

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 844870 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **844870**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D01F 6/04
D01D 5/12
C08L 23/04
B29C 47/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.12.1984**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.12.1984**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **11.06.1985**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

10.12.1983 GB 8333032

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Stamicarbon B.V., Mijweg 1 6160 ML Geleen, Netherlands, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Bashir, Zahir, TOWN UNKNOWN, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Keller, Andrew, TOWN UNKNOWN, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 •Odell, Jeffrey Arthur, TOWN UNKNOWN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Orientoituja polyolefiineja.

Orienterade polyolefiner.

Orientoituja polyolefiineja

Tämä keksintö koskee uusia orientoituja polyolefiineja sekä jatkuvaa suulakepuristusmenetelmää niiden valmistamiseksi.

- 5 J. A. Odell'in ja muiden artikkelista aikakauslehdessä Polymer, vol. 19, sivu 617, (1978), on tunnettua, että orien-
toituja polyetyleenitulppia voidaan valmistaa suulakepurista-
malla polyetyleeninä kapillaarisen suulakkeen läpi sellaisissa
paine- ja lämpötilaolosuhteissa, että kapillaarissa muodostuu
10 sulatteen sisässä hienoja "fibrillejä", ja sen jälkeen sulje-
taan suulakkeen poistopää, niin että paine kapillaarin sisässä
kasvaa ja saa sulatteen nopeasti jähmettymään siinä. Sen jäl-
keen suulake jäähdytetään ja polyetyleenitulppa poistetaan
kapillaarista. Näin valmistetuilla orientoituilla tulpilla on
15 suuri moduli, joka on välillä 10 - 100 GPa, ja ne ovat vähem-
män taipuvaisia fibrilloitumaan ja kutistumaan lämmön vaiku-
tuksesta, jotka ilmiöt normaalisesti liittyvät orientoituneen po-
lyetyleenin muihin muotoihin, jotka on valmistettu esimerkik-
si kylmävetämällä.
- 20 Tulppien tutkiminen elektronimikroskoopilla osoitti
miltei yksinomaista lamellaarista mikrorakennetta lamellien
ulottuessa tasoissa, jotka ovat kohtisuorassa oleellisesti
yhdensuuntaisesti ketjuna ulottuvien sydänosien muodostamaa
järjestelmää vastaan, jolloin sydänosat olivat orientoitunei-
25 na suuntaan, joka on oleellisesti yhdensuuntainen tulppien
pituusaksien kanssa. Jokainen ketjumaisena ulottuva sydänosa
ja siihen liittyneet lamellit, joiden otaksutaan olevan sydän-
osan ketjua verhoavaa päällekasvua, muistuttivat yleiseltä
muodoltaan mikroskooppista "šašlikkia" ("shish-kebab"). Lisäk-
30 si huomattiin, että vierekkäisiin sydänosiin liittyneet lamel-
lit olivat tartunnassa toinen toisiinsa ja tämän arveltiin olevan
ensisijaisena syynä havaittuun tulppien suureen kimmomoduuliin.
Tämä suulakkeen sulkemismenetelmä on sovellettavissa ainoas-
taan lyhyiden tulppien jaksottaiseen valmistukseen.

Esillä olevan keksinnön eräänä kohteena on valmistaa uusia orientoituneita polyolefiineja, joilla on "šašlikin" tapaan orientoitunut mikrorakenne, sekä aikaansaada jatkuva menetelmä niiden valmistamiseksi.

5 Niinpä esillä olevana keksintönä on orientoitunut polyolefiinikoostumus, joka käsittää olefiini(ko)polymeeriä, jolla on painokeskimääräinen molekyyllipaino (M_w) yli 30 000 mutta ei suurempi kuin 1 000 000 sekä suuren molekyyllipainon omaava "häntäosa", joka ulottuu molekyyllipainoihin, jotka ovat
10 suuremmat kuin 1 000 000, ja koostumuksella on mikrorakenne, joka käsittää oleellisesti yhdensuuntaisina ketjuina ulottuvia komponenttipolymeerin (polymeerien) sydänosia ja niihin liittynyttä lamellaarista päällekasvua, joka ulottuu tasoissa, jotka ovat kohtisuorassa sydänosia vastaan, ja jossa raken-
15 teessä vierekkäisten sydänosien lamellaariset päällekasvut ovat tartunnassa toisiinsa ja suulakepuristuksen aikana rakenne kykenee katkeamatta kestämaan vähintään 10 MPa:n suuruista ulosvetojännitystä lämpötilassa, joka on 5°C olefiini(ko)polymeerin itsestään tukkeutumislämpötilan yläpuolella.

20 "Olefiini(ko)polymeerillä" tarkoitetaan koko tässä hakemuksessa yhtä tai useampaa olefiinista homopolymeeriä, kopolymeeriä tai kahden tai useamman (ko)polymeerin sulatettuja seoksia, joilla joko luonnostaan tai seurauksena sulateseoksesta on määrätty ulosvetojännitys-, molekyyllipaino- ja molekyyllipainon jakautumisominaisuudet. Maininnat "sulateseoksista"
25 jättävät tässä lukuunottamatta liuosseokset, koska tällaiset liuosseokset tarvitsevat suuria määriä liuottimia, jotka aiheuttavat huomattavia käsittely-, talteenotto- ja polymeerin likautumispulmia.

30 Tässä mainittu olefiini(ko)polymeerien molekyyllipainon jakautuma määritetään geeliläpäisykromatografian (GPC) avulla seuraavissa olosuhteissa:

	lämpötila	: 140°C
	liikkuva faasi	: triklooribentseeni (TCB)
	virtausnopeus	: 0,5 ml/min.
	injektiotilavuus	: 500 mikrolitraa
5	konsentraatio C (paino-%)	: säädetty sellaiseksi, että sisäinen viskositeetti (desi- litra/g) määritettynä tri- klooribentseenissä 140°C:ssa on 0,15.
10	detektori	: differenttiaalinen taite- kerroin
	paine	: 9 baaria
	pylväät	: Shodex A806/S A80M/S A804/S
15	kalibrointi	: NBS SRM 1475 polyetyleenit (PE), joilla on kapea MWD (molekyylipainon jakautuma), lineaariset hii- livedyt, polystyreeni (PS), jolla on kapea MWD + yleis- kalibrointi (K (PS) = $1,21 \times 10^{-4}$, alfa (PS) = 0,707 K (PE) = $4,48 \times 10^{-4}$, alfa (PE) = 0,718
20		
25		

Määritellystä esillä olevan keksinnön mukaisen koostu-
muksen mikrorakenteesta käytetään jäljempänä termiä "shish-
kebab"-morfologia.

- 30 Esillä olevan keksinnön mukaisessa koostumuksessa on
vierekkäisten sydänosien välinen etäisyys sopivasti pienempi
kuin 5000 Ångström'iä ja edullisesti alle 2000 Ångström'iä ja
edullisimmin välillä 500 - 2000 Ångström'iä. Viereisiin sydän-
osiin liittyneiden lamellien paksuus vähenee edullisesti sydän-
35 osasta ulospäin ja lamellit ovat tartunnassa toisiinsa muodos-

taen tällöin "vetoketjun"-tapaisen rakenteen. Jos sydänosat ovat liian etäällä toisistaan, tapahtuu disorientoitumista lamellaarisen kiertymisen johdosta, mikä vaikuttaa haitallisesti koostumuksen fysikaalisiin ominaisuuksiin.

5 Suulakepuristettavan olefiini(ko)polymeerin tiheys on vähintään 910 kg/m^3 , sopivasti yli 920 ja edullisesti välillä $925\text{--}960 \text{ kg/m}^3$ määritettynä GB-standardin BS 2782-620D avulla. Olefiini(ko)polymeerin tiheyden tulee olla sellainen, että se kykenee kiteytymään sulatteestaan.

10 Esillä olevan keksinnön avulla aikaansaadaan lisäksi jatkuva menetelmä suulakepuristetun polyolefiinikoostumuksen valmistamiseksi, joka koostumus käsittää olefiini(ko)polymeeriä, jolla on painokeskimääräinen molekyylipaino (M_w) yli 30 000 mutta ei suurempi kuin 1 000 000 ja jolla on korkean molekyylipainon omaava häntäosa, jonka molekyylipainot ovat yli 1 000 000, ja mainitun menetelmän mukaan suulakepuristetaan polyolefiinia jatkuvasti suulakkeen läpi paineen alaisena ja lämpötilassa, joka ei ole enempää kuin 2°C sen itsestääntukkeutumislämpötilan yläpuolella, suulakepuriste jäädytetään suulakkeen poistopään
15 luona ja turpoamisen välttämiseksi suulakepuristetta vedetään ulos jatkuvasti jännityksellä, joka on vähintään 10 MPa, ilman että se katkeaa.

Olefiini(ko)polymeeri on sopivasti polyetyleni, jolla on painokeskimääräinen molekyylipaino (M_w) välillä 30 000 -
25 1 000 000, edullisesti ei suurempi kuin 800 000 sekä suurimolekyylipainoinen häntäosa. Polymeerin molekyylipainon jakautumassa tulee olla suurimolekyylipainoinen häntäkomponentti, mutta sillä ei edullisesti saa olla vastaavaa häntäkomponenttia jakautumiskäyrän pienimolekyylipainoisessa päässä. Suurimolekyylipainoisen häntäkomponentin molekyylipaino on edullisesti vä-
30 lillä 1 000 000 - 5 000 000 ja pienimolekyylipainoisen häntäkomponentin molekyylipaino, jota komponenttia edullisessa tapauksessa ei saisi olla läsnä, on, mikäli sellaista on, välillä 500 - 10 000. Esimerkki sopivasta olefiinipolymeeristä on
35 seostamaton polyetyleni, jonka painokeskimääräinen molekyyli-

paino (Mn) = 73 000, ja josta 9 %:lla (paino/paino) on molekyylipaino yli 1 000 000, mutta jossa ei ole lainkaan pienimolekyylipainoista häntä-osaa, jossa molekyylipaino on alle 2 000. Suurimolekyylipainoisesta häntäkomponentista johtuu
 5 sydänosafibrillien muodostuminen, jotka ovat ketjuna ulottuvia ytimiä ja jotka edistävät shish-kebab-morfologian muodostumista. Toisaalta pienimolekyylipainoisen häntäosan läsnäolo on haitallinen tällaiselle morfologialle, koska se pyrkii pienentämään sulatteen lujuutta estäen siten suhteellisen korkeiden ulosvetojännitysten käyttämisen suulakepuristuksen aikana.
 10

Suurimolekyylipainoisen häntäkomponentin suhteellinen konsentraatio olefiini(ko)polymeerissä on sopivasti alle 20 % (paino/paino), edullisesti alle 10 % (paino/paino). Edellä yksilöityjen konsentraatioalueiden puitteissa on edullista,
 15 että kuta suurempi on polyolefiinin keskimääräinen molekyylipaino häntäosassa (s.o. yli 1 000 000), sitä pienempi on sen konsentraatio olefiini(ko)polymeerissä. Olefiini(ko)polymeeri sisältää edullisesti vähintään 0,5 % (paino/paino) suurimolekyylipainoista häntäkomponenttia.

20 Polyolefiinikoostumuksen tulee kyetä kestää ulosvetojännitystä, joka on vähintään 10 MPa, edullisesti suurempi kuin 50 MPa, edullisimmin 50 - 75 MPa murtumatta suulakepuristuksen aikana.

Suulakepuristetulla tuotteella on sen kuitumuodossa sopivasti kimmomoduuli, joka on vähintään 3 GPa, edullisesti suurempi kuin 5 GPa.
 25

Polyolefiinikoostumus voi myös sisältää pieniä määriä hapetuksenestoainetta tai muita tavanomaisia lisäaineita, esimerkiksi olefiini(ko)polymeerin hapetuksen estämiseksi varastoinnin tai käytön aikana, mikä voi vaikuttaa haitallisesti sen molekyylipainoon ja tämän johdosta sen fysikaalisiin ominaisuuksiin.
 30

Olefiini(ko)polymeeri, jolla luontaisesti on toivottu ulosvetomurtolujuus ja painokeskimääräinen molekyylipaino ja
 35 joka täyttää mainitut vaatimukset korkean ja alhaisen molekyylipainon välillä.

lipainon häntäkomponenttien osalta, on sopivasti seostamaton homo- tai kopolymeeri sellaisena kuin se saadaan polymerointi-reaktorista. Tällaista seostamatonta polyolefiinia voidaan valmistaa esimerkiksi Ziegler'in tai Phillips'in menetelmän avulla käyttämällä tällä alalla tunnettuja sopivia katalysaattoreita ja polymerointiolosuhteita.

On edullista kuivata olefiini(ko)polymeeri ennen suulakepuristusta.

Suulakepuristuksen aikana on välttämätöntä pitää olefiini(ko)polymeeri suulakkeessa juuri sen itsestääntukkeutumislämpötilan yläpuolella, mutta ei kuitenkaan enempää kuin 2° sen yläpuolella, mikä itsestääntukkeutumislämpötila on se lämpötila, jossa olefiini(ko)polymeerin sulate jähmettyy suulakkeessa ja keskeyttää suulakepuristuksen. Itsestääntukkeutumislämpötilan tarkka arvo riippuu erilaisista suulakepuristusolosuhteista, kuten suulakepuristusnopeudesta, suulakkeen geometriasta ja olefiini(ko)polymeerin koostumuksesta. Kaikissa tapauksissa itsestääntukkeutumislämpötila on kuitenkin korkeampi kuin olefiini(ko)polymeerin sulamislämpötila normaalissa (1 ilmakehä) paineessa sen johdosta, että suurentunut paine kohoittaa sulamislämpötilaa. Määrätyn sulatteen itsestääntukkeutumislämpötila voidaan määrittää tällä alalla ammattimiesten tunteman yksinkertaisen "yrityksen ja erehdyksen"-menetelmän avulla. Esillä olevassa keksinnössä käytetyt suulakepuristus-
paineet voivat olla suhteellisen alhaisia, esim. 5-10 MPa verrattuna tavanomaisiin jähmeän tilan suulakepuristusmenetelmiin, joissa käytetyt paineet ovat noin 200 MPa.

Suulakkeesta poistuva suulakepuriste jäähdytetään ympäristön lämpötilaan. Joissakin tapauksissa saattaa olla välttämätöntä jäähdyttää suulakepuriste äkkiä sen poistuessa suulakkeesta näytteen kiteyttämiseksi ennen kuin orientoituneet rakenteet höltyvät. Kvalitatiivisena ohjeena voidaan todeta, että suulakepuriste säilyttää läpinäkyvyytensä näytteen ollessa kiteytyneenä. Suulakepuriste voidaan jäähdyttää käyttämällä nestemäistä tai kaasumaista jäähdytysainetta,

mutta on välttämätöntä huolehtia siitä, ettei itse suulake jäähdy.

Jos suulakepuriste on säikeen tai kuidun muodossa, on se edullista kelata karalle, jota voidaan myös jäähdyttää.

5 Suulakepuristeen kelausnopeus säädetään sellaiseksi, että suulakepuriste pysyy kireänä ja tulee vedetyksi ulos siten, että vältetään turpoaminen suulakkeen jälkeen suulakepuristeen purkautuessa ulos suulakkeesta. Ulosvetonopeus on edullisesti sellainen, että suulakepuristeen halkaisija on oleellisesti sama

10 tai pienempi kuin suulakkeen aukon halkaisija.

Olefiini(ko)polymeeristä esillä olevan keksinnön avulla valmistetulla suulakepuristeella on suurempi kimmomoduuli verrattuna suulakepuristeisiin, jotka on valmistettu olefiinipolymeeristä, joilla ei ole määritettyjä keskimääräiseen molekyylipainoon ja molekyylipainon jakautumiseen liittyviä ominaisuuksia ja jotka suulakepuristetaan lämpötiloissa, jotka ovat paljon polymeerin itsestääntukkeutumislämpötilan yläpuolella, jolloin polymeereillä on pienet ulosveto-rasitukset kelauksen aikana. Tässä yhteydessä relevantteja tietoja selostetaan seuraavassa viittaamalla esimerkkeihin ja vertaileviin kokeisiin.

15

20

Esimerkkejä

Käytetyt materiaalit

(a) Tavanomainen polyetyyleeni, Rigidex 006-60 (rekisteröity tavaramerkki, polyetyyleeni $M_w = 130\ 000$ ja lukukeskimääräinen molekyylipaino, $M_n = 19\ 200$) ja

25

(b) seostamaton polyetyyleeni ($M_w = 400\ 000$, ja lukukeskimääräinen molekyylipaino, $M_n = 73\ 000$), jossa on suuren molekyylipainon omaava häntäkomponentti ja josta 9 %:lla (paino/-paino) oli molekyylipaino suurempi kuin $1\ 000\ 000$ ja jossa oli 0 % sellaista komponenttia, jonka molekyylipaino oli alle $2\ 000$.

30

Esimerkki ja vertailevia kokeita

Orientoidun suulakepuristeen jatkuva suulakepuristaminen
(a) Rigidex 006-60:sta ja (b) seostamattomasta polyetyleenistä,
jolla oli suuren molekyylipainon omaava häntäosa

- 5 Seuraavassa selostetaan suulakepuristeiden valmistusta sekä yksistään Rigidex 006-60:sta että polyetyleenistä, jolla on suuren molekyylipainon omaava häntäosa:

Suulakepuristusmenetelmä

- Polyolefiinisulate suulakepuristettiin Instron-merkkisen
10 kapillaarisen reometrin läpi, jossa oli suulake, jonka halkaisija oli 0,85 mm ja pituus 10 mm, kuten kuviossa 1 on esitetty. Suulakepuriste johdettiin vetotelan yli ja sen jälkeen kelatettiin moottorikäyttöiselle rummulle. Suulakepuriste jäähdytettiin äkkiä pipetistä tulevalla kylmällä ilmalla, joka suunnattiin noin 20 mm:n päähän suulakkeen poisto-kohdasta. Suulakepuristuksen olosuhteet on esitetty taulukossa 1.

- Tavallista Rigidex 006-20, jolla ei ole mainittuja korkean ja alhaisen molekyylipainon omaavaan häntäosaan liittyviä ominaisuuksia, suulakepuristettiin vertailun vuoksi juuri itsestään
20 tääntukkeutumislämpötilan yläpuolella (katso taulukkoa 1) sulatteen nopeuden ollessa 2×10^{-3} m/s. Maksimaalinen turpoaminen suulakkeen jälkeen tapahtui juuri ennen suulakkeen itsestään tukkeutumista ja läsnä oli ketjumaisesti ulottuvia fibrillejä; jos suulake tukittiin neulaventtiilin avulla, sisälsi kapillaarissa oleva tulppa "shish kebab"-rakenteita. Jos kuitenkin yritettiin vetää suulakepuristetta sen kelaamiseksi kelausjärjestelmälle, ei sitä voitu vetää tai se ei kestänyt jännitystä, mikä tuo esiin sellaisten polymeerien, joissa on tavallinen
25 molekyylipainon jakautuma, suulakepuristamiseen liittyvät vaikeudet lähellä itsestäntukkeutumislämpötilaa (138°C). Kun lämpötila kohotettiin 150°C :seen (taulukko 1) ja sulate suulakepuristettiin, tapahtui tällöin vähemmän turpoamista suulakkeen kohdalla ja oli mahdollista vetää sulatetta, kelata sitä ja käämiä sitä rummulle. Jos rummun kelausnopeus kohotettiin
35 sulatteen poistumisnopeuden yläpuolelle, pieneni suulakepuris-

teen poikkileikkaus pienemmäksi kuin suulakkeen aukon halkaisija. Korkeita ulosvetojännityksiä ei saatu suulakepuristeen kelaus-
 5 lukko 2).

Edelliseen verrattuna ilmeni sellaisen seostamattoman polyetyleenin, jolla oli esillä olevan keksinnön mukainen korkean molekyylipainon omaava häntäosa, suhtautumisessa suulakepuristuksessa huomattava ero. Tällöinkin ilmeni maksimaalis-
 10 ta turpoamista suulakkeen kohdalla juuri itsestääntukkeutumislämpötilan yläpuolelle ja viskositeetin suurenemisen johdosta itsestääntukkeutumislämpötila oli paljon korkeampi samalla suulakepuristusnopeudella verrattuna yksistään Rigidex 006-60:en. Tärkein eroavaisuus oli se, että kun Rigidex 006-60-
 15 sulatetta ei voitu vetää sen katkeamatta, jos suulakepuristus suoritettiin juuri itsestääntukkeutumislämpötilan yläpuolella, niin seostamaton polyetyleni, jolla oli korkean molekyylipainon omaava häntäosa, kesti 50 MPa:n suuruisen jännityksen ja sitä voitiin vetää ja kelata rummulle. Kun rummun kelaus-
 20 nopeutta suurennettiin, niin turpoaminen suulakkeen luona lakasi ja suulakepuriste oheni likimain suulakkeen halkaisijan suuruuteen. Tässä vaiheessa suulakepuriste oli läpikuultavaa. Kun pingoittuneeseen suulakepuristeeseen sitä kelattaessa kohdistettiin pipetin läpi kylmä ilmavirta noin 20 mm suulakkeen
 25 poistokohdan alapuolella, muuttui suulakepuriste läpinäkyväksi. Näin valmistetun suulakepuristeen läpinäkyvyys- ja orientoitumisaste olivat korkeat.

Seostamatonta polyetyleenä (b) suulakepuristettiin seuraavalla tavalla: suulakepuristus aloitettiin noin 7 - 10°C
 30 itsestääntukkeutumislämpötilan yläpuolella suulakkeen tukkeutumispulmien välttämiseksi. Suulakepuristusnopeus valittiin sellaiseksi, että saatiin sileä ja yhdenmukainen suulakepuriste. Suulakepuriste kelattiin jatkuvasti kelalle. Tässä alkuvaiheessa suulakepuriste oli vähän orientoitunut, se oli himmeää tai
 35 läpikuultavaa ja sen ulosvetorasitus oli alhainen. Suulakepu-

ristimen lämpötilan annettiin sen jälkeen laskea itsestään-
 tukkeutumislämpötilaa kohti samalla kun suulakepuristusta ja
 kelalle kelausta jatkettiin. Kun kriittinen lämpötila saavu-
 tettiin, muuttui suulakepuriste läpinäkyväksi ja ulosvetora-
 5 situs suureni huomiota herättävästi saavuttaen niinkin korkei-
 ta arvoja kuin 50 MPa tai vieläkin suurempia. Jos lämpötilan
 annettiin edelleenkin laskea, katkesi suulakepuriste (tällöin
 voidaan itsestääntukkeutumislämpötila katsoa sellaiseksi, jos-
 sa saavutetaan korkein kestettävissä oleva ulosvetorasitus
 10 ilman suulakepuristeen katkeamista).

Sellaisesta seostamattomasta polyetyleenistä, jossa
 oli korkean molekyylipainon omaava häntäosa, valmistetusta suu-
 lakepuristeesta otettu elektronimikroskooppivalokuva osoitti
 selvästi shish-kebab-rakenteiden läsnäolon, kuten kuviossa 2
 15 on kaaviomaisesti esitetty. Tällöinkin oli tapahtunut lamellien
 toisiinsa tarttumista, kun sydänosat olivat kyllin lähellä toi-
 siaan ja tällöin ei ollut disorientoitumisalueita, joissa sy-
 dänosat olivat etäällä toisistaan. Tämä rakenne eroaa yksis-
 tään Rigidex 006-60:sta kehrätyn tuotteen morfologiasta, jossa
 20 tuotteessa ei ollut shish-kebab-rakenteita.

Yksistään Rigidex 006-60:sta ja seostamattomasta polyety-
 leenistä jossa oli suuren molekyylipainon omaava häntäosa, val-
 mistettujen suulakepuristeiden sulamiskäyttäytymistä tutkittiin
 differentiaalisella osituskalorimetrillä ((DSC, IIB, Perkin ja
 25 Elmer). Relevantit jäljet osoittivat, että oli olemassa vain
 yksi leveä sulamishuippu, samanlainen kuin mikä havaittiin sfe-
 ruliittisen Rigidex 006-60:n palloilla. Seostamttoman polyety-
 leenin, jolla oli suuren molekyylipainon omaava häntäosa, orien-
 toiduksi suulakepuristeeksi suulakepuristamisen jälkeen osoitti
 30 sulatteen suhtautuminen kuitenkin poikkeuksetta kahta huippua
 (ja joissakin tapauksissa kolmea huippua), jotka käsittivät
 yhden päähuipun arvolla noin 132°C , joka muodostui lamellien
 sulamisesta, ja lisähuipun korkeammassa lämpötilassa (noin
 140°C :ssa), joka johtui sydänosien sulamisesta. Jos näyte jääh-
 35 dytettiin sen jälkeen kun se oli kuumennettu 180°C :seen ja su-

latettiin uudelleen, saatiin vain yksi leveä huippu; shish-kebab-morfologia menetettiin selvästi uudelleenkiteytyksen aikana yli 160°C :seen kuumentamisen jälkeen.

- 5 Tällöin kaksi sulamishuippua, joiden huippujen välinen ero on noin 10°C , näyttää liittyvän shish-kebab-morfologiaan, kuten osoittavat suulakepuristeet, jotka on valmistettu jatkuvasti seostamattomasta polyetyleenistä, jossa oli suuren molekyyllipainon omaava häntäosa.

- 10 Taulukossa 2 esitetyt suulakepuristeen mekaaniset ominaisuudet osoittavat myös, että ei-orientoidulla Rigidex 006-60-suulakepuristeella ovat kimmomoduulit vedettäessä 0,5-0,7 GPa. Seostamattomasta polyetyleenistä, jossa oli suuren molekyyllipainon omaava häntäosa, valmistetuilla suulakepuristeilla oli kimmomoduulit aina arvoon 10 GPa saakka. Tällöin
15 seostamattomasta polyetyleenistä valmistettu suulakepuriste on jäykempää kuin tavallisesta Rigidex'-ista valmistettu suulakepuriste kertoimella 10-20, mutta 5 kertaa vähäisempi verrattuna orientoitujen tulppien kimmomoduuleihin vedettäessä.

Taulukko 1
Suulakepuristusolosuhteet

Polymeeri	Itsestääntuk- keutumislämpö- tila	Suulakepuris- tuslämpötila	Sulattteen suula- kepuristusnopeus	Kelaus- nopeus	Huomautuksia
Rigidex*006-60	138°C	139°C	2x10 ⁻³ m/s	-	koe epäonnistui
"	138°C	150°C	"	paljon suu- rempi kuin 2x10 ⁻³ m/s	sulate ohenee; suulakepuris- teen halkaisija pienempi kuin suulakkeen halkaisija; orientoituminen suulakepu- risteessa vähäistä.
Polyetyleen (b) jossa on suuren molekyylipainon omaava häntäosa	142°C	147°C	"	noin 3 2x10 ⁻³ m/s	suulakepuristusnopeudessa suurempi vetolujuus; hyvin stabiili suulakepuristus mahdollista "
	142°C	143°C	"	"	

* rekisteröity tavaramerkki

Taulukko 2

Polyetylenei-suulakepuristeiden kimmomoduulit vedettäessä
 Näytteen mittapituus oli 100 mm ja ristikkappaleen nopeus
 (Instron) oli 2 mm/min

Polymeeri	Kimmomoduuli vedettäessä	Huomautuksia
Rigidex*006-60	0,7 GPa	suulakepuristettiin 150° C:ssa, katso taulukko 1
Polyetylenei (b), jossa oli suuren molekyyli- painon omaava hänkäosa "	4,5 GPa	suulakepuristettiin 147° C:ssa, katso taulukko 1
	10 GPa	suulakepuristettiin 143° C:ssa, katso taulukko 1

* rekisteröity tavaramerkki

Patenttivaatimukset:

1. Orientoitu polyolefiinikoostumus, joka käsittää olefiini(ko)polymeeriä, jolla on painokeskimääräinen molekyylipaino (Mw) yli 30 000 mutta ei suurempi kuin 1 000 000 ja suuren molekyylipainon omaava häntäosa, joka ulottuu molekyylipainoihin, jotka ovat suuremmat kuin 1 000 000 ja koostumuksella on mikrorakenne, joka käsittää oleellisesti yhdensuuntaisina ketjuina ulottuvia, komponenttipolymeerin (polymeerien) sydänosia ja niihin liittynyttä lamellaarista päällekasvua, joka ulottuu tasoissa, jotka ovat kohtisuorassa sydänosia vastaan, ja jossa rakenteessa vierekkäisten sydänosien lamellaariset päällekasvut ovat tartunnassa toisiinsa ja joka sen suulakepuristuksen aikana kykenee katkeamatta kestämään vähintään 10 MPa:n suuruisen ulosvetojännityksen lämpötilassa, joka on 5°C olefiini(ko)polymeerin itsestääntukkeutumislämpötilan yläpuolella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen olefiini(ko)polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että vierekkäisten sydänosien välinen etäisyys on pienempi kuin 5 000 Ångström'iä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen olefiini(ko)-polymeeri, t u n n e t t u siitä, että suulakepuristettavan olefiini(ko)polymeerin tiheys on vähintään 910 kg/m³.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen 1-3 mukainen olefiini(ko)polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että olefiini(ko)polymeeri on seostamaton homo- tai (ko)polymeeri sellaisena kuin se saadaan polymerointireaktorista.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen olefiini(ko)polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että (ko)polymeeri on polyetyleni, jolla on painokeskimääräinen molekyylipaino (Mw) välillä 30 000 - 1 000 000 ja (ko)polymeerissä olevan suuren molekyylipainon omaavan häntäkomponentin molekyylipaino on välillä 1 000 000 - 5 000 000.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen olefiini(ko)polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että

tse
puuttuu
PM 10 §

olefiini(ko)polymeerissä olevan, suuren molekyyllipainon omaavan häntäkomponentin suhteellinen konsentraatio on välillä 0,5 paino-% - 20 paino-%.

7. Jonkin edellisen pantettivaatimuksen mukainen olefiini(ko)polymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että suulakepuriste kykenee kestäämään yli 10 MPa:n suuruisen ulosvetojännityksen katkeamatta suulakepuristuksen aikana.

8. Jatkuva menetelmä suulakepuristetun polyolefiini-koostumuksen valmistamiseksi, joka koostumus käsittää olefiini(ko)polymeeriä, jolla on painokeskimääräinen molekyyllipaino (Mw) yli 30 000 mutta ei suurempi kuin 1 000 000, suuren molekyyllipainon omaava häntäkomponentti, joka ulottuu molekyyllipainoihin, jotka ovat suurempia kuin 1 000 000, ja jossa olefiini(ko)polymeerissä alhaisen molekyyllipainon omaavaa häntäkomponenttia, jonka molekyyllipaino on alle 500, ei ole oleellisesti läsnä lainkaan, t u n n e t t u siitä, että polyolefiinia suulakepuristetaan jatkuvasti paineen alaisena ja lämpötilassa, joka on sen itsestääntukkeutumislämpötilan yläpuolella, suulakkeen läpi, suulakepuristetta jäähdytetään suulakkeen poistokohtan luona ja suulakepuristetta vedetään ulos jatkuvasti sen katkeamatta vähintään 10 MPa:n suuruisella jännityksellä suulakkeen luona tapahtuvan turpoamisen välttämiseksi.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiini(ko)polymeeri kuivataan ennen suulakepuristusta.

10. Patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suulakepuristettu tuote on kuitu ja sen kimmomoduuli on vähintään 3 GPa.

Patentkrav

1. Orienterad polyolefinkomposition som omfattar en olefin(sam)polymer med en medelmolekylvikt (Mw) över 30,000 och högst 1,000,000 och en svans med hög molekylvikt som sträcker sig till molekylvikten över 1,000,000, varvid kompositionen har en mikrostruktur, vilken omfattar väsentligen parallella i kedjeriktningen utsträckta kärnor av komponentpolymeren (-erna) och tillhörande lamellartade utväxter, vilka sträcker sig i vinkelrätt mot kärnorna gående plan, varvid de lamellartade utväxterna på närliggande kärnor griper in i varandra och förmår utstå en utdragningsspänning av åtminstone 10 MPa vid temperaturer upp till 5°C över olefin(sam)polymerens självblockeringstemperatur utan att brytas under extrusionen av polymeren.

2. Olefin(sam)polymerkomposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att avståndet mellan närliggande kärnor är mindre än 5000 Ångström.

3. Olefin(sam)polymer enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den extruderbara olefin(sam)polymeren har en täthet av åtminstone 910 kg/m³.

4. Olefin(sam)polymerkomposition enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att olefin(sam)polymeren är en oblandad homo- eller (sam)polymer, sådan den erhållits från en polymerisationsreaktor.

5. Olefin(sam)polymerkomposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att (sam)polymeren är polyetylen med en medelmolekylvikt (Mw) av 30,000 - 1,000,000 och att molekylvikten hos svanskomponenten med hög molekylvikt i (sam)polymeren är 1,000,000 - 5,000,000.

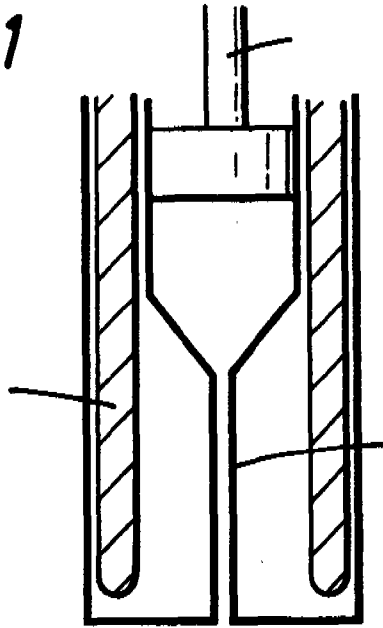
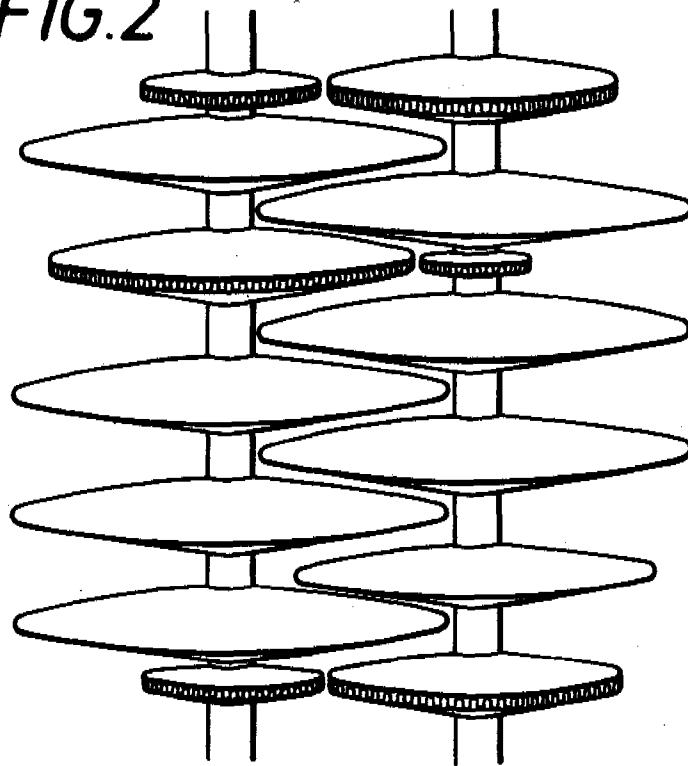
6. Olefin(sam)polymerkomposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att relativa koncentrationen av svanskomponenten med hög molekylvikt i olefin(sam)polymerne är 0,5 - 20 vikt%.

7. Olefin(sam)polymerkomposition enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att extrudatet förmår utstå en utdragningsspänning som överstiger 10 MPa, utan att brista under extrusionen.

5 8. Kontinuerligt förfarande för framställning av en extruderad polyolefinkomposition, som omfattar en olefin(sam)-polymer med en medelmolekylvikt (M_w) över 30,000 och högst 1,000,000, en svanskomponent med hög molekylvikt som sträcker sig till molekylvikter över 1,000,000, och i vilken en svans-
10 komponent med låg molekylvikt, som understiger 500, väsentligen är frånvarande, k ä n n e t e c k n a t därav, att man kontinuerlig extruderar polyolefinet under tryck och en temperatur över dess självblockeringstemperatur, genom ett munstycke, avkyler extrudatet vid munstycksutgången och kon-
15 tinuerligt drager bort extrudatet med en spänning av åtminstone 10 MPa utan att extrudatet brister, varigenom undvikts svällning vid munstycket.

 9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att olefin(sam)polymeren torkas före
20 extrusionen.

 10. Förfarande enligt patentkravet 8 eller 9, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att den extruderade produkten är en fiber och har en elasticitetsmodul av åtminstone 3 GPa.

FIG.1**FIG.2**

Viitejulkaisu - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisu: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Odell J. A., et al, Polymer, vol. 19 (1978), s.
617- 626

Kaari Valimaa

Allekirjoitus