f.eks. et epoksid, elektronstråle osv., for ytterligere å tverrbinde etylenpolymeren etter termoforming for å lage en tverrbundet formstøpt gjenstand som har mer enn 0,5 vekt% gel og opptil100 vekt% gel.

Egnede varmeaktiverte tverrbindingsmidler inkluderer friradikal-initiatorer, fortrinnsvis organiske peroksider, mer foretrukket slike med halveringstid på én time ved temperaturer over 120°C. Friradikalinitiatorene kan velges blant et utvalg av kjente friradikalinitiatorer, f.eks.peroksider, f.eks. VULCUP™ (en serie av vulkaniserende og polymerisasjonsmidler som inneholder α,α'-bis(t-butylperoksy)-diisopropylbenzen fremstilt av Hercules, Inc.), Di-cup™ (en serie av vulkaniserende og polymerisasjonsmidler som inneholder dikumylperoksid fremstilt av Hercules, Inc.), Lupersol™ 130 (2,5-dimetyl-2,5-di(t-butylperoksy)heksyn-3), Lupersol™ 575 (t-amylperoksy-2-etylheksonat) (alle Lupersol™-peroksider ble fremstilt av Elf Atochem, North America) eller Trigonox™ (et organisk peroksid fremstilt av Noury Chemical Company)), eller strålebehandling (γ, β eller α, inklusive elektronstrålebestråling).

I en utførelsesform kan en varmeaktivert forbindelse, f.eks. en peroksidholdig forbindelse, anvendes som tverrbindingsmiddel. Den varmeaktiverte forbindelse er fortrinnsvis tilstede sammen med polymeren før modifisering i en mengde av minst 0,10 ekv./1000 karbonatomer, mer foretrukket minst 0,30 ekv./1000 karbonatomer, og enda mer foretrukket minst 0,50 ekv./1000 karbonatomer, og fortrinnsvis opptil 1,50 ekv./1000 karbonatomer eller mer, og for noen anvendelser mer foretrukket opptil 1,00 ekv./1000 karbonatomer, hvor "ekv." refererer til ekvivalenter av den friradikalgenererende komponent i tverrbindingsmidlet, slik som ekvivalenter av peroksid når tverrbindingsmidlet er en peroksidholdig forbindelse. Tverrbindingsmiddelkonsentrasjonen som kreves for å modifisere en spesiell polymer avhenger av polymerens tilbøyelighet til å bli tverrbundet, og blir influert av slike faktorer som dens prosent vinylumettethet og mengden av kjedeforgrening, spesielt kortkjedeforgrening.

Blandingen blir kompoundert ved enhver bekvem metode, inklusive tørrblanding av de enkelte komponenter og deretter smelteblanding eller smelteprosessering, sprøyting av det varmeaktiverte tverrbindingsmiddel på faste polymer-

pellets og deretter smeltemiksing eller smelteprosessering eller ved presmeltemiksing i en separat innretning (f.eks. en Banbury-mikser, en Haake-mikser, en Brabender-internalmisker, eller en enkeltskrue- eller dobbeltskrue-ekstruder). Kompoundering med en dobbeltskrue-ekstruder, f.eks. modell ZSK-53 produsert av Werner og Pfleiderer, foretrekkes, men andre ekstruderkonfigurasjoner kan anvendes, f.eks. slike som beskrives i US-patentskrift 5.346.963.

Polymeren kan også behandles med bestråling som tverrbindingsmiddel. Mengden av energi som anvendes for å modifisere polymeren er fortrinnsvis minst 0,5 Mrad, mer foretrukket minst 2,0 Mrad, og typisk opptil 50 Mrad. Lik tilfellet med varmeaktiverte tverrbindingsmidler avhenger den dose som kreves for å modifisere en spesiell polymer av polymerens tilbøyelighet til tverrbinding, og blir influert av de samme faktorer.

Bestrålingsbetingelsene blir fortrinnsvis justert for å unngå uønskede bieffekter. Bestrålingsintensiteten blir f.eks. justert for å unngå vesentlig oppvarming av polymeren, fordi dette kan forårsake at polymeren reagerer med oksygen i luften og oppløses i polymeren, hvilket på sin side kunne forårsake polymernedbrytning, hvilket resulterer i reduksjon av langtids-stabilitet og/eller et øket potensiale for å danne geler, med mindre det tas ytterligere foranstaltninger for å forhindre kontakt med oksygen. Overdreven oppvarming ville også risikere smelting av enkeltpolymerpgjenstander eller pellets slik at de løper sammen, noe som gjør det ubekvemt for anvendelse med konvensjonelt smelteprosesseringsutstyr. Disse bieffekter kan unngås ved å justere stråledoseringsraten og/eller ved å utføre prosessen i inert atmosfære. Justering av stråledoseringsraten er å foretrekke ut fra et praktisk standpunkt. Stråledoseringsraten er fortrinnsvis mindre enn 20 Mrad/s, mer foretrukket mindre enn 10 Mrad/s og enda mer foretrukket mindre enn 7Mrad/s.

Behandlingen med tverrbindingsmiddel kan utføres online. Online-tverrbindingsmiddelbehandling utføres på polymeren mens polymeren produseres, fortrinnsvis umiddelbart etter polymerisering og devolatilisering og før første stivning av polymeren (typisk ved pelletisering). Når tverrbindingsmidlet er en varmeaktivert forbindelse, kan forbindelsen bli tilsatt sammen med et løsningsmiddel eller som et konsentrat i en konsentratblanding. Multiple reaktorpolymerisasjonsprosesser, som kjøres i serie eller parallelt, f.eks. som beskrevet i US-patentskrift

nr. 3.914.342, kan anvendes for å kombinere en reologimodifisert polymer laget i henhold til foreliggende oppfinnelse, sammen med en eller flere ytterligere polymerer. De ytterligere polymerer kan være reologimodifisert eller umodifisert. De kan velges fra hvilke som helst av de polymerer som er beskrevet ovenfor, som tjener som utgangsmaterialer for reologimodifisering i henhold til foreliggende oppfinnelse, eller de kan være andre polymerer inklusive heterogene polymerer, f.eks. lavdensitetspolyetylen (LDPE), lineær-lavdensitets-polyetylen-polymerer (LLDPE), høydensitets-etylenpolymerer (HDPE), samt polymerer som er podet eller kopolymerisert med diverse funksjonelle grupper.

Reologimodifisering kan også utføres offline. Offline-modifisering kan utføres ved å behandle en umodifisert polymer med tverrbindingsmiddel etter at den er blitt stivnet (typisk som pellets eller granuler). Når tverrbindingsmidlet er stråleenergi, kan polymeren behandles ved at polymeren eksponeres, fortrinnsvis som et fast stoff, for stråleenergien under betingelser som gjør det mulig med styring av mengden av energi som absorberes av polymeren. Når tverrbindingsmidlet er en varmeaktivert forbindelse som beskrevet ovenfor, blir det enten blandet med eller belagt på polymerpellets eller -granuler, og deretter blir polymerpellets eller -granuler smelteprosessert, eller det settes til polymeren, direkte eller fortrinnsvis i form av et konsentrat eller en konsentratblanding (masterbatch), under smelteprosessering slik som gjennom en av åpningene for tilsetning av komponenter til smelten som ofte finnes på smelteprosesseringsutstyr.

Foreliggende oppfinnelse omfatter også mellomprodukter for fremstilling av reologimodifiserte polymerer i henhold til oppfinnelsen. Slike mellomprodukter inkluderer pellets og granuler som er tverrbunde ved bestråling eller med varmeaktivert forbindelse som beskrevet ovenfor, som kan smelteprosesseres til den ferdige gjenstand alene eller i kombinasjon med de andre polymerer som er beskrevet ovenfor, og de kan også være pellets som er blitt sprøytet, belagt på en annen måte eller blandet med et varmeaktivert tverrbindingsmiddel, f.eks. en peroksidforbindelse eller azoforbindelse. Den varmeaktiverte forbindelse kan anvendes ublandet, med en adjuvans eller med en substans som forsinket reaktiviteten til den varmeaktiverte forbindelse ved temperaturer under den tiltenkte smelteprosesseringstemperatur. De pellets eller granuler som er behandlet med den var-

meaktiverte forbindelse kan behandles ytterligere for å forsegle den varmeaktiverte forbindelse på overflaten av pelletene eller granulene, om nødvendig.

Reologimodifisering kan utføres ved anvendelse av polymer som inneholder lite eller intet av sekundær antioksidant. Dette kan være å foretrekke i tilfeller hvor polymeren vil gjennomgå ytterligere prosessering ved hvilken produsenten skreddersyr polymeren for kunden med dens egen additivpakning som inkluderer en eller flere antioksidanter. Dette kan i noen tilfeller også være å foretrekke ut fra et omkostnings- og polymerfarge-standpunkt, da noen antioksidanter kan reagere med tverrbindingsmidlet, hvorved noe av antioksidanten brukes opp som er ment for å beskytte polymeren mot oksidasjon, og hvor det eventuelt dannes fargede biprodukter.

Polymeren behandles med tverrbindingsmiddel i den mengde som kreves for å forårsake modifisering av skjærkraftviskositeten, relaksasjonstiden og/eller smeltestyrken til polymeren, alt etter de betingelser som er spesifisert ovenfor i ligningene (I) til (VII).

I en utførelsesform resulterer modifiseringen av skjærkraftviskositeten i et log-viskositetsforhold (dvs. (log $\eta_{0,1}$ - log η_{100}) på minst 0,30 (dvs. at Z = 0,30). Fortrinnsvis har den modifiserte polymer en Z som er lik 0,32, mer foretrukket 0,34, mer foretrukket 0,38 og enda mer foretrukket 0,40.

I en annen utførelsesform har den reologimodifiserte polymer en log τ_0 (log-relaksasjonstid) ved log $\eta_0 = 0$ (dvs. null skjærkraftviskositet på 0,1 kPa·sek., b, på mindre enn eller lik 5,950, fortrinnsvis mindre enn eller lik 5,900, og mer foretrukket mindre enn eller lik 5,800 og/eller en $\Delta\log \tau_0/\Delta\log \eta_0$, m, på mer enn eller lik 1,070, fortrinnsvis mer enn eller lik 1,080, og mer foretrukket mer enn eller lik 1,090.

I enda en annen utførelsesform har den reologimodifiserte polymer en smeltestyrkeforbedringskonstant, K, på 0,50 cN, fortrinnsvis 1,00 cN, mer foretrukket 2,00 cN, enda mer foretrukket 3,00 cN, og enda mer foretrukket 4,00 cN. Når de modifiserte harpikser skal anvendes for ekstrudering og sprøytestøping, er smeltestyrken fortrinnsvis minst 0,2 cN, mer foretrukket minst 0,5 cN, og enda mer foretrukket minst 1,0 cN, opptil fortrinnsvis 50 cN, mer foretrukket opptil 30 cN, og enda mer foretrukket opptil 20 cN ved 150°C.

I en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen tilfredsstiller den reologimodifiserte polymer minst to av ligningene (I), (II) og (III). I en mer foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen tilfredsstiller den reologimodifiserte polymer alle tre av ligningene (I), (II) og (III).

I en utførelsesform modifiserer fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen polymeren slik at modifiseringsresultatene blir en x-verdi på 0,5, fortrinnsvis 0,7, og mer foretrukket 0,8, og en y-verdi på 0,10, fortrinnsvis 0,01 og mer foretrukket 0,005.

I en annen utførelsesform av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen blir log-relaksasjonstid (log τ_0) økt med minst 0,1 enhet, fortrinnsvis minst 0,2 enhet, mer foretrukket med 0,3 enhet, opptil 6,0 enheter eller mer, fortrinnsvis opptil 5,0 enheter og mer foretrukket opptil 4,0 enheter og i noen tilfeller enda mer foretrukket opptil 3,0 enheter.

I en annen utførelsesform av oppfinnelsen forbedrer fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen smeltestyrke for polymeren med 0,5 cN, fortrinnsvis med 2,0 cN, og mer foretrukket med 4,0 cN.

I en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen tilfredsstiller fremgangsmåten de betingelser som er definert ved ligningene (IV), (V) og (VI); (V) og (VII) eller (VI) og (VII). I en mer foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen tilfredsstiller fremgangsmåten alle ligningene (IV) til (VII).

I enda en annen utførelsesform av oppfinnelsen økes smeltestyrken til polymeren med 20%, mer foretrukket 40% og enda mer foretrukket 60%.

Smeltestyrke bestemmes ved å måle den maksimale strekk-kraft på et smeltet filament av en polymersmelte ekstrudert fra en kapillær-reometerdyse ved en konstant skjærhastighet på 33 sek.$^{-1}$ når nevnte filament strekkes ved en akselerasjon på 0,24 cm/s^2, idet det startes med en initialhastighet på 1 cm/s med et par klemvalser plassert 10 cm under kapillærdysen, idet strekk-kraften måles ved klemvalsene.

Det smeltede filament for ovennevnte test blir fortrinnsvis generert ved å oppvarme 10 g av polymeren pakket i sylinderen til et Instron-kapillærreometer som har en kapillærdyse med diameter 0,21 cm, lengde 4,19 cm (L/D = 19,95) til en temperatur som er tilstrekkelig til å smelte polymeren og oppnå en smeltestyrkeverdi i området fra 1 til 15 cN (bestemt ved den teknikk som er beskrevet ne-

denunder), ekvilibrere polymeren ved nevnte temperatur i 5 min., og deretter ekstrudere polymeren fra reometret ved anvendelse av en stempelhastighet på 2,54 cm/min. Strekk-kraften blir fortrinnsvis målt med et Goettfert Rheotens slik plassert at klemmen på instrumentets klemvalser er 10 cm direkte under det punkt ved hvilket filamentet kommer ut av kapillærdysen. Klemvalsene strekker det smeltede polymerfilament uniaksialt ved den hastighet og akselerasjon som er spesifisert ovenfor, mens strekk-kraften på spinnelinjen i klemvalsene måles samtidig og kontinuerlig. Strekk-kraftverdiene blir ikke korrigert med hensyn til svelleeffekter eller vekten av ekstrudatet som henger ned fra klemvalsene.

Som nevnt ovenfor, blir temperaturen på polymeren i kapillærreometret justert til en temperatur som genererer en smeltestyrkeverdi i området fra 1 til 15 cN (MS^{Ta}). Denne verdi kan deretter bli justert til smeltestyrken ved en annen spesifisert temperatur (MS^{Tb}) ved hjelp av følgende ligning:

$$MS^{Tb} = \exp\left[ln\, MS^{Ta} + \frac{E_{act}}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_a}\right)\right]$$

som er basert på den velkjente Arrhenius-ligning hvor T_a og T_b er henholdsvis den aktuelle og den tilsiktede temperatur for polymeren som ekstruderes ved kapillærreometret, i grader Kelvin; MS^{Ta} og MS^{Tb}, er henholdsvis de aktuelle og forutsagte smeltestyrker for polymeren ved henholdsvis temperatur T_a og T_b; E_{act} er polymerens aktiveringsenergi, og R er gasskonstanten, 1,987 kalorimer/mole K. Aktiveringsenergien er 11.120 kalorier for hver av de homogene polymerer som anvendes i forbindelse med oppfinnelsen, selv etter reologimodifisering.

Når smeltestyrken ved 150°C (MS^{150C}) er ønsket, f.eks. for ligningene (III) og (VII) ovenfor, så er T_b lik 423,15 K.

Temperaturen T_a kan variere over et bredt område, men ligger generelt i området fra 353 til 513 K (80-240°C).

Når den opprinnelige målte MS^{Ta} faller utenfor området 1-15 cN, så kan følgende ligning anvendes for å justere polymerens smeltetemperatur slik at man oppnår en måling innen området 1-15 cN:

$$T_b = 1/[(R/E_{act})(\ln MS^{Tb} - \ln MS^{Tb}) + 1/T_a].$$

Mer enn én gjentagelse av smeltestyrkemåling og polymersmeltetemperaturjustering kan være nødvendig for å komme til en temperatur T_b hvor MS^{Ta} faller i området 1-15 cN, på grunn av muligheten for feil når man benytter det spesifiserte utstyr utenfor dette område. En som er fagmann på området er vanligvis kjent med denne måling og vet hvordan han skal foreta de riktige justeringer slik at det oppnås pålitelige smeltestyrkemålinger.

De foretrukne reologimodifiserte polymerer som fremstilles i henhold til den foreliggende oppfinnelse har også en forbedret DRI-verdi. DRI-verdien for disse polymerer er fortrinnsvis minst 1,0 enhet, mer foretrukket minst 5,0 enheter og enda mer foretrukket minst 10,0 enheter. DRI for polymeren som er reologimodifisert i henhold til oppfinnelsen er forbedret i forhold til den for polymeren før reologimodifisering med fortrinnsvis minst 0,5 enhet, mer foretrukket minst 2,0 enheter, og enda mer foretrukket med minst 8,0 enheter.

Molekylvektfordelingen til den modifiserte polymer er mindre enn 4,0, fortrinnsvis mindre enn 3,5, mer foretrukket mindre enn 3,3. Molekylvektfordelingen til den modifiserte polymer er fortrinnsvis høyere enn for polymeren før modifisering med minst 10%, mer foretrukket med minst 20% og enda mer foretrukket med minst 50%.

Fortrinnsvis har den reologimodifiserte polymer en M_w som er større enn ca. 30.000 og mer foretrukket større enn ca. 40.000.

Smelteflytforholdet for den modifiserte polymer er fortrinnsvis minst 7,0, mer foretrukket minst 10,0 og enda mer foretrukket minst 14,0. Smelteflytforholdet til den modifiserte polymer er fortrinnsvis større enn for polymeren før modifisering med minst 10%, mer foretrukket minst 50% og enda mer foretrukket minst 100%.

Smelteindeksen til den reologimodifiserte polymer er fortrinnsvis mindre enn 50 g/10 min., mer foretrukket mindre enn 15 g/10 min., enda mer foretrukket 12 g/10 min., og enda mer foretrukket mindre enn 6 dg/min., og fortrinnsvis, av praktiske grunner, mer enn 0,1 g/10 min. Når de modifiserte harpikser skal anvendes for ekstrudering og sprøytestøping, er smelteindeksen for den modifiserte polymer fortrinnsvis minst 0,5 g/10 min., mer foretrukket minst 5 g/10 min., enda mer foretrukket minst 8 g/10 min. Den mest foretrukne smelteindeks for den modifiser-

te polymer bestemmes ved å avbalansere prosesserbarhet (smeltestyrke og smeltefraktur) uten å produsere mer enn 0,5 vekt% gel.

Fortrinnsvis resulterer modifisering av polymeren i mindre enn 0,3% geldannelse under smelteprosesseringsbetingelser, mer foretrukket mindre enn 0,1% gel, og enda mer foretrukket uten målbar geldannelse.

De foretrukne reologimodifiserte polymerer i henhold til oppfinnelsen er også i alt vesentlig fri for geldefekter. Geldefekter forårsakes av termo-oksidativ tverrbinding som foranlediger dannelser av små globulære masser av polymer som ikke har blandet seg fullstendig med den omgivende polymer, primært på grunn av viskositetsforskjellen mellom den globulære masse og den omgivende polymer. Fordi de generelt omfatter bare en liten andel av bulk-polymeren er de vanskelige å kvantifisere ved anvendelse av en slik test som ASTM D-2765, metode A. Dette er grunnen til at geldefekter generelt måles manuelt (hvis det dreier seg om et stykke av et ark eller en folie) eller med et slikt instrument som en lasergelteller. Ved én manuell målemetode for geldefekter anbringes en folieprøve med fastsatte dimensjoner over en lyskasse, og antall synlige geldefekter pr. arealenhet blir tellet. Et eksempel på en lasergelteller er Intec Laser Gel Counter, modell 5000, produsert av Intec, Inc. Ved anvendelse av en lasergelteller er det mulig å telle antall geldefekter og å klassifisere geldefektene etter størrelse. De reologimodifiserte polymerer i henhold til oppfinnelsen har fortrinnsvis mindre enn 200, mer foretrukket mindre enn 100, geldefekter som er større enn 0,08 cm i nominell diameter pr. 65.000 cm^2.

Reologimodifisering av polymerer i henhold til oppfinnelsen kan også anvendes for å redusere potensialet for start av smeltefraktur. Reduksjon av potensialet for grovsmeltelfraktur og overflatesmeltelfraktur blir ofte vesentlig forbedret i forhold til de verdier som oppnås med den samme polymer før modifisering.

Mengden av tverrbindingsmiddel som kreves for å tilfredsstille en eller flere av disse betingelser for en spesifikk polymer varierer i avhengighet primært av den spesifikke sluttanvendelse for den modifiserte polymer og polymerens tilbøyelighet til tverrbinding. Polymerens tilbøyelighet til tverrbinding er delvis påvirket av mengden av vinylumettethet/1000 karbonatomer og mengden av kortkjedet forgrening/1000 karbonatomer.

Mengden av vinylumettethet kan kvantifiseres ved infrarød (IR)-spektroskopi ifølge den metode som er beskrevet i Dole, Polym. Plast. Technol. Engineering, vol. 13, p. 41 (1971) ved anvendelse av følgende ligning:

vinyler/1000 karbonatomer = IR absorbans ved 909 cm^{-1}/(0,970 x t)

hvor t er tykkelsen på polymerfolien i millimeter (se også Chum, J. Plastic Film & Sheeting, vol. 8, pp. 37-47 (1992)). I en foretrukket utførelsesform har polymeren før modifisering en vinylumettethet på mindre enn 0,30/1000 karbonatomer, mer foretrukket mindre enn 0,10/1000 karbonatomer.

Mengden av kortkjedet forgrening/1000 karbonatomer som skyldes komonomer-inkorporering, kan generelt være inverst korrelert med densiteten til polymeren, idet den kortkjedede forgrening/1000 karbonatomer generelt øker med avtagende densitet.

På bakgrunn av beskrivelsen av foreliggende oppfinnelse er avpassing av den riktige dose av tverrbindingsmiddel til polymeren som skal modifiseres, en rutinesak med eksperimentering innen virkefeltet for fagmannen på området.

Det er mange typer av formstøpeoperasjoner som kan anvendes for å forme nyttige fabrikerte gjenstander eller deler ut fra de blandinger som her åpenbares, inklusive diverse sprøytestøpeprosesser, f.eks. den som er beskrevet i Modern Plastics Encyclopedia/89, midt-oktober-utgave 1988, vol. 65, nr. 11, pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" og pp. 270-271, "Injection Molding Thermoplastics" og blåsestøpeprosesser (f.eks. den som er beskrevet i Modern Plastics Encyclopedia/89, midt-oktober 1988-utgave, vol. 65, nr. 11, pp. 217-218, "Extrusion-Blow Molding", profilekstrudering, kalandrering og pultrusjon.

De reologimodifiserte etylenpolymerer, fremgangsmåte for fremstilling av dem, samt mellomprodukter for fremstilling av dem i henhold til foreliggende oppfinnelse, er nyttige på bilområdet, for industrivarer, for bygge- og entrepenørindustrien, for elektriske, f.eks. vire- og kabel-belegg (isolasjon) og dekkprodukter. Noen av de fabrikerte gjenstander inkluderer bilslanger, enkeltlags-taktekking, samt vire- og kabelspenningsisolasjon og kapper.

Folie og foliestrukturer har spesielt nytte av foreliggende oppfinnelse og kan lages ved anvendelse av konvensjonelle varmblåse-foliefabrikasjonsteknikker eller

andre biaksiale orienteringsprosesser, så som spennrammer eller dobbeltboble-prosesser. Konvensjonelle varmblåsefolieprosesser er f.eks. beskrevet i The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, tredje utgave, John Wiley & Sons, New York, 1981, vol. 16, pp. 416-417 og vol. 18, pp. 191-192. Biaksial orienteringsfolieproduksjonsprosess, f.eks. som beskrevet i en "double bobble"-prosess slik som i US-patentskrift nr. 3.456.044 (Pahlke), og de prosesser som er beskrevet i US-patentskrifter nr. 4.352.849 (Mueller), 4.597.920 (Golike), 4.820.557 (Warren), 4.837.084 (Warren), 4.865.902 (Golike et al.), 4.927.708 (Herran et al.), 4.952.451 (Mueller), 9.963.419 (Lustig et al.), og 5.059.481 (Lustig et al.), kan også anvendes for å lage foliestrukturer av de nye materialer som her er beskrevet. Foliestrukturene kan også lages som beskrevet i en spennrammeteknikk, f.eks. den som anvendes for orientert polypropylen.

Andre flersjiktsfolie-produksjonsteknikker for matvareemballasjeformål er beskrevet i Packaging Foods With Plastics, av Wilmer A. Jenkins og James P. Harrington (1991), pp. 19-27, og i "Coextrusion Basics" av Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties, pp. 31-80 (publisert av TAPPI Press (1991)).

Foliene kan være ensjikts eller flersjikts. Folien som lages ved anvendelse av foreliggende oppfinnelse, kan også ko-ekstruderes med det eller de andre lag, eller folien kan lamineres på et annet under flere lag i en sekundær operasjon, f.eks. som beskrevet i Packaging Foods With Plastics, av Wilmer A. Jenkins og James P. Harringtom (1991) eller den som er beskrevet i "Coextrusion For Barrier Packaging" av W. J. Schrenk og C. R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, juni 15.-17. (1981), pp. 211-229. Hvis en énsjiktsfilm produseres via rørformet film (dvs. ved blåsefilmteknikker) eller flat dyse (dvs. støpt film), som beskrevet av K. R. Osborn og W. A. Jenkins i "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. 1992), så må folien gå gjennom et ekstra post-ekstruderingstrinn med klebemiddel- eller ekstruderingslaminering til andre forpakningsmaterialsjikt for å danne en flersjiktsstruktur. Hvis folien er en koekstrudering av to eller flere lag (også beskrevet av Osborn og Jenkins), kan folien fremdeles bli laminert til ytterligere lag av forpakningsmaterialer, avhengig av de andre fysiske krav til den endelige folie. "Lamination vs. Coextrusion" av D. Dumbleton (Converting Magazine (september 1992)), beskriver

også laminering kontra koekstrudering. Monosjikts- og koekstruderte folier kan også gjennomgå andre post-ekstruderingsteknikker, så som en biaksial orienteringsprosess.

Ekstruderingsbelegning er enda en teknikk for å produsere flersjiktsfoliestrukturer ved anvendelse av de nye materialer som her er beskrevet. De nye materialer omfatter minst ett sjikt av foliestrukturen. I likhet med støpt folie er ekstruderingsbelegning en flatdyseteknikk. Et forseglingsmiddel kan bli ekstruderingsbelagt på et underlag enten i form av et monosjikt- eller et koekstrudert ekstrudat.

Generelt for en multisjiktsfoliestruktur omfatter de nye materialer som her er beskrevet minst ett sjikt av den totale multisjiktsfoliestruktur. Andre sjikt i multisjiktstrukturen inkluderer, men er ikke begrenset til, barrieresjikt, og/eller festesjikt, og/eller strukturelle sjikt. Diverse materialer kan anvendes for disse sjikt, idet noen av dem anvendes som mer enn ett sjikt i samme foliestruktur. Noen av disse materialer inkluderer: film, nylon, etylen/vinylalkohol (EVOH)-kopolymerer, polyvinylidenklorid (PVDC), polyetylentereftalat (PET), orientert polypropylen (OPP), etylen/vinylacetat (EVA)-kopolymerer, etylen/akrylsyre (EAA)-kopolymerer, etylen/metakrylsyre (EMAA)-kopolymerer, LLDPE, HDPE, LDPE, nylon, podeklebepolymerer (f.eks. maleinsyreanhydrid-podet polyetylen) og papir. Generelt omfatter flersjiktsfoliestrukturene fra 2 til 7 sjikt.

Slike gjenstander som omfatter den reologimodifiserte polymer i henhold til oppfinnelsen kan lages ved smelteprosessering av den reologimodifiserte polymer i henhold til oppfinnelsen. Denne prosess kan inkludere prosessering av pellets eller granuler av polymer som er blitt reologimodifisert i henhold til oppfinnelsen. I en foretrukket utførelsesform er pelletene eller granuleren i alt vesentlig fri for uomsatt tverrbindingsmiddel når tverrbindingsmidlet omfatter et varmeaktivert tverrbindingsmiddel.

Slike gjenstander kan også lages ved å smelteprosessere et mellomprodukt som omfatter en homogen polymer som ikke er vesentlig fri for uomsatt tverrbindingsmiddel. Slike mellomprodukter blir fortrinnsvis behandlet med et tverrbindingsmiddel, men underkastes ikke påfølgende smelteprosessering før polymeren blir smeltet for fremstilling av gjenstanden. Tverrbindingsmidlet kan enten være bestråling eller et varmeaktivert tverrbindingsmiddel.

De reologimodifiserte polymerer og mellomproduktene som anvendes for å lage reologimodifiserte polymerer, kan anvendes alene eller i kombinasjon med en eller flere ytterligere polymerer i en polymerblanding. Når ytterligere polymerer er tilstede, kan de velges fra hvilke som helst av de modifiserte eller umodifiserte homogene polymerer som er beskrevet ovenfor for denne oppfinnelse, og/eller eventuelle modifiserte eller umodifiserte heterogene polymerer.

De heterogene polyetylener som kan kombineres med de reologimodifiserte polymerer i henhold til oppfinnelsen faller innen to brede kategorier, slike som fremstilles med en friradikalinitiator ved høy temperatur og høyt trykk, og slike som fremstilles med en koordinasjonskatalysator ved høy temperatur og relativt lavt trykk. Førstnevnte er generelt kjent som lavdensitetspolyetylener (LDPE) og er karakterisert ved forgrenede kjeder av polymeriserte monomerenheter utstikkende fra polymer-ryggraden. LDPE-polymerer har generelt en densitet mellom ca. 0,910 og 0,935 g/cm^3. Etylenpolymerer og kopolymerer fremstilt ved anvendelse av en koordinasjonskatalysator, f.eks. en Ziegler- eller Phillips-katalysator er generelt kjent som lineære polymerer på grunn av det vesentlige fravær av forgrenede kjeder av polymeriserte monomerenheter utstikkende fra ryggraden. Høydensitetspolyetylen (HDPE) som generelt har en densitet på ca. 0,941 til ca. 0,965 g/cm^3, er typisk en homopolymer av etylen, og den inneholder relativt få forgreningskjeder i forhold til de forskjellige lineære kopolymerer av etylen og et α-olefin. HDPE er velkjent, kommersielt tilgjengelig i diverse kvaliteter og kan anvendes i forbindelse med foreliggende oppfinnelse.

Lineære kopolymerer av etylen og minst ett α-olefin med 3-12 karbonatomer, fortrinnsvis 4-8 karbonatomer, er også velkjente og kommersielt tilgjengelige. Som velkjent på fagområdet, er densiteten til en lineær etylen/α-olefin-kopolymer en funksjon av både lengden på α-olefinet og mengden av slik monomer i kopolymeren i forhold til mengden av etylen, idet jo større lengden på α-olefinet er og jo større mengden av α-olefin er som er tilstede, desto lavere er densiteten til kopolymeren. Lineær-lavdensitetspolyetylen (LLDPE) er typisk en kopolymer av etylen og et α-olefin med 3-12 karbonatomer, fortrinnsvis 4-8 karbonatomer (f.eks. 1-buten, 1-okten, etc.) som har tilstrekkelig innhold av α-olefin til å redusere densiteten til kopolymeren til den som LDPE har. Når kopolymeren inneholder enda mer

α-olefin, vil densiteten falle under ca. 0,91 g/cm^3, og disse kopolymerer er kjent som ultra-lavdensitetspolyetylen (ULDPE) eller svært lavdensitetspolyetylen (VLDPE). Densitetene til disse lineære polymerer varierer generelt fra ca. 0,87 til 0,91 g/cm^3.

Både de materialer som lages ved hjelp av friradikalkatalysatorene og ved hjelp av koordinasjonskatalysatorene er velkjente på fagområdet, og det er også deres fremstillingsmetoder. Heterogene lineære etylenpolymerer er tilgjengelige fra Dow Chemical Company som Dowlex™ -LLDPE og som Attane™ ULDPE-harpikser. Heterogene lineære etylenpolymerer kan fremstilles ved løsnings-, oppslemmings- eller gassfasepolymerisering av etylen og en eller flere valgfrie α-olefin-komonomerer i nærvær av en Ziegler Natta-katalysator, ved slike prosesser som er beskrevet i US-patentskrift nr. 4.076.698 til Anderson et al. Heterogene etylenpolymerer er fortrinnsvis typisk karakterisert med molekylvektfordelinger, M_w/M_n ,i området fra 3,5 til 4,1. Relevante diskusjoner av begge disse klasser av materialer, samt deres fremstillingsmetoder, finnes i US-patentskrift nr. 4.950.541 og i de patentskrifter som der er referert til.

Polymerblandingen i henhold til oppfinnelsen kan ytterligere inkludere resirkulerte og skrapmaterialer og fortynningspolymerer (begge omfattet av uttrykket "fortynningsmaterialer"), i den grad at de ønskede ytelsesegenskaper opprettholdes. Eksempler på fortynningsmaterialer inkluderer f.eks. elastomerer, gummi og anhydridmodifiserte polyetylener (f.eks. polybutylen og maleinsyreanhydrid-podet LLDPE og HDPE) såvel som med høytrykkspolyetylener, f.eks. lavdensitetspolyetylen (LDPE), EAA-interpolymerer, etylen/vinylacetat (EVA)-interpolymerer og etylen/metakrylat (EMA)-interpolymerer og kombinasjoner derav. I noen tilfeller er det å foretrekke at polymerblandingen i henhold til foreliggende oppfinnelse inneholder mindre enn 50 vekt%, mer foretrukket mindre enn 30 vekt% og enda mer foretrukket mindre enn 10 vekt%, av fortynningsmaterialet, spesielt når fortynningsmaterialet er en styren-kopolymer, mer spesielt når fortynningsmaterialet er en styren/butadien-gummi og enda mer spesielt når det fortynnende materiale er en styren/butadien/styren-blokk-kopolymer (SBS).

Vektforholdet mellom reologimodifisert polymer i henhold til oppfinnelsen og en eller flere umodifiserte homogene polymerer, heterogene polymerer, resirkulerte og skrapmaterialer, og fortynningspolymerer som er beskrevet ovenfor, kan va-

riere fra 1:99 til 99:1. I en utførelsesform er vektforholdet i området fra 10:90 til 90:10. I en ytterligere utførelsesform er vektforholdet i området fra 30:70 til 70:30.

Additiver, f.eks. antioksidanter (f.eks. hindrede fenolforbindelser, f.eks. Irganox™ 1010 eller Irganox™ 1076 levert av Ciba Geigy og fosfater (f.eks. Irgafos™ 168 også levert av Ciba Geigy, Sandostab PEPQ™ levert av Sandoz)), fasthengningsadditiver (f.eks. PIB, klebriggjørende midler, myknere, oljer, peroksider (f.eks. for vire- og kabelbelegnings-formål), pigmenter, fargemidler, og fyllstoffer, kan også inkluderes i polymermaterialene og artiklene som omfatter en reologimodifisert polymer i henhold til foreliggende oppfinnelse. Selv om det generelt ikke er krevet, kan folier, belegg og formstøp dannet av polymerblandingen i henhold til oppfinnelsen, også inneholde additiver for å forsterke antiblokkering, formslipp og friksjonskoeffisient-karakteristikker inklusive, men ikke begrenset til, ubehandlet og behandlet silisiumdioksid, talk, kalsiumkarbonat og leire, såvel som primære, sekundære og substituerte fettsyreamider, slippmidler, silikonbelegg osv. Atter andre additiver, f.eks. kvaternære ammoniumforbindelser alene eller i kombinasjon med etylen/akrylsyre (EAA)-kopolymerer eller andre funksjonelle polymerer, kan også tilsettes for å forsterke de antistatiske karakteristikker hos folier, belegg og formstøp dannet av polymerblandingen i henhold til oppfinnelsen og tillate anvendelse av disse polymerblandinger f.eks. i heavy-duty-forpakning av elektronisk sensitive varer.

De følgende eksempler illustrerer visse spesifikke utførelsesformer av denne oppfinnelse.

4. Eksperimentelt

De polymerer som er identifisert i tabell 1 er smelteprosessert og testet på endring i smelteindeks og endring i lav- og høyskjærkraftviskositet. I tillegg er disse polymerer behandlet med peroksid som tverrbindingsmiddel (og når det gjelder prøvene 1, 4 og 5, også behandlet med strålingsenergi som tverrbindingsmiddel).

Tabell 1

Prøve	Polymer	% kom-monomer	I_2 (g/10 min)	Densitet (g/cm^3)	I_{10}/I_2	M_w/M_n
1	SLEP	12,5	16,30	0,8828	7.08	2,00
2	SLEP	23,5	14,70	0,8731	7,39	2,04
3	SLEP	22,5	4,90	0,8736	7,38	1,99
4	SLEP	25,0	0,90	0,8694	6,88	1,91
5	SLEP	23,5	0,47	0,8709	7,57	2,00
6	SLEP	12,5	0,80	0,9015	8,60	2,04
7	Exact™ 3028	NM	1,09	0,9026	5,57	NM
8	Taf-mer™A 4085	NM	3,60	0,8800	NM	NM
9*	Attane™ 4403	13,5	0,76	0,9035	9,09	3,88

* Kun sammenligningseksempel; ikke eksempel på oppfinnelsen

Exact™ er et varemerke for og fremstilt av Exxon Chemical

Tafmer™ er et varemerke for og fremstilt av Mitsui Petrochemical

Attane™ er et varemerke for og fremstilt av Dow Chemical Company.

Alle SLEP-produkter er etylen/1-okten-kopolymerer produsert ved anvendelse av Dow Insite™ Technolgy. Exact™ 3028-harpiksen er en lineær, homogent forgrenet etylen/buten-kopolymerharpiks (6,6 mol% buten) og har en antioksidantpakke som omfatter 170 ppm Irganox 1076™ og 378 ppm trisnonylfenuylfosfitt, mens Tafmer™ A 4085 er en lineær, homogent forgrenet etylen-kopolymerharpiks. Attane™ 4403 er en ultralav-densitet-heterogent forgrenet lineær etylen-1-okten-kopolymer som ikke bare har en antioksidantpakke som omfatter 200 ppm Irganox 1010™, men også har tilsatt 2000 ppm av PEPQ. Alle SLEP-harpiksene har en antioksidantpakke som omfatter 500 ppm Irganox 1076™ og 800 ppm PEPQ.

Eksempel 1: Smelteprosesserte eksempler

Prøvene 2-4, 6 og 9* måles med hensyn på smelteindeks og viskositet ved lav og høy skjærhastighet og reekstruderes deretter på en Werner og Pfeiderer ZSK-53 dobbeltskrueekstruder. Etter reekstruering testes prøvene igjen på smelteindeks og viskositet med lav og høy skjærkraft. Viskositet bestemmes ved anvendelse av et dynamisk mekanisk spektrometer, Rheometrics RMS-800 utstyrt med parallelle plater med diameter 25 mm i den oscillerende skjærkraftmodus. Frekvensveipinger utføres over skjærkraftområdet 0,1 til 100 radianer/sek. ved 15% tørking ved 190°C i en nitrogenatmosfære. Høye skjærhastighetdata måles på et gassekstruderingsreometer med konstant påkjenning (GER) i skjærkraftområdet på ca. 10-1000 sek.$^{-1}$. GER er det samme som beskrevet ovenfor. Resultatene er vist nedenunder i tabell 2.

Tabell 2

Prøve	Smelte-prosessert	Slutt I_2 (g/10 min)	Viskositet ved 0,1 rad/sek. (poise (Pa·sek))	Viskositet ved 100 rad/sek. (poise (Pa·sek))
2	nei	14,4	5740 (574)	3440 (344)
2	ja	14,0	5860 (586)	3510 (351)
4	nei	0,90	96900 (9690)	18800 (1880)
4	ja	0,95	92300 (9230)	18100 (1810)
6	nei	0,80	132000 (13200)	17300 (1730)
6	ja	0,89	122000 (12200)	15820 (1582)
g*	nei	0,76	105000 (1050)	17400 (1740)
g*	ja	0,55	134000 (1340)	17300 (1730)

* Kun sammenligningseksempel, ikke et eksempel på oppfinnelsen

Som dataene i tabell 2 viser, har de homogent forgrenede SLEP-harpikser etter smelteprosessering lavere eller ekvivalent viskositet ved lav skjærkraft (0,1 rad/sek) etter reekstrudering enn som jomfrupolymer, mens det hetrogent forgrendede polyetylen har høyere viskositet ved lav skjærkraft, hvilket indikerer at det hetrogent forgrenede polyetylen har signifikant endret struktur under reekstruderingen, noe som resulterer i vanskeligere prosesserbarhet ved lav skjærkraft. Dis-

se effekter er særlig uttalt ved sammenlikning av prøvene 6 og 9* (som har lignende smelteindeks og densitet som jomfru («ikke-smelteprosesserte»)-polymerer).

Eksempler 1-3: Bestrålingsmodifisering

Eksempel 1: Effekt av γ-bestråling på egenskapene til prøve 1

Tabell 3 viser data angående egenskapene til prøve 1 før og etter bestråling med gamma-pgjenstander.

Tabell 3

Fysikalsk egenskap	Prøve	Prøve 1a	Prøve 1b	Prøve 1c
Mrad	0	3	6	10,5
I_2 (g/10 min)	16,3	9,19	2,48	0,35
I_{10}/I_2	7,08	9,01	11,34	17,37
Densitet (g/cc)	0,8828	0,8821	0,8814	0,8820
M_w	54300	62900	92000	117600
M_n	27300	28100	29900	27900
M_w/M_n	1,989	2,238	3,076	4,215
η(0,1Hz) poise (Pa-sek)	6030 (603)	11800 (1180)	57500 (5750)	165000 (16500)
η(100 Hz) poise (Pa-sek)	3460 (346)	3670 (367)	5340 (534)	6470 (647)
Log η forhold	0,07	0,14	0,28	0,37
ΔLog η(0,1Hz)	NA	0,29	0,98	1,44
ΔLog η(100 Hz)	NA	0,03	0,19	0,27
DRI	0,20	0,69	7,73	43,4
MS^{150} (cN)	0,75	2,40	14,00	NM
MS-forbedring (cN)	NA	0,35	5,77	NM
Hardhet (Shore A)	81,4	79,4	80,2	81,0
Strekkbrudd (psi (MPa))	1000 (6,9)	1112 (7,7)	1283 (8,8)	1179 (8,1)
Påkjenning ved brudd (prosent)	1164	1147	1117	1099

Log η (forhold = log $\eta_{0,1}$ -logη_{100})/log η_{100}

ΔLog η(0,1 Hz) = log $\eta_{0,1}^{m}$-log $\eta_{0,1}^{v}$

ΔLog η(100 Hz) = log $\eta_{100}{}^{m}$-log $\eta_{100}{}^{v}$

MS-forbedring = MS^{150c} - 72,079 $(\log M_w)^2$ + 666,28 $(\log M_w)$ - 1539,5

«NA» betyr «ikke akuelt»

Eksempel 2: Effekt av elektronstrålebestråling på lav og høy skjærhastighetsviskositet for prøve 4

Tabell 4 beskriver smelteindeksendringen og lav og høy skjærkraftviskositetsendring før og etter elektronstrålebestråling (ved 0 og 2,5 Mrad doseringer) for prøve 4. Prøvene var i form av fast polymer med diameter 0,3 cm, nominelt sfæriske pellets som ble beveget gjennom elektronstrålen på vogner som var 150 cm x 130 cm store. Vognene ble fylt med 11 kg pellets for hvert forsøk. Elektronstråleutgangen ble innstilt på 34 milliampere, 4,5 og 86 prosent skanning.

Tabell 4

Fysikalsk egenskap	Prøve 4	Prøve 4a
Mrad	0,00	2,50
η(0,1 Hz) poise (Pa-sek)	96850 (9685)	942000 (94200)
η(100 Hz) poise (Pa-sek)	18820 (1882)	16740 (1674)
Log η(0,1 Hz)	0,17	0,41
ΔLog η(0,1 Hz)	NA	1,0
ΔLog η(100 Hz)	NA	-0,04

Log η (forhold = log $\eta_{0,1}$ -logη_{100})/log η_{100}

ΔLog η(0,1 Hz) = log $\eta_{0,1}{}^{m}$-log $\eta_{0,1}{}^{v}$

ΔLog η(100 Hz) = log $\eta_{100}{}^{m}$-log $\eta_{100}{}^{v}$

«NA» betyr «ikke akuelt»

Eksempel 3

Tabell 5 beskriver smelteindeksendringen og lav og høy skjærkraftviskositetsendring før og etter elektronstrålebestråling (ved 0,75 og 1,0 Mrad doseringer) for prøve 5. Som i eksempel 2 var prøvene i form av fast polymer med diameter

0,3 cm, nominelt sfæriske pellets som ble beveget gjennom elektronstrålen på vogner med dimensjoner 150 cm x 130 cm med 11 kg pellets pr. forsøk. Elektronstråleutgangen og skanningen var det samme som i eksempel 2.

En dose på 0,75 Mrad ble fullført ved å bevege vognen gjennom strålen med 15 meter pr. minutt, en dose på 1,0 Mrad ble foretatt ved å bevege vognen gjennom den samme stråle ved en hastighet på 14 meter pr. minutt.

Tabell 5

Fysikalsk egenskap	Prøve 5	Prøve 5a	Prøve 5b
Mrad	0,00	0,75	1,00
η(0,1 Hz) poise (Pa-sek)	187.200 (18720)	376.800 (37680)	507.700 (50770)
η(100 Hz) poise (Pa-sek)	24.540 (2454)	22.360 (2236)	23.400 (2340)
Log η(0,1 Hz)	0,20	0,28	0,31
ΔLog η(0,1 Hz)	NA	0,30	0,43
ΔLog η(100 Hz)	NA	-0,04	-0,02

Log η (forhold = log $\eta_{0,1}$ -logη_{100})/log η_{100}

ΔLog η(0,1 Hz) = log $\eta_{0,1}{}^{m}$-log $\eta_{0,1}{}^{v}$

ΔLog η(100 Hz) = log $\eta_{100}{}^{m}$-log $\eta_{100}{}^{v}$

«NA» betyr «ikke akuelt»

Eksempler 4-15: Peroksidmodifiering

Peroksidmodifiseringen foretas med en Werner og Pfleiderer ZSK-53 dobbeltskrueekstruder som er en ko-roterende fullstendig interblandingsekstruder som anvender tre-flikede skrueelementer og har evne til skruehastigheter på opptil 450 omdreininger pr. minutt (opm). Ekstruderen har en mateseksjon på 4,0 diameter (212 mm) og fire ytterligere sylinderseksjoner med en lengde på 7,5 diameter (400 mm) hver. ZSK-53-ekstruderen er utstyrt med en avlederventil, girpumpe, skjermendrer og undervannspelletisør. Maksimal produksjon for dette system er 140 kg/time. Produksjonshastigheten for de prøver som er beskrevet her er 45 kg/h.

Eksemplene 4-15 er peroksidmodifisert med Werner og Pfleiderer ZSK-53 dobbeltskrueekstruder. For eksemplene 4-14 er peroksidet Lupersol 130 og for eksempel 15 er peroksidet Lupersol 575. En løsning av det valgte peroksid blandes med metyletylketon (levert av Soutwest Solvents and Chemicals) ved forskjellige vektforhold for å tillate en målstrømhastighet på 1,8 kg/t for alle prøver og mates til ekstruderen med en diafragmautmålingspumpe (Pulsa Feeder modell nr. 7120-S-E). Denne pumpe har en maksimal kapasitet på 11 kg/t ved 10,3 MPa baktrykk. Løsningen mates fra 5,7 liters fødetanker av rustfritt stål, hver av dem belagt med 0,03-0,07 MPa nitrogen. Løsningen blir pumpet fra fødetankene gjennom et mikrobevegelses-flyt-meter (model 6) kalibrert ved 0-6,8 kg/t. Løsningen mates til ekstruderen gjennom en injektor av rustfritt stål innkjøpt fra Werner og Pfleiderer, som har evne til å tilveiebringe justerbare baktrykk på 0-2,1 MPa. Driftstrykk er 4,1-8,3 MPa. Løsningsmiddel og peroksid-biprodukter blir fjernet ved hjelp av et devolatiliseringssystem som består av to "knock-out"-kar av rustfritt stål avkjølt med metylenklorid til en temperatur på -40 til -50°C. Den vakuumpumpe som anvendes er en Beach Russ-høyvakuum-rotasjonspumpe som anvender et "once-through"-oljesystem for å skape forseglingen. Vakuumsystemet har evne til å gi 0,054 til 0,098 MPa absolutt vakuum.

Eksempel 4: Effekt av peroksidtilstning på egenskapene til prøve 2

Tabell 6 viser data angående egenskapene til prøve 2 før og etter peroksidbehandling.

Tabell 6

Fysisk egenskap	Prøve 2*	Prøve 2A	Prøve 2B	Prøve 2C	Prøve 2D
Vekt% Lupersol™ 130	0,000	0,099	0,302	0,573	1,030
Eqs. ROOR/1000C	0,000	0,097	0,296	0,561	1,010
I_2 (g/10 min.)	15,91	12,58	8,01	3,18	0,57
I_{10}/I_2	7,39	7,79	9,15	11,77	12,96
Densitet (g/cc)	0,8733	0,8732	0,8729	0,8730	0,8731
M_w	59700	62900	71400	93100	131600
M_n	29200	30600	29400	30900	30400
M_w/M_n	2,04	2,06	2,43	3,01	4,33
η(0,1 Hz) poise (Pa·sek)	5740 (574)	7410 (741)	14600 (1460)	52770 (5277)	154000 (15400)
η(100 Hz) poise (Pa·sek)	3440 (344)	3640 (364)	4090 (409)	5114 (511)	6430 (643)
Log η-forhold	0,063	0,087	0,153	0,273	0,362
ΔLog η(0,1 Hz)	NA	0,11	0,40	0,96	1,43
ΔLog η(100 Hz)	NA	0,02	0,07	0,17	0,27
DRI	0,19	0,29	0,85	7,10	38,24
Smeltespenning (g)	NM	0,12	2,75	3,66	NA
MS^{150C} (cN)	0,81	NM	3,79	16,45	66,75
MS-forbedring (cN)	NA	NM	0,15	8,00	49,15
Hardhet (type D)	22	22	22	22	22
Strekkbrudd (MPa)	5,3	5,1	5,8	6,4	6,3
Påkjenning ved brudd (%)	1118	1177	1241	1203	1039

* Prøve 2 ble ikke re-ekstrudert
"NM" betyr ikke målt
"NA" betyr ikke aktuelt
Log η-forhold = $(\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100})/\log \eta_{100}$
ΔLog η(0,1 Hz) = $\log \eta_{0,1}^{m} - \log \eta_{0,1}^{v}$
ΔLog η(100 Hz) = $\log \eta_{100}^{m} - \log \eta_{100}^{v}$
MS-forbedring = $MS^{150C} - 72{,}079 (\log M_w)^2 + 666{,}28 (\log M_w) - 1539{,}5$

Eksempel 5: Effekt av peroksidtilsetning på lav og høy skjærhastighetsviskositet for prøve 4

Tabell 7 beskriver smelteindeksendringen og lav og høy skjærkraftviskositetsendring før og etter peroksidbehandling av prøve 4.

Tabell 7

Fysisk egenskap	Prøve 4	Prøve 4B	Prøve 4C	Prøve 4D
Vekt% Lupersol™ 130	0,00	0,30	0,60	1,0
Eqs. ROOR/1000C	0,00	0,29	0,59	0,98
Endelig I_2 (g/10 min.)	0,90	0,13	0,03	NM
η(0,1 Hz) poise (Pa·sek)	96900 (9690)	518000 (51800)	850000 (85000)	1480000 (148000)
η(100 Hz) poise (Pa·sek)	18800 (1880)	17600 (1760)	16320 (1632)	14700 (1470)
Log η-forhold	0,17	0,35	0,41	0,48
ΔLog η(0,1 Hz)	NA	0,72	0,94	1,18
ΔLog η(100 Hz)	NA	-0,03	-0,06	-0,11

NM = ikke målt

NA = ikke aktuelt

Log η-forhold = $(\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100})/\log \eta_{100}$

ΔLog η(0,1 Hz) = $\log \eta_{0,1}^{m} - \log \eta_{0,1}^{v}$

ΔLog η(100 Hz) = $\log \eta_{100}^{m} - \log \eta_{100}^{v}$

Eksempel 6: Effekt av peroksidtilsetning på lav og høy skjærhastighetsviskositet for prøve 5

Tabell 8 beskriver smelteindeksendringen og lav og høy skjærkraftviskositetsendring før og etter peroksidbehandling av prøven 5:

Tabell 8

Fysisk egenskap	Prøve 5	Prøve 5A	Prøve 5B	Prøve 5C	Prøve 5D	Prøve 5E
Vekt% Lupersol™ 130	0,00	0,10	0,30	0,60	1,00	1,50
Eqs. ROOR/1000C	0,00	0,10	0,29	0,59	0,98	1,47
Endelig I_2 (g/10 min.)	0,47	0,39	0,13	0,03	NM	NM
η(0,1 Hz) poise (Pa·sek)	187000 (18700)	302000 (30200)	608000 (60800)	1000000 (100000)	1650000 (165000)	2060000 (206000)
η(100 Hz) poise (Pa·sek)	24500 (2450)	21400 (2140)	19800 (1980)	17520 (1752)	14400 (1440)	13000 (1300)
Log η-forhold	0,19	0,26	0,35	0,41	0,50	0,53
ΔLog η(0,1 Hz)	NA	0,24	. 0,51	0,73	0,95	1,04
ΔLog η(100 Hz)	NA	-0,01	-0,09	-0,15	-0,23	-0,28

NM = ikke målt

NA = ikke aktuelt

Log η-forhold = $(\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100})/\log \eta_{100}$

ΔLog η(0,1 Hz) = $\log \eta_{0,1}^{m} - \log \eta_{0,1}^{v}$

ΔLog η(100 Hz) = $\log \eta_{100}^{m} - \log \eta_{100}^{v}$

Eksempel 7: Effekt av peroksidtilsetning på lav og høy skjærhastighetsviskositet for prøve 5

Tabell 9 beskriver smelteindeksendringen og lav og høy skjærkraftsviskositetsendring før og etter peroksidbehandling for prøvene 4 og 6 (som har lik smelteindeks, men forskjellig densitet):

Tabell 9

Fysisk egenskap	Prøve 4	Prøve 4A	Prøve 6	Prøve 6A
Vekt% Lupersol™ 130	0,00	0,10	0,00	0,10
Eqs. ROOR/1000C	0,00	0,10	0,00	0,10
Endelig I_2 (g/10 min)	0,90	0,80	0,80	0,40
Densitet (g/cm^3)	0,8694	NM	0,9015	NM
η(0,1 Hz) poise (Pa·sek)	96900 (9690)	138000 (13800)	132000 (13200)	285000 (28500)
η(100 Hz) poise (Pa·sek)	18.800 (1880)	15.900 (1590)	17.300 (1730)	(17.300 (1730)
Log η-forhold	0,17	0,22	0,21	0,28
ΔLog η(0,1 Hz)	NA	0,18	NA	0,36
ΔLog η(100 Hz)	NA	-0,06	NA	0,05

NM = ikke målt

NA = ikke aktuelt

Log η-forhold = $(\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100})/\log \eta_{100}$

$\Delta\text{Log } \eta(0,1 \text{ Hz}) = \log \eta_{0,1}^{m} - \log \eta_{0,1}^{v}$

$\Delta\text{Log } \eta(100 \text{ Hz}) = \log \eta_{100}^{m} - \log \eta_{100}^{v}$

Eksempel 8: Effekt av peroksidtilsetning på lav og høy skjærhastighetsviskositet for prøver 6 og 9*

Tabell 10 beskriver smelteindeksendringen og lav og høy skjærkraftviskositetsendring før og etter peroksidbehandling av prøvene 6 og 9* (ved sammenligning av ytelsen til et heterogent forgrenet LLDPE med et SLEP-produkt som har ca. samme smelteindeks og densitet):

Tabell 10

Fysisk egenskap	Prøve 6	Prøve 6A	Prøve 9*	Prøve 9*A
Vekt% Lupersol™ 130	0,00	0,10	0,00	0,10
Eqs. ROOR/1000C	0,00	0,10	0,00	0,10
Endelig I_2 (g/10 min)	0,80	0,43	0,76	0,03
Densitet (g/cm^3)	0,9015	NM	0,9035	NM
η(0,1 Hz) poise (Pa·sek)	132000 (13200)	285000 (28500)	134000 (13400)	1060000 (106000)
η(100 Hz) poise (Pa·sek)	17300 (1730)	17800 (1780)	17400 (1740)	20300 (2030)
Log η-forhold	0,21	0,28	0,25	0,40
ΔLog η(0,1 Hz)	NA	0,36	NA	0,73
ΔLog η(100 Hz)	NA	0,05	NA	0,07

NM = ikke målt

NA = ikke aktuelt

Log η-forhold = $(\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100})/\log \eta_{100}$

ΔLog η(0,1 Hz) = $\log \eta_{0,1}^{m} - \log \eta_{0,1}^{v}$

ΔLog η(100 Hz) = $\log \eta_{100}^{m} - \log \eta_{100}^{v}$

Eksempel 9: Effekt av peroksidtilsetning på lav og høy skjærhastighetsviskositet for prøver 7 og 8

Tabell 11 beskriver beskriver lav og høy skjærkraftviskositetsendring før og etter peroksidbehandling av prøvene 7 og 8:

Tabell 11

Fysisk egenskap	Prøve 7	Prøve 7A	Prøve 8	Prøve 8A
Vekt% Lupersol™ 130	0,00	0,20	0,00	0,20
Eqs. ROOR/1000C	0,00	0,19	0,00	0,19
η (0,1 Hz) poise (Pa·sek)	74900 (7490)	4727000 (472700)	20530 (2053)	38080 (3808)
η/100 Hz) poise (Pa·sek)	27800 (2780)	35000 (3500)	12220 (1222)	16700 (1670)
Log η-forhold	0,10	0,47	0,06	0,08
Δlog η(0,1 Hz)	NA	1,80	NA	0,27
Δlog η(100 Hz)	NA	0,10	NA	0,13

NM = ikke målt

NA = ikke aktuelt

Log η-forhold = $(\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100})/\log \eta_{100}$

ΔLog η(0,1 Hz) = $\log \eta_{0,1}^{m} - \log \eta_{0,1}^{v}$

ΔLog η(100 Hz) = $\log \eta_{100}^{m} - \log \eta_{100}^{v}$

Eksempel 10: Moment-data for prøve 8 etter lavtemperatur-initierings-peroksidbehandling

Tabell 12 beskriver momentresponsen ved 120°C på et Haake Rheocord 9000-serieutstyr før og etter peroksidbehandling av prøve 8:

Tabell 12

% Lupersol™ 575 (vekt%)	Haake opm	Initial-Haake-moment	Moment ved 5 minutter
0**	NM	NM	NM
0,16	10	1525	1600
4	20	2170	2270

** smelteprosessert

NM = ikke målt

Eksempel 11: Dysetrykk av prøve 3 etter peroksidbehandling

Tabell 13 beskriver dysetrykkendringen før og etter peroksidbehandling av prøve 3:

Tabell 13

Fysisk egenskap	Prøve 3	Prøve 3A	Prøve 3B	Prøve 3C
Vekt% Lupersol™ 130	0,00	0,10	0,30	0,60
Eqs. ROOR/1000C	0,00	0,10	0,29	0,59
Endelig I_2 (g/10 min)	4,90	3,50	1,56	0,49
Dysetrykk (MPa)	9,0	9,3	9,7	10,0
Smeltetempertur ved dysen (°C)	128	128	133	133

Eksempel 12: Dysetrykk for prøve 4 etter peroksidbehandling

Tabell 14 beskriver dysetrykkendringen før og etter peroksidbehandling av prøve 4:

Tabell 14

Fysisk egenskap	Prøve 4	Prøve 4A	Prøve 4B
Vekt% Lupersol™ 130	0,00	0,10	0,30
Eqs. ROOR/1000C	0,00	0,10	0,29
Endelig I_2 (g/10 min)	0,90	0,84	0,13
Dysetrykk (MPa)	11,7	11,7	12,1
Smeltetempertur ved dysen (°C)	159	159	160

Eksempel 13: Dysetrykksammenligning av prøvene 6 og 9* etter peroksid-behandling

Tabell 15 beskriver dysetrykkendringen før og etter peroksidbehandling av prøvene 6 og 9* (sammenligning av ytelsen til et heterogent forgrenet LLDPE med et SLEP-produkt som har omtrent samme utgangssmelteindeks og densitet):

Tabell 15

Fysisk egenskap	Prøve 6	Prøve 6A	Prøve 9*	Prøve 9*A
Vekt% Lupersol™ 130	0,00	0,10	0,00	0,10
Eqs. ROOR/1000C	0,00	0,10	0,00	0,10
Endelig I_2 (g/10 min)	0,80	0,43	0,76	0,03
Dysetrykk (MPa)	9,7	10,3	11,0	12,8
Smeltetempertur ved dysen (°C)	212	212	174	174

Disse data viser at når 0,1 vekt% tverrbindingsmiddel settes til prøve 6 i henhold til foreliggende oppfinnelse, er det bare en 0,7 MPa økning i dysetrykk, mens den samme mengde av peroksid-tverrbindingsmiddel tilsatt til prøve 9* (Attane™, en heterogen etylenpolymer) resulterer i en 1,7 MPa økning i dysetrykk. Denne dysetrykkøkning er generelt en indikasjon på høyere høyskjærkraftviskositet, siden polymerekstrudering er et fenomen med høy skjærkraft.

Eksempel 14: Prosent gelbestemmelse for prøve 5 ved 1,5% peroksidnivå

Prosent gel bestemmes for prøve 5 etter modifisering ved anvendelse av 1,5% peroksid (som beskrevet i eksempel 6). Prosent gel ved anvendelse av ASTM D-2765, metode A, hvis beskrivelse her inkorporeres ved referanse. Denne prøve har den laveste utgangssmelteindeks, og som sådan, etter omsetning med den høyeste prosent peroksid, ville den forventes å ha den høyeste prosent gel, dvs. den høyeste molekylvektfraksjon som var omdannet til gel. Overraskende nok har prøve 5, etter modifisering med 1,5% peroksid, fremdeles mindre enn 0,5% gel (som er den nedre testgrense for denne metode). Følgelig har alle andre eksempler i henhold til oppfinnelsen som er peroksid- (eller bestrålings-)modifisert mindre enn 0,5% gel, siden alle andre eksempler enten anvendte mindre peroksid og/eller hadde høyere smelteindekser (dvs. lavere molekylvekt, hvilket vil si at det skulle være mindre sannsynlig med geldannelse, idet alle andre parametre er relativt de samme).

Eksempel 15: Sammenligning av effekten av bestråling og peroksidmodifisering på profilekstrudering

Tabell 16 viser data oppnådd ved profilekstrudering av kjøleskapdørpakninger ved anvendelse av prøve 1 modifisert med γ-pgjenstandbombardement, β-pgjenstand (dvs. elektronstråle-)bombardement og peroksid. I hvert tilfelle ble prøve 1 modifisert for å redusere dens smelteindeks til 10. For γ-pgjenstandbombardement ble prøve 1 eksponert for en 2 Mrad dose av γ-bestråling fra en ^{60}Co-kilde, for β-pgjenstandbombardement ble prøve 1 eksponert for en 2 Mrad dose av β-bestråling i form av en elektronstråle, og for peroksidmodifisering ble Lupersol 130 smelteprosessert med prøve 1 som beskrevet ovenfor for eksemplene 2-12, i en mengde som var tilstrekkelig til å redusere smelteindeksen for prøve 1 til 10.

Tabell 16

Tverrbindingsmiddel	MI	Densitet (g/cm^3)	Smeltetemp. (°C)	Effekt (kg/t)	Linjehastighet (m/min)	Skjærhastighet (s^{-1})	Overflate-kvalitet	Tilstrekkelig smeltestyrke
γ	10	0,88	143	40,5	15,8	6226	Akseptabelt	Ja
γ	10	0,88	121	41,7	16,5	6485	Svakt Mf*	Ja
β	10	0,88	143	39,8	15,5	6101	Akseptabelt	Ja
β	10	0,88	121	39,0	15,2	5994	Akseptabelt	Ja
ROOR	10	0,88	146	39,5	15,4	6068	Akseptabelt	Ja
ROOR	10	0,88	127	43,7	17,1	6724	Akseptabelt	Ja

* Svak smeltefraktur (MF) i dyselinjene

** Tilstrekkelig smeltestyrke betyr at smeltestyrken var tilstrekkelig til å holde fasongen på den ekstruderte profil etter at polymeren kom ut av ekstruderdysen.

Disse data viser at lignende gjennomgang oppnås for en gitt skjærhastighet, overflatekvalitet og smeltestyrke ved anvendelse av forskjellige tverrbindingsmidler for reologimodifisering av prøve 1. Det var ikke mulig å ekstrudere en

profil ved anvendelse av umodifisert prøve 1, siden den hadde for liten smeltestyrke til å holde en profil. Kombinasjonen av den høye skjærhastighet, overflatekvalitet og linjehastighet med tilstrekkelig smeltestyrke er spesielt overraskende for en polymer som er fri for eksterne prosesseringshjelpemidler som i dette tilfellet.

Dataene i tabell 16 illustrerer også at fordelene ved foreliggende oppfinnelse tilveiebringes ved forskjellige smeltetemperaturer. Dette indikerer et vidt prosesseringsparametervindu, noe som tillater mer fleksibilitet i ekstruderingsbetingelsene.

Selv om oppfinnelsen er blitt beskrevet i betydelig detalj i de foregående spesifikke utførelsesformer, skal det forstås at disse utførelsesformer kun er for illustrasjonsformål. Mange varianter og modifikasjoner kan gjøres av en fagmann på området uten å avvike fra oppfinnelsens ånd og ramme.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for forbedring av prosesserbarheten til en termoplastisk etylenpolymer, omfattende å behandle minst én termoplastisk etylenpolymer som har en molekylvektfordeling på mindre enn 3,0, en densitet i et område opptil 0,94 g/cm^3 og en sammensetningsfordelings-forgreningsindeks (CDBI) større enn 50%, med et tverrbindingsmiddel i en mengde som er mindre enn den mengde som ville forårsake mer enn eller lik 0,5 vekt% geldannelse, målt ved hjelp av ASTM D-2765, metode A, under smelteprosesseringsbetingelser, hvor fremgangsmåten tilfredsstiller betingelsene(1), (2) eller (3) som følger:

(1) $\log \eta_{0,1}^{m} \geq \log \eta_{0,1}^{v} + x$ (IV) og

$\log \eta_{100}^{m} \leq \log \eta_{100}^{v} + y$ (V)

hvor $\eta_{0,1}^{m}$ og η_{100}^{m} er viskositene til den modifiserte polymer i poise målt ved 190°C og skjærhastigheter på henholdsvis 0,1 og 100 radianer/sekund, $\eta_{0,1}^{v}$ og η_{100}^{v} er viskositetene til den umodifiserte polymer (dvs. «jomfru»-polymeren) i poise målt ved 190°C og skjærhastigheter på henholdsvis 0,1 og 100 radianer/sekund, x er et tall med en verdi på 0,50 og y er et tall med en verdi på 0,10;

(2) $\log \tau_0^{m} \geq \log \tau_0^{v} + 0,1$ (VI)

hvor $\log \tau_0^{m}$- og $\log \tau_0^{v}$ er log-relaksasjonstider for henholdsvis den reologimodifiserte polymer og polymeren før modifisering; eller

(3) $MS^{m} \geq MS^{v} + 0,5$ cN (VII)

hvor MS^{m} og MS^{v} er smeltestyrker i cN ved 150°C for henholdsvis den reologimodifiserte polymer og den samme polymer før modifisering.

2. Fremgangsmåte for fremstilling av en etylenpolymer som har en molekylvektfordeling på mindre enn 4,0 og mindre enn 0,5 vekt% gel, målt ved hjelp av

ASTM D-2765, metode A, ved tverrbinding av en termoplastisk etylenpolymer som har mindre enn 0,30 vinylumettethet/1000 karbonatomer, en densitet i området 0,85-0,94 g/cm^3 og en sammensetningsfordelings-forgreningsindeks (CDBI) større enn 50%, med et tverrbindingsmiddel.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, hvor etylenpolymeren som underkastes tverrbinding er en lineær eller i alt vesentlig lineær termoplastisk homogen etylenpolymer som har en enkelt smeltetopp mellom -30°C og 150°C, og en molekylvektfordeling som er mindre enn eller lik 3.

4. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-3, hvor den tverrbundne etylenpolymer har en vektmidlere molekylvekt som er større enn 30.000 og et smelteflytforhold, I_{10}/I_2, på minst 7,0.

5. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-4, hvor etylenpolymeren som underkastes tverrbinding har en densitet i et område opptil 0,92 g/cm^3.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 5, hvor polymeren som utsettes for tverrbinding har en densitet i området opptil 0,90 g/cm^3.

7. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-6, hvor etylenpolymeren som utsettes for tverrbinding har fra 0,05 til 1 langkjedede forgreninger/1000 karbonatomer.

8. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-7, hvor etylenpolymeren som utsettes for tverrbinding har en kompositttfordelings-forgreningsindeks (CDBI) som er større enn 70%.

9. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-8, hvor x er lik 0,7 og y er lik 0,01, log-relaksasjonstid økes med en mengde i området fra 0,2 til 6,0 enheter og/eller smeltestyrken til polymeren forbedres med 40%.

10. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-9, som tilfredsstiller alle tre betingelser som er spesifisert i krav 1.

11. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-10, hvor tverrbindingsmidlet er et varmeaktivert tverrbindingsmiddel.

12. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-10, hvor tverrbindingsmidlet er bestråling.

13. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-12, hvor den minst ene termoplastiske etylenpolymer er en i alt vesentlig lineær etylenpolymer.

14. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene 1-13, som ytterligere omfatter å blande minst én umodifisert polymer med den reologimodifiserte polymer.

15. Etylenpolymer med mindre enn 0,5 vekt% gel, målt ved hjelp av ASTM D-2765, metode A, en sammensetningsfordelings-forgreningsindeks (CDBI) på mer enn 50%, en densitet i området opptil 0,94 g/cm^3 og en molekylvektfordeling på mindre enn 4,0, som kan karakteriseres ved minst én av de følgende ligninger:

(1) $$Z \leq (\log \eta_{0,1} - \log \eta_{100})/\log \eta_{100} \quad \text{(I)}$$

$$\log \tau_0 = m \cdot \log (\eta_0) - b \quad \text{(II)}$$

$$K \leq MS^{150\,C} - 72{,}079 \times (\log M_w)^2 + 666{,}28 \times (\log M_w) - 1539{,}5 \quad \text{(III)}$$

hvor η_0 er null-skjærhastighetsviskositet for polymeren, $\eta_{0,1}$ er viskositeten til polymeren målt ved 190°C og en skjærhastighet på 0,1 radianer/sekund, η_{100} er viskositeten til polymeren ved en skjærhastighet på 100 radianer/sekund, τ_0 er relaksasjonstiden til polymeren, Z, er ét tall med en verdi på 0,30, m er et tall med en verdi større enn eller lik 1,070, b er et tall som har en verdi mindre enn eller lik 5,950, K er et tall lik 0,50, MS^{150C} er smeltestyrken for polymeren i cN målt ved 150°C, og M_w er den vektmidlere molekylvekt for polymeren, og er oppnåelig ved fremgangsmåten i henhold til hvilket som helst av kravene 1-15.

16. Polymer som angitt i krav 15, som har en Z-verdi lik 0,34, en m-verdi større enn eller lik 1,080, en b-verdi mindre enn eller lik 5,900 og/eller en K-verdi på 2,00 cN.

17. Polymer som angitt i krav 15, som har en Z-verdi lik 0,40, en m-verdi større enn eller lik 1.090, en b-verdi mindre enn eller lik 5,800 og/eller en K-verdi på 4,00 cN.

18. Polymer som angitt i hvilket som helst av kravene 15-17, som tilfredsstiller minst to av ligningene (I), (II) og (III).

19. Polymer som angitt i krav 18, som tilfredsstiller alle tre ligningene (I), (II) og (III).

20. Polymer som angitt i hvilket som helst av kravene 15-19, som har en densitet i et område opptil 0,90 g/cm^3.

21. Reologimodifiserte polymerer for fremstilling av formstøpte gjenstander, omfattende minst én termoplastisk etylenpolymer som har en densitet i området opptil 0,94 g/cm^3 og en CDBI større enn 50%, behandlet med et tverrbindingsmiddel i en mengde som er mindre enn tilstrekkelig til å forårsake dannelse av 0,5 vekt% eller mer av gel under smelteprosesseringsbetingelser og allikevel tilstrekkelig til å tilfredsstille følgende betingelse:

(1) $\log \eta_{0,1}{}^{m} \geq \log \eta_{0,1}{}^{v} + x$ (IV) og

$\log \eta_{100}{}^{m} \leq \log \eta_{100}{}^{v} + y$ (V)

hvor $\eta_{0,1}{}^{m}$ og $\eta_{100}{}^{m}$ er viskositene til den modifiserte polymer i poise målt ved 190°C og skjærhastigheter på henholdsvis 0,1 og 100 radianer/sekund, $\eta_{0,1}{}^{v}$ og $\eta_{100}{}^{v}$ er viskositetene til den umodifiserte polymer (dvs. «jomfru»-polymeren) i poise målt ved 190°C og skjærhastigheter på henholdsvis 0,1 og 100 radianer/sekund, x er et tall med en verdi på 0,50 og y er et tall med en verdi på 0,10;

(2) $\log \tau_0^m \geq \log \tau_0^v + 0,1$ (VI)

hvor $\log \tau_0^m$ og $\log \tau_0^v$ er log-relaksasjonstider for henholdsvis den reologimodifiserte polymer og polymeren før modifisering; eller

(3) $MS^m \geq MS^v + 0,5$ cN (VII)

hvor MS^m og MS^v er smeltestyrker i cN ved 150°C for henholdsvis den reologimodifiserte polymer og den samme polymer før modifisering, etter at mellomproduktet er prosessert under smelteprosesseringsbetingelser.

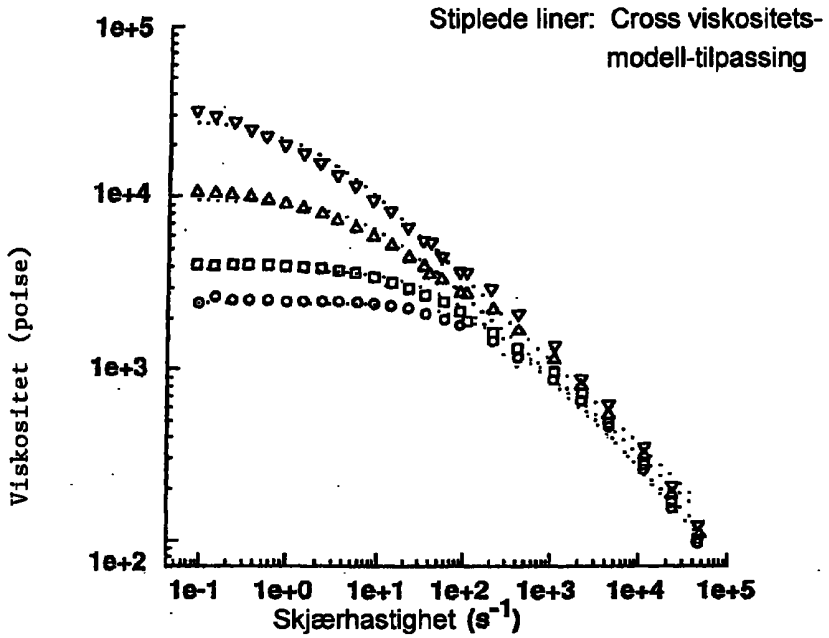
22. Reologimodifiserte polymerer som angitt i krav 21, hvor mellomproduktet omfatter minst én termoplastisk etylenpolymer i form av pellets som er blitt sprøytet, belagt eller blandet med et varmeaktivert tverrbindingsmiddel.

23. Reologimodifiserte polymerer som angitt i krav 22, hvor det varmeaktiverte tverrbindingsmiddel er tilstede i en mengde i området 0,30 til 1,50 ekvivalenter av den friradikal-genererende komponent i tverrbindingsmidlet/1000 karbonatomer.

24. Reologimodifiserte polymerer som angitt i hvilket som helst av kravene 21-23, hvor den minst ene termoplastiske polymer har en densitet i et område opptil 0,90 g/cm^3.

25. Anvnendelse av en reologimodifisert polymer for fremstilling av formstøpte gjenstander.

FIG.1



▽ **SM8400: 9MRad, 4.7 $I_2$19.2I_{10}/I_2, 0.8717** g/cm3

△ **SM8400: 5MRad, 13.3I_2 13.5I_{10}/I_2, 0.8731** g/cm3

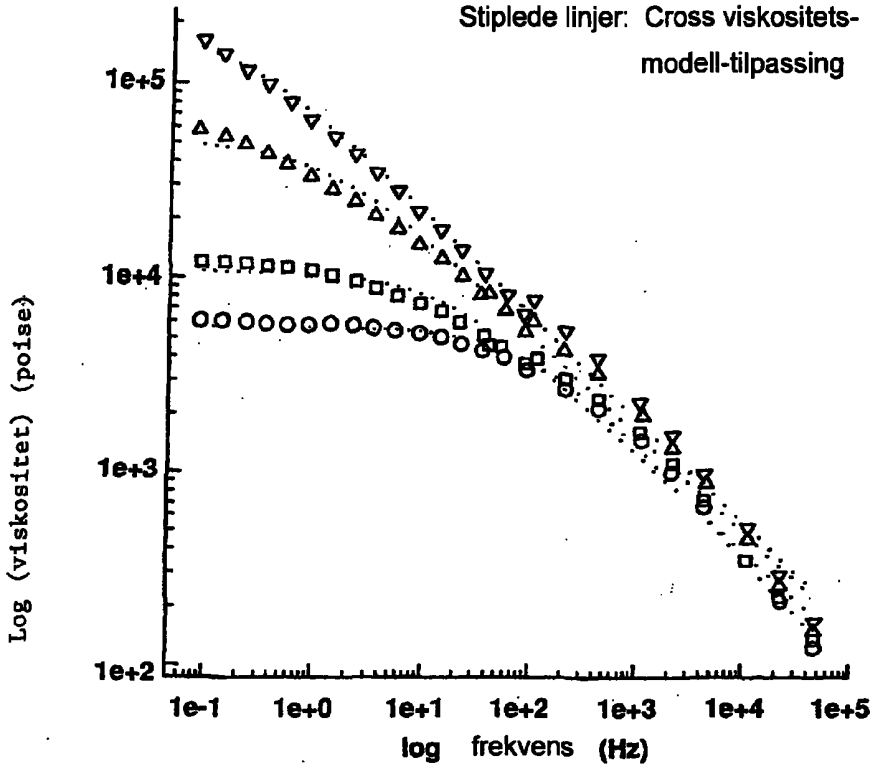
□ **SM8400: 2MRad, 25.4I_2 8.1I_{10}/I_2, 0.8726**

○ **SM8400** Kontroll: **32.2I_2,7.2I_{10}/I_2, 0.8727** g/cm3

$$\eta=\eta_0(1+(\tau_0\gamma)^a)^{-1}$$

SM8400 Kontroll:η_0 **=2459,**τ_0**= 0.004216, a= 0.5974**
SM8400 2MRad:η_0 **=3845,**τ_0**= 0.0170, a= 0.5189**
SM8400 5MRad:η_0 **=9599,**τ_0**= 0.1190, a= 0.4838**
SM8400 9MRad:η_0 **=28077,**τ_0**= 0.6232, a = 0.4984**

FIG.2



▽ **HM1100: 9 Mrad , 0.35I_2, 17.4I_{10}/ I_2, 0.882** g/cm3

△ **HM1100: 5 MRad , 2.5I_2, 11.3I_{10}/I_2, 0.881** g/cm3

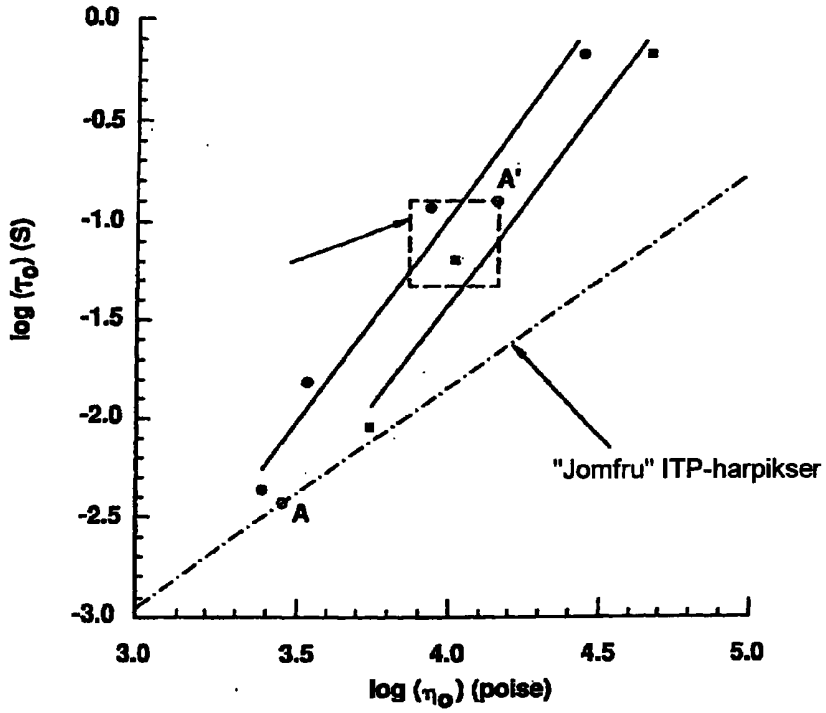
□ **HM1100: 2 MRad , 9.2I_2, 9.0I_{10}/I_2 , 0.882** g/cm3

○ **HM1100:** Kontroll, **16.3I_2, 7.1I_{10}/I_2 , 0.883** g/cm3

$$\eta = \eta_0(1+(\tau_0\gamma)^a)^{-1}$$

HM1100 Kontroll:η_0 **=5690,**τ_0 **= 0.008591, a= 0.6157**
HM1100 2MRad:η_0 **=10727,**τ_0 **= 0.0609, a= 0.5144**
HM1100 5MRad:η_0 **=50509,**τ_0 **= 0.7630, a= 0.5157**
HM1100 9MRad:η_0 **=181027,**τ_0 **= 4.3939, a = 0.5395**

FIG.3



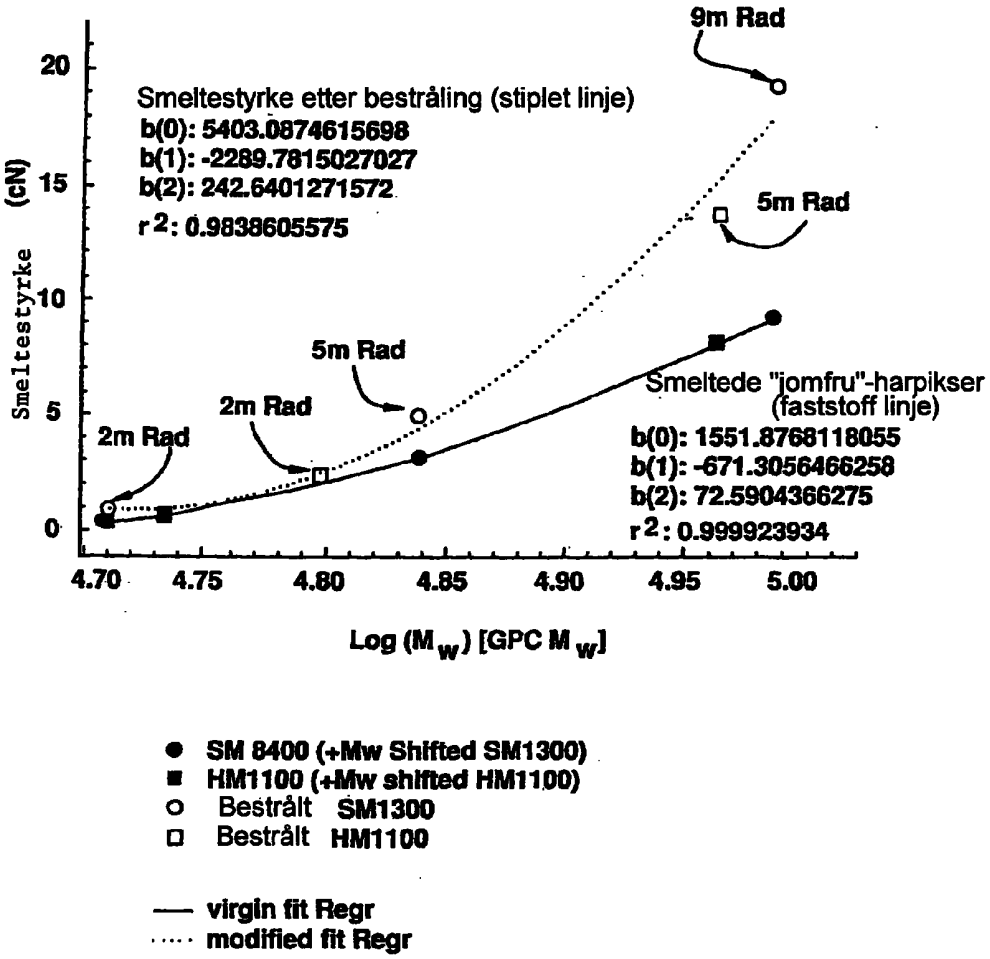
• γ- bestrålt **SM8400**
▪ γ- bestrålt **HM1100**

"Jomfru"-harpikser
log (τ_o) = 1.0663 x log (η_o) -6.1242
r^2: 0.9427

γ- bestrålt **HM1100:**
log (τ_o) = 1.9755 x log (η_o) -9.3570
r^2: 0,9732

γ- bestrålt **SM8400:**
log (τ_o) = 2.0146 x log (η_o) -9.0780
r^2: 0.9820

FIG.4


9m Rad
Smeltestyrke etter bestråling (stiplet linje)
b(0): 5403.0874615698
b(1): -2289.7815027027
b(2): 242.6401271572
r2: 0.9838605575
5m Rad
5m Rad
2m Rad
2m Rad
Smeltede "jomfru"-harpikser
(faststoff linje)
b(0): 1551.8768118055
b(1): -671.3056466258
b(2): 72.5904366275
r2: 0.999923934
Smeltestyrke (cN)
20
15
10
5
0
4.70
4.75
4.80
4.85
4.90
4.95
5.00
Log (Mw) [GPC Mw]
SM 8400 (+Mw Shifted SM1300)
HM1100 (+Mw shifted HM1100)
Bestrålt SM1300
Bestrålt HM1100
virgin fit Regr
modified fit Regr