

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) FI 923712 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **923712**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08L 23/02
C08F255/00
C08F293/00
C08L 23:02
C08L 51:06
C08L 53:00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.08.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.08.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **21.02.1993**

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

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

20.08.1991 US 747555

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Hamilton, Raymond Gerard, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • McCarty, Mark Thomas, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Polymeeriseoksia

Polymerblandningar

Polymeeriseoksia - Polymerblandningar

5 Esillä oleva keksintö koskee polymeeriseoksia, joilla on korkea vastustuskyky kokoonpainumista vastaan ilman suuren-
tunutta sulamisindeksi, ja menetelmiä niiden valmistamiseksi.

10 Poolittomat polyolefiinit, erityisesti polypropyleeni ja polyetyleenin ja seokset erilaisissa pienitiheyksisissä, suuritiheyksisissä ja lineaarisissa pienitiheyksisissä muodossa, ovat pääasiallisia kauppa-tavaroita monia eri käyttötarkoituksia varten. Siitä huolimatta on erityistarpeita, joihin markkinat eivät ole tarjonneet tyydyttävää vastausta.

15 Esimerkiksi on toivottua voittaa polyolefiinin lämpömuokkauksen ja prosessoinnin vaikeudet, erityisesti täyteaineita sisältämättömien sulassa tai puolisolassa muodossa (oleellisesti yli sulamispisteensä); polymeeri pyrkii painumaan kokoon heti oman painonsa alla, koska sillä on ei-halutun alhainen jäykkyys, ja jotta muodostetaan karkeasti epäyhtenäisten paksuisia muotoja lämpömuovaamisessa. Yritykset korjata tämä kasvattamalla molekyyliainetta johtivat sellaisiin vaikeuksiin korkeamolekyyliainepainoisten polymeerien prosessoinnissa, joita ei kohdata pienimolekyyliainepainoisten polymeerien yhteydessä.

20

25

Esillä oleva keksintö koskee polyolefiinin fysikaalisen toiminnan parantamista sulassa tilassa, jäädytyksen aikana ja kiinteässä olotilassa ja se poistaa tämän ongelman tarjoamalla polyolefiinin seoksia tiettyjen segmentoitujen kopolymeerien kanssa.

30

Segmentoidut kopolymeerit, joita käytetään keksinnön mukaisissa sekoituksissa, käsittävät poolittomia polyolefiineja ja polymeereja, jotka on johdettu enemmästä kuin 20 %:sta vinyyliaromaattista monomeeria 0 %:n tai alle 80 %:n kanssa muuta monomeeria, joka on kopolymeroitavissa sen kanssa.

35

Nämä segmentoidut kopolymeerit voidaan tehdä esimerkiksi kopolymeroimalla poolittomaan polyolefiinirunkoon, jolloin ainakin yksi polymeroidun vinyylimonomeerin ketju on läsnä noin 1:20 - 4:1:n suhteessa polyolefiinin painoon. Segmentoitu kopolymeeri johdetaan yli 20 %:isesta vinyyliaromaattisesta monomeerista ja alle 80 %:iin ja edullisesti noin 60 %:iin, laskettuna kokonaismonomeerin painosta, yhtä tai useampaa monomeeria, joka on kopolymeroitavissa substituotujen ja substituotumattomien akrylaattien, metakrylaattien, akryylihappon, metakryylihappon ja anhydridien, esimerkiksi maleiininanhydridin kanssa. "Segmentoidulla" tarkoitetaan sitä, että kopolymeeri voi olla ympätty kopolymeeri tai lohkokopolymeeri tai ympätyn kopolymerin ja lohkokopolymerin yhdistelmä. Eräässä valmistusmenetelmässä, kun segmentoitu kopolymeeri valmistetaan polyolefiinista liuoksessa (esimerkiksi t-butyylibentseenissä), vinyylimonomeerit lisätään polyolefiiniin yhdessä käynnistimen kanssa, joka kehittää liuoslämpötilassa alhaisen vakioradiikaalikonsentraation, tai radikaali"virran". Nämä radikaalit käynnistävät monomeerin polymeroinnin ja aiheuttavat kovalenttisen sidoksen muodostumisen rungon kanssa.

Toinen valmistusmenetelmä on sellainen, jossa lisätään poolittomaan polyolefiiniin, edullisesti polypropyleeniin tai polyetyleneeniin, vinyyliaromaattinen monomeeri, joka ympättään polyolefiiniin kuten styreeni, metyylistyreeni, lauryylimetakrylaatti, N-vinyylipyrrolidoni ja näiden seokset, metyyylimetakrylaatin ja/tai butyyliakrylaatin kanssa. Käynnistin lisätään edullisesti monomeerin kanssa. Käynnistimellä on edullisesti yhden tunnin puoliintumisaika noin 110 °C:een ja noin 138 °C:een välillä. Vinyylimonomeeri toimii liuottimena, joka turvottaa polyolefiinin. Tämän seoksen kuumentaminen aiheuttaa polyolefiinin täydellisen turpoamisen. Lisäkuumentaminen saa ymppäysreaktion alkamisen. Reaktio on eksotermien.

Syntyneet segmentoidut kopolymeerit (joihin kuuluu homopolymeerit) voidaan sekoittaa polyolefiinien kanssa, joko sen tavan tuloksena, jolla se tehdään, tai sen jälkeen kun se on tehty. Se voidaan ruiskuvalaa haluttuun muotoon, joko
 5 suoraan tai pelletoinnin jälkeen. Kummassakin tapauksessa syntynyt sekoitettu tuote osoittaa suurta kokoonpainumisen vastustuskykyä ilman sulaindeksin kasvamista verrattuna samanlaisiin ymppeämättömiin polymeereihin, nimittäin: polyolefiineihin ilman suuren molekyylipainon ketjua tai ketjuja,
 10 jotka ovat sitoutuneet siihen kovalenttisesti.

Segmentoidut kopolymeerit voidaan sekoittaa myös muiden polymeerin kanssa kuin polyolefiinien; erityisesti kahden tai useamman polymeerin seoksen kanssa, jotka ovat huonosti
 15 yhteensopivia toistensa kanssa ja jotka voivat sisältää tai eivät sisällä polyolefiineja syntyneen seoksen yhteensopivuuden parantamiseksi.

Eräaseen menetelmään esillä olevan keksinnön mukaisten seosten valmistamiseksi kuuluu olefiinipolymeerin turvottaminen vinyylimonomeerissa ja käynnistimessä, kuumentaminen, jotta täydellisesti turvotetaan olefiinipolymeeri ja sitten kuumennetaan edelleen yli 100 °C:een mutta alle olefiinipolymeerin pehmenemispisteen (edullisesti noin 140 °C:seen
 25 polypropyleenin tapauksessa), jotta hajotetaan käynnistin ymppeysreaktion aloittamiseksi. Radikaalit käynnistävät monomeerin polymeroinnin ja kovalenttisen sidoksen muodostumisen sen ja olefiinipolymeerirungon väliin. Syntynyt tuote koostuu olefiinipolymeeristä siihen ympättyine ketjuineen,
 30 reagoimattomasta olefiinipolymeeristä ja ymppeämättömästä poly(vinyylimonomeerista). Tuote voidaan sekoittaa suoraan polyolefiinin kanssa (koska turpoamisprosessi tuottaa suoraan pellettejä).

35 Liuosprosessin tuote voidaan pelletoida, sekoittaa toisen polyolefiinin kanssa ja ruiskuvalaa haluttuun muotoon. Vaihtoehtoisesti reaktioseos voidaan ruiskuvalaa suoraan

haihtuvuuden menettämisruiskupuristimella, jotta haidutetaan jäännösmonomeeri, ja sen jälkeen sekoitetaan polyolefiinin kanssa ja ruiskuvaletaan kappaleen muotoon kuten levyksi, putkeksi ja sellaisiksi.

5

Yleisesti esillä oleva keksintö koskee polymeeriseoksia, jotka käsittävät

(a) polyolefiinin ja

- (b) 0,1 - 50 paino-% ja edullisesti 0,1 - noin 10 % poolit-
- 10 toman olefiinipolymeerin segmentoitua kopolymeeriä, esimerkiksi polyetyleenin, polypropyleenin, polybutyleenin, poly-
- (4-metyylipenteenin) polymeeriä tai kopolymeeriä kovalent-
- tisesti sitoutuneena polymeeriin, joka on johdettu noin
- 20 - noin 100 %:isesta, ja edullisesti noin 40 - noin 100
- 15 %:isesta vinyyliaromaattista monomeeriä kuten styreeni, met-
- tyylystyreeni, dimetyylystyreeni, etyylystyreeni, isopro-
- pyylystyreeni, diklooristyreeni, α -metyylystyreeni, α -etyy-
- listyreeni ja sellaiset ja 0 - alle 80 % ja edullisesti
- 0:sta noin 60:een %, laskettuna kokonaismonomeeripainosta,
- 20 yhtä tai useampaa monomeeriä, joka on kopolymeroitavissa
- vinyyliaromaattisen monomeerin kanssa kuten substituoidut
- ja substituomattomat akrylaatit ja metakrylaatit, akryyli-
- hapot, metakryylihapot ja anhydridit kuten maleiinianhydri-
- di ja sellaiset. Kopolymeroitava monomeeri voi olla myös
- 25 ristositoja, joka sisältää ainakin kaksi vinyyliryhmää ku-
- ten divinyylibentseeni, glykolidimetakrylaatti ja sellai-
- set.

Tässä selityksessä "LDPE" tarkoittaa pienitiheyksistä poly-

30 etyleeniä (low-density polyethylene), tavallisesti haaroi-

tunutta, jonka tiheys on noin 0,91 - 0,94 g/cm³; "HDPE"

tarkoittaa suuren tiheyden polyetyleniä (high-density

polyethylene), jonka tiheys on yli noin 0,95 g/cm³; "LLDPE"

tarkoittaa lineaarista pienitiheyksistä polyetyleniä, jon-

35 ka tiheys on noin 0,91 - noin 0,95 g/cm³; "EPDM" sisältää

etyleenin, propyleenin ja konjugoimattomien dieenimonomee-

rien kumiterpolymeerit, kuten 1,4-heksadieeni tai etylideeniorborneeni.

Tässä yhteydessä termiä "polaarinen" tai "pooliton" käytetään aina suhteessa polyolefiineihin (yleisesti "pooliton" tarkoittaa polymeerejä, jotka muodostuvat pääasiassa mono- tai diolefiinien monomeeriyksiköistä). "Polaarinen", kuten yleisesti ymmärretään polymerian tekniikan tasossa, viittaa monomeereihin tai polymeereihin, jotka sisältävät happi-, typpi- tai rikkifunktionalisuuksia. Kuitenkin kun verrataan polyolefiiniin muita materiaaleja, kuten polystyreeniä, ne ovat myös "polaarisia". Metyylietakrylaatti, akrylonitriili ja vinyylifenyyli-sulfoni ovat "polaarisia" monomeerejä, kun taas polypropyleeni on "pooliton" polymeeri.

Segmentoidut kopolymeerit, joita aiotaan lisätä polyolefiineihin tämän keksinnön mukaisten sekoitusten muodostamiseksi, voivat olla lohko- tai ympättyjä polymeereja tai ympättyjen ja lohkopolymeerien seos. Polymeereihin, joita muunnellaan ympäysprosessissa, kuuluu poolittoman olefiinin homopolymeerit ja kopolymeerit. Mukaanluettuja ovat polypropyleeni, polyetyleni (HDPE, LDPE ja LLDPE), polybutyleeni, etyleeni-propyleenikopolymeerit kaikissa etyleenin ja propyleenin suhteissa, EPDM-terpolymeerit etyleenin ja propyleenin kaikissa suhteissa ja dieenimonomeerin sisällöt 10 %:iin, poly(1-buteeni), polymetyyllipenteeni, etyleeni-vinyylisetaattikopolymeerit, jonka vinyylisetaattisisältö 25 %:iin, etyleeni-metyyliakrylaattikopolymeerit, etyleeni-metylietakrylaattikopolymeerit ja etyleeni-etyyliakrylaattikopolymeerit. Mukaan luettuja ovat myös näiden polymeerien seoksen kaikissa suhteissa.

Olefiinipolymeerirunko, jonka molekyylipaino on noin 200 000 - noin 800 000, on erityisen edullinen, mutta olefiinipolymeerejä, joiden molekyylipaino on noin 50 000:sta noin 200 000:een, voidaan käyttää, jolloin saadaan sama hyödyllinen vaikutus. Yleisesti ympätty polymeeri antaa

suuremman sula-reologian paranemisen suurimolekyyllipainoiselle polyolefiinille.

5 Sulavirtausnopeuden (melt flow rate, mfr) tiedetään korreloivan keskiarvomolekyyllipainon kanssa. Edullinen mfr-arvojen alue polyolefiinirungoille, joita käytetään esillä olevan keksinnön mukaisten ympättyjen kopolymeerien valmistamisessa, ovat noin 20 - noin 0,6 g/10 minuuttia mitattuna ASTM Standard Method D-1238:lla (olosuhde 230/2,16).

10

Vinyyliaromaattiset monomeerit, joita voidaan käyttää valmistettaessa vinyylipolymeerejä, ovat edullisesti styreenityyppisiä monomeereja kuten styreeni, metyylistyreeni, dimetyylistyreeni, etyylistyreeni, α -metyylistyreeni ja α -
15 etyylistyreeni. Styreeni on edullisin.

20

Huolimatta siitä tosiasiasta, että vinyyliaromaattiset monomeerit voidaan polymeroida monomeerisysteemissä, joka sisältää myös muita polymeroitavia monomeereja, olefiinipolymeeriksi, niin tässä selityksessä viitataan näihin monomeerisysteemeihin yleisesti "vinyylimonomeereinä" ja syntyneeseen polymeeriin yleisesti "vinyylipolymeerinä".

25

Vinyylipolymeerin (esim. styreenihomopolymeeri tai -kopolymeeri) molekyylipaino on ainakin noin 1000 ja on yleisesti rajoissa noin 30 000 - noin 150 000 ja, edullisesti, rajoissa noin 40 000 - noin 60 000.

30

Käynnistimillä, joita käytetään edullisessa turvotusprosessissa, pitäisi olla edullisesti yhden tunnin puoliintumisaika lämpötilarajoissa noin 110 °C - noin 138 °C. Sellaisiin käynnistimiin kuuluu 2,5-dimetyyli-2,5-dibentsyyliperoksiheksaani (138 °C), tert-butyliperoksibentsoaatti (125 °C), di-tert-butyliperoksiftalaatti (123 °C), metyylietyyliketoniperoksidi (133 °C), dikumyyliperoksidi (135 °C), tert-butyliperoksikrotonaatti (118 °C); 2,2-bis-t-butyli(peroksibutaani) (119 °C); t-butyliperoksi-isopropyli-

35

karbonaatti (119 °C); 2,5-dimetyyli-2,5-bis(bentsoyyliperoksi)heksaani (118 °C); t-butyyliperasettaatti (120 °C); di-t-butyylidiperoksiftalaatti (123 °C). Luvut suluissa ovat 1 tunnin puoliintumisajan lämpötiloja.

5

Muita käynnistimiä voidaan käyttää muissa prosesseissa; esimekiksi 2,4-pentaanidioniperoksidi (167 °C), di-t-butyyliperoksidi (149 °C), 2,5-dimetyyli-2,5-di(t-butyyliperoksi)heksyyni (149 °C), 2,5-dimetyyli-2,5-di(t-butyyliperoksi)hekseeni (149 °C), 2,5-dimetyyli-2,5-di(t-butyyliperoksi)heksaani (138 °C) ja sellaiset.

10

Termoplastisten olefiinipolymeeripartikkeleiden, vinyylimonomeerin ja polymeroinnin käynnistimen sekoitusosuus systeemissä ennen polymerointia on:

15

(a) 50-99,9 paino-osaa, edullisesti 50-90 paino-osaa, termoplastisia polymeeripartikkeleita;

(b) 50-0,1 paino-osaa, edullisesti 50-10 paino-osaa vinyylimonomeeria; ja

20

(c) 0,05-20 paino-osaa, edullisesti 0,1-10 paino-osaa polymeroinnin käynnistintä 100 vinyylimonomeerin paino-osaa kohti.

Termoplastisolefiinipolymeeripartikkeli sisältö, joka on pienempi kuin edellä mainittu (vinyylimonomeerisisältö suurempi kuin rajat) saa aikaan polymeeripartikkeleiden agglomeraation reaktion aikana. Suurempi sisältö kuin annetuissa rajoissa (vinyylimonomeerisisältö pienempi kuin mainitut rajat) saa aikaan epätyydyttävästi muunnellun tuotteen.

25

30

Pienempi polymeroinnin käynnistimen sisältö kuin rajoissa, ei voi täysin polymeroida vinyylimonomeeria, kun taas suurempi pitoisuus johtaa muihin reaktioihin kuin polymerointi, kuten polymeerin turmeltuminen tai geeliytyminen.

35

Tyypilliseen menetelmään termoplastipolymeeripartikkeleiden impregnoimiseksi vinyylimonomeerin kanssa kuuluu termoplastisten polymeeripartikkeleiden sekoittamisen vinyylimono-

- merin kanssa, joka sisältää polymeroinnin käynnistintä (ja muita lisäaineita vaadittaessa). Toinen menetelmä on sekoittaa termoplastiset polymeeripartikkelit polymeroinnin käynnistimen kanssa ja sitten vinyylimonomeerin lisääminen.
- 5 Koska impregnoinnin pitäisi tapahtua tehokkaasti kuumentamalla olosuhteissa, joissa polymeroinnin käynnistin ei hajoa, lämpötilan pitäisi tavallisesti olla alle 100 °C, edullisesti 40 °C - 90 °C.
- 10 Suurten vinyylimonomeerimäärien käyttäminen voi jättää jäljelle impregnoitumatonta monomeeria, mutta siinä tapauksessa impregnoitumaton monomeeri voidaan poistaa ja toimintaa jatkaa.
- 15 Impregnaatioaika on tavallisesti $\frac{1}{2}$ - 8 tuntia. Impregnoitaessa termoplastisia polymeeripartikkeleita vinyylimonomeerilla (ja polymeroinnin käynnistimellä), apuaineita kuten pehmitintä, voiteluainetta, ristisitojaa ja sellaisia voidaan samanaikaisesti impregnoida (nämä apuaineet voidaan
- 20 lisätä jo termoplastisiin polymeeripartikkeleihin tai ne voidaan lisätä polymeroinnin jälkeen).
- Polymerin, joka tuotetaan vinyylimonomeerin polymeroinnilla, molekyylipainon kontrolloimiseksi ketjunsiirtoainetta
- 25 kuten n-butyylimerkaptaania, n-dodekyylimerkaptaania tai tert-dodekyylimerkaptaania voidaan lisätä.
- Kasvattamalla impregnoitujen termoplastisten polymeeripartikkeleiden lämpötilaa, jotka on saatu edellä kuvatulla
- 30 tavalla, siihen asti, jossa polymeroinnin käynnistin hajoaa sopivalla nopeudella, impregnoitu vinyylimonomeeri polymeroituu, jolloin muodostuu muunneltuja termoplastipolymeeripartikkeleita.
- 35 Koska radikaalipolymerointia tapahtuu, kuumentaminen pitäisi tehdä oleellisesti happivapaassa ilmakehässä ja sopiva sekoitus tulisi suorittaa polymeroinnin aikana. Koska on

oleellista polymeroida olosuhteissa, joissa termoplastipolymeripartikkelit eivät liukene tai sula, polymerointilämpötilan pitäisi olla rajoissa noin 60 °C - noin 150 °C. 150 °C:n ylittäminen ei vain suosi partikkeleiden geeliytymistä
 5 vaan myös niiden sulafuusiota tai aggregaatiota.

Polymerointiaika on tavallisesti 0,5 - noin 10 tuntia ja polymerointipaino on tavallisesti tavallisesta paineesta 10 kg/cm²:een. Impregnointi- ja polymerointiprosessit pannaan
 10 täytäntöön edullisesti veden poissaollessa yksinkertaisen laitteiston avulla, jossa on kuumennus- ja sekoituslaitteet ilman sekoittimen siipeen turvautumista. Jotta impregnoidaan samalla tavalla ja jaetaan lämpö tasaisesti, on haluttua, että systeemin komponentteja sekoitetaan jatkuvasti
 15 impregnointi- ja polymerointiprosessien aikana. Sekoittamisen sekoituslapojen avulla ei ole edullista, koska termoplastipolymeripartikkelit vahingoittuvat tai rikkoutuvat usein, samalla kun taas sekoitus voi olla epätydyttävää. Sekoitus pitäisi suorittaa itseliikkuvan laitteiston avulla
 20 ilman riippuvuutta lavoista, kuten esimerkiksi itsepyörivän tyyppinen, värähtelytyyppinen tai itsepyörivän ja värähtelevän tyyppinen yksikkö. Yksikkö voidaan varustaa myös väliseinällä sekoituksen kasvattamisedksi, muiden muassa systeemi, jossa yksikkö pyörii vapaasti oman akselinsa ympäri
 25 on edullinen, erityisesti pyörimisakseli, joka asetetaan alle 80 asteen kulmaan suhteessa vaakasuoraan akseliin. Mitä tahansa yksikköä, jossa on pyörimisen vaakasuora akseli, joita yleisesti käytetään, on tyydyttävä. Kuumennusmenetelmiin kuuluu sopivan väliaineen kuten höyryn, kuuman
 30 veden tai öljyn kierrättäminen tai voidaan käyttää kuumentamista sähkölämmittimen avulla sisäpuolelta tai ulkopuolelta yksikköä voidaan käyttää. Polymeroinnin jälkeen, vaikka kun tarvitaan kuivaamista tai hapenpoistoa vaaditaan, jälkiprosessointi, kuten tuulettaminen tai dekompressointi voidaan suorittaa yksikön sisällä ilman muiden
 35 välineiden apua.

Käynnistin voidaan lisätä yhdessä vinyylimonomeerin kanssa polymeroinnin aikana sellaisella tavalla, että ylläpidetään suhteellisen vakioinen radikaalivirta lähes koko polymeroinnin ajan. Tämä tehdään, jotta saavutetaan oikea suuri
 5 molekyyllipaino, korkea ympäyrystehokkuus, haluttu molekyyllipainojakauma ja vapaus geelistä.

Radikaalivirta määritetään vapaiden radikaalien muodostumisen laskettuna nopeutena, ilmaistuna radikaalien ekvivalenttina litraa kohti minuutissa. Koska radikaalivirtaa ei
 10 voida mitata kokeellisesti, se voidaan laskea tunnetusta aina läsnäolevasta vapaan radikaalikäynnistimen hajoamisnopeudesta ja sen hetkittäisestä konsentraatiosta. Käynnistimen hajoamisnopeudet määritetään julkaisusta kirjallisuudesta ja konsentraatio on joko tunnettu vakio, kuten käynnistimen jatkuvassa syötössä, tai se voidaan laskea (käynnistimen yksittäiselle lataukselle) tunnetusta hajoamisnopeusvakioista ja syötöstä kuluneesta ajasta.

Hyviä tuloksia saavutetaan, kun ylläpidetään tasaista radikaalivirtaa, ja radikaalivirran lasketaan olevan rajoissa 0,00001 - 0,0005 ekvivalenttia radikaaleja litraa ja minuuttia kohti. Edullinen alue on 0,00002 - 0,0002 ekvivalenttia radikaaleja litraa ja minuuttia kohti. Radikaalivirta riippuu käytetystä spesifisestä käynnistimestä, sen konsentraatiosta ja hajoamisnopeudesta, ja valitusta reaktiolämpötilasta. Hajoamisnopeus voidaan löytää taulukoista, kuten esimerkiksi "The Polymer Handbook", toinen painos, toim. Brandrup ja Immergut, Wiley and Sons, New York
 25 (1975). Vaikkakaan tarkkaa nopeusvakioita mielenkiinnon kohteena olevassa lämpötilassa ei tunneta, usein on saatavilla aktivaatioenergioita, joista nopeus voidaan laskea. Radikaalivirta on: radikaalivirta = $2(k_d)(60)(I)$, jossa k_d on tietyn käynnistimen hajoamisnopeusvakio yksikkönä s^{-1} , ja I
 30 on käynnistimen konsentraatio yksikkönä mol/litra. Eräreaktiossa I pienenee vakaasti I_0 :sta, alkuarvosta, eikä radikaalivirta ole vakio. Kun käynnistintä syötetään jatkuvasti,

laskelmia täytyy tehdä käynnistimen hetkellisen konsentraation määrittämiseksi, mutta arvo on paljon vakiompi kuin eräreaktiossa, erityisesti käynnistimen syötön tarkalla kontrollilla.

5

Prosessi voi olla yksieräinen tai kun se suoritetaan liuoksessa, puolijatkuva tai jatkuva. Vinyylimonomeeri ja käynnistin voidaan lisätä samanlaisilla tavoilla kuin edellä on kuvattu. Lisäaineet voidaan lisätä myös, kun ympäyskopolymeri sekoitettiin matriisipolymeerin kanssa. Sellaisiin

10

lisäaineisiin voi kuulua stabiloija valoa tai kuumutta vastaan, kuten bentsotriatsolit, estetyt amiinit, alkyylipolysulfidit kuten dialkyylidisulfidit ja sellaiset, voiteluaineet tai pehmittimet; liekin hidastin; ja sellaiset.

15

Tuote eristetään punomalla, jäädyttämällä, paloittelemalla, kuivaamalla ja pussittamalla, tai muilla tunnetuilla keräystekniikoilla. Edullisessa turvotusprosessissa (so. yksieräprosessissa) tuote on jo pelletteinä ja se pitää

20

vain kerätä.

Polyolefiini ja ympätty kopolymeri voidaan sekoittaa sekoittamalla kuivana syötettävät aineet ja ruiskuvalamalla joko suoraan kalvon, levyn tai sellaisen muotoiseksi, tai

25

keräämällä sekoitus ja uudelleenprosessoimalla halutuksi kappaleeksi, tai lisäämällä polyolefiini haihtuvuuden mnettämisen alaisena.

30

Läpi koko tämän selityksen käytetään termiä "polyolefiini", kun viitataan sekoituksen komponenttiin (a), ja "olefiinipolymeri", kun viitataan segmentoidun polymeerin runkoon. Kuitenkaan mitään koostumuksellista eroa ei tarkoiteta näiden kahden aineen välillä.

35

Polyolefiineja tuotetaan usein yhden tai useamman stabiloijan kanssa polymeerin ulkoasun tai fysikaalisten ominaisuuksien hajoamisen estämiseksi prosessoinnin ja/tai loppu-

- käytön aikana. Sellaisiin stabiloijiin voi kuulua metalli-
suolat kuten metallistearaatit, jotka toimivat hapon vas-
taanottajina, estetyt renolit tai fosfiitit, jotka toimivat
antioksidantteina, ja rikkiä sisältävät orgaaniset esterit
5 tai johdannaiset, joita lisätään kuumuuden stabiloijiksi.
Esimerkkejä sellaisista lisäaineista, jotka ovat usein nii-
tä toimittavien tahojen patenttoimia, ovat metallistearaa-
tit, 2,6-dimetyylifenoliyhdisteet, Irgafos 168 ja pitkäket-
juisten alkoholien tiodiesterit. Polyolefiinit voivat si-
10 sältää myös valostabiloijia, kuten estetyt amiinit, bent-
sotriatsolit ja sellaiset. Kaikkien polyolefiinien, joita
käytetään esillä olevissa esimerkeissä, ajatellaan sisältä-
vän pieniä määriä näitä patenttoituja stabiloijia.
- 15 Yhdessä edullisessa sekakoostumuksessa on ainakin noin 0,2
% kokonaissformulaatiosta (polyolefiini plus segmentoitu
kopolymeeri) kemiallisesti segmentoitua polymeeria tai ko-
polymeeria edullisissa molekyylipainorajoissa. Edullinen
maksimimäärä on noin 10 % ympättyä polymeeriä, noin 5 %:iin
20 kanssa segmentoitua polymeeria, jonka ollessa erityisen
edullista kulujen optimointiin ja useimpien seoksen ominai-
suuksien optimointiin.
- 25 Mahdollisesti konsentraatin ja polyolefiinin sekoitusta
voidaan edelleen muunnella lisäämällä täyteaineita (sekä
epäorgaanisia että orgaanisia), kuituja, iskusitkisteitä,
väriaineita, stabiloijia, liekin pienentäjiä ja/tai kupla-
usaineita.
- 30 Kuplausaineet voivat olla kaasuja, kuten typpi tai hiili-
dioksidi, seoksena polymeerisulan kanssa ektsruuderissa ja
niiden sallitaan laajeta ruiskupuristuksen aikana. Useammin
kuplausaineet ovat kiinteitä, jotka vapauttavat kaasuja,
tavallisesti typpeä, spesifisessä sulamislämpötilassa, ja
35 jotka sekoitetaan sulaan, tai sekoitetaan esisekoitetusta
kuplausaineen seokseta, joka on dispergoitu polymeeriseen
matriisiin. Polyolefiinien sulamislämpötilat ovat tyypilli-

sesti rajoissa noin 200 °C - noin 230 °C, vaikka muita lämpötiloja voidaan käyttää, riippuen spesifisestä kuplausaineesta. Kiinteisiin kuplausaineisiin kuuluvat atsoyhdisteet kuten atsodikarbonamidit, atsoisobutyronitriilit, hydratsonyhdisteet tai yhdisteet, jotka sisältävät nitrosoryhmiä.

Segmentoidun kopolymerin ja polyolefiinin sekoitus on käyttökelpoinen lämpömuovauksessa, kalvon valmistamisessa (erityisesti kuplaus ja ruiskuvalu), kuplaussulatus, kuidun kehrääminen, happo ja emäs värjäys, vaahdottaminen, ruiskupuristus (levy, putki ja profiili), koekstruusio (monikerrokälvö, levy, esimuotit ja letkuaihiot, sidoskerrosten käytön kanssa tai ilman), kuumasulalasisäaineet, kalanterointi ja ruiskupuristuspäällystys (polymeeri/kuidun, maton, folion ja muiden monikerroksisten rakenteiden valmistamiseksi). Sellaiset ympätyt polymeerit, erityisesti ne, joissa on pieniä määriä kopolymeroituja happofunktionaalisuuksia, ovat käyttökelpoisia, kun ne sekoitetaan polyolefiinien kanssa parantunutta painettavuutta varten. Ymppejä itse voidaan käyttää sidekerroksina muuten yhteensopimattomien polymeerien välillä.

Kopolymeri on käyttökelpoinen ruiskupuristuksessa, erityisesti LLDPE:n kanssa, sulahajoamisen pienentämisessä ilman vaikutusta sulavirtausnopeuteen.

Kun polypropyleeni muokataan esillä olevan keksinnön mukaisen kopolymerin kanssa, sitä voidaan käyttää monien käyttökelpoisten kohteiden valmistamisessa, kuten ruiskupuristus- tai injektio puhalletut pullot elintarvikkeiden pakkaamiseen, vesipitoisen liuokset kuten intravenöösit ravinteet, kuumatäytetyt esineet kuten ketsuppi, tai ruiskuvalettu kappaleet profiilimuodossa kuten soljet, raapat, ikkunan ja oven kehykset ja sellaiset. Vaaahdotettuja esineitä voidaan käyttää puun korvaajina koristelistoissa, pakkausmateriaaleihin, eristykseen tai ääntä vähentäviin aineisiin, elintarvikeseiliöihin ja muihin kiinteäkappaleisiin

sovellutuksiin. Kalvoja voidaan käyttää monissa suojaavissa ja päällystävissä sovellutuksissa, kuten elintarvikepak-
kaukset, kulutustavaroiden kuplapakkaukset ja sellaiset.

5 Esillä olevan keksinnön mukaiset kopolymeerit ovat käyttö-
kelpoisia valmistettaessa polyolefiinikuituja, erityisesti
polypropyleenikuituja; ne ovat erityisen käyttökelpoisia,
kun ympätty kopolymeri muodostetaan polypropyleenirungosta.
Polypropyleeni on suhteellisen helppo prosessoida kuiduik-
10 si, joilla on suuri vahvuus ja lujuus.

Polypropyleenikuiduilla on tiettyjä puutteita, joihin kuu-
luu vaikeus värjätä ja huono pitkäkestoinen ulottuvuussta-
biilisuus. Ympit, jotka sisältävät funktionaalisia kohtia,
15 jotka kykenevät ottamaan vastaan väriä, voidaan valmistaa
esillä olevalla menetelmällä liittämällä pieniä määriä vä-
riä vastaanottavia monomeereja, kuten metakryylihappoa, di-
metyyliaminoetyylimetakrylaattia, N-vinyylipyridiiniä ja
sellaisia. Parantunut kokoonpainumisen vastustuskyky, joka
20 havaittiin esillä oleville segmentoiduille polymeereille
polypropyleenimatriisissa, pitäisi vastata parannuksia kui-
tujen valuvuuden vastustuskyvyssä.

Polypropyleeni voidaan muokata kuiduiksi halkaisemalla nau-
25 ha ruiskuvaletusta kalvosta, jolloin muodostetaan suuride-
nierenen karkea kuitu, ruiskuvalamalla yksirihmaisia suu-
ridenierisiin kuituihin kontrolloidulla poikkileikkauskool-
la, tai ruiskuvalamalla monisäikeitä kehrusuulakkeen läpi,
jolloin tuotetaan pienidenieristen kuitujen kimppuja. Kai-
30 kissa tapauksissa kuidut voidaan vetoteksturoida.

Polypropyleenikuituja voidaan käyttää muiden muassa kiin-
nittämiseen, verkonkudontaan (mukaanlukien kalaverkot),
suikaleteippiin, naruun, nyöriin, laukkuihin, matonpohjiin,
35 vaahdotettuun nauhaan, verhoiluun, huopiin, lammikkotiivis-
teeseen, telttakatoksiin, uima-altaan peitteisiin, pressui-
hin, palttinavöihin, varjostimiin, harjaksiin, ompeleisiin,

savukesuodattimiin, nonwoven-kankaisiin, kuten teepusseihin, lakanoihin, siteisiin, vaippavuorauksiin ja sellaisiin, ja nukan hiuksiin, pukuihin ja sellaisiin.

5 Esillä olevan keksinnön mukaisia kopolymeerejä voidaan käyttää parantamaan polymeerien yhteensopivuutta sekoituksissa, joihin ne olisivat muuten huonosti yhteensopivia. Segmentoitu kopolymeeri liitetään sellaisiin sekoituksiin, edullisesti rajoissa noin 0,2 - noin 10 %, edullisesti noin 10 0,5 - noin 5, ja edullisemmin noin 0,8 - noin 2,5 %, jotta saavutetaan haluttu paraneminen yhteensopivuudessa. Suurempia segmentoidun kopolymeerin määriä voidaan käyttää, mutta lisäykset yli edullisen määrän osoittavat yleisesti vain vähän paranemista yhteensopivuudessa.

15

Kuten edellä on mainittu, yhteensopivuutta ei ole helppo ennustaa. Yleisenä sääntönä poolittomat polymeerit ovat huonosti yhteensopivia polaarisempien polymeerien kanssa, mutta huonosti yhteensopivia sekoituksia voidaan löytää myös kokeellisesti polaarinen-polaarinen tai pooliton-pooliton -sekoituksista. Esimerkit poolittomista polymeereista ovat olefiiniset polymeerit kuten suuri- ja pienitiheyksinen polyetyleni ja lineaarinen pienitiheyksinen polyetyleni, polypropyleeni, joka sisältää ataktista polypropyleeniä, poly-1-buteeni, poly-iso-butyleeni, etyleeni-propyleenikumi, etyleeniakryylihapokopolymeeri, etyleeni-propyleenidieenitermopolymeerikumi, etyleeni-vinyyliaasetattikopolymeeri, poly(etyleeni-propyleeni), polymetyylepenteenit ja ionomeerit kuten etyleenin polymeeri metallisuolaneutraloidun akryylihapon kanssa.

30

Suhteellisesti polaarisempiin polymeereihin, joita kutsutaan "polaarisiksi polymeereiksi" tämän selityksen tarkoituksia varten, kuuluu akrylonitriili-butadieeni-styreenipolymeeri, asetaalipolymeerit, polyakrylatit, akryylistyreenikopolymeerit, akrylonitriili-styreeni-akryylipolymeerit, akrylonitriili-styreenipolymeerit, jotka on muokattu ety-

35

leeni-propyleenikumilla, selluloosamuovit, polyesteri-polyeetterilohkokopolymeerit, polyesterit kuten polybutyleeni-tereftalaatti ja polyetyleenitereftalaatti, ja mukaanlukien nestekidepolyesterit, polyetteriamidit, polyeetterieetteri-
 5 ketonit. Polyeetteri-imidit, polyeetterisulfonit, etyleeni-vinyylialkoholikopolymeerit, polyvinyylikloridi, kloorattu polyvinyylikloridi, polyvinylideenikloridi ja -fluoridi, styreenipolymeerit kuten polystyreeni, korkean iskunkestoi-
 10 nen polystyreeni, styreeni-akrylonitriilikopolymeerit, styreeni-butadieenikopolymeerit, styreeni-maleiininanhydridiko-
 polymeerit, alkyyli-substituoidut styreenit, jotka on kopolymeroitu styreenillä yksin tai yhdessä lisämonomeerin
 kanssa, jotka on annettu styreenille, polyfenyleenieetteri, polyfenyleenisulfidi, polysulfoni, polyretaani, polyamidit,
 15 so. nailonit kuten nailon 6, nailon 6.6, nailon 6.9, nailon 6.10, nailon 6.12, nailon 11, nailon 12, amorfiset nailo-
 nit, polyamidi-imidi, polykaprolaktoni, polyglutarimidi, poly(metyylimetakrylaatti), muut C₁-C₈-poly(alkyyli(met)a-
 krylaatit) ja polykarbonaatit. Edellä mainitut akryylipoly-
 20 meerit ovat polymeereja, jotka sisältävät ainakin 50 paino-
 prosenttia, ja edullisesti ainakin 80 painoprosenttia ak-
 ryylihapon ja/tai metakryylihapon meereja (viitataan yhdes-
 sä (met)akryylihappona) tai niiden estereiden, edullisesti
 niiden alkyyliestereiden ja edullisemmin niiden alkyylies-
 25 tereiden, joissa alkyyliryhmä sisältää yhdestä kahdeksaan,
 edullisesti yhdestä neljään hiiliatomia. Jäljellä olevat
 meerit ovat niistä yhdestä tai useammasta monomeerista,
 jotka ovat kopolymeroitavissa (met)akryylihapon tai esterin
 kanssa vapaaradikaalipolymeroinnilla, edullisesti vinyyli-
 30 aromattisen monomeerit, vinyyliesterit tai vinyylinitrii-
 lit, ja edullisimmin styreenin ja akrylonitriilin meerit.

Seuraavissa esimerkeissä polymeerikonsentraatit ja polymeeri-
 risekoitukset testattiin käyttämällä standardimenettelyjä,
 35 joista on yhteenveto alla.

Propyleenikonsentraatti ja mitkä tahansa lisäaineet sekoitettiin sulana 7,6 cm kertaa 17,8 cm sähkömyllyssä 3,8 mm:n minimiaukolla 190 °C:ssa. Kun aine oli virrannut sisään, sitä sekoitettiin vielä 3 minuuttia. Korkeampia lämpötiloja
 5 käytettiin suurempiviskoosisille ainelle (esimerkiksi, mfr = 0,5-2 -aine tehtiin 195-210 °C:ssa). Yhä kuumana, aine joko puristusmuovattiin tai leikattiin pieniin paloihin (noin 1-2 cm kuhunkin suuntaan) granulointia varten (5 mm:n seula). On mielenkiintoista, että esillä olevan keksinnön
 10 mukaiset lisäaineet antavat helpon vapautumisen kuumasta metallipinnasta, kuten myllyn telat, Haake Rheocord -maljat, jne.

Polyolefiinisekoitukset puristusmuovailtiin sähköisesti
 15 kuumennetussa Carver-puristimessa 15 x 15 cm tai Farrel-puristimessa 30,5 x 35,5 cm. Näytteet muovailtiin ruostumattoman teräksen välissä sopivalla etäisyydellä, jolloin saatiin aikaan vaadittu paksuus 0,25-0,38 mm. Yhdessä menetelmässä kuuma sulate otettiin suoraan myllytelalta ja laitettiin kahden ruostumaton teräslevyn väliin. Tämä laitettiin sitten painoon 190 °C:ssa ja puristettiin korkeassa
 20 paineessa (68-91 metristä tonnia Farrel-puristimelle ja 6820 kg Carver-puristimelle). Kolmen minuutin jälkeen sulate laitettiin kuumentamattomaan painoon suuressa paineessa kolmeksi minuutiksi. Muissa menetelmissä granuloitu materiaali tai pelletit, jotka on tuotettu ekstruusiosta, Haake, tai jauhamisoperaatiosta, kuivattiin ja sitten puristusmuovattiin. Käytetty menettely oli sama kuin sulatteen muovamiselle paitsi, että 5 minuutin esikuumennusta käytettiin
 30 samalla kun pidettiin kevyttä puristusta painossa. Tätä seurasi suuripainemuovaus kuumassa ja kylmässä puristimessa. 190 °C:een kuumapuristus on tavallisesti riittävä mfr=4 -polypropyleeneille, mutta suurempiviskoosiset polypropyleenit halkeaisivat kokoonpainumisen testauksen aikana,
 35 ellei suurempia muovauslämpötiloja käytettäisi (195-210 °C).

Kokoonpainumiskokeet suoritetaan puristusmuovattulla levyllä 10 x 10 x 0,15 cm. Tämä levy puristettiin kehykseen, jossa oli 7,6 cm²:n aukko. Siinä oli metalliviivottimet liitettynä kehyksen eteen ja taakse painuman mittaamiseksi. Kehys ja levy laitettiin kuumaan, kiertoilmauuniin (tyypillisesti 190 °C:ssa). Painuman määrä levyn keskellä mitattiin sitten ajan funktiona. Tyypillisesti painuma mitattiin ensin 2,5 cm:ssä, mutta hitaasti kokoon painuville aineille mitattiin niinkin alhaisia painumia kuin 16 mm. Arvoja mitattiin 10,2 cm:n painumaan tai 30 minuuttia, kumpi tapahtui ensin.

Termi "kulmakerroin" viittaa painuman luonnollisen logaritmin käyrän kulmakertoimeen senttimetreissä ajan suhteen, tuottaen suoran viivan. Suuri kulmakerroin osoittaa, että aine menee kasaan nopeasti, kun taas pieni kulmakerroin osoittaa, että se painuu kasaan hitasti. Tämän kaltaisen kaltevuuksien vertailun etuna on se, että se eliminoi kaikki eroavuudet uunin jäähtymisessä, kun näyte pannaan uuniin.

Seuraavissa esimerkeissä, jotka on annettu vain valaisemaan esillä olevaa keksintöä, kaikki prosenttiosuudet ovat paino-osuuksia ellei toisin ole ilmoitettu, ja kaikki reagenssit ovat hyvää kaupallista laatua ellei toisin ole ilmoitettu.

Esimerkit

Seuraavaa menettelyä ja laitteistoa käytetään segmentoitujen kopolymeerien valmistamiseksi.

Laitteisto ja yleinen menettely

2 osainen 1 litran hartsikattila 4 kaulaosalla varustetaan Teflon kauhasekoittimella, lämpöparilla, jossa on lämpötilansäätöyksikkö, kuumennusvaipalla ja Allihn-jäähdyttimellä. (Kaikkien liitosten tulisi olla hiottua lasia.) Reaktorin huipun ja pohjan välikappaleen välissä täytyy olla tef-

lontiiviste. Sekoitinsovitinlaitteiston täytyy säilyttää vakuumi, kun se on lisätty reaktioastiaan.

5 Reaktorin pitäisi voida säilyttää vakuuma samalla tasolla, mitä sinne laitetaan, 100917 N/m^2 (762 mmHg) ainakin 15 minuuttia.

Polypropyleeni laitetaan reaktoriin. Reaktorista poistetaan kaasun ja korvataan se typellä 5 kertaa. Viimeisen kaasun poiston jälkeen annetaan typen virrata hitaasti vaapaasti reaktorin läpi. Styreeni - käynnistinliuos sekoitetaan ja kaasun poistetaan typellä 20 minuutin ajan. Liuos pumpataan reaktoriin. Aloitetaan turvotusvaihe suositellussa lämpötilassa. Kun turpoaminen on täydellinen, asetetaan lämpötilan säädin 115°C :seen. Reaktio alkaa. Syntynyt eksotermien tapahtuma aiheuttaa lämpötilan nousun noin 140°C :seen. Kun lämpötila tippuu pidetään lämpötila 140°C :ssa. Kerätään tuote ja kuivataan yön yli 80°C :ssa vakuumiunissa.

20 Esimerkki 1 - 98 %:sen polypropyleenin ja 2 %:sen segmentoidun kopolymeerin seos

Vaihe A - Segmentoitu kopolymeeri

Polypropyleenihelmiä (125 g) lisätään 1 l:n kattilatyypin seen reaktoriin ja systeemistä poistetaan ilma ja täytetään uudelleen typellä. Styreenimonomeeristä (30 ml), joka sisältää tert-butyyliperoksidibentsoaattikäynnistintä (200 mg), poistetaan kaasun kuplittamalla typpeä sen läpi 20 minuuttia. Monomeeri - käynnistin -liuos pumpataan sitten nopeasti polypropyleeniin (5 m). Sillä aikaa kun polypropyleeniä ja styreeniä sekoitetaan, lämpötila nousee 90°C :seen (turpoamislämpötila). Lämpötilaa ylläpidetään 1 tunnin ajan (turpoamisaika). Sitten lämpötila nostetaan 140°C :seen 2 tunniksi. Sitten kuumennus lopetetaan ja yhä vaapaana virtaavat pelletit kuivataan yön yli 60°C :ssa vakuumiunissa, jolloin saadaan 146 g segmentoitua kopolymeeri-seosta.

Vaihe B - 98 %:isen polypropyleenin ja 2 %:isen vaiheen A segmentoidun kopolymeerin seos

Tämän aineen kokoonpainumiskulmakerroin määritettiin kuten edellä on kuvattu ja se osoittautui olevan 0,039, kun se
 5 sekoitettiin polypropyleeniin 2 %:isena. Seoksen mfr on 4,18 (ASTM D-1238:n olosuhde L).

(Polypropyleenin MFR on 3 - 5. Olosuhde L).

10 Ainetta uutettiin jatkuvasti etyyliasetaatilla 16 tuntia polystyreenihomopolymeerin poistamiseksi. Polystyreenihomopolymeerin molekyylipainon määritettiin olevan Mw 57 000 ja Mn 17 000.

15 Esimerkki 2 - Seos

Vaihe A - Segmentoitu kopolymeeri

Esimerkissä 1 kuvattu koe toistettiin turpoamisprosessin toistetaavuuden määrittämiseksi. 145 g:n saanto tuotetta saatiin.

20

Vaihe B - 98 %:isen polypropyleenin ja 2 %:isen vaiheen A kopolymeerin seos

Kokoonpainumiskulmakerroin 0,046 mitattiin (2 % sekoitettuna polypropyleeniin) ja molekyylipainojen määritettiin
 25 olevan Mw 41 800 ja Mn 12 600.

Esimerkki 3 - Seos

Vaihe A - Segmentoitu kopolymeeri

Esimerkin 1 kokeilu toistettiin seuraavin muutoksin. Polypropyleenin määrää nostettiin 175 g:aan ja käynnistimen määrää (tert-butyyliperoksibentsoaatti) kasvatettiin 500 mg:aan. Saatiin 200 g. Turpoamislämpötila oli 85 °C ja turpoamisaika oli 0,5 tuntia.

35 Vaihe B - Seos

Seoksella oli mitattu kokoonpainumiskulmakerroin 0,021, kun se sekoitettiin polypropyleeniin 1 %:isena. Polystyreeni-

mopolymeeri saatiin jatkuvalle uuttamisella etyyliasetaatilla ja sen molekyylipainon määritettiin olevan M_w 8240 ja M_n 4570.

5 Esimerkki 4 - Seos

Vaihe A - Segmentoitu kopolymeeri

Esimerkissä 1 kuvattu kokeilu toistettiin seuraavin muutoksin. Polypropyleenin määrää kasvatettiin 85 g:aan ja käynnistimen määrää (tert-butyyliperoksidibentsoaatti) kasvatettiin 100 mg:aan. Turpoamislämpötila kasvoi 95 °C:seen ja turpoamisaika kasvoi 2 tuntiin. Saanto 101 g.

Vaihe B - 98 %:isen PP:n ja 2 %:sen seos

98 %:isen polypropyleenin ja 2 %:isen vaiheen A ympätyn kopolymerin seoksella oli mitattu kokoonpainumiskulmakerroin 0,105, kun ne sekoitettiin polypropyleeniin 2 %:isena.

Esimerkki 5 - Seos

Vaihe A - Segmentoitu kopolymeeri

20 MFR 4:n polypropyleeniä (100 g) laitettiin 1 l:n reaktio-
kattilaan ja t-butyyliperoksidibentsoaattia (400 ml) lisättiin. Reak-
tioastiasta ja sen sisällöstä poistettiin kaasut ja kuumen-
nettiin 160 °C:seen typpi-ilmakehässä polypropyleenin li-
uottamiseksi ja seuraavaksi tämä liuos jäähdytettiin 140
25 °C:seen.

Monomeeri- ja käynnistinliuoksesta (150 ml styreeniä ja 357
mg t-butyyliperoksidibentsoaattia) poistettiin happi kuplit-
tamalla typpeä sen läpi 30 minuuttia. Sitten monomeeri ja
30 käynnistin pumpattiin polypropyleeniliuokseen nopeudella
2,5 ml minuutissa samalla pitäen lämpötilaa 140 °C:ssa.

Lämpötilaa pidettiin 140 °C:ssa vielä tunti ja sitten reak-
tion annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan.

35

Liuotin poistettiin kuumentamalla 60 °C:ssa vakuumiuunissa
yön yli, jolloin saatiin 146 g segmentoitua kopolymeriä.

Vaihe B - Seos

Vaiheen A segmentoitu kopolymeeri jauhettiin 4 %:ssa polypropyleeniin (MFR 4) ja valmistettiin laatta. Kokoonpainumiskulmakerroin 0,021 saatiin tälle laatalle.

5

Yhdessä tämän liuosprosessin muunnoksessa yllä oleva monomeeristyyreeni korvattiin styreenin (142,5 ml) ja metakryyllihapon (7,5 ml) seoksella. Tästä tuotteesta valmistettu levy (2 % MFR 4:n polypropyleeniin) osoitti kokoonpainumiskulmakerrointa 0,136.

10

Esimerkki 6 - Seos 96 % PP - 4 % kopolymeeri

Kuten esimerkissä 1, mutta korvaamalla styreeni (30 ml) styreenillä (27 ml) ja metyylietakrylaatilla (3 ml). Tällä seoksella oli kokoonpainumiskulmakerroin 0,02, kun se jauhettiin polypropyleeniin 4 %:sena.

15

Esimerkki 7 - Seos - 96 % PP - 4 % kopolymeeri

Kuten esimerkissä 1, mutta kasvattamalla polypropyleenin määrää 150 g:aan ja korvaamalla styreeni (30 ml) styreenillä (32,4 ml) ja maleiiniaanhydridillä (3,3 g) ja kasvattamalla käynnistimen määrää (240 mg:aan). Tällä seoksella oli kokoonpainumiskulmakerroin 0,035, kun se jauhettiin polypropyleeniin 4 %:isena. Seos uutettiin perusteellisesti etyyliasetaatilla ja infrapunaspektri sisälsi piikit 1857 cm^{-1} :ssä, jotka osoittivat anhydridin läsnäolon tuotteessa, ja 700 cm^{-1} :ssä, joka osoitti styreenin polymeroitumista.

20

25

Esimerkki 8 - 96 % PP - 4 % kopolymeeri

Kuten esimerkissä 1, mutta korvaamalla polypropyleeni (125 g) polyetyleenillä (150 g) ja kasvattamalla styreeni (30 ml) styreeniksi (36 ml) ja käynnistin (240 mg). Seoksella oli kokoonpainumiskulmakerroin 0,036, kun se sekoitettiin polypropyleeniin 4 %:isena.

30

35

Esimerkki 9 - Seos 96 % PP - 4 % kopolymeeri

Kuten esimerkissä 1, mutta korvaamalla styreeni (30 ml) styreenillä (27 ml) ja butyyliakrylaatilla (3 ml), kasvat-
tamalla polypropyleenin määrää (150 g:aan) ja käynnistimen
määrää (240 mg:aan). Tuotteen kokoonpainumiskulmakerroin
5 oli 0,026, kun se sekoitettiin polypropyleeniin 4 %:isena
ja perusteellisesti uutetulla (etyyliasetaatilla) seoksella
oli piikit 1730 cm^{-1} :ssä (polymeroitu butyyliakrylaatti) ja
 700 cm^{-1} :ssä (polystyreeni) infrapunaspektrissään.

10 Esimerkki 10 - Seos - 96 % PP - 4 % kopolymeeri

Kuten esimerkissä 1, mutta korvaamalla syreeni (30 ml) lau-
ryylimetakrylaatin (29 ml) ja metyylimetakrylaatin (7 ml)
seoksella, kasvattamalla polypropyleenin määrää (150 g:aan)
ja käynnistimen määrää (240 mg:aan). Tuotteella oli kokoon-
15 painumiskulmakerroin 0,086, kun se jauhettiin polypropy-
leeniin 4 %:isena ja perusteellisesti uutetulla aineella
(etyyliasetaatilla) oli piikit infrapunaspektrissään 1733 cm^{-1} :ssä ja 700 cm^{-1} :ssä.

20 Esimerkki 11 - 96 %:isen PP:n - 4 %:isen kopolymeerin seos

Kuten esimerkissä 1, jutta korvaamalla styreeni (30 ml)
styreenillä (21,6 ml), metyylimetakrylaatilla (7,2 ml) ja
N-vinyyli-2-pyrrolidonilla (7,2 ml) ja suurentamalla poly-
propyleenin määrää (150 g:aan) ja käynnistimen määrää (240
25 g:aan). Seoksella oli kokoonpainumiskulmakerroin 0,31, kun
se sekoitettiin polypropyleeniin (4 %:isena) ja perusteel-
lisesti uutetun seoksen (etyyliasetaatilla) infrapunaspekt-
rissä oli piikit 1728 cm^{-1} :ssä (polymetyylimetakrylaatti),
 1685 cm^{-1} :ssä (polymeroitu N-vinyyli-2-pyrrolidoni) ja 700 cm^{-1} :ssä (polystyreeni).
30

Esimerkki 12 - Seos - 96 % PP - 4 % kopolymeeri

Kuten esimerkissä 1, mutta korvaamalla styreeni (30 ml)
styreenin (22 ml), metyylimetakrylaatin (7,0 ml) ja glysi-
35 dyylimetakrylaatin (7,0 ml) seoksella ja kasvattamalla po-
lypropyleenin määrää (105 g:aan) ja käynnistimen määrää
(240 mg:aan). Seoksella oli kokoonpainumiskulmakerroin

0,036, kun se sekoitettiin polypropyleeniin 4 %:isena. Perusteellisesti uutetulla (etyyliasetaatilla) seoksella oli piikit infrapunassa 1729 cm^{-1} :ssä (polymeroituneet metakrylaatit) ja 700 cm^{-1} :ssä (polystyreeni).

5

Esimerkki 13 - Seos - 96 % PP - 4 % kopolymeeri

Kuten esimerkissä 1, mutta korvaamalla styreeni (30 ml) styreenin (21,6 ml), metyylietakrylaatin (10,8 ml) ja maleiininhydridin (3,3 g) seoksella ja kasvattamalla polypropyleenin ja käynnistimen määriä (150 g:aan ja 240 g:aan). 96 %:isen polypropyleenin ja 4 %:isen kopolymerin (styreeni, metyylietakrylaatti ja maleiininhydridi) seoksella oli kokoonpainumiskulmakerroin 0,042. Perusteellisesti uutetulla seoksella (etyyliasetaatilla) oli piikit infrapunassa 1720 cm^{-1} :ssä (metyylietakrylaatti), 1780 cm^{-1} :ssä ja 1856 cm^{-1} :ssä (polymeroitunut maleiininhydridi) ja 700 cm^{-1} :ssä (polymeroitunut styreeni).

15

Esimerkki 14

1 l:n painereaktori täytettiin polypropyleenillä (Himont (6523), 50 g), styreenillä (50 g), käynnistimellä (tert-butyyliperoksibentsoaatti, 200 mg) ja deionisoidulla vedellä (343 g). Systeemiä kuumennettiin $140\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa typpi-ilmakammissa ja 44 psi:n paineessa. Sitä pidettiin tässä lämpötilassa 1 tunti. Vain pieni määrä polymeerin agglomeraatiota havaittiin reaktorissa. Reaktiota jäähdytettiin ja kopolymeri kerättiin suodattamalla ja sitten kuivattiin vakuumiuunissa, jolloin saatiin 97,7 g ainetta. Tämän aineen sekoituksella 4 %:n kanssa polypropyleenia oli mitattu kokoonpainumiskulmakerroin 0,03.

20

25

30

Patenttivaatimukset:

1. Polymeeriseos, tunnettu siitä, että se käsittää

(a) polyolefiinin; ja

5 (b) 0,1 - 50 paino-% poolittoman olefiinipolymeerin segmen-
toitua kopolymeeriä, joka sisältää ainakin 75 paino-% ole-
fiinimeerejä ja mahdollisesti yhden tai useamman vinyyli-
asetatiin, metyyliakrylaatin, metakrylaatin ja etyyliakry-
laatin meerin, ja polymeerin, joka on johdettu monomeeri-
systeemistä, joka sisältää yli 20:stä 100:aan paino-% vi-
10 nyyliaromaattista monomeeria ja 0:sta pienempään kuin 80
paino-% yhtä tai useampaa monomeeria, joka on kopolymeroi-
tavissa vinyyliaromaattisen monomeerin kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, tunnettu siitä,

15 että segmentoitu polymeeri johdetaan monomeerisysteemistä,
joka sisältää 40 - 100 % vinyyliaromaattista monomeeria ja
0 - 60 % yhtä tai useampaa monomeeria, jotka ovat kopolyme-
roitavissa vinyyliaromaattisen monomeerin kanssa.

20 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, tunnettu sii-
tä, että segmentoitu kopolymeeri käsittää 0,2 - 10 paino-%
(a):ta ja (b):tä yhteensä.

25 4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos,
tunnettu siitä, että pooliton olefiinipolymeri, jota käyte-
tään (b):ssä ja/tai (a):ssa, käsittää etyleenin, propylee-
nin, butyleenin ja/tai (4-metyylipenteenin) yksiköitä ja
voi mahdollisesti sisältää jopa 25 paino-% muiden kopolyme-
roitavien monomeerien yksiköitä, ja on edullisesti polypro-
30 pyleeni.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos,
tunnettu siitä, että vinyyliaromaattinen monomeeri käsittää
styreenin, metyylistyreenin, dimetyylistyreenin, etyylisty-
reenin, isopropyylistyreenin, diklooristyreenin, α -metyyli-
35 styreenin, α -etyylistyreenin ja/tai divinylibentseenin.

6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, tunnettu siitä, että vinyylipolymeerin molekyylimassa (b):ssä on ainakin 1000, edullisesti rajoissa 30 000 - 150 000.

5

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen seos, tunnettu siitä, että se sisältää ainakin 0,2 paino-% (b):tä ((a) + (b)):stä.

10

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, tunnettu siitä, että se on muotoillun kappaleen muodossa, erityisesti ruiskuvalettuna, kalanteroituna, lämpömuovattuna tai muottituotteena kuten kuitu, levy, kalvo tai ontto säiliö.

15

9. Menetelmä segmentoidun kopolymeerin valmistamiseksi, tunnettu siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:
vaihe (a): sekoitetaan pooliton olefiinipolymeeri, joka sisältää vähintään 75 paino-% olefiinimeerejä vinyylimonomeerin kanssa, joka käsittää yli 20:stä 100:aan paino-% vinyyliaromaattista monomeeria ja 0:sta alle 80:een paino-% yhtä tai useampaa polymeeriä, joka on kopolymeroitavissa niihin, käynnisteen läsnäollessa, jonka puoliintumisaika lämpötilorajoissa 110 °C - 138 °C on 1 tunti;

20

vaihe (b): kuumennetaan seos lämpötilaan, jossa polyolefiini turpoaa täysin, edullisesti 90 °C:seen; ja

25

vaihe (c): jatketaan seoksen kuumentamista polymeerin pehmenemispisteen alapuolelle kunnes ymppäys tapahtuu, edullisesti alle 100 °C:seen.

30

10. Missä tahansa patenttivaaatimuksessa 1, 2, 4, 5 tai 6 määritellyn segmentoidun kopolymeerin käyttö parantamaan kahden tai useamman muun polymeerin yhteensopivuutta.