

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 922878 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 922878

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F285/00
C08F291/18
C08F267/04
C08F283/01

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 18.06.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 18.06.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 22.12.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

21.06.1991 US 718681

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Himont Incorporated, 2801 Centerville Road, Wilmington, Del. 19850-5439, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •DeNicola, Jr., Anthony J., Newark, DE 19713, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Galli, Paolo, Italia, ITALIA, (IT)

3 •Guhaniyogi, Suhas C., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

4 •Smith, Jeanine A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä vinyylimonomereiden oksastamiseksi hiukkasmaisille olefiinipolymeereille

Förfarande för ympning av vinylmonomerer på partikelformiga olefinpolymerer

Menetelmä vinyylimonomeeriin oksastamiseksi hiukkasmaisille olefiinipolymeereille

5 On tunnettua oksastaa polymeroitumattomia vinyylimonomeereja, kuten maleiininhydridiä, polyolefiinieihiin. Tunnetuilla eri menetelmillä on kuitenkin lukuisia huonoja puolia.

10 Eräässä tunnetussa menetelmässä polyolefiini liuotetaan liuottimeen, tyypillisesti hiilivetyliuottimeen, mitä seuraa peroksidi-initiaattorin ja maleiininhydridin lisäys. Oksastus suoritetaan tavallisesti yli 125 °C:n lämpötilassa, tavallisemmin 130 - 150 °C:ssa. Tämä oksastusmenetelmä on kallis, osaksi liuottimen talteenottotarpeen vuoksi. Lisäksi polyolefiiniin oksastettavan monomeerin, kuten maleiininhydridin määrä ei tavallisesti voi 15 olla enempää kuin 3 paino-%. Polyolefiinin ollessa propeenin johtaa oksastaminen tällä menetelmällä huomattavaan hajoamiseen käytettyjen suhteellisen korkeiden lämpötilojen vuoksi. Kun oksastettava polyolefiini on polyeteeni, 20 tapahtuu ei-toivottua silloittumista, joka sekin on tulosta suhteellisen korkeista oksastuslämpötiloista.

Toiseen tekniikan tason mukaiseen oksastusmenetelmään kuuluu suulakepuristusvaihe, jossa monomeeri, esim. maleiininhydridi ja peroksidi-initiaattori, seostetaan 25 polyolefiiniin ja saatu seos suulakepuristetaan. Koska suulakepuristus täytyy suorittaa suhteellisen korkeassa lämpötilassa, esiintyy polypropeenin tapauksessa ei-toivottua hajoamista ja polyeteenin tapauksessa ei-toivottua silloittumista. Lisäksi oksastusteho on heikko niin, että 30 polyolefiiniin oksastettavan monomeerin, kuten maleiininhydridin määrä voi olla 2 paino-% tai pienempi. Lisäksi reagoimattoman monomeerin poisto polyolefiinista on vaikeaa ja kallista.

35 Eräs toinen tekniikan tason mukainen menetelmä on kuiva prosessi, jossa polyolefiini pannaan jauheena sul-

jettuun reaktoriin sekoittaen, ja kun happea ei ole läsnä, tuodaan peroksidi-initiaattori ja monomeeri. Suhteellisen korkea lämpötila on tarpeen, yleensä vähintään 130 °C ja joskus korkeampi. Menetelmä on epäedullinen ei-toivotun hajoamisen (propeenilla) tai liiallisen silloittumisen (polyeteenillä) vuoksi.

Sitä vastoin, kuten tästä eteenpäin tarkemmin selitetään, voitetaan keksinnössä edellä mainitut haitat oleellisesti (a) käyttämällä huokoista polyolefiinia, (b) suorittamalla oksastus huomattavasti matalammassa lämpötilassa, tyypillisesti 60 - 125 °C:ssa peroksidi-initiaattoria käyttäen ja/tai (c) suorittamalla oksastus huoneenlämpötilasta 100 °C:seen käyttäen säteilytystä vapaaradikaalien kehittämiseen oksastusta varten, tai edullisesti yhdistelmänä vaihtoehtoja (a) ja (b) tai (a) ja (c). Tuloksena on korkeampi oksatustehokkuus, hajoamisen ja/tai silloittumisen väheneminen tai eliminoituminen ja molekyyli-painoretentio. Huokoista polyolefiinia käytettäessä voidaan työskennellä vapaasti virtaavan jauheen kanssa, joka pystyy suureen nesteabsorptioon ja paakkuuntumista esiintyy vain vähän tai ei lainkaan.

Keksintö koskee tasaisesti oksastettua hiukkasmaista polyolefiinimateriaalia, joka on muodostettu vapaaradikaali-initioidusti oksastamalla vähintään yhtä homopolyme-roitumatonta vinyylimonomeeria hiukkasmaisen polyolefiinipolymeerimateriaalin vapaaradikaalipaikkoihin, jonka materiaalin (a) huokostilavuusosuus on vähintään noin 0,07 ja sen % huokosista yli 40 % on halkaisijaltaan suurempia kuin 1 mikroni; ja (b) painokeskimääräinen halkaisija on alueella noin 0,4 - 7 mm. Hiukkasmaiseen polyolefiinimateriaaliin oksastetun vinyylimonomeerin määrä on noin 0,1 - 10 %, edullisesti noin 0,3 - 5,0 % oksastetun olefiinipolymeerituotteen kokonaispainosta, ja oksastettu vinyylimonomeeri on tasaisesti jakautunut kaikkialla olefiinipolymeerimateriaalihiukkasiin.

Sekä suuruudeltaan vähintään noin 0,07 oleva huokostilavuus että sellainen huokoshalkaisija, jossa yli 40 % hiukkasten huokosista on halkaisijaltaan yli 1 mikronia, ovat kriittisiä keksinnön mukaisen olefiinipolymeerimateriaalin valmistuksessa. Tällaisissa olefiinipolymeerimateriaaleissa vinyylimonomeerin oksastuminen tapahtuu koko hiukkasmateriaalin sisäpuolella samoin kuin sen ulkopinnalla, mistä on tuloksena oksaspolymeerin oleellisesti tasainen jakautuminen koko olefiinipolymeeripartikkeleissa. Näistä materiaaleista poiketen ei kaupallisilla hiukkasmuodossa olevilla eteeni- ja propeenipolymeereillä, edes niillä, joilla on jokseenkin suuri pinta-ala ja huokoisuus, saada oksaspolymeerejä, joissa oksastunut vinyylimonomeeri on sisäisesti tasaisesti jakautunut, koska niiltä puuttuu yhdistelmä vaaditusta huokoshalkaisijasta ja suuresta huokostilavuusosuudesta, jotka ovat oleellisia keksinnön mukaisesti oksastettujen olefiinipolymeerituotteiden valmistuksessa.

Oksastettu hiukkasmainen olefiinipolymeerimateriaali voidaan keksinnössä edelleen valmistaa jommalla kummalla seuraavista menetelmistä.

Ensinnäkin oksastettu polyolefiinimateriaali voidaan valmistaa

(a) säteilyttämällä hiukkasmaista olefiinipolymeerimateriaalia noin 10 - 85 °C:n lämpötilassa suurenergisellä ionisoivalla säteilyllä vapaaradikaalipaikkojen tuottamiseksi olefiinipolymeerimateriaaliin;

(b) käsittelemällä säteilytetty hiukkasmainen olefiinipolymeerimateriaali korkeintaan noin 100 °C:n lämpötilassa vähintään noin 3 minuuttia noin 0,2 - 20 paino-%:lla, käytetyn olefiinipolymeerin ja oksastusmonomeerin yhteispainosta laskettuna, vähintään yhtä vapaaradikaalipolymeroitumatonta mutta vapaaradikaalioksastuvaa vinyylimonomeeria;

(c) samanaikaisesti tai jommassa kummassa järjestyksessä peräkkäin

(1) deaktivoimalla oleellisesti kaikki saadussa oksastetussa hiukkasmaisessa olefiinipolymeerimateriaalissa olevat vapaaradikaalijäämät, ja

(2) poistamalla kyseisestä materiaalista kaikki reagoimaton oksastusmonomeeri;

pidettäessä hiukkasmainen olefiinipolymeerimateriaali oleellisesti ei-hapettavassa ympäristössä kaikkien vaiheiden ajan ainakin siihen saakka, kunnes vapaaradikaalijäämien deaktivointi on suoritettu.

Toisessa keksinnön mukaisessa menetelmässä hiukkasmainen olefiinipolymeerimateriaali käsitellään noin 60 - 125 °C:n lämpötilassa noin 0,1 - 6,0 pph:lla (paino-osaa 100 olefiinipolymeerimateriaalin paino-osaa kohti) orgaanista kemiallista yhdistettä, joka on vapaaradikaalipolymerointi-initiaattori ja jonka hajoamisen puoliintumisaika on noin 1 - 240 minuuttia käytetyssä lämpötilassa.

Initiaattorikäsittelyvaiheen kanssa yhtä aikaa tai sen jälkeen, päällettäin tai eriaikaisesti, polymeerimateriaali käsitellään noin 0,2 - 20 paino-%:lla, käytetyn olefiinipolymeerin ja oksastusmonomeerin yhteispainosta laskettuna, vähintään yhtä oksastusmonomeeria. Käytetty lämpötila koko monomeerikäsittelyn ajan on samalla alueella kuin edellä esitettiin initiaattorikäsittelyn kohdalla.

Oksastusvaiheen, ts. oksastusmonomeerikäsittelyvaiheen ja sitä seuraavan retentio-olosuhteissa tapahtuvan pidätysjakson jälkeen kaikki reagoimaton monomeeri poistetaan saadusta oksastetusta hiukkasmaisesta olefiinipolymeerimateriaalista ja reagoimattoman initiaattorin hajoamista ja vapaaradikaalijäämien deaktivoitumista edistetään esim. lämpötilakorotuksella. Koko prosessin ajan polymeerimateriaali pidetään oleellisesti ei-hapettavassa ympäristössä.

Kaikki hakemuksessa käytetyt osat ja prosentit ovat painon mukaisia ellei toisin ole huomautettu.

Keksinnön mukaisessa olefiinipolymeerien oksasko-
polymerointimenetelmässä käyttökelpoinen olefiinipolymeeri-
5 rimateriaali on

(a) lineaarinen tai haaroittunut homopolymeeri
 C_2-C_8 -1-olefiinista;

(b) satunnaiskopolymeeri lineaarisesta tai haaroit-
tuneesta C_2-C_8 -1-olefiinista toisen olefiinin kanssa, joka
10 on jokin C_2-C_{10} -1-olefiini sillä edellytyksellä, että toi-
sen olefiinin ollessa eteeni on polymeroituneen eteenin
maksimipitoisuus noin 10 %, edullisesti noin 4 %, olefiini-
nin ollessa propeenin ja toisen olefiinin C_4-C_{10} -1-olefiini,
on sen maksimipitoisuus polymeroituneena noin 20 %,
15 edullisesti noin 16 %, ja olefiinin ollessa eteeni ja toi-
sen olefiinin ollessa C_3-C_{10} -1-olefiini on sen maksimipi-
toisuus polymeroituneena noin 10 %, edullisesti noin 5 %;

(c) terpolymeeri lineaarisesta tai haaroittuneesta
 C_3-C_8 -1-olefiinista ja kahdesta erilaisesta olefiinista,
20 joita ovat eteeni ja C_4-C_8 -1-olefiinit sillä edellytyksel-
lä, että eteenin ollessa toinen kahdesta erilaisesta ole-
fiinista on polymeroituneen eteenin maksimipitoisuus noin
5 %, edullisesti noin 4 %, ja kun kumpikin erilaisista
olefiineista on C_4-C_{10} -1-olefiini, on kahden erilaisen
25 C_4-C_8 -1-olefiinin maksimipitoisuus polymeroituneena noin
20 %, edullisesti noin 16 %; tai

(d) homopolymeeri (A):sta tai satunnaiskopolymeeri
(b):stä iskumodifioituna noin 10 - 60 %:lla,

(i) eteenipropeenikumia, jonka eteenipitoisuus on
30 noin 7 - 70 %, edullisesti noin 10 - 40 %, ja edullisimmin
eteenipropeenikumi, jonka eteenipitoisuus on noin 7 -
40 %,

(ii) eteeni/buteeni-1-kopolymeerikumi (EBR), jonka
eteenipitoisuus on noin 30 - 70 %,

(iii) propeeni/buteeni-1-kopolymeerikumi (PBR), jonka buteeni-1-pitoisuus on noin 30 - 70 %,

(iv) eteeni/propeenidieenimonomeerikumi (EPDM), jonka eteenipitoisuus on noin 30 - 70 % ja dieenipitoisuus
5 noin 1 - 10 %.

(v) eteeni/propeeni/buteeni-terpolymeerikumi (EPBR), jonka propeenipitoisuus on noin 1 - 10 % ja buteenipitoisuus noin 30 - 70 % tai propeenipitoisuus noin 30 - 70 % ja buteenipitoisuus noin 1 - 10 %.

10 C_2 - C_8 - 1-olefiineja, joita voidaan käyttää edellisten olefiinipolymeerimateriaalien valmistuksessa ovat eteeni, propeeni, 1-buteeni, 3-metyyli-1-buteeni, 3,4-dimetyyli-1-buteeni, 1-penteeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-hekseeni, 3-metyyli-1-hekseeni, 1-hepteeni ja vastaavat.

15 C_3 - C_{10} -1-olefiineja, joita voidaan käyttää edellä esitettyjen olefiinipolymeepolymeerimateriaalien valmistuksessa, ovat lineaariset ja haaroittuneet olefiinit, joissa on vähintään 3 hiiliatomia.

Kun olefiinipolymeeri on eteenihomopolymeeri, on
20 sen tiheys $0,91 \text{ g/cm}^3$ tai suurempi ja kun olefiinipolymeeri on kopolymeeri eteenistä ja C_{3-10} -alfa-olefiinista, on sen tiheys $0,91 \text{ g/cm}^3$ tai suurempi. Sopivia eteenikopolymeerejä ovat eteeni/buteeni-1, eteeni/hekseeni-1 ja eteeni/4-metyyli-1-penteeni. Eteenikopolymeeri voi olla HDPE tai LLDPE ja eteenihomopolymeeri voi olla HDPE tai LDPE. Tyypillisesti LLDPE:n ja LDPE:n tiheys on $0,91 \text{ g/cm}^3$ tai suurempi ja HDPE:n tiheys $0,95 \text{ g/cm}^3$ tai suurempi.
25

Homopolymeerit ja satunnaiskopolymeerit eteenistä, propeenista ja 1-buteenista ovat edullisia. Eteeneistä
30 HDPE ja LLDPE ovat edullisia.

Sopivia hiukkaskuotoja keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyille olefiinipolymeerimateriaalille ovat jauhe, hiutaleet, rakeet, palloset, kuutiot ja vastaavat. Pallomaiset hiukkaskuodot, joiden huokostilavuusosuus on
35 vähintään noin 0,07, edullisesti vähintään noin 0,2, ovat

edullisia. Pallomaisia olefiinipolymeerihiukkasia, joiden huokostilavuusosuus on vähintään noin 0,2, saadaan käyttämällä EP-patenttihakemuksen O 395 083 esimerkeissä 2, 3 ja 4 esitetyn tyyppistä katalyyttiä.

5 Keksinnön mukaisessa säteilytysmenetelmässä muodostetaan säteilyttämällä hiukasmaiseen olefiinipolymeerimateriaaliin vapaaradikaali- tai aktiivisia kohtia ennen polymeerin altistusta oksasmonomeer(e)ille. Säteilytys monomeerin poissa ollessa on edullista, joskin hyötyaste
10 vaihtelee eri monomeereilla.

Säteilytys suoritetaan menetelmällä ja tavalla, joka on esitetty US-patenttihakemuksessa 07/604 553, jonka sisältö esitetään viitteeksi.

15 Keksinnössä käytetty peroksidi-initiaattoriksidi-käsittely suoritetaan menetelmällä ja tavalla, joka on esitetty US-patenttihakemuksessa 07/625 287, jonka sisältö esitetään viitteeksi.

20 Keksinnön mukaista menetelmää ilmentää yhdistelmä vaiheista, jotka yhdessä sallivat olefiinioksaopolymeerien valmistuksen paitsi korkealla konversiolla (monomeerikuluksella) myös korkealla oksastustehokkuusasteella. Lisäksi olefiinipolymeerirungon hajoaminen minimoituu, jolloin välttyään sellaisten oksaopolymeerien valmistuksesta, joiden sulavirtausnopeus on oleellisesti suurempi kuin olefiinipolymeerilähtörungon, seikka, joka voi vaikuttaa haitallisesti oksaopolymeerin työstökäyttäytymiseen.
25

30 Esimerkkejä keksinnössä käyttökelpoisista oksasmonomeereista ovat tyydyttymättömät sykliset anhydridit sekä niiden alifaattiset diesteri- ja dihappojohdannaiset. Sopivia oksasmonomeereja ovat maleiinianhydridi, lineaarinen ja haaroittunut C_{1-10} -dialkyyylimaleaatti, lineaarinen ja haaroittunut C_{1-10} -dialkyylifumaraatti, itakoninianhydridi, itakonihiapon lineaariset ja haaroittuneet C_{1-10} -dialkyyliesterit, maleiinihappo, fumaarihappo, itakonihappo sekä niiden seokset.
35

Esimerkki 1

400 g hienojakoista, huokoista propeenihomopoly-
meeriä (LBD-406A, myy HIMONT Italia S.r.l) pantiin 1 lit-
ran lasireaktoriin, jossa oli kuumennusvaippa ja spiraali-
juoksupyörä. Polymeeri on yleisesti pallomaisina hiukka-
sina, joilla oli seuraavat ominaisuudet: nimellissulavir-
tausnopeus (ASTM menetelmä D 1238-82, olosuhteet L) 8 dg/
min; rajaviskositeetti (artikkelissa J.H. Elliott et al.,
J. Applied Polym. Sci 14, 2947 - 2963 (1970) esitetty me-
netelmä - polymeeri liuotettiin dekahydronaftaleeniin
135 °C:ssa) 2,4 dl/g; painokeskimääräinen halkaisija
2,0 mm; ja huokostilavuusosuus (elohopeahuokoisuusmenetel-
mä) 0,33. Yli 90 %:lla huokoisten hiukkasten huokosista
oli yli 1 mikronin halkaisija.

Reaktoria huuhdottiin typellä huoneen lämpötilassa
15 minuuttia (alle 0,004 tilavuus-% aktiivihappipitoisuu-
teen), kuumennettiin 100 °C:seen kierrättämällä kuumaa
öljyä reaktorivaipan läpi ja tasapainoitettiin tähän läm-
pötilaan jatkamalla typpiuhuhtelua ja sekoitusta 225 rpm
nopeudella. Sen jälkeen huuhtelu lopetettiin, paine reak-
torissa säädettiin 14 kPa:in ja lisättiin 20 ml tert-bu-
tyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatin happivapaata mineraali-
alkoholiliuosta, joka sisälsi 10 g peroksiesteriä, jonka
puoliintumisaika 100 °C:ssa on 26 minuuttia. 15 minuutin
kuluttua reaktoriin sumutettiin 13,2 g maleiinianhydridia,
joka oli ennalta kuumennettu 60 °C:seen sen muuttamiseksi
nestemäiseen tilaan, nopeudella 0,2 pph (osaa 100 polypro-
peeniosaa kohti, painon mukaan) minuutissa. Koko lisäys-
aika oli noin 16 minuuttia. Reaktori pidettiin 100 °C:ssa
ja sekoitusta jatkettiin 60 min sen jälkeen kun kaikki
maleiinianhydridi oli lisätty.

Oksastusvaiheen lopussa reaktoria huuhdottiin ty-
pellä 15 minuuttia ja reaktorin sisältö kuumennettiin sit-
ten 130 °C:seen huuhtomalla kuumennetulla typellä. Reakto-
rin lämpötila pidettiin 130 °C:ssa 30 minuuttia, jona ai-

kana kaikki reagoimaton maleiininhydridi pyyhkäistiin ulos reaktorista typpivirrassa. Typpivaipan alla tapahtuneen jäähtymisen jälkeen reaktoriin jäljelle jäänyt vapaasti virtaava kiinteä tuote poistettiin sieltä. Tuotteelle oli ominaista erinomainen molekyylipainoretentio.

Vertailuesimerkki

Käytettiin esimerkin 1 mukaista menetelmää ja aineita sillä poikkeuksella, että reaktiolämpötila oli 150 °C. Peroksidi oli Lupersol 101, jonka puoliintumisaika oli 30 minuuttia reaktiolämpötilassa, ja käytetyn peroksidin määrä oli 5,6 ml. Peroksidi oli 98 % puhdasta. Tuotteelle oli ominaista oleellinen hajoamisaste.

Esimerkki 2

Esimerkki havainnollistaa keksinnön mukaista oksastettua olefiinipolymeeriä sekä sen valmistusmenetelmää.

(a) Polymeerin säteilytys

Hienojakoisella, huokoisella propeenihomopolymeerillä (LBD-406A, myy HIMONT Italia S.r.l) oli seuraavat ominaisuudet: nimellissulavirtausnopeus (ASTM menetelmä D 1238 - 82, olosuhteet L) 8 dg/min; rajaviskositeetti (artikkelissa J.H. Elliott et al., J. Applied Polym. Sci 14, 2947 - 2963 (1970) esitetty menetelmä - polymeeri liuotettiin dekahydronaftaleeniin 135 °C:ssa) 1,89 dl/g; uuttuvuus metyleenikloridiin 2,0 p-%; painokeskimääräinen halkaisija 1,88 mm; ja huokostilavuusosuus (elohopeahuokosuusmenetelmä) 0,45. Yli 90 %:lla huokoisten hiukkasten huokosista oli yli 1 mikronin halkaisija.

Polypropeeni (400 g), joka oli oleellisesti vapaa aktiivisesta hapesta, pantiin liikkuvalle hihnalle noin 2 cm paksun pulveripatjan muodostamiseksi, joka patja vietiin hihnalla elektronisäteilyyn, joka oli saatu aikaan 2 MeV Van de Graaf - generaattorilla, joka toimi 312 mikroamperin säteilyvirralla. Hihnan nopeus säädettiin noin 30 Mrad/min annosnopeuden mukaiseksi. Ympäristö tai kaasukehä säteilykammion sisällä koostui oleellisesti typpi-

kaasusta, aktiivinen happipitoisuus pidettiin alle 0,004 tilavuus-%:ssa. Kammio oli vallitsevassa lämpötilassa (23 °C).

(b) Käsittely oksastumonomeerilla

5 Säteilytetty polypropeeni vietiin hihnalla säteilykammioista oksastuspolymerointireaktoriin vallitsevassa (23 °C) lämpötilassa, jossa sitä sekoitettiin ja sekoitettuun jauheeseen lisättiin sumuttaen 13,2 g nestemäistä maleiinianhydridimonomeeria (3,3 % maleiinianhydridiä monomeerin ja polypropeenin kokonaismäärästä laskettuna) nopeudella noin 1,0 g/min. Oksastusreaktori ja siirtosysteemi säteilytettyjen monomeerien kuljettamiseksi säteilykammioista oksastusreaktoriin pidettiin typpiympäristössä tai -kaasukehässä niin, että aktiivihappipitoisuus oli 15 alle 0,004 tilavuus-%. Polypropeenin elektronisäteilyaltistuksen ja sen monomeerikäsittelyn välinen aikaviive oli noin 2 minuuttia. Maleiinianhydridi/polypropeeni-seoksen sekoitusta jatkettiin 30 minuuttia

(c) Vapaaradikaalijäämien deaktivointi

20 Oksastusreaktion päättymisen jälkeen reaktorin sisältö kuumennettiin 140 °C:seen huuhtomalla reaktori kuumalla typellä (täydennettynä sähkölämmitysmanttelilla) ja pidettiin 140 °C:ssa 30 minuuttia. Typpivirtausnopeus oli tarpeeksi korkea antaakseen riittävän lämmönsiirron kuumennusajan minimoimiseksi ja riittävän aineensiirron kaikkien läsnä olevien reagoimattomien monomeerien poistamiseksi. Tuote eristettiin hyvällä saannolla ja sille oli ominaista erinomainen molekyylipainoretentio.

25 Muunnoksia edellä olevaan yksityiskohtaiseen selitykseen voidaan tietysti tehdä poikkeamatta seuraavissa patenttivaatimuksissa esitetystä keksinnön hengestä.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä tasaisesti oksastuneen hiukkasmaisen olefiinipolymeerimateriaalin valmistamiseksi, joka on muodostettu vapaaradikaali-initioidusti oksastamalla vähintään yhtä homopolymeroitumatonta vinyylimonomeeria hiukkasmaisen polyolefiinipolymeerimateriaalin vapaaradikaalipaikkoihin, jonka materiaalin (a) huokostilavuusosuus on vähintään noin 0,07, ja sen % huokosista yli 40 % on halkaisijaltaan suurempia kuin 1 mikroni; ja (b) painokeskimääräinen halkaisija on alueella noin 0,4 - 7 mm, tunnetaan siitä, että menetelmä käsittää seuraavat vaiheet:

(a) hiukkasmaista olefiinipolymeerimateriaalia säteilytetään noin 10 - 85 °C:en lämpötilassa suurenergisellä ionisoivalla säteilyllä vapaaradikaalipaikkojen tuottamiseksi olefiinipolymeerimateriaaliin;

(b) säteilytetty hiukkasmainen olefiinipolymeerimateriaali käsitellään korkeintaan noin 100 °C:en lämpötilassa vähintään noin 3 minuuttia noin 0,2 - 20 paino-%:lla, käytetyn olefiinipolymeerin ja oksastusmonomeerin yhteispainosta laskettuna, vähintään yhtä vapaaradikaalipolymeroitumatonta mutta vapaaradikaaliokkastuvaa vinyylimonomeeria;

(c) samanaikaisesti tai jommassa kummassa järjestyksessä peräkkäin

(1) oleellisesti kaikki saadussa oksastetussa hiukkasmaisessa olefiinipolymeerimateriaalissa olevat vapaaradikaalijäämät deaktivoidaan, ja

(2) kyseisestä materiaalista poistetaan kaikki reagoimaton oksastusmonomeeri; tai seuraavat vaiheet:

(a') hiukkasmainen olefiinipolymeerimateriaali käsitellään noin 60 - 125 °C:en lämpötilassa noin 0,1 - 6,0 pph:lla (paino-osaa 100 olefiinipolymeerimateriaalin paino-osaa kohti) orgaanista kemiallista yhdistettä, joka

on vapaaradikaalipolymerointi-initiaattori ja jonka hajoamisen puoliintumisaika on noin 1 - 240 minuuttia käytetyssä lämpötilassa; ja

(b') initiaattorikäsittelyvaiheen kanssa yhtä aikaa tai sen jälkeen, päälletään tai eriaikaisesti, olefiinipolymeerimateriaali käsitellään noin 0,2 - 20 paino-%:lla, käytetyn olefiinipolymeerin ja oksastusmonomeerin yhteispainosta laskettuna, vähintään yhtä oksastusmonomeeriä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että homopolymeroitumaton vinyylimonomeeri on tyydyttymätön syklinen anhydridi tai niiden alifaattinen diesteri.

3. Hiukkasmainen olefiinipolymeerimateriaali, t u n n e t t u siitä, että se on oleellisesti tasaisesti oksastettu homopolymeroitumattomalla vinyylimonomeerilla.

4. Hiukkasmainen olefiinipolymeerimateriaali, t u n n e t t u siitä, että se on oleellisesti tasaisesti oksastettu maleiininanhydridillä.