(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 900836 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 900836

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F 10/06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.02.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.02.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.08.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

21.02.1989 US 313274

(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)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä polypropyleenipolymeerin valmistamiseksi jonka vapaassa päässä on pitkä sivuketju ja polymeerin käyttö

Förfarande för framställning av en polypropylenpolymer med långa förgreningar i den fria ändan samt användning av polymeren

Menetelmä polypropyleenipolymeerin valmistamiseksi, jonka vapaassa päässä on pitkä sivuketju ja polymeerin käyttö

Tämä keksintö on kemian alalta. Tarkemmin ottaen se koskee kemian alalta muoveja, jotka on johdettu 1- tai alfa-olefiineista. Erityisesti se koskee menetelmää muovien valmistamiseksi, jotka saadaan polymeroimalla pelkästään propeenia tai propeenia muiden alfa-olefiinien kera.

Muovia, joka saadaan polymeroimalla propeenia ainoana monomeerinä, kutsutaan polypropeeniksi. Joskin sanontaa "polypropeeni" joskus käytetään kemian alalla tarkoittamaan myös propeenista ja toisen monomeerin pienistä määristä muodostuvaa sekapolymeeriä, sanontaa ei tässä käytetä jälkimmäisessä merkityksessä.

Kaupallinen polypropeeni on normaalisti kiinteä, suurimmaksi osaksi isotaktinen, puolikiteinen, lämpömuovautuva polymeeriseos, joka muodostuu polymeroitaessa propeenia Zieglar-Natta-katalyysin avulla. Tällaisen katalyysin katalyyttina on jaksollisen järjestelmän ryhmien I - III metallista muodostuva epäorgaaninen yhdiste, esim. alumiinialkyyli, ja jaksollisen järjestelmän ryhmien IV - VIII siirtymämetallin muodostama yhdiste, esim. titaanihalogenidi. Röntgendiffraktiolla mitattuna näin saadun polypropeenin kiteisyys on tyypillisesti n 50 %. Puolikiteisyydellä tarkoitetaan tässä kiteisyyttä vähintään n. 5 - 10 % röntgendiffraktiolla mitattuna. Lisäki normaalisti kiinteän, kaupallisen polypropeenin massakeskimääräinen moolimassa (M_w) on tyypillisesti 100 000 - 4 000 000 ja sen lukukeskimääräinen moolimassa (M_n) on tyypillisesti 40 000 - 100 000. Lisäksi normaalisti kiinteän, kaupallisen polypropeenin sulamispiste on n. 162 °C.

Joskin kaupallinen polypropeeni omaa useita toivottavia ja edullisia ominaisuuksia, sen sulalujuus- eli venytyskovettumisominaisuudet ovat huonoja (venytysvastuksen kasvu sulan materiaalin venytyksen aikana). Niinpä sen

sulaprosessaukseen liittyy useita varjopuolia, mm. reuna-aaltoilun alkaminen ekstruusiopäällystettäessä paperia ja muita alusta-aineita suurella nopeudella, arkin laskeumat ja paikallinen ohentuminen sulalämpömuovauksessa ja epätasainen virtaus keraekstrudoitaessa kerrosrakenteita. Tästä syystä sen käyttö on rajoittunut soveltuviin käyttötarkoituksiin kuten ekstruusiopäällystykseen, muottiinpuhallukseen, profiiliekstruusioon ja lämpömuovaukseen.

Toisaalta vapaaradikaaliprosessilla valmistetulla suurpainepolyeteenillä on haluttu sulareologia sovellutuksia varten, joissa vaaditaan sulalujuus- tai venytyskovettumisominaisuuksia. Tällaisen suurpainepolyeteenin uskotaan omaavan nämä ominaisuudet siksi, että polymeerimolekyylit eivät ole lineaarisia. Molekyylit muodostuvat eteeniyksikköketjuista, joissa eteneeniyksiköistä muodostuvien sivuketjujen pituus vaihtelee. Tämän ei-lineaarisen rakenteen syynä ovat vapaiden radikaalien tyypillinen molekyylien välinen ja niiden sisäinen siirto ja tämänjälkeinen lisäpolymeroituminen.

Tekniikan tasolla tunnetaan pienmolekyylimassainen, amorfinen (suurimmaksi osaksi ataktinen) haarautuneen molekyylirakenteen omaava polypropeeni. Ks. Fontana, Kidder ja Herold, Ind. & Eng. Chem., 44 (7), 1688 - 1695 (1952) ja US-patentti 2 525 787, Fontana ja muut. Patentin mukaan se saadaan Friedel-Crafts-katalyysillä. Tämän polypropeenin moolimassa (massakeskiarvo) on kuitenkin enintään n. 20 000. Polymeerin viskositeetin (20 °C:ssa) kerrotaan olevan normaali ja ulottuvan kevyen voiteluöljyn viskositeetista raskasöljyn viskositeettiin tai jopa luonteeltaan plastisten tai puolikiinteiden hartsien viskositeettiin kerrotaan, että sitä voidaan käyttää voiteluöljyjen seosaineena ja viskositeetti-indeksin parantaja.

Mutta kaupallinen kiteinen polypropeeni on lineaarinen. Tämä tarkoittaa sitä, että polymeerimolekyylit muodostuvat propeeniyksikköketjuista ilman propeeniyksiköistä

muodostuvia haaraketjuja. Syynä on se, että Ziegler-Natta-katalyysissä sekundaariset vapaaradikaalireaktiot, jollaisia esiintyy eteenin vapaaradikaalipolymeroinnissa, ovat erittäin epätodennäköisiä jollei peräti mahdottomia.

Tekniikan tasolla on jossain määrin pyritty poistamaan kaupallisen polypropeenin sulalujuuden puute.

Eräässä lähestymistavassa, joka käy ilmi Liu'n US-patentista 4 365 044 ja siinä mainituista viitteistä, sekoitetaan kaupallinen lineaarinen polypropeeni ja halutut sulalujuus- tai venytyskovettumisominaisuudet omaavat suurpainepolyeteeni yksinään tai muiden polymeeristen aineiden kera. Joskin seoslähestymistapa on ollut jossain määrin menetyksellinen, se ei ole edullinen.

Toinen lähestymistapa lineaarisen polypropeenin sulaominaisuuksien parantamiseksi on julkistettu US-patentissa 3 349 018. Tämän patentin mukaisesti lineaarinen polypropeeni pilkotaan kohdsitamalla siihen ilmassa ionisoiva säteily kokonaisannoksena n. 0,01 - n. 3 megarep (vastaa annosta n. 0,012 - n. 3,6 megarad) siten, että annos on pienempi kuin geelittymisen aiheuttava annos. Tässä patentissa kerrotaan, että säteilyttämällä pilkottu lineaarinen polypropeeni voidaan ekstrudoida ja vetää paljon suuremmilla lineaarinopeuksilla ilman vetoresonanssia tai sykkimistä. Mutta kuten patentista ja erityisesti esimerkistä VI käy ilmi, ilmassa säteilytetyllä lineaarisella polypropeenilla reunan sisäänkääntymistä tapahtuu itse asiassa paljon useammin kuin säteilyttämättömällä polypropeenilla.

Lineaarisen polypropeenin käsittely ionisoivalla säteilytyksellä on kuvattu monissa viitteissä. Useimmissa näistä viitteistä muodostunut polymeeri kuvataan joko pilkkoutuneiksi ketjukatkojen vaikutuksesta tai silloittuneeksi polymeeriketjufragmenttien silloittaessa lineaariset polymeeriketjut yhteen. Euroopan patenttihakemuksessa n:o 190 889, julkaistu 13.8. 1986, kuvataan suurimoolimas-

sainen, pitkäketjuinen, haarautunut polypropeeni, joka on valmistettu säteilyttämällä lineaarista polypropeenia runsasenergisellä ionisoivalla säteilytyksellä. Vapaapäätteinen, haarautunut polymeeri on geelitön ja se omaa venytyskovettumisviskositeetin.

Samalla tavoin on lukuisia viitteitä, joissa kuvataan lineaarisen polypropeenin peroksidikäsittely. Näissä viitteissä kuvataan polypropeenin joko pilkkomista tai silloittamista hajottamalla peroksidit lämmön tai UV-säteilytyksen avulla. Pilkkominen on tyypillisesti vallitseva reaktio. Polypropeenin pilkkominen tai hajotus lämpöhajottamalla peroksideja on yleinen menttely, jota käytetään lineaarisen, kiteisen polypropeenin moolimassa-alueen kaventamiseksi. Saatu tuote muodostuu yleisesti ottaen suorista polypropeeniketjuista, joiden sekä massa- että lukukeskimääräiset moolimassat ovat pienentyneet. Reaktio suoritetaan tyypillisesti polypropeenin sulamispisteen ylittävässä lämpötilassa eli yli 162 °C. Initioitaessa silloitus UV-säteilytyksellä voidaan kuitenkin käyttää matalampaa lämpötilaa. (Ks. Chodak, I. ja Lazar, M., Effects of the Type of Radical Initiator on Crosslinking of Polypropylene, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 106, 153 - 160 (1982)). Mutta kuten tässä artikkelissa korostetaan, matalat lämpötilat pienentävät peroksidi-initiaattorin hajotusnopeutta, jolloin polypropeenin radikaalifragmenttien konsentraatiot pienenevät, ja vähentävät näiden polypropeeniradikaalifragmenttien liikkuvuutta, mikä vaikeuttaa niiden uudelleenyhdistymistä. Joskaan matalaa lämpötilaa ei ole määritelty artikkelissa, matalin lämötila, joka mainitaan peroksideja UV-säteilyttämällä silloituksen yhteydessä, on 10 °C. Tehokkaan silloituksen optimilämpötila on 65 - 80 °C.

Tämä keksintö tarjoaa käytännöllisen menetelmän normaalisti kiinteän, amorfisesta suurimmaksi osaksi isotaktiseen vaihtelevan, puolikiteisen, lineaarisen polypro-

peenin muuttamiseksi normaalisti kiinteäksi, geelittömäksi, amorfisesta suurimmaksi osaksi isotaktiseen vaihtelevaksi, puolikiteiseksi polypropeeniksi, jonka molekyyliketjuissa on olennainen määrä propeeniyksiköistä muodostuvia vapaapäätteisiä pitkiä haaraketjuja. Tarkemmin ottaen se muodostuu menetelmästä normaalisti kiinteän, geelittömän, amorfisesta suurimmaksi osaksi isotaktiseen vaihtelevan, puolikiteisen polypropeenin muuttamiseksi normaalisti kiinteäksi, geelittömäksi, amorfisesta suurimmaksi osaksi isotaktiseen vaihtelevaksi, puolikiteiseksi polypropeeniksi, jonka haarautumiskerroin on pienempi kuin 1 ja joka omaa merkitsevän venytyskovettumisviskositeetin.

Laajasti ottaen tämä keksintö koskee menetelmää normaalisti kiinteän, suurmoolimassaisen, geelittömän propeenipolymeerimateriaalin muuttamiseksi normaalisti kiinteäksi, suurmoolimassaiseksi, geelittömäksi propeenipolymeerimateriaaliksi, jonka haarautumiskerroin on pienempi kuin 1 ja joka omaa merkitsevän venytyskovetusviskositeetin.

Tässä käytettynä sanonnalla "propeenipolymeerimateriaali" tarkoitetaan propeenipolymeerimateriaalia valittuna ryhmästä

a) propeenin homopolymeerit,

b) satunnaissekapolymeerit, jotka muodostuvat propeenista ja olefiinista valittuna ryhmästä eteeni ja C_4-C_{10}-1-olefiinit sillä edelltyyksellä, että kun mainittuna olefiinina on eteeni, polymeroidun eteenin maksimipitoisuus on n. 5 (edullisesti n. 4) paino-% ja kun mainittuna olefiinina on C_4-C_{10}-1-olefiini, sen polymeroitu maksimipitoisuus on n. 20 (edullisesti n. 18) paino-%, ja

c) satunnaisterpolymeerit, jotka muodostuvat propeenista ja 1-olefiineista valittuina ryhmästä eteeni ja C_4-C_8-1-olefiinit sillä edellytyksellä, että polymeroidun C_4-C_8-1-olefiinin maksimipitoisuus on n. 20 (edullisesti n. 16) paino-% ja kun mainittuna 1-olefiinina on eteeni, polyme-

KTS 1.7

roidun eteenin maksimipitoisuus on n. 5 (edullisesti n. 4) paino-%. C_4-C_{10}-1-olefiineja ovat suorat ja haarautuneet C_4-C_{10}-1-olefiinit kuten 1-buteeni, isobutyleeni, 1-penteeni, 3-metyyli-1-buteeni, 1-hekseeni, 3,4-dimetyyli-1-buteeni, 1-hepteeni, 3-metyyli-1-hekseeni ja vastaavat. Lisäksi tässä käytettynä sanonnalla "suurmoolimassainen" tarkoitetaan massakeskimääräistä moolimassaa vähintään n. 100 000.

Haarautumiskerroin ilmoittaa pitkien ketjujen haarautumisasteen. Edullisissa suoritusmuodoissa haarautumiskerroin on edullisesti pienempi kuin n. 0,9 ja edullisimin n. 0,3 - 0,5. Sen määrittelee yhtälö:

$$g' = \left. \frac{[IV]_{Br}}{[IV]_{Lin}} \right|_{M_W}$$

jossa g' on haarautumiskerroin, $(IV)_{Br}$ on haarautuneen propeenipolymeerimateriaalin rajaviskositeetti ja $(IV)_{Lin}$ on normaalisti kiinteän, suurimmaksi osaksi isotaktisen, puolikiteisen, lineaarisen propeenipolymeerimateriaalin rajaviskositeetti, jonka massakeskimääräinen moolimassa on olennaisesti sama ja, kun kyse on sekapolymeereistä ja terpolymeereistä, suhteellinen moolisuhde tai monomeeriyksikköjen suhteet ovat samoja.

Rajaviskositeetti, josta myös käytetään nimeä rajaviskositeettiarvo, on laajimmassa mielessä mitta polymeerimolekyylin kyvylle parantaa liuoksen viskositeettia. Se riippuu liuenneen polymeerimolekyylin sekä koosta että muodosta. Verrattaessa ei-lineaarista polymeeriä lineaariseen, olennaisesti saman massakeskimääräisen moolimassan omaavaan lineaariseen polymeeriin, se antaa siten viittei-

tä ei-lineaarisen polymeerimolekyylin konfiguraatiosta. Yllä mainittu rajaviskositeettien suhde on itse asiassa mitta ei-lineaarisen polymeerin haarautumisasteelle. Menetelmän propeenipolymeerimateriaalin rajaviskositeetin määrittämiseksi ovat kuvanneet Elliott ja muut, J. App. Poly. Sci., 14, s. 2 947 - 2 963 (1970). Tämän patenttiselityksen kaikissa rajaviskositeettimittauksissa polymeeri on liuotettu dekahydronaftaleeniin 135 °C:ssa.

Massakeskimäärinen moolimassa voidaan mitata erilaisin menetelmin. Tässä käytetty edullinen menetelmä on kuitenkin pienkulmalaservalonsirontafotometria, jonka on kuvannut McConnell lehdessä Am. Lab., toukokuu 1978 artikkelissa "Polymer Molecular Weights and Molecular Weight Distribution by Low-Angle Laser Light Scattering".

Venytysviskositeetti on nesteen tai puolikiinteän aineen venytysvastus. Se on lämpömuovautuvaan materiaaliin liittyvä ominaisuus, joka voidaan määrittää laitteella, joka mittaa sulatilassa olevan näytteen jännitys-venymän kohdistettaessa näytteeseen venytysvoima vakionopeudella. Erään tällaisen laitteen, joka on esitetty kuviossa 1, on kuvannut Munstedt, J. Rheology, 23, (4), 421 - 425 (1979). Rakenteeltaan samanlainen kaupallinen laite on venytysreometri Rheometrics PER-9000. Sulalle, suurmoolimassaiselle, lineaariselle propeenipolymeerimateriaalille on ominaista venytysviskositeetti, joka venytettäessä tai vedettäessä materiaalia vakionopeudella melko samasta kohdasta pyrkii kasvamaan määrätyn matkan venytysnopeudesta riippuen ja sitten pienenemään siten, että materiaali ohenee nopeasti olemattomiin eli tapahtuu ns. venytys- eli kavennuskatkeaminen. Sitävastoin tämän keksinnön sula propeenipolymeerimateriaali, jolla on olennaisesti sama massakeskimääräinen moolimassa ja joka on olennaisesti samassa testauslämpötilassa kuin vastaava sula, suurmoolimassainen, lineaarinen propeenipolymeerimateriaali, omaa venytysviskositeetin, joka venytettäessä tai ve-

dettäessä materiaalia melko samasta kohdasta olennaisesti samalla venytysnopeudella pyrkii kasvamaan pitkähkön matkan, jonka jälkeen materiaali katkeaa murtumalla eli tapahtuu ns. haurastumis- eli elastinen katkeaminen. Nämä ominaisuudet viittaavat venytyskovettumiseen. Mitä enemmän tämän keksinnön propeenipolymeerimateriaalissa on pitkiä haaraketjuja, sitä suurempi on itse asiassa venymisviskositeetin taipumus kasvaa venytetyn materiaalin katkeamiseen saakka. Tätä jälkimmäistä taipumusta esiintyy eniten silloin, kun haarautumiskerroin on pienempi kuin n. 0,8. Menetelmä tunnetaan siitä, että

1) sekoitetaan matalan hajoamislämpötilan omaava peroksidi ja lineaarinen propeenipolymeerimateriaali, joka materiaali on lämpötilassa huoneenlämpötilasta (n. 23 °C) 120 °C:seen sekoitetussa astiassa ilman happi tai sitä sisältävä kaasu olennaisesti poissuljettuna,

2) kuumennetaan tai pidetään muodostunut seos ilman happi tai sitä sisältävä kaasu olennaisesti poissuljettuna lämpötilassa huoneenlämötilasta (n. 23 °C) 120 °C:seen niin kauan, että peroksidi hajoaa, olennainen osa lineaarisesta propeenipolymeerimateriaalista fragmentoituu ja muodostuu merkitsevä määrä pitkiä haaraketjuja, mutta niin lyhyen ajan, että propeenipolymeerimateriaali ei geelity,

3) käsitellään propeenipolymeerimateriaalia ilman happi tai sitä sisältävä kaasu olennaisesti poissuljettuna mainitussa propeenipolymeerimateriaalissa olevien vapaiden radikaalien deaktivoimiseksi olennaisesti kokonaan.

Tämän keksinnön menetelmän avulla käsiteltävänä lineaarisena propeenipolymeerimateriaalina voi olla mikä tahansa normaalisti kiinteä, amorfisesta suurimmaksi osaksi isotaktiseen vaihteleva, puolikiteinen, lineaarinen propeenipolymeerimateriaali. Tämän keksinnön mukainen käsittely matalan hajoamislämpötilan omaavilla peroksideilla tuottaa yleensä lopputuotteen eli halutun, olennaisesti haarautuneen propeenipolymeerimateriaalin, jonka massakes-

kimääräinen moolimassa on suurempi kuin lähtömateriaalin. Mutta koska peroksidiradikaalit voivat aiheuttaa ketjujen katkeamisia ja huolimatta ketjufragmenttien uudelleenyhdistymisestä, jolloin ketjut korjautuvat ennalleen ja syntyy haaraketjuja, lähtöpropeenipolymeerimateriaalin ja lopputuotteen massakeskimääräisten moolimassojen välillä voi syntyä nettovähennys. Lähtömateriaalina käytetyn lineaarisen propeenipolymeerin raja viskositeetin, joka indikoi sen moolimassaa, on yleisesti ottaen oltava n. 1 - 25 ja edullisesti 2 - 6, jotta saataisiin lopputuote, jonka rajaviskositeetti on 1 - 6, edullisesti 2 - 4. Lineaarinen propeenipolymeerimateriaali, jonka rajaviskositeetti ylittää nämä yleiset arvot, kuuluvat kuitenkin laajasti ottaen tämän keksinnön suojapiiriin.

Viimeaikaisissa tutkimuksissa saadut tulokset osoittavat, että normaalisti kiinteässä suurimmaksi osaksi isotaktisessa, puolikiteisessä, lineaarisessa, tämän keksinnön menetelmän mukaisesti käsitellyssä polypropeenissa pitkät vapaapäätteiset haaraketjut rajoittuvat suurimmaksi osaksi puolikiteisen polypropeenin amorfiseen osaan. Tämä osa muodostuu normaalisti kiinteästä, ataktisesta polypropeenista ja myös normaalisti kiinteästä, kiteytymiskykyisestä, muttei kiteytyneestä, stereosäännöllisestä polypropeenista. Niinpä lineaarinen, tämän keksinnön menetelmän mukaisesti käsitelty propyleenipolymeerimateriaali voi laajimmassa mielessä ottaen olla normaalisti kiinteä, amorfinen propeenipolymeerimateriaali, joka sisältää vähän tai ei lainkaan kiteistä propeenipolymeeriä. Se voi itse asiassa olla normaalisti kiinteä, amorfinen propeenipolymeerimateriaali, joka sisältää vähän tai ei lainkaan kiteytymiskykyistä propeenipolymeeriä, eli on ataktinen polypropeeni, tai normaalisti kiinteä, suurmoolimassainen, amorfinen, lineaarinen propeenipolymeerimateriaali, joka sisältää vähän tai ei lainkaan ataktista propeenipolymeeriä, eli on kiteytymiskykyinen, muttei kiteytynyt stereo-

säännöllinen propeenipolymeeri. Laajimmassa merkityksessään tämä keksintö käsittää myös propeenipolymeerituotteen, joka muodostuu käsiteltäessä mainitun menetelmän avulla normaalisti kiinteätä, suurmoolimassaista, lineaarista, amorfista propeenipolymeerimateriaalia.

Suurmoolimassainen, lineaarinen, tämän keksinnön menetelmän avulla käsitelty propeenipolymeerimateriaali voi menetelmän laajimmassa mielessä olla missä tahansa fysikaalisessa muodossa, esim. hienojakoisina hiukkasina, pelletteinä, kalvona, arkkina ja vastaavana. Tämän keksinnön menetelmän edullisissa suoritusmuodoissa lineaarinen propeenipolymeerimateriaali on kuitenkin hienojakoisessa tilassa, jolloin tydyttäviä tuloksia saadaan keskimääräisen hiukkaskoon ollessa n. 60 US-meshiä. Näissä suoritusmuodoissa se on jauheena, jonka kaupallinen nimitys on hiutale.

Ympäristön aktiivihappipitoisuus, jossa kolme menetelmävaihetta toteutetaan, on kriittinen tekijä. Tässä käytetyllä sanonnalla "aktiivihappi" tarkoitetaan happea muodossa, joka reagoi peroksidilla käsitellyn polypropeenin kanssa. Siihen kuuluu molekyylihappi (joka on hapen normaalimuoto ilmassa). Tämän keksinnön menetelmässä aktiivihappipitoisuudelle asetettavat vaatimukset voidaan täyttää käyttämällä vakuumia tai korvaamalla ympäristöilma osittain tai kokonaan inerttikaasulla kuten typellä tai argonilla.

Välittömästi valmistuksensa jälkeen lineaarinen polypropeeni on olennaisesti aktiivihapeton. Niinpä tässä keksinnössä on tarkoitus jatkaa propeenin polymerointi- ja polymeerin työstövaiheita (kun polymeeri ei ole alttiina ilmalle) tämän keksinnön menetelmällä. Mutta useimmissa tilanteissa lineaarinen polypropeeni sisältää aktiivihappea, koska se on varastoitu ilmassa tai jostakin muusta syystä. Niinpä tämän keksinnön menetelmää toteutettaessa on eduksi ensin käsitellä hienojakoista lineaarista poly-

propeenia sen aktiivihappipitoisuuden vähentämiseksi. Edullinen tapa tämän suorittamiseksi on lineaarisen polypropeenin syöttäminen tästä materiaalista muodostuvaan kerrokseen, johon johdetaan typpivirtaus, jossa aktiivihappipitoisuus on n. 0,004 til-% tai pienempi. Lineaarisen polypropeenin viipymisajan kerroksessa on oltava yleensä vähintään n. 5 minuuttia aktiivihapen poistamiseksi tehokkaasti lineaarisen polypropeenin hiukkasten välitiloista ja edullisesti niin pitkä, että polypropeeni asettuu tasapainoon ympäristön kanssa.

Tämän valmistusvaiheen ja deaktivointi- eli keskeytysvaiheen välillä tämä vaihe mukaanlukien valmistettu lineaarinen polypropeeni on pidettävä ympäristössä, jossa aktiivihapen konsentraatio on pienempi kuin n. 15 %, edullisesti pienempi kuin 5 %, edullisimmin pienempi tai yhtä kuin 0,004 % ympäristön tilavuudesta laskettuna. Lineaarisen polypropeenin lämpötila on lisäksi pidettävä polypropeenin mahdollisen amorfisen osan lasittumislämpötilan yläpuolella ja koska polypropeeni tavallisesti sisältää amorfista ainesta, lämpötila pidetään yleensä alle n. 40 °C ja edullisesti n. 25 °C:ssa (huoneenlämpötila). Lämpötilan on kaikissa tapauksissa oltava yli 0 °C.

Vaiheista ennen alussa tapahtuvaa vapaiden radikaalien muodostusta deaktivointivaiheeseen saakka tämä vaihe mukaanluettuna ympäristön aktiivisen hapen konsentraation on oltava edullisesti alle n. 5 til-% ja edullisemmin alle n. 1 til-%. Aktiivisen hapen edullisin konsentraatio on vähemmän tai yhtä kuin 0,004 til-%.

Käytettävän matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin määrä on kriittinen. Mitä suurempi määrä on, sitä voimakkaampaa on haarautuminen ja sitä suurempi on moolimassan kasvu. Mutta on myös toivottavaa, että käytettävä matalan hajoamislämpötilan omaava peroksidi kuluu kokonaan siten, että varastoinnin aikana ei tapahdu ei-toivottavaa hajoamista. Jos käyttömäärä on liian pieni, riittävää haa-

rautumista ei tapahdu. Matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin määrän on oltava alueella 0,005 - 0,05 mmol/g propeenipolymeerilähtömateriaalia, edullisesti n. 0,01 - 0,05, edullisimmin n. 0,02 - 0,05.

Tämän keksinnön menetelmän toisessa vaiheessa lämpötilan, jossa muodostunutta seosta kuumennetaan tai pidetään, on oltava riittävä hajottamaan matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin ja riittävän matala edistämään polymeerifragmenttien uudelleenyhtymistä. Propeenipolymeerimateriaalin lämpötilan on yleisesti ottaen oltava alueella huoneenlämpötilasta 120 °C:seen, edullisesti n. 60 - 110 °C, edullisimmin n. 70 - n. 105 °C. Jos käytetään lämpötilaa yli n. 120 °C, saadaan tuote, jossa haarautuminen on vähäistä tai olematonta eli saadaan olennaisesti lineaarinen polymeeri. Samalla tavoin lämpötiloissa alle huoneenlämpötilan ei synny merkittävässä määrin haarautumista.

Käytettävän peroksidin hajoamisnopeus on kriittinen. Hajoamisnopeus ilmaistaan peroksidi-initiaattorin puoliintumisaikana määrätyssä lämpötilassa. Puoliintumisaika on aika, joka tarvitaan määrätyssä lämpötilassa alkuperäisen konsentraation pienentämiseksi puoleen alkuperäisestä konsentraatiosta. Puoliintumisaika mitataan tyypillisesti orgaanisessa liuottimessa, jossa konsentraatio on suunnilleen sama kuin ko. propeenipolymeerissä käytettävä konsentraatio. Haluttu puoliintumisaika vaihtelee menetelmän toisessa vaiheessa käytetyn lämpötilan mukaan. Jos lämpötila on alueella n. 90 - 120 °C, peroksidin puoliintumisajan on oltava lyhyempi tai yhtä kuin 5 minuuttia, edullisesti lyhyempi tai yhtä kuin 3 minuuttia ja edullisimmin lyhyempi tai yhtä kuin 2 minuuttia. Lämpötila-alueella n. 60 - n. 90 °C puoliintumisajan on oltava lyhyempi tai yhtä kuin 40 minuuttia, edullisesti lyhyempi tai yhtä kuin 30 minuuttia ja edullisimmin lyhyempi tai yhtä kuin 20 minuuttia. Lämpötila-alueella huoneenlämpöti-

lassa n. 60 °C:seen puoliintumisajan on oltava lyhyempi tai yhtä kuin 60 minuuttia, edullisesti lyhyempi tai yhtä kuin 50 minuuttia ja edullisimmin lyhyempi tai yhtä kuin 40 minuuttia. Nämä ilmoitetut ajat ylittävät puoliintumisajat johtavat tuotteeseen, jonka haarautuminen on vähäistä tai olematonta eli olennaisesti lineaariseen tuotteeseen.

Tämän keksinnön menetelmän toine vaihe on toteutettava aikana, jonka pituus riippuu käytettävän matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin puoliintumisajasta. Toisen vaiheen reaktioaika on tyypillisesti käytettävän matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin 5 - 15 puoliintumisaikaa, edullisesti 5 - 10 puoliintumisaikaa ja edullisimmin 5 - 8 puoliintumisaikaa ja yleensä alueella n. 100 - 900 minuuttia, edullisesti 100 - 600 minuuttia ja edullisimmin 100 - 480 minuuttia lämpötila-alueella huoneenlämpötilasta 60 °C:seen, 10 - 600 minuuttia, edullisesti 10 - 400 minuuttia ja edullisimin 10 - 160 minuuttia lämpötila-alueella 60 - 90 °C ja 5 - 75 minuuttia, edullisesti 5 - 45 minuuttia ja edullisimin 5 - 30 minuuttia lämpötila-alueella 90 - 120 °C. Peroksidin hajottamiseksi minimiaika on tarpeen siten, että propeenipolymeeriketjufragmentit ehtivät riittävässä määrin vaeltaa vapaiden radikaalien sijaintikohtiin ja yhdistyä vapaiden radikaalien sijaintikohdissa koknaisiksi ketjuiksi tai muodostua ketjuihin liittyviä pitkiä haaraketjuja. Mainittuja aikoja ylittävät ajat eivät lisää pitkien haaraketjujen määrää.

Sopivia matalan hajoamislämpötilan omaavia peroksideja ovat di(sek-butyyli)peroksidikarbonaatti, bis(2-etoksi)peroksidikarbonaatti, disykloheksyyliperoksidikarbonaatti, di-n-propyyliperoksidikarbonaatti, di-n-butyyliperoksidikarbonaatti, di-sek-butyyliperoksidikarbonaatti, di-isopropyyliperoksidikarbonaatti, tert-butyyliperoksineodekanoaatti, tert-amyyliperoksineodekanoaatti ja tert-butyyliperoksipivalaatti.

Kuumennus voi tapahtua millä tahansa sopivalla tavalla tai syöttämällä peroksidin ja propeenipolymeerimateriaalin seos leijukerrokseen, jossa leijutusväliaineena on esim. typpi tai muu inerttikaasu. Kerroksessa vakiinnutetaan ja ylläpidetään lämpötila-alue vähintään huoneenlämpötilasta 120 °C:seen, edullisesti 60 - 110 °C, edullisimmin 70 - 105 °C, jolloin seoksen viipymisaika riippuu lämpötilasta, mutta on yleensä alueella 10 - 900 minuuttia, edullisesti 20 - 600 minuuttia ja edullisimmin 30 - 120 minuuttia. Kaikissa tapauksissa viipymisajan on oltava yhtä kuin tai pidempi kuin reaktiolämpötilassa käytetyn matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin 5 puoliintumisaikaa.

Menetelmän kolmas vaihe, vapaiden radikaalien deaktivointi- eli keskeytysvaihe, voidaan toteuttaa kuumentamalla tai lisäämällä lisäainetta, joka toimii vapaiden radikaalien loukkuna, esim. metyylimerkaptaania.

Menetelmän eräässä suoritusmuodossa kolmas vaihe käsittää peroksidilla käsitellyn propeenipolymeerimateriaalin kuumennuksen n. 130 - n. 150 °C:ssa. Kuumennus voi tapahtua tavanomaisin keinoin esim. ekstrudoimalla tai syöttämällä peroksidilla käsitelty propeenipolymeerimateriaali leijukerrokseen, jossa leijutusväliaineena on esim. typpi tai muu inerttikaasu. Kerroksessa vakiinnutetaan ja ylläpidetään lämpötila-alue vähintään n. 130 °C:sta n. 150 °C:seen, edullisesti 140 - 150 °C ja edullisimmin 150 °C, jolloin käsitellyn polypropeenin viipymisaika leijukerroksessa on 5 - n. 120 minuuttia, edullisesti 10 - n. 90 minuuttia optimiajan ollessa n. 30 minuuttia, kun käytetään pelkästään matalan hajoamislämpötilan omaavaa peroksidia. Muodostuneen tuotteen annetaan yleisesti ottaen jäähtyä seisottamalla huoneenlämpötilassa tai tuote siirretään sopivilla siirtovälineillä toiseen paikkaan, jossa sen annetaan jäähtyä seisottamalla huoneenlämpötilassa.

Toisessa suoritusmuodossa voidaan käyttää kahta tai useampaa, hajoamislämpötilaltaan erilaista peroksidiaktivaattoria, kun ei haluta sulan leikkausviskositeetin kasvavan, mikä tapahtuu käsiteltäessä tämän keksinnön mukaista propeenipolymeeriä matalan hajoamislämpötilan omaavalla peroksidilla. Tällaisissa tapauksissa peroksidiaktivaattori muodostuu matalan hajoamislämpötilan omaavasta eli vähemmän stabiilista peroksidista, ts. peroksidista, joka hajoaa puoliintumisajassa alle tai yhtä kuin 5 minuuttia lämpötila-alueella n. 90 - 120 °C tai alle 40 minuuttia lämpötila-alueella n. 60 - n. 90 °C tai alle 60 minuuttia lämpötila-alueella huoneenlämpötilasta n. 60 °C:seen, ja stabiilimmasta peroksidista eli korkean hajoamislämpötilan omaavasta peroksidista, ts. peroksidista, joka hajoaa puoliintumisajassa yli tai yhtä kuin 20 minuuttia 120 °C:ssa, mutta alle tai yhtä kuin 60 minuuttia n. 130 -150 °C:ssa. Tällaisen peroksidiaktivaattoriyhdistelmän käyttö mahdollistaa sekä sulan leikkausviskositeetin että haarautumisasteen säätelyn. Vähemmän stabiili eli matalan hajoamislämpötilan omaava peroksidi hajoaa toisessa vaiheessa ja synnyttää pitkiä haaraketjuja. Korkean hajoamislämpötilan omaava peroksidi hajoaa ja toisessa vaiheessa muodostunut haarautunut propeenipolymeerimateriaali pilkkoutuu kolmannessa vaiheessa käytettäessä yllä kuvattua peroksidiyhdistelmää. Ajan, jona toisesta vaiheesta saatua haarautunutta propeenipolymeerimateriaalia kuumennetaan, on oltava riittävän pitkä kaikkien matalan hajoamislämpötilan omaavasta peroksidista peräisin olevien vapaiden radikaalien deaktivoimiseksi ja korkean hajoamislämpötilan omaavan peroksidin hajottamiseksi ja tämän jälkeen kaikkien korkean hajoamislämpötilan omaavasta peroksidista peräisin olevien vapaiden radikaalien deaktivoimiseksi halutun pilkkoutumisen saavuttamisen jälkeen, mutta ei niin pitkä, että haarautunut propeenipolymeerimateriaali geelittyy. Tämä aika

on tyypillisesti 10 - n. 300 minuuttia, edullisesti n. 20 - n. 120 minuuttia, edullisimmin n. 90 minuuttia.

Matalan hajoamislämpötilan omaava ja korkean hajoamislämpötilan omaava peroksidi voidaan lisätä seoksena, erikseen, mutta samanaikaisesti, tai peräkkäin ennen kuumennusta, kuumennuksen aikana tai sen jälkeen, kun propeenipolymeerimateriaali on kuumennettu toisessa vaiheessa käytettävään lämpötilaan. Matalan hajoamislämpötilan omaava peroksidi voidaan vaihtoehtoisesti lisätä ennen kuumennusta, kuumennuksen aikana tai sen jälkeen, kun propeenipolymeerimateriaali on kuumennettu toisessa vaiheessa käytettävään lämpötilaan, ja korkean hajoamislämpötilan omaava peroksidi voidaan lisätä ennen kuumennusta, kuumennuksen aikana tai sen jälkeen, kun propeenipolymeerimateriaali on kuumennettu kolmannessa vaiheessa käytettävään lämpötilaan.

Matalan hajoamislämpötilan omaava peroksidi tai korkean hajoamislämpötilan omaava peroksidi tai molemmat voidaan syöttää sellaisinaan tai olennaisesti inertissä nesteväliaineessa kuten ksyleenissä tai lakkabensiinissä. Peroksidin konsentraatio nesteväliaineessa on tyypillisesti 10 - 99 %, jolloin käyttömäärä lasketaan tehollisesta pitoisuudesta.

Matalan hajoamislämpötilan omaava peroksidi tai matalan hajoamislämpötilan ja korkean hajoamislämpötilan omaavan peroksidin yhdistelmä lisätään propeenipolymeerimateriaaliin edullisesti sen jälkeen, kun mainittu materiaali on saatettu toisessa vaiheessa käytettävään lämpötilaan ja pidetty siinä vähintään 20 sekuntia.

Sekä matalan että korkean hajoamislämpötilan omaavan peroksidin käyttö mahdollistaa moolimassan pienentämisen taritsematta uhrata jo muodostuneita pitkiä haaraketjuja. On olennaista, että käytetään sellainen määrä korkean hajoamislämpötilan omaavaa peroksidia, että se kuluu täysin ja että sen hajoamisen vaikutuksesta muodostuneet

vapaat radikaalit deaktivoituvat kolmannessa vaiheessa. Niinpä stabiilimman peroksidikomponentin konsentraatio on kriittinen siten, että määrän on oltava alueella 0,002 - 0,1 mmolL/g propeenipolymeerilähtömateriaalia, edullisesti 0,008 - 0,08, edullisimmin 0,01 - 0,05. Käytettäessä kolmannessa vaiheessa matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin ja korkean hajoamislämpötilan omaavan peroksidin seosta reaktioaika on tyypillisesti käytettävän korkean hajoamislämpötilan omaavan peroksidin 3 - 20 puoliintumisaikaa, edullisesti 10 - 15 puoliintumisaikaa.

Sopivia korkean hajoamislämpötilan omaavia peroksideja ovat 2,5-dimetyyli-2,5-bis(tert-butyyliperoksi)heksaani, bis(tert-butyyliperoksi-isopropyyli)bentseeni, dikumyyliperoksidi, 4,4-di-tert-butyyliperoksi-n-butyylivaleraatti, tert-amyyliperoksibentsoaatti, tert-butyyliperoksibentsoaatti, 2,2-di-tert-butyyliperoksibutaani, tert-butyyliperoksi-3,5,5-trimetyyliheksanoaatti, tert-butyyliperoksi-isopropyylikarbonaatti ja 1,1-di-tert-butyyliperoksisykloheksaani.

Näin saatu tuote on normaalisti kiinteä, geelitön propeenipolymeerimateriaali, jonka moolimassa on suurempi kuin propeenipolymeerilähtömateriaalin moolimassa ja tunnetaan siitä, että se venytyskovettuu, erityisesti käytettäessä propeenipolymeerituotteen valmistuksessa pelkästään matalan hajoamislämpötilan omaavaa peroksidia. Käytettäessä matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin ja korkean hajoamislämpötilan omaavan peroksidin yhdistelmää, voidaan saada normaalisti kiinteä, geelitön propeenipolymeerimateriaali, joka tunnetaan siitä, että se venytyskovettuu ja että sen moolimassa on suurempi tai hieman pienempi kuin propeenipolymeerilähtömateriaalin moolimassa.

Joskin keksinnön menetelmä voidaan toteuttaa panoksittain, se toteutetaan edullisesti jatkuvatoimisena.

Toinen ja kolmas vaihe voidaan toteuttaa vaiheistettuna leijukerrossysteeminä.

Vapaiden radikaalien deaktivoinnin jälkeen muodostunut propeenipolymeerimateriaali saa purkautua ulkoilmaan.

Lisäaspektinsa mukaisesti tämä keksintö käsittää tämän keksinnön venytyskovettuvan propeenipolymeerimateriaalin venytysvirtauksen käytön. Venytysvirtausta esiintyy, kun sulaa propeenipolymeerimateriaalia vedetään yhdessä tai useammassa suunnassa nopeudella, joka on suurempi kuin normaalivirtauksen nopeus näissä suunnissa. Näin tapahtuu ekstruusiopäällystyksessä, jossa sulatettu päällystysmateriaali ekstruodidaan alusta-aineelle kuten paperirainalle tai metallilevylle ja ekstrudointilaite tai alusta-aine liikkuu ekstrudointinopeutta suuremmalla nopeudella. Näin tapahtuu kalvonvalmistuksessa, kun sula kalvomateriaali ekstrudoidaan ja venytetään sitten halutun ohueksi. Sitä esiintyy lämpömuovauksessa, jossa sula arkki kiinitetään mäntämuotin päälle, imetään vakuumi ja arkki työnnetään muottiin. Sitä esiintyy valmistettaessa vaahdotettuja esineitä siten, että sula propeenipolymeerimateriaali laajennetaan vaahdotusaineella. Tämän keksinnön venytyskovettuva propeenipolymeerimateriaali on erityisen käyttökelpoinen osana (esim. niinkin pienestä pitoisuudesta kuin 0,5 paino-% niinkin suureen pitoisuuteen kuin 95 paino-% tai enemmän) sulaa muovimateriaalia tai muodostamassa sulan muovimateriaalin olennaisesti kokonaan, erityisesti kun kyse on venytyskovettuvasta, suurimmaksi osaksi isotaktisesta, puolikiteisestä propeenipolymeerimateriaalista, joita materiaaleja käytetään tässä kuvatuissa tai muissa sulaprosessausmenetelmissä (esim. profiiliekstruusiossa, kuitujen sulakehruussa ja kuitujen sulapuhallusprosesseissa) käyttökelpoisten artikkelien valmistamiseksi. Käytettäessä tämän keksinnön venytyskovettuvaa, amorfista propeenipolymeerimateriaalia se on erityisen käyttökelpoinen sekoitettuna normaalisti kiinteään, suurimmaksi osaksi isotaktiseen, puolikiteiseen, lineaarisen propeenipolymee-

rimateriaaliin, jolloin sitä voidaan käyttää sulaprosessauksessa ja muissa operaatioissa käyttökelpoisten artikkelien valmistamiseksi.

Seuraavat esimerkit valaisevat tällä hetkellä parhaana pidettävää tapaa keksinnön toteuttamiseksi.

Nämä esimerkit kuvaavat tämän keksinnön ei-lineaarista propeenipolymeeriä ja menetelmää sen valmistamiseksi.

Tässä esimerkissä lisättiin sekoittimella varustettuun astiaan 5 grammaa kaupallista, hienojakoista (hiutalemuotoista) polypropeenia, joka sisälsi n. 0,001 paino-% tavanomaista fenoliantioksidanttia ja jonka tunnusarvoja olivat sulan nimellisvirtausnopeus 2,5 (dg/min, ASTM-menetelmä D 1238, kohta L) ja tiheys 0,902 (g/cm^3, ASTM-menetelmä D 792A-2). Astia suljettiin ja huuhdeltiin sekoittaen argonilla, kunnes saavutettiin hapen jäännöspitoisuus alle 100 ppm. Huuhtelun päätyttyä astiaan lisättiin 0,0079 mmol di(sek-butyyli)peroksidikarbonaattia, jonka puoliintumisaika 100 °C:ssa oli 0,5 minuuttia. Polypropeenia ja peroksidia sekoitettiin, kunnes saatiin homogeeni seos (n. 10 minuuttia). Sitten astia asetettiin vakiolämpötilahauteeseen 100 °C:ssa 10 minuutiksi sekoittaen. Tämän jälkeen astia siirrettiin toiseen vakiolämpötilahauteeseen 150 °C:ssa ja pidettiin 30 minuuttia tässä lämpötilassa sekoittaen. Happipitoisuus reaktorissa pidettiin koko reaktiojakson aikana alle 100 ppm. Sitten astia poistettiin, muodostunut tuote jäähdytettiin seisottamalla huoneenlämpötilassa ja otettiin talteen.

Esimerkin 1 lopputuotteen ominaisuudet ja kontrollin eli kaupallisen lineaarisen polypropeenin ominaisuudet ilmenevät yhteenvetona taulukosta I.

Nämä esimerkit valaisevat tämän keksinnön ei-lineaarisen propeenipolymeerin muita suoritusmuotoja.

Käytettiin esimerkin 1 formulaattia ja menetelmää sillä erolla, että käytettiin taulukosta I ilmeneviä pe-

roksidimääriä, lämpötiloja ja aikoja. Esimerkkien 2 - 5 mukaan muodostuneiden tuotteiden ominaisuudet ilmenevät taulukosta I.

Nämä esimerkit valaisevat tämän keksinnön ei-lineaarisen propoleenipolymeerin muita suoritusmuotoja ja niiden valmistusmenetelmän toista suoritusmuotoa.

Käytettiin esimerkin 1 formulaattia ja menetelmää sillä erolla, että käytettiin di(sek-butyyli)peroksidikarbonaatin ja 2,5-dimetyyli-2,5-bis(tert-butyyliperoksi)heksaanin (puhtaus 98 %) seosta. Jälkimmäisen puoliintumisaika 100 °C:ssa oli 40 tuntia ja 150 °C:ssa n. 30 minuuttia. Kummankin käytetyn peroksidin määrät, lämpötilat ja ajat ilmenevät taulukosta I. Esimerkkien 6 - 9 mukaan muodostuneiden tuotteiden ominaisuudet ilmenevät taulukosta I.

Taulukko I

Esimerkki Kontrolli	Peroksidia (mmol/g polymeeriä)	Lämpötila °C Aika min	Moolimassa 1	dl/g	B.I. 2/	Yhdistelmän leikkausviskositeetti, 0,01 kierr/s (paisea) 3/
		--	460,000	2,98	0,96	$3,1 \times 10^5$
1	0,0079 4/	100 - 10 150 - 30	480,000	2,95	0,91	$4,1 \times 10^5$
2	0,0203 4/	100 - 10 150 - 30	600,000	3,00	0,78	$7,4 \times 10^5$
3	0,0280 4/	100 - 10 150 - 30	630,000	2,96	0,74	$7,1 \times 10^5$
4	0,0350 4/	100 - 10 150 - 30	790,000	3,18	0,66	$1,1 \times 10^6$
5	0,0467 4/	100 - 10 150 - 30	1,500,000	3,14	0,39	$1,2 \times 10^6$
6	0,035 4/	100 - 10 150 - 90	780,000	3,08	0,64	$9,9 \times 10^5$
7	0,035 4/ 0,008 5/	100 - 10 150 - 90	560,000	2,47	0,68	$1,0 \times 10^5$
8	0,025 4/ 0,018 5/	100 - 10 150 - 90	600,000	2,35	0,61	$3,3 \times 10^3$
9	0,035 4/ 0,040 5/	100 - 10 150 - 90	570,000	2,08	0,56	$3,8 \times 10^2$

1) Määritetty Chromatix KMX-6 pienkulmalaservalonsirontalaitteella 135 °C:ssa 1,2,4-triklooribentseenissä

2) Haarautumiskerroin

3) Mekaaninen spektrometri Rheometrics

4) Di(sek-butyyliperoksidikarbonaatti, puoliintumisaika 100°C:ssa 30 sekuntia

5) 2,5-dimetyyli-2,5-bis(tert-butyyliperoksi)heksaani, puoliintumisaika 100°C:ssa 40 tuntia, 150°C:ssa n. 30 minuuttia

Tämä esimerkki valaisee tämän keksinnön ei-lineaarisen propeenipolymeerin lisäsuoritusmuotoa.

Sekoittimella varustettuun lasireaktoriin lisättiin 200 g esimerkin 1 polypropeenia. Reaktori suljettiin ja huuhdeltiin typpikaasulla samalla sekoittaen, kunnes jäännöshapen pitoisuus oli alle 10 ppm. Reaktori asetettiin huuhtelun kestäessä vakiolämpötilahauteeseen 70 °C:ssa. Kuumentuvan polymeerin lämpötilaa tarkkailtiin. Polymeerin lämpötila pidettiin 70 °C:ssa 15 minuuttia samalla sekoittaen ja sitten reaktoriin lisättiin 0,0349 mmol/g polymeeria (tehollisesta pitoisuudesta) di(sek-butyyli)peroksidikarbonaattia (30-prosenttinen liuos ksyleenissä), jonka puoliintumisaika 70 °C:ssa oli 20 minuuttia, ja sekoitettiin polymeeriin. Polymeerin ja peroksidin seosta pidettiin 2 tuntia 70 °C:ssa samalla sekoittaen. Happipitoisuus reaktorissa pidettiin alle 10 ppm koko reaktiojakson. Sitten reaktori huuhdeltiin kuumalla typpikaasuvirtauksella reaktorisisällön lämpötilan kohottamiseksi n. 40 minuutin kuluessa 140 °C:seen. Tätä lämpötilaa ylläpidettiin 30 minuuttia samalla sekoittaen. Sitten reaktori huuhdeltiin huoneenlämpötilassa olevalla typpikaasuvirtauksella tuotteen jäähdyttämiseksi alle 60 °C. Reaktori avattiin ja poistettiin 196,4 kg tuotetta.

Tämän tuotteen ominaisuudet ja kontrollin eli kaupallisen lineaarisen polypropeenin ominaisuudet ilmenevät taulukosta II.

Esimerkki 11 valaisee tämän keksinnön ei-lineaarisen propeenipolymeerin lisäsuoritusmuotoa. Esimerkit 12 ja 13 ovat vertiluesimerkkejä.

Käytettiin esimerkin 10 formulaattia ja menetelmää sillä erolla, että käytettiin taulukosta II ilmeneviä peroksidityyppejä, peroksidimääriä, lämpötiloja ja aikoja. Di(sek-butyyli)peroksidikarbonaatin puoliintumisaika 100 °C:ssa oli 0,5 minuuttia ja tert-butyyliperoktoaatin (50-prosenttinen liuos lakkabensiinissä) puoliintumisaika

100 °C:ssa oli 20 minuuttia ja 135 °C:ssa 0,5 minuuttia. Muodostuneiden tuotteiden ominaisuudet ilmenevät taulukosta II.

Taulukko II

Esimerkki	Peroksidi	Peroksidia (mmol/g polymeeriä)	lämpötila °C / Aika min	sulan virtausnopeus dg/min[1]	IV dl/g	Viskositeetti 0,1 kierr/s (poisea)[2]
Kontrolli		ilman	--	2,94	2,52	$1,2 \times 10^5$
10	di-sek-butyyliperoksidikarbonaatti	0,0349	70 - 120 140 - 30	1,95	2,70	$1,8 \times 10^5$
11	di-sek-butyyliperoksidikarbonaatti	0,0349	100 - 30 140 - 30	2,86	2,59	$1,4 \times 10^5$
12	tert-butyyliperoktoaatti	0,0376	100 - 120 140 - 30	3,63	2,34	$0,94 \times 10^5$
13	tert-butyyliperoktoaatti	0,0376	135 - 20 140 - 30	7,22	2,04	$0,43 \times 10^5$

1) ASTM 1238-82 mukaan, menetelmä B
2) mekaaninen spektrometri Rheometrics

Kontrollinäytteen ja esimerkkien 10 - 13 neljän materiaalin venymisominaisuudet ilmenevät kuvioista 1 - 5. Tarkemmin ottaen kuviot 1 - 5 esittävät käyriä, joista ilmenee venymisviskositeetti ($\eta \dot{E}$, poisea) ajan (sekuntia) funktiona mainituilla venytysnopeuksilla (s^{-1}). Nämä arvot mitattiin kontrollinäytteistä ja esimerkkien 10 - 13 tuotteiden näytteistä venytysreometrillä Rheometrics (RER-9000). Kuvioiden 1 - 5 arvot saatiin venyttämällä näytteet katkeamiseen saakka 180 °C:ssa.

Lineaarisella polypropeenikontrollilla havaitaan kuviosta 1, että venytettäessä sulaa materiaalia, venymisviskositeetti kasvaa yleensä ajan funktiona, mutta lähestyttäessä katkeamiskohtaa, se pienenee pisteeseen, jossa katkeaminen on luonteeltaan plastinen.

Kuten toisaalta ilmenee kuvioista 2 ja 3, tämän keksinnön tuotteilla esiintyy venytettäessä yleensä venymisviskositeetin kasvua ajan funktiona ja lähestyttäessä katkeamispistettä viskositeetti kasvaa dramaattisesti.

Käytettäessä korkeaa reaktiolämpötilaa tai peroksidin pitkää puoliintumisaikaa tai molempia, tätä venytyskovettumiskäyttäytymistä ei havaita ja tällaisten tuotteiden venymisviskositeetti muistuttaa lineaarisen polypropeenikontrollin viskositeettia. Kuviot 4 ja 5 osoittavat tämän vertailuesimerkkien 12 ja 13 kohdalla, joita käsiteltiin tert-butyyliperoktoaatilla, joka myös tunnetaan nimellä tert-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti.

Tämän keksinnön propeenipolymeerit ovat käyttökelpoisia kaikissa sulaprosessauksissa, joissa halutaan parantuneen sulalujuuden omaava propeenipolymeerimateriaali.

Yllä olevan selityksen lukemisen jälkeen tässä kuvatun keksinnön muut tunnusmerkit, edut ja suoritusmuodot ovat tavalliselle ammattimiehelle ilmeisiä. Tässä suhteessa, joskin keksinnön valikoituja suoritusmuotoja on kuvattu hyvinkin yksityiskohtaisesti, näitä suoritusmuotoja voi

vaihdella ja muunnella poikkeamatta kuvatun ja patenttivaaditun keksinnön hengestä ja suojapiiristä.

Tässä selityksessä käytetty sanonta "muodostuu olennaisesti" sulkee pois aineen, jota ei ole yllä lueteltu, konsentraationa, joka on riittävä haittaamaan merkittävästi määriteltyä ainetta sisältävän koostumuksen olennaisia ominaisuuksia ja ominaispiirteitä, mutta sallii yhden tai useamman yllä luettelemattoman aineen mukanaolon konsentraatioina, jotka eivät merkittävästi pysty haittaamaan mainittuja olennaisia ominaisuuksia ja ominaispiirteitä.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä normaalisti kiinteän, geelittömän propeenipolymeerimateriaalin valmistamiseksi, jonka haarautumiskerroin on pienempi kuin 1 ja joka omaa venytyskovettumisviskositeetin, normaalisti kiinteästä, amorfisesta suurimmaksi osaksi kiteisiin vaihtelevasta propeenipolymeerimateriaalista, joka ei omaa venytyskovettumisviskositeettia, t u n n e t t u siitä, että

1) sekoitetaan matalan hajoamislämpötilan omaava peroksidi ja lineaarinen propeenipolymeerimateriaali, joka materiaali on lämpötilassa huoneenlämpötilasta 120 °C:seen sekoitusastiassa ilman happi tai sitä sisältävä kaasu olennaisesti poissuljettuna,

2) kuumennetaan tai pidetään muodostunut seos ilman happi tai sitä sisältävä kaasu olennaisesti poissuljettuna lämpötilassa huoneenlämpötilasta 120 °C:seen niin kauan, että peroksidi hajoaa, olennaisesti osa lineaarisesta propeenipolymeerimateriaalista fragmentoituu ja muodostuu merkitsevä määrä pitkiä haaraketjuja, mutta niin lyhyen ajan, että propeenipolymeerimateriaali ei geelity,

3) käsitellään propeenipolymeerimateriaalia ilman happi tai sitä sisältävä kaasu olennaisesti poissuljettuna mainitussa propeenipolymeerimateriaalissa olevien vapaiden radikaalien deaktivoimiseksi olennaisesti kokonaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittuna amorfisesta suurimmaksi osaksi kiteiseen vaihtelevana propeenipolymeerimateriaalina on normaalisti kiinteä, geelitön, suurimmaksi osaksi isotaktinen, puolikiteinen polypropeeni.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin puoliintumisaika on alle tai yhtä kuin 5 minuuttia lämpötila-alueella n. 90 - 120 °C tai alle 40 minuuttia lämpötila-alueella n. 60 - n. 90 °C tai sen puo-

liintumisaika on alle 60 minuuttia lämpötila-alueella huoneenlämpötilasta n. 60 °C:seen.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että matalan hajoamislämpötilan omaava peroksidi valitaan ryhmästä di(sek-butyyli)peroksidikarbonaatti, bis(2-etoksi)peroksidikarbonaatti, disykloheksyyliperoksidikarbonaatti, di-n-propyyliperoksidikarbonaatti, di-n-butyyliperoksidikarbonaatti, di-sek-butyyliperoksidikarbonaatti, di-isopropyyliperoksidikarbonaatti, tert-butyyliperoksineodekanoaatti, tert-amyyliperoksineodekanoaatti ja tert-butyyliperoksipivalaatti.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin puoliintumisaika on n. 10:stä sekunnista n. %:een minuuttiin vaiheessa 2) käytetyssä lämpötilassa.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila vaiheessa 2) on 60 - 110 °C.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on 70 - 105 °C:

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin konsentraatio on 0,005 - 0,05 mmol/g propeenipolymeerilähtömateriaalia.

9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin konsentraatio on 0,005 - 0,05 mmol/g propeenipolymeerilähtömateriaalia.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että propeenipolymeerimateriaali vakiinnutetaan vaiheessa 2) käytettävään lämpötilaan ja pidetään siinä vähintään 20 sekuntia ennen matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin lisäämistä.

11. Menetelmä normaalisti kiinteän, geelittömän propeenipolymeerimateriaalin valmistamiseksi, jonka haarautumiskerroin on pienempi kuin 1 ja joka omaa venytyskovettumisviskositeetin, normaalisti kiinteästä, amorfisesta suurimmaksi osaksi kiteiseen vaihtelevasta propeenipolymeerimateriaalista, joka ei omaa venytyskovettumisviskositeettia, t u n n e t t u siitä, että

1) sekoitetaan matalan hajoamislämpötilan omaava peroksidi ja lineaarinen propeenipolymeerimateriaali, joka materiaali on lämpötilassa huoneenlämpötilasta 120 °C:seen sekoitusastiassa ilman happi tai sitä sisältävä kaasu olennaisesti poissuljettuna,

2) kuumennetaan ja pidetään muodostunut seos ilman happi tai sitä sisältävä kaasu olennaisesti poissuljettuna lämpötilassa huoneenlämpötilasta 120 °C:seen niin kauan, että peroksidi hajoaa, olennainen osa lineaarisesta propeenipolymeerimateriaalista fragmentoituu ja muodostuu merkitsevä määrä pitkiä haaraketjuja, mutta niin lyhyen ajan, että propeenipolymeerimateriaali ei geelity,

3) käsitellään propeenipolymeerimateriaalia ilman happi tai sitä sisältävä kaasu olennaisesti poissuljettuna mainitun propeenipolymeerimateriaalin sisältämien matalan hajoamislämpötilan omaavasta peroksidista peräisin olevien vapaiden radikaalien deaktivoimiseksi olennaisesti kokonaan, korkean hajoamislämpötilan omaavan peroksidin hajottamiseksi ja sitten mainitun propeenipolymeerimateriaalin sisältämien, korkean hajoamislämpötilan omaavasta peroksidista peräisin olevien vapaiden jäännösradikaalien deaktivoimiseksi.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittuna amorfisesta suurimmaksi osaksi kiteiseen vaihtelevana polypropeenina on normaalisti kiinteä, geelitön, suurimmaksi osaksi isotaktinen, puolikiteinen polypropeeni.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että matalan hajoamislämpötilan omaava peroksidi valitaan ryhmästä di(sek-butyyli)peroksidikarbonaatti, bis(2-etoksi)peroksidikarbonaatti, disykloheksyyliperoksidikarbonaatti, di-n-propyyliperoksidikarbonaatti, di-n-butyyliperoksidikarbonaatti, di-sek-butyyliperoksidikarbonaatti, di-isopropyyliperoksidikarbonaatti, tert-butyyliperoksineodekanoaatti, tert-amyyliperoksineodekanoaatti ja tert-butyyliperoksipivalaatti.

14. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että korkean hajoamislämpötilan omaava peroksidi valitaan ryhmästä 2,5-dimetyyli-2,5-bis(tert-butyyliperoksi)heksaani, bis(tert-butyyliperoksi-isopropyyli)bentseeni, dikumyyliperoksidi, 4,4-di-tert-butyyliperoksi-n-butyylivaleraatti, tert-amyyliperoksibutaani, tert-butyyliperoksibentsoaatti, 2,2-di-tert-butyyliperoksibutaani, tert-butyyliperoksi-3,5,5-trimetyyliheksanoaatti, tert-butyyliperoksi-isopropyylikarbonaatti ja 1,1-di-tert-butyyliperoksisykloheksaani.

15. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin puoliintumisaika on alle tai yhtä kuin 5 minuuttia lämpötila-alueella n. 90 - 120 °C tai puoliintumisaika on alle 40 minuuttia lämpötila-alueella n. 60 - n. 90 °C tai puoliintumisaika on alle 60 minuuttia lämpötila-alueella huoneenlämpötilasta n. 60 °C:seen, ja korkean hajoamislämpötilan omaavan peroksidin puoliintumisaika on yli tai yhtä kuin 20 minuuttia lämpötilassa 120 °C, mutta yli 60 minuuttia vaiheessa 3) käytetyssä lämpötilassa.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että matalan hajoamislämpötilan omaavan peroksidin puoliintumisaika on 10:stä sekunnista 5:een minuuttiin vaiheessa 2) käytetyssä lämpötilassa.

17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että korkean hajoamislämpötilan omaavan peroksidin puoliitumisaika on 30:stä sekunnista n. 10:een minuuttiin vaiheessa 3) käytetyssä lämpötilassa.

18. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila vaiheessa 2) on 60 - 110 °C.

19. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila vaiheessa 2) on 70 - 105 °C.

20. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila vaiheessa 3) on n. 130 - 150 °C.

21. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila vaiheessa 3) on n. 140 - 150 °C.

22. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa 2) käytettävä lämpötila vakiinnutetaan ja ylläpidetään vähintään 20 sekuntia ennen matalan ja korkean hajoamislämpötilan omaavien peroksidien lisäämistä.

23. Propeenipolymeerikoostumus, joka on käyttökelpoinen sulaprosessauksessa, t u n n e t t u siitä, että se muodostuu normaalisti kiinteästä, geelittömästä, amorfisesta suurimmaksi osaksi kiteiseen vaihtelevasta propeenipolymeerimateriaalista, jonka haarautumiskerroin on pienempi kuin 1 ja joka on valmistettu patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän avulla.

24. Sulaprosessausmenetelmässä käyttökelpoisten artikkelien valmistamiseksi propeenipolymeerikoostumuksesta parannus t u n n e t a a n siitä, että mainittu koostumus olennaisesta määrästä normaalisti kiinteätä, geelitöntä, amorfisesta suurimmaksi osaksi kiteiseen vaihtelevaa propeenipolymeerimateriaalia, jonka haarautumiskerroin

on pienempi kuin 1 ja joka on valmistettu patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän avulla.

25. Käyttökelpoinen artikkeli, joka on valmistettu propeenipolymeerikoostumuksesta, t u n n e t t u siitä, että koostumus muodostuu olennaisesta määrästä normaalisti kiinteätä, geelitöntä, amorfisesta suurimmaksi osaksi kiteiseen vaihtelevaa propeenipolymeerimateriaalia, jonka haarautumiskerroin on pienempi kuin 1 ja joka on valmistettu patenttivaatimuksen 1 mukaisen menetelmän avulla.

26. Propeenipolymeerikoostumus, joka on käyttökelpoinen sulaprosessauksessa, t u n n e t t u siitä, että se muodostuu normaalisti kiinteästä, geelittömästä, amorfisesta suurimmaksi osaksi kiteiseen vaihtelevasta propeenipolymeerimateriaalista, jonka haarautumiskerroin on pienempi kuin 1 ja joka on valmistettu patenttivaatimuksen 11 mukaisen menetelmän avulla.

27. Sulaprosessausmenetelmässä käyttökelpoisten artikkelien valmistamiseksi propeenipolymeerikoostumuksesta parannus t u n n e t a a n siitä, että mainittu koostumus muodostuu olennaisesta määrästä normaalisti kiinteätä, geelitöntä, amorfisesta suurimmaksi osaksi kiteiseen vaihtelevaa propeenipolymeerimateriaalia, jonka haarautumiskerroin on pienempi kuin 1 ja joka on valmistettu patenttivaatimuksen 11 mukaisen menetelmän avulla.

28. Käyttökelpoinen artikkeli, joka on valmistettu propeenipolymeerikoostumuksesta, t u n n e t t u siitä, että koostumus muodostuu olennaisesta määrästä normaalisti kiinteätä, geelitöntä, amorfisesta suurimmaksi osaksi kiteiseen vaihtelevaa propeenipolymeerimateriaalia, jonka haarautumiskerroin on pienempi kuin 1 ja joka on valmistettu patenttivaatimuksen 11 mukaisen menetelmän avulla.

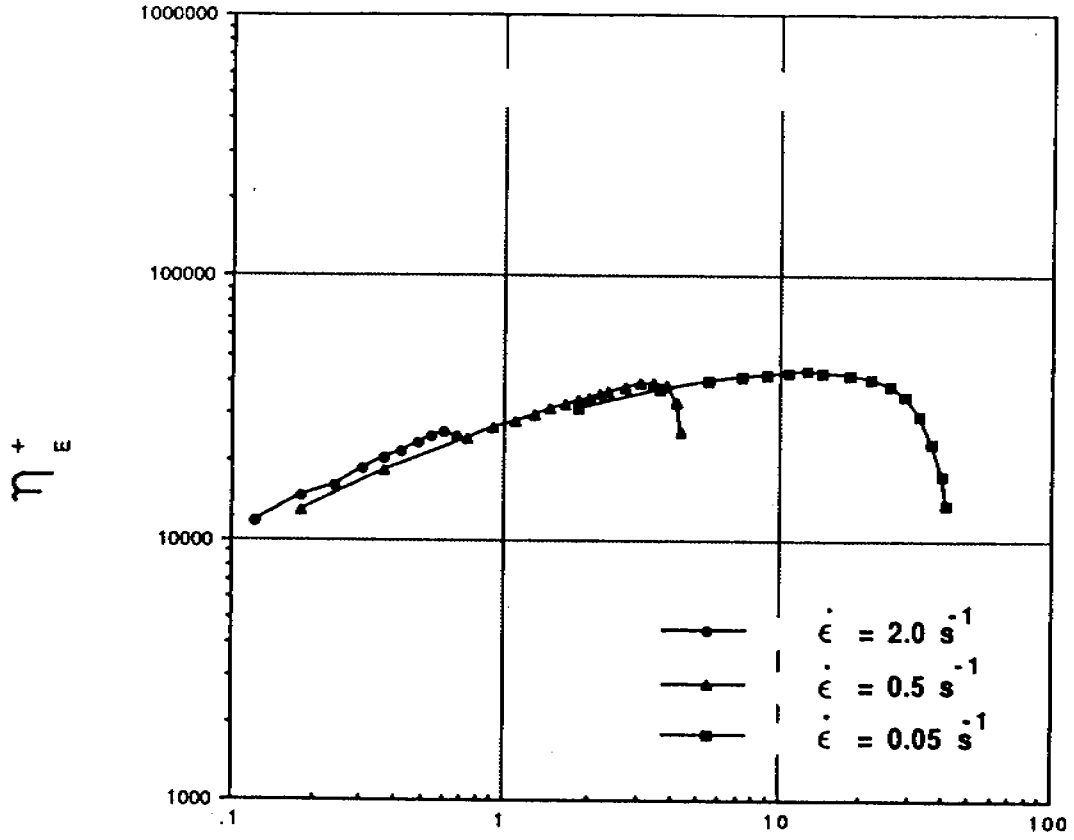
1000000
100000
10000
1000
.1
1
10
100
$\dot{\epsilon} = 2.0\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon} = 0.5\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon} = 0.05\ s^{-1}$

FIG. 1

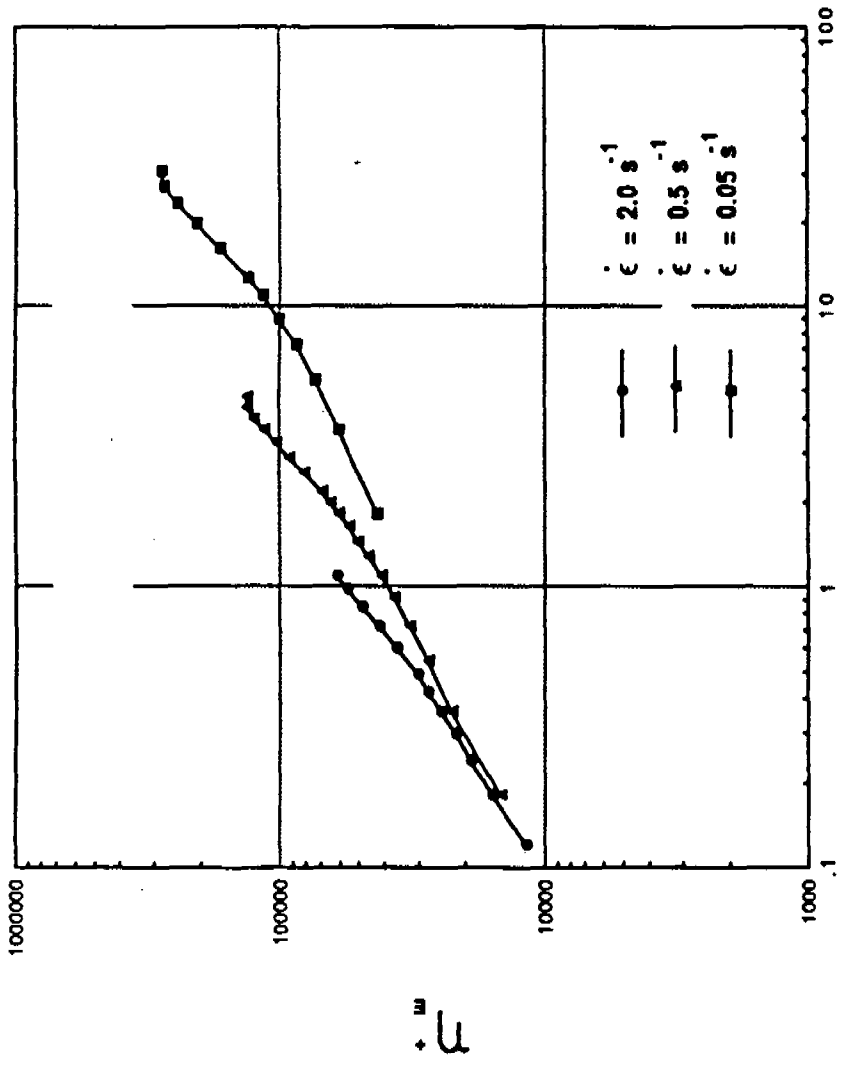
η_E^+
1000000
100000
10000
1000
100
10
1
.1
$\dot{\epsilon}$ = 2.0 s^{-1}
$\dot{\epsilon}$ = 0.5 s^{-1}
$\dot{\epsilon}$ = 0.05 s^{-1}

FIG. 2

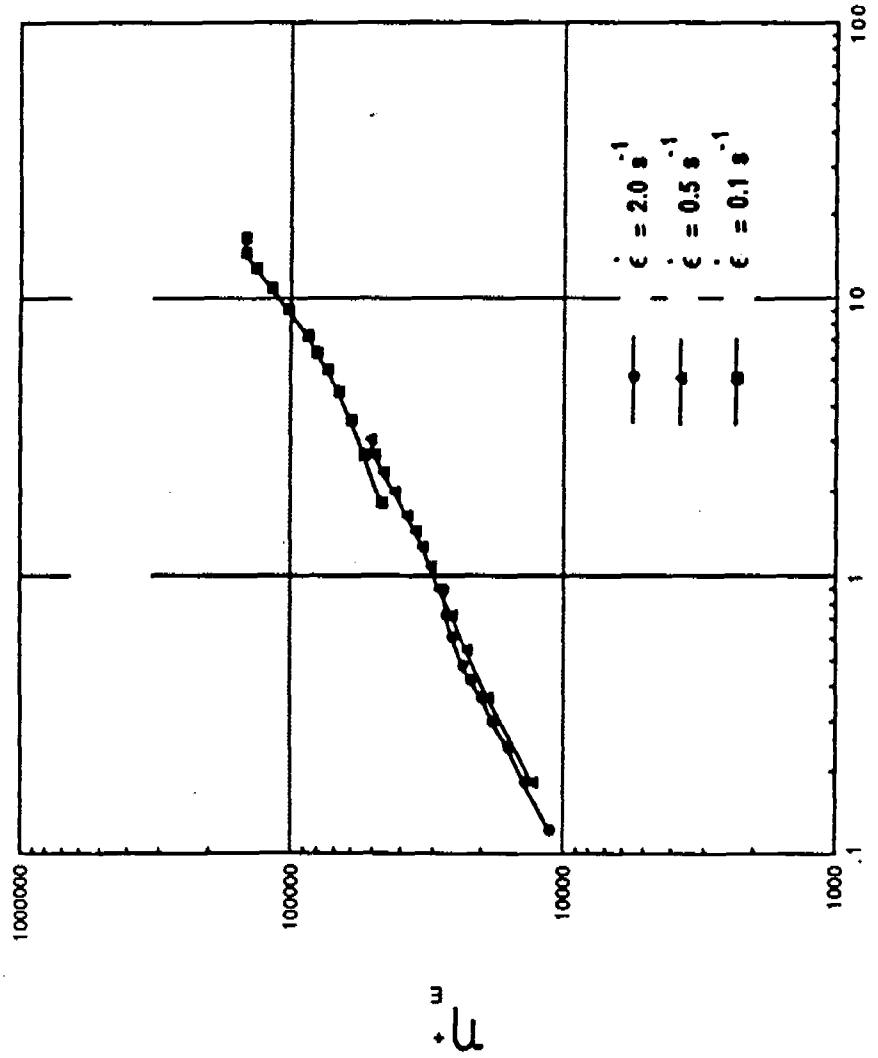
$\eta_{\dot{\varepsilon}}$
1000000
100000
10000
1000
100
10
1
.1
$\dot{\epsilon} = 2.0\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon} = 0.5\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon} = 0.1\ s^{-1}$

FIG. 3

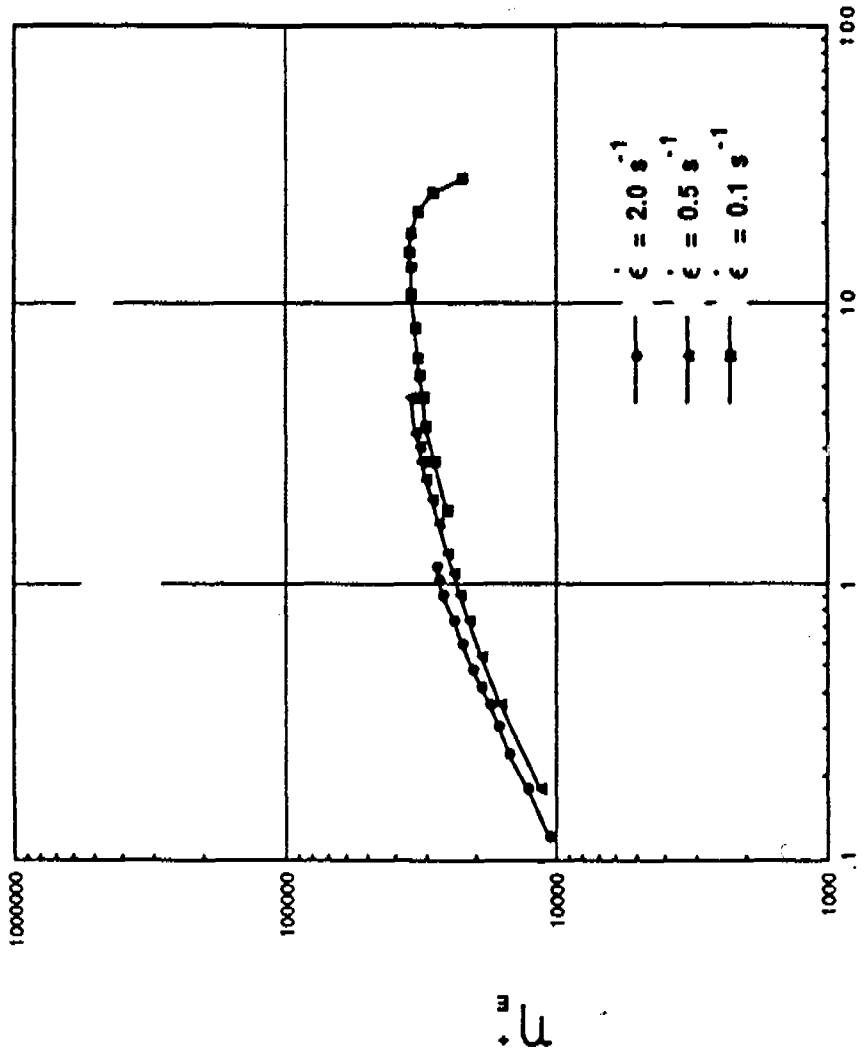

FIG. 4

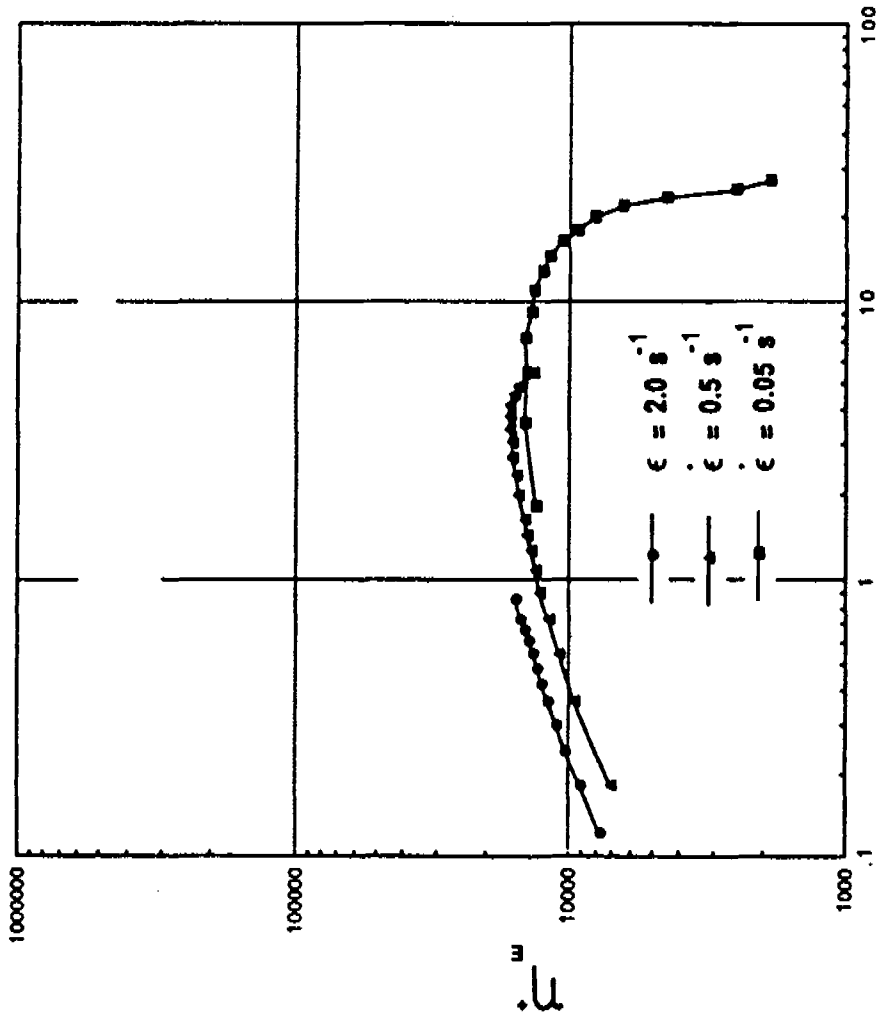
1000000
100000
10000
1000
100
10
1
.1
η^*_E
$\dot{\epsilon} = 2.0\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon} = 0.5\ s^{-1}$
$\dot{\epsilon} = 0.05\ s^{-1}$

FIG. 5