



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **9001857**

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het vervaardigen van voorwerpen uit etheenpolymeer met een intrinsieke viscositeit van ten minste 4 dg/l.**
- ⑤1 Int.Cl.⁵: C08L 23/04, B29C 67/24, C08K 3/20, C08K 5/05.
- ⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.
- ⑦4 Gem.: Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 9001857.
- ②2 Ingediend 23 augustus 1990.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 maart 1992.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Uitvinder: Hendrikus Oostra te Roosteren

-1- (11)

WERKWIJZE VOOR HET VERVAARDIGEN VAN VOORWERPEN
UIT ETHEENPOLYMEER MET EEN INTRINSIEKE
VISCOSITEIT VAN TEN MINSTE 4 dg/l

- De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van voorwerpen uit etheenpolymeer met
- 5 een intrinsieke viscositeit (IV) van ten minste 4 dg/l en met een lage verstrengelingsdichtheid, uitgaande van een samenstelling omvattende het etheenpolymeer en een hulpstof, waarbij de samenstelling beneden het smeltpunt van het etheenpolymeer door een opening wordt geperst.
- 10 Een dergelijke werkwijze is bekend uit EP-A-292074. In deze octrooipublicatie worden hulpstoffen gebruikt die een oplossende of zwellende werking hebben voor het etheenpolymeer, bij een temperatuur waarbij de verwerking van het mengsel van etheenpolymeer en hulpstof plaats vindt. Deze
- 15 hulpstoffen hebben het nadeel dat ze zo kostbaar zijn en/of zo schadelijk zijn voor het milieu, dat het noodzakelijk is deze stoffen in een bepaalde processtap terug te winnen. Deze terugwinning brengt grote kosten met zich mede.
- Het doel van de uitvinding is het verschaffen van
- 20 een in de aanhef beschreven werkwijze die de genoemde nadelen niet of in verminderde mate vertoont.
- Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat de hulpstof een niet-oplosmiddel voor het etheenpolymeer is dat met het etheenpolymeer tot een pasta
- 25 kan worden gevormd.
- Verrassenderwijs is gebleken dat in de werkwijze volgens de uitvinding ook niet-oplosmiddelen of niet-zwel middelen, eenmaal gemengd met het etheenpolymeer, in staat

9001857

zijn om tijdens het persen beneden het smeltpunt van het zuivere etheenpolymeer, een samenhang tussen de polymeer-
5 deeltjes te bewerkstelligen. Deze samenhang blijkt zo groot te zijn, dat voorwerpen ontstaan die als zodanig geschikt zijn om als tussenprodukt voor het vervaardigen van voorwerpen met hoge treksterkte en hoge modulus te dienen.

Geschikte niet-oplosmiddelen volgens de uitvinding
10 zijn die hulpstoffen waarin het etheenpolymeer bij de verwerkingstemperatuur niet in waarneembare mate zwelt of oplost. Het niet-oplosmiddel volgens de uitvinding dient een smeltpunt te hebben dat onder het smeltpunt van het etheenpolymeer ligt. Op eenvoudige wijze is experimenteel
15 vast te stellen welke hulpstoffen geschikt zijn voor de uitvinding door een vat met de hulpstof en deeltjes hoog moleculair etheenpolymeer te verwarmen tot de verwerkings-temperatuur en het zwel- en oplosgedrag van de etheenpolymeer deeltjes te observeren. Wanneer geen merkbaar zwellen
20 of oplossen optreedt is de hulpstof een niet-oplosmiddel volgens de uitvinding. Als voorbeelden van geschikte niet-oplosmiddelen kunnen worden genoemd: water, methanol, ethanol, en butanol. Bijzonder geschikt als niet-oplosmiddel is water. Dit heeft het voordeel dat het goedkoop en milieuvriendelijk is. Butanol heeft het voordeel dat het goedkoop
25 is en gemakkelijker dan water uit de persling verwijderbaar is.

Bij voorkeur wordt aan het niet-oplosmiddel een oppervlaktespannings-verlagend middel toegevoegd. Hiervoor
30 kunnen de bekende oppervlaktespannings-verlagende middelen worden gebruikt, zoals anionische, kationische en non-ionische detergenten. Een geschikt oppervlaktespannings-verlagend middel is bijvoorbeeld het detergent Triton^R N 101 van Rohm & Haas. Het genoemde oppervlaktespannings-
35 verlagend middel wordt bijvoorbeeld in een concentratie van 1 gew.% aan het niet-oplosmiddel toegevoegd. De hoeveelheid oppervlaktespanningsverlagend middel dient zo groot te zijn, dat de etheenpolymeerdeeltjes door het niet-oplosmiddel zodanig worden benat dat een homogene pasta kan worden

9001857

gevormd. Na het persen van de pasta kan het oppervlakte-
spannings-verlagende middel uit het etheenpolymeer worden
5 verwijderd, bijvoorbeeld door uitwassen. Bij voorkeur
bedraagt na verwijdering de concentratie oppervlakte-
spannings-verlagend middel in het etheenpolymeer minder dan
0.05 gew.%, meer in het bijzonder minder dan 0.01 gew.% ten
opzichte van het etheenpolymeer.

10 De concentratie van het niet-oplosmiddel in de
samenstelling ligt bij voorkeur niet boven 50 vol.%, gemeten
ten opzichte van de samenstelling. Hogere concentraties,
hoewel mogelijk, leiden doorgaans tot een minder goed
persbare pasta. In het bijzonder bedraagt de concentratie
15 10-40%.

Etheenpolymeer met een lage verstrengelings-
dichtheid is reeds bekend uit bijvoorbeeld US-A-4769433.
Hierin wordt het verstrekken beschreven van nooit opgelost
of nooit gesmolten geweest zeer hoog molekulaair polyetheen
20 ("virgin PE"), dat is bereid door polymerisatie bij relatief
lage temperaturen. Dergelijke etheenpolymeren met een lage
verstrengelingsdichtheid zijn goed te verstrekken beneden
het smeltpunt van het etheenpolymeer. In deze beschrijving
wordt daarom een etheenpolymeer met een lage
25 verstrengelingsdichtheid gedefinieerd als een etheenpolymeer
met een maximale verstrekkgraad van ten minste 20.

De maximale verstrekkgraad wordt als volgt bepaald:
Een laag etheenpolymeer-poeder met een dikte van 2 mm wordt
in een ronde mal met een diameter van 5 cm gedurende 5
30 minuten bij kamertemperatuur onder een gewicht van 50000 kg
samengeperst. Daarna wordt de verkregen ronde film bij 130°C
gedurende 10 minuten onder een gewicht van 100000 kg in een
vlakke pers nageperst. Uit de zo verkregen film wordt een
haltervormig proefstuk gestanst met een lengte tussen de
35 schouders van 10 mm. Dit proefstuk wordt in een Zwick 1445
Tensile Tester verstrekt bij een temperatuur van 130°C, met
een snelheid van 10 mm/min totdat breuk in het proefstuk
optreedt. De maximale verstrekkgraad wordt bepaald als het
quotient van de lengte van het deel van het proefstuk tussen

9001857

de schouders bij het optreden van breuk in het proefstuk en de lengte daarvan voor het verstreken (10 mm).

5 De maximale verstrekgraad van het etheenpolymeer bedraagt ten minste 20, bij voorkeur ten minste 40 en in het bijzonder ten minste 80.

Het "virgin" etheenpolymeer zoals bereid volgens US-A-4769433 kan verder gekarakteriseerd worden door het
10 verschil tussen de initiële smeltenthalpie van een monster en de smeltenthalpie die wordt verkregen als het monster volledig gesmolten en daarna weer gestold is. Het verschil (daling) in smeltenthalpieën bedraagt bij voorkeur ten minste 10% van de initiële smeltenthalpie, in het bijzonder
15 ten minste 20%. Bovendien is de kristalliniteit van het zojuist genoemde etheenpolymeer hoog, ten minste 75%. Hoewel het bovenstaande geldt voor de etheenpolymeren volgens US-A-4769433, behoeven etheenpolymeren met een lage verstrengelingsdichtheid niet altijd te voldoen aan de
20 hierboven gegeven criteria van kristalliniteit en verschil in smeltenthalpieën.

Smelttemperaturen T_m en smeltenthalpieën ΔH worden bepaald met "differential scanning calorimetry" (DSC) bij een scansnelheid van $5^\circ\text{C}/\text{min}$, en een begintemperatuur van
25 40°C . De DSC metingen zijn uitgevoerd met een Perkin Elmer DSC-7, aan monsters met een gewicht van $4 \cdot 10^{-3}$ g. Ijking van de DSC-metingen vond plaats met Indium ($T_m = 156^\circ\text{C}$ en $\Delta H = 28,45$ J/g). De smeltenthalpie ΔH wordt bepaald uit het oppervlak onder de smeltcurve. Kristalliniteiten (%) worden
30 berekend door de smeltenthalpie ΔH van het monster te delen door de smeltenthalpie van 100% kristallijn polymeer. Voor polyetheen wordt aangenomen dat de ΔH voor 100 % kristallijn polymeer 293 kJ/kg bedraagt.

Het etheenpolymeer volgens de uitvinding bestaat
35 uit een homo- of copolymeer van etheen met een DSC-kristalliniteit van ten minste 30%. Bij voorkeur bedraagt de DSC-kristalliniteit ten minste 50%.

De intrinsieke viscositeit (IV) gemeten in decaline bij 135°C bedraagt bij een etheenpolymeer volgens de

9001857

uitvinding tenminste 4 dl/g, in het bijzonder tenminste 6 dl/g, meer in het bijzonder bedraagt deze 8-40 dl/g.

5 Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt bij voorkeur zeer hoog moleculair lineair polyetheen (ultra high molecular weight polyethylene of UHMWPE) toegepast. Onder UHMWPE wordt hier verstaan lineair polyetheen met minder dan 10 zijketens per 1000 koolstofatomen en bij voorkeur met
10 minder dan 3 zijketens per 1000 koolstofatomen of een dergelijk polyetheen dat tevens ondergeschikte hoeveelheden, bij voorkeur minder dan 5 mol%, van een of meer daarmee gecopolymeriseerde andere alkenen, zoals propeen, buteen, penteen, hexeen, 4-methyl-penteen, octeen enz. bevat, welk
15 polyetheen of copolymeer van etheen een intrinsieke viscositeit heeft van tenminste 5 dl/g. Het polyetheen kan verder ondergeschikte hoeveelheden, bij voorkeur ten hoogste 25 gew.%, van een of meer andere polymeren bevatten, in het bijzonder een alkeen-1-polymeer, zoals polypropeen, poly-
20 butadieen of een copolymeer van propeen met een ondergeschikte hoeveelheid etheen.

Dergelijk UHMWPE kan bijvoorbeeld vervaardigd worden met behulp van een Ziegler- of een Phillips-proces onder toepassing van geschikte katalysatoren en onder
25 bekende polymerisatie-condities.

Het etheenpolymeer kan ook niet-polymere materialen bevatten, zoals wassen, en vulstoffen. De hoeveelheid van deze materialen kan tot 60 vol% ten opzichte van het etheenpolymeer bedragen.

30 Het door een opening persen van de pasta kan door middel van de daartoe bekende methoden geschieden, bijvoorbeeld door kalanderen of met behulp van een extrusie-inrichting zoals een ramextrusie- of een schroefextrusie-inrichting.

35 De voorkeur verdienen de extrusie-inrichtingen omdat deze de mogelijkheid bieden de pasta door een kanaalvormige opening te persen, hetgeen van voordeel is om oriëntatie van de etheenpolymeerketens in de persrichting te bewerkstelligen. Dit laatste wordt vooral bevorderd door

9 0 0 1 8 5 7

gebruik te maken van een extrusiekanaal waarvan de dwars-
doorsnede in de persrichting afneemt. Het is namelijk
5 gebleken dat de samenhang van de persling of het extrudaat
toeneemt bij grotere oriëntatie van de etheenpolymeerketens.
De handelbaarheid wordt door de grotere samenhang van het
etheenpolymeer in de persling of in het extrudaat vergroot
hetgeen van voordeel is voor het uitvoeren van verdere
10 behandelingen.

De verhouding tussen de oppervlakken van de
dwarsdoorsneden aan het begin (A0) en aan het einde (A1) van
het perskanaal wordt de reductie verhouding (RV) genoemd,
hetgeen bij kanalen met een ronde doorsnede gelijk is aan
15 het kwadraat van de verhouding van de diameters $(D0/D1)^2$ aan
respectievelijk het begin (D0) en het einde (D1) van het
perskanaal.

Hoewel een RV van 100 of hoger mogelijk is wordt
bij voorkeur een RV van lager dan 60 met nog meer voorkeur
20 lager dan 50 toegepast voor het verkrijgen van een homogeen
aaneengesloten extrudaat.

Een verdere maatregel voor het verkrijgen van een
grotere samenhang van het etheenpolymeer in de persling of
in het extrudaat is, dat het door een opening persen van de
25 pasta geschiedt bij een verwerkingstemperatuur tussen 80 en
120°C, bij voorkeur tussen 90 en 120°C. Een belangrijk
voordeel van het uitvoeren van het persen in dit
temperatuurgebied is dat de persling of het extrudaat beter
geschikt is voor een nabehandeling die bestaat in het
30 verstrekken van de persling of het extrudaat voor het
verkrijgen van een hogere treksterkte en E-modulus in de
verstrekdirichting. Deze behandeling is zeer van voordeel
indien uit de persling of uit het extrudaat filamenten,
tapes of films worden vervaardigd die een hoge treksterkte
35 en modulus moeten bezitten.

Het verkrijgen van filamenten, tapes of films met
een hoge treksterkte en modulus wordt bevoordeeld indien de
persling of het extrudaat, na verwijdering van de hulpstof,
alvorens de verstrekkbehandeling wordt verricht, eerst wordt

9001857

onderworpen aan een kortstondige drukbehandeling tussen 50 en 120 MPa bij een temperatuur gelegen tussen 80 en 120°C
5 omdat gebleken is dat hierdoor de verstrekkbehandeling kan geschieden met minder breuken bij een bepaalde verstrekkverhouding. Deze drukbehandeling kan op iedere bekende wijze geschieden, bijvoorbeeld door walsen.

De uitvinding wordt hierna aan de hand van een
10 uitvoeringsvoorbeeld nader toegelicht.

Voorbeeld I

UHMWPE met een IV van 29 dl/g gemeten in decaline bij 135°C werd verkregen door polymerisatie van etheen bij
15 een temperatuur van -7°C in aanwezigheid van een Ziegler katalysator zoals in US-A-4769433. Het verkregen UHMWPE heeft een maximale verstrekkgraad van 100. Het heeft een volgens een standaard DSC methode gemeten smeltpunt (hoogste piek in het DSC-diagram) van 141°C en een smeltenthalpie van
20 237 J/g. De smeltenthalpie van het eenmaal gesmolten en daarna gestold monster van hetzelfde etheenpolymeer gemeten volgens dezelfde standaard DSC methode ligt 30% lager. De Röntgenkristalliniteit bedraagt 81%.

Het etheenpolymeer werd in poedervorm gemengd met
25 gedemineraliseerd water waaraan 1 gew.% Triton^R N 101 (nonylfenolpolyethyleenoxide) van Rohm & Haas is toegevoegd als oppervlaktespanningsverlagend middel. De concentratie van het water in de door menging verkregen pasta was 39 vol.%. De pasta werd in een Instron rheograaf geplaatst
30 waarvan de plunjer is voorzien van een drukopnemer. Het capillair van de rheograaf bezit een reductieverhouding van 16. De halve tophoek van het capillair bedraagt 9°20'. De ronde intreeopening van het capillair heeft een diameter van 9,6 mm. Nadat de pasta was ontlucht en nadat er gedurende 10
35 min. een temperatuur-stabilisatie op 115°C had plaats-gevonden werd de plunjer met een snelheid van 0,2 cm/min. bewogen en de pasta door het capillair geperst waardoor deze als een persling of extrudaat het toestel verliet.

De stabilisatie- en perstemperatuur bedroeg 115°C

9001857

en de waargenomen persdruk was 55 MPa.

Het extrudaat werd, na conditionering gedurende 15 min bij 110°C, verstrekt bij 120°C waarbij tussen de klemmen van een Instronverstrekkinrichting een lengte van 21 mm aanwezig was en de verstreksnelheid 10 mm/min bedroeg.

Hierna werd de treksterkte en de modulus gemeten die respectievelijk 1,5 GPa en 70 GPa waren.

Als de extrudaten, na verdamping van het water, eerst kortstondig werden onderworpen aan een druk van 100 MPa bij een temperatuur van 110° en daarna werden verstrekt waren de gemeten treksterkte en modulus respectievelijk 2,1 GPa en 98 GPa bij een rek bij breuk van 2,2%.

15

Vergelijkend Experiment A

In dit experiment werd als etheenpolymeer UHMWPE van het type HIFAX^R 1900 van de firma Hercules toegepast. Dit etheenpolymeer heeft een IV van 29 dl/g gemeten in decaline bij 135°C en een maximale verstrekgraad van 16. Het heeft een volgens een standaard DSC methode gemeten smeltpunt (hoogste piek in het DSC-diagram) van 142°C en een smeltenthalpie van 240 J/g. De smeltenthalpie van het eenmaal gesmolten en daarna gestold monster van hetzelfde etheenpolymeer gemeten volgens dezelfde standaard DSC methode ligt 30% lager. De Röntgenkristalliniteit bedraagt 82%.

Het etheenpolymeer werd als in experiment I in poedervorm gemengd met gedemineraliseerd water waaraan 1 gew.% Triton^R N 101 was toegevoegd. De concentratie van het niet-oplosmiddel in de menging verkregen pasta was 39 vol.%. De pasta werd als in experiment I geëxtrudeerd.

De stabilisatie- en perstemperatuur bedroeg 115°C en de waargenomen persdruk was ongeveer 55 MPa.

Het extrudaat werd geconditioneerd en verstrekt als in experiment I. Het extrudaat bleek slecht verstrekbaar te zijn, ook na een drukbehandeling als in voorbeeld I en er was door verstrekken geen homogeen product te vormen.

9001857

C O N C L U S I E S

- 5 1. Werkwijze voor het vervaardigen van voorwerpen uit
etheenpolymeer met een intrinsieke viscositeit (IV) van
ten minste 4 dg/l en met een lage verstrengelings-
dichtheid, uitgaande van een samenstelling omvattende
het etheenpolymeer en een hulpstof waarbij de samen-
10 stelling, beneden het smeltpunt van het etheenpolymeer,
door een opening wordt geperst, met het kenmerk, dat de
hulpstof een niet-oplosmiddel voor het etheenpolymeer is
dat met het etheenpolymeer tot een pasta kan worden
gevormd.
- 15 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de
concentratie van de hulpstof tot 50 vol.% bedraagt
gemeten ten opzichte van de samenstelling.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat
de hulpstof water is waaraan een oppervlaktespannings-
20 verlagend middel is toegevoegd.
4. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat
de hulpstof butanol is.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het
kenmerk, de opening een kanaal is waarvan de
25 dwarsdoorsnede in de persrichting afneemt.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het
kenmerk, dat het persen door de opening plaatsvindt bij
een temperatuur tussen 80 en 120°C.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het
30 persen door de opening plaatsvindt bij een temperatuur
tussen 90 en 120°C.
8. Werkwijze voor het vervaardigen van filamenten, tapes en
films met een hoge treksterkte en hoge modulus uitgaande
van voorwerpen verkregen volgens een der conclusies 1-7,
35 met het kenmerk, dat de voorwerpen eerst worden
onderworpen aan een druk tussen 800 en 1500 bar bij een
temperatuur tussen 80 en 120°C en vervolgens worden
verstrekt bij een temperatuur tussen 120 en 140°C.

9001857

9. Pasta omvattend een samenstelling van een etheenpolymeer met een intrinsieke viscositeit (IV) van ten minste 4
5 dg/l, met een lage verstrengelingsdichtheid en tot 50
gew.% niet-oplosmiddel voor het etheenpolymeer.
10. Werkwijze of pasta zoals in hoofzaak beschreven en/of
aan de hand van voorbeelden verkregen.

9001857

U I T T R E K S E L

- 5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze
voor het vervaardigen van voorwerpen uit etheenpolymeer met
een intrinsieke viscositeit (IV) van ten minste 4 dg/l
gemeten in decaline bij 135°C, met een lage verstrengelings-
dichtheid, uitgaande van een samenstelling omvattende het
10 etheenpolymeer en een hulpstof, waarbij de samenstelling
beneden het smeltpunt van het etheenpolymeer door een
opening wordt geperst, waarbij de hulpstof een niet-
oplosmiddel voor het etheenpolymeer is dat met het etheen-
polymeer tot een pasta kan worden gevormd. De uitvinding
15 betreft tevens een pasta omvattend een samenstelling van een
etheenpolymeer met een intrinsieke viscositeit (IV) van ten
minste 4 dg/l, met een lage verstrengelingsdichtheid en tot
50 gew.% niet-oplosmiddel voor het etheenpolymeer.

9001857