

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 792731 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 792731

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁴)
B29F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 03.09.1979

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 03.09.1979

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

06.09.1978 US 940,005 08.08.1979 US 064,399

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Corp, 270 Park Avenue, New York, N.Y. 10017, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Miller, John Clark, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Burnett, Archibald Louis, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

Menetelmä etyleeni polimeerien suulakepuristamiseksi.

Förfarande för extrudering av etylen polymerer.

Union Carbide Corporation, New York, USA

Menetelmä etyleenipolymeraattien suulakepuristamiseksi
Förfarande för sprutpressning av etylenpolymerat

Keksinnön kohteena on menetelmä puristeen, varsinkin kalvon muodostamiseksi etyleenipolymeraatista, joka ruiskupuristimessa sulaa nopeasti, ja jossa esiintyy hidasta leikkuuvoimien aiheuttamaa ohenemista, jolloin tämä polymeraatti ruiskupuristetaan puristimen läpi, jossa on puristusruuvi, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on noin 15:1... 21:1.

Useimmat kaupan saatavat pienen tiheyden omaavat polyetyleenit polymeroidaan paksuseinämaisissä autoklaaveissa tai putkimaisissa reaktoreissa käyttämällä jopa noin 345 MPa suuruisia paineita ja jopa 300 °C lämpötiloja. Pienen tiheyden omaavan suurpaine-polyetyleenin molekyyli-rakenne on varsin kompleksinen. Sen erillisten rakennelohkojen sijoittumisten permutaatiot ovat miltei lukemattomia. Suurpaine-hartseille on tunnusomaista ominaisesti pitkäketjuinen haarautunut molekyyli-rakenne. Näillä pitkäketjuisilla haaroilla on dramaattinen vaikutus hartsisulatteiden reologiaan eli juoksevuuteen. Pienen tiheyden omaavilla suurpaine-polyetylenei-hartseilla on myös lyhyt-ketjuisten haarojen alue, jonka haarat yleensä sisältävät 1...6 hiiliatomia ja määräävät hartsin kiteisyyden (tiheyden). Näiden lyhyt-ketjuisten haarojen taajuusjakautuma on sellainen, että yleensä useimmissa ketjuissa on sama keskimääräinen määrä haaroja. Pienen tiheyden omaaville suurpaine-polyetyleneille ominaista lyhyiden

ketjujen haarautumisjakautumaa voidaan pitää ahtaana.

Pienen tiheyden omaavalla polyetyleenillä voi olla moninaisia ominaisuuksia. Tällainen polyetyteeni on taipuisaa ja sen mekaaniset ominaisuudet, kuten vetolujuus, iskulujuus, puhkaisulujuus ja repäisylujuus ovat keskenään hyvässä tasapainossa. Lisäksi tällainen polyetyteeni pysyttää lujutensa suhteellisen alhaisiin lämpötiloihin asti. Eräät hartsit eivät haurastu edes niinkään alhaisissa lämpötiloissa kuin -70°C :ssa. Pienen tiheyden omaavalla polyetyleenillä on hyvä kemiallinen vastustuskyky. Se on suhteellisen inerttiä happojen, emästen ja epäorgaanisten liuosten suhteen. Sen sijaan se on herkkä hiilivetyjen, halogenoitujen hiilivetyjen sekä öljyjen ja rasvojen vaikutuksille. Sillä on erinomainen dielektrinen lujuus.

Yli 50% kaikesta pienen tiheyden omaavasta polyetyleenistä muotoillaan kelmuksi. Tällaista kelmua käytetään pääasiallisesti pakkauksia varten, lihatuotteiden, pakastettujen ruokatarvikkeiden, jääpussien, keittämiskelpoisten pussien, tekstiili- ja paperituotteiden, vähittäiskaupan hyllytarvikkeiden, teollisuusvuorausten, kuljetussäkkien, kuormauspallien venytys- ja kutistumispäällysteiden valmistamiseksi. Suuret määrät leveää paksua kelmua käytetään rakennusteollisuudessa ja maanviljelyksessä.

Pienen tiheyden omaavaa polyetyleenikelmua valmistetaan valtaosaltaan soveltamalla kelmun letkupuhalluspuristusmenetelmää. Näiden tuotteiden mitat ovat halkaisijaltaan 5 cm tai tätä pienemmistä kelmuletkuista, joita käytetään hylsyinä tai pusseina, aina valtaviin kupliin asti, joista litistettyinä muodostuu noin 6 m leveys (jolloin tällaisesta letkusta saadaan viiltämällä sen toinen reuna auki jopa 12 m leveä kelmu).

Polyetyleenejä voidaan myös valmistaa pienissä...keskinkertaisissa paineissa homopolymeroimalla tai sekapolymeroimalla etyteeni erilaisten alfa-olefiinien kanssa käyttämällä heterogeenisiä katalyysaattoreita, jotka perustuvat valenssiltaan vaihteleviin siirtometalliyhdisteisiin. Näissä hartseissa esiintyy yleensä vain vähän jos ollenkaan pitkäketjuista haarautumista, joten ainoa sanottava haarautuminen on lyhytketjuista haarautumista. Haaran pituutta säädetään sekamonomerintyyppin avulla. Haarojen taajuutta säädetään sekapolymeroinnissa

käytetyn yhden tai useamman sekamonomeerin konsentraatiolla. Haarojen taajuusjakautumaan vaikuttaa sekapolymerointikäsittelyn aikana käytetyn siirtometallikatalysaattorin luonne. Lyhytketjuinen haaroittumisjakautuma, joka on tunnusomaista siirtometallikatalysaattorien avulla valmistetuille pienen tiheyden omaaville polyetyleneille, voi olla sangen laaja.

US-patenttihakemuksessa no 892.325, päivätty 21.3.1970 ja uudelleen päivätty 27.2.1979 numerolla 014.414, F.J. Karol ja kumppanien nimissä, "Etyleenisekapolymeraattien valmistus fluidaatiokerrosreaktorissa", on selitetty, että etyleenisekapolymeraatteja, joiden tiheys on $0,91...0,96$, juoksevuusindeksin ja sulamisindeksin suhde on $\geq 22... \leq 32$, ja jäljellä oleva katalysaattorimäärä on suhteellisen pieni, voidaan valmistaa rakeisina suhteellisin suurin tuottavuuksin siten, että yksi tai useampi monomeeri polymeroidaan pienpaineisessa kaasufaasimenetelmässä erikoisen suuren aktiviteetin omaavan Mg- ja Ti-pitoisen katalysaattorin avulla, joka sekoitetaan inerttiin kanninmateriaaliin.

US-patenttihakemuksessa no 892.322, päivätty 31.3.1971 ja uudelleen päivätty 16.2.1979 numerolla 012.720, G.L. Goeke ja kumppanien nimissä "Kyllästetty polymerointikatalysaattori, menetelmä sen valmistamiseksi ja sen käyttäminen etyleenin sekapolymeroimiseksi" on selitetty, että etyleenin sekapolymeraatteja, joiden tiheys on $0,91...0,96$, juoksevuusindeksin ja sulamisindeksin suhde on $\geq 22... \leq 32$, ja jäljellä oleva katalysaattorimäärä on suhteellisen pieni, voidaan valmistaa rakeisena suhteellisen suurin tuottavuuksin siten, että yksi tai useampi monomeeri polymeroidaan pienpaineisessa kaasufaasimenetelmässä käyttämällä erikoista suuren aktiviteetin omaavaa Mg-Ti-pitoista kompleksista katalysaattoria, joka kyllästetään huokoiseen kanninmateriaaliin.

US-patenttihakemuksessa no 892.037, päivätty 31.3.1978 ja uudelleen päivätty 27.2.1979 numerolla 014.412, B.E. Wagner ja kumppanien nimissä "Polymerointikatalysaattori, menetelmä sen valmistamiseksi ja sen käyttäminen etyleenin homopolymeroimiseksi" on selitetty, että etyleenin homopolymeraatteja, joiden tiheys on noin $0,958...0,972$ ja juoksevuusindeksin ja sulamisindeksin suhde on noin $\geq 22... \leq 32$, ja joiden jäljellä oleva katalysaattorimäärä on suhteellisen pieni, voidaan valmistaa suhteellisen suurin tuottavuuksin kaupallisia tarkoituksia

varten soveltamalla pienpaineista kaasufaasimenetelmää siten, että etyleeni homopolymeroidaan inerttiin kanninmateriaaliin sekoitetun erittäin suuren aktiviteetin omaavan Mg-Ti-pitoisen kompleksisen katalysaattorin avulla. Täten valmistettuja rakeisia polymeraatteja voidaan käyttää moniin tarkoituksiin.

Näiden aikaisempien US-patenttihakemusten mukaan valmistetut polymeeraatit sulavat nopeasti puristimessa ja niissä esiintyy hidasta leikkuvoimien aiheuttamaa ohenemista.

Näiden hakemusten mukaisen menetelmän avulla Mg-Ti-pitoisia kompleksisia katalysaattoreita käyttäen valmistetuilla polymeraateilla on ahtaissa rajoissa oleva molekyylipainojakautuma, M_w/M_n , joka on noin $\geq 2,7 \dots \leq 3,6$, ja sopivasti noin $\geq 2,8 \dots \leq 3,4$.

Polymeerimateriaalien juoksevuus riippuu laajalti molekyylipainosta ja molekyylipainojakautumasta.

Kelmua puristettaessa on olemassa kaksi tärkeää reologisen käyttäytymisen näkökohtaa: leikkuu ja venytys. Kelmupuristimessa ja sen suuttimessa kohdistuu polymeraatin sulatteeseen suuri leikkaava deformaatio. Puristusruuvien pumpatessa sulatetta kelmun puristussuulakkeeseen ja tämän läpi kohdistuu sulatteeseen laajoissa rajoissa olevia leikkurasiituksia. Useimpien kelmunpuristusmenetelmien luullaan kohdistavan sulatteeseen leikkunopeuksia, jotka ovat rajoissa $100 \dots 5000 \text{ sek}^{-1}$. Polymeraattisulatteissa esiintyy kuten tunnettua ilmiö, jota yleisesti sanotaan leikkuun aiheuttamaksi ohenemiseksi, joten käyttäytyminen ei ole Newtonin valumisen mukaista. Leikkunopeutta suurennettaessa viskositeetti (leikkurasiituksen τ ja leikkunopeuden $\dot{\gamma}$ suhde) pienenee. Viskositeetin pienenemismäärä riippuu molekyylipainosta ja sen jakautumasta sekä molekyylisestä muotoutumisesta, toisin sanoen polymeraattimateriaalin pitkäketjuisesta haarautumisesta. Lyhyt ketjuisella haarautumisella on vain vähäinen vaikutus leikkuviskositeettiin. Yleensä on laajan molekyylipainojakautuman omaaville hartseille ominaista korostunut oheneminen leikkuun alaisena sillä leikkunopeuksien alueella, joka on yleinen kelmun puristusmenetelmässä. Pitkäketjuisen haarautuminen voi myös korostaa tätä käyttäytymistä. Hartseille, joiden molekyylipainojakautuma on ahtaissa rajoissa, on ominaista pientynyt oheneminen leikkuvoimien vaikutuksesta niillä leikkunopeuksilla, joita esiintyy puristusmenetelmissä. Näiden erojen

seurauksena vaativat ahtaan molekyylipainojakautuman omaavat hartsit enemmän tehoa ja kehittävät suurempia paineita puristamisen yhteydessä kuin saman keskimääräisen molekyylipainon omaavat sellaiset hartsit, joilla on laaja molekyylipainojakautuma.

Polymeraattimateriaalien reologiaa eli juoksevuusominaisuuksia tutkitaan tavallisesti leikkuudeformaation avulla. Puhtaan leikkuurasituksen esiintyessä on deformatiivisen hartsin nopeusgradientti kohtisuorassa valumissuuntaa vastaan. Tämä deformatiivistapa on koemielessä mukava, mutta se ei anna sitä oleellista informaatiota, jonka perusteella voitaisiin ymmärtää materiaalin käyttäytyminen kelmunvalmistusmenetelmissä. Koska leikkuuviskositeetti voidaan määritellä leikkuurasituksen ja leikkuunopeuden perusteella, toisin sanoen

$$\eta_{\text{leikkuu}} = \tau_{12} / \dot{\gamma}$$

jossa η_{leikkuu} = leikkuuviskositeetti (poisia)

$$\tau_{12} = \text{leikkuurasitus (dyn/cm}^2\text{)}$$

$$\dot{\gamma} = \text{leikkuunopeus (sek}^{-1}\text{)}$$

voidaan venytysviskositeetti määritellä normaalirasitusten ja rasitusnopeuden perusteella, toisin sanoen

$$\eta_{\text{ext}} = \pi / \dot{\epsilon}$$

$$\eta_{\text{ext}} = \text{venytysviskositeetti (poisia)}$$

$$\pi = \text{normaalirasitus (dyn/cm}^2\text{)}$$

$$\dot{\epsilon} = \text{venytysnopeus (sek}^{-1}\text{)}$$

Puhtaasti venyttävässä virtauksessa on päinvastoin kuin leikkuuvirtauksessa nopeusgradientti yhdensuuntainen virtaussuunnan kanssa. Kaupallisessa mittakaavassa käytettyjen puristusmenetelmien yhteydessä esiintyy sekä leikkuu- että venytysdeformatiivista. Kelmua puristettaessa (letkuna suulakepuhaltamalla ja rakopuristamalla) ovat hartsin venytysjuoksevuusominaisuudet äärimmäisen tärkeitä, ja ne voivat itseasiassa kokonaan hallita menetelmää.

Venytysviskositeetti voidaan mitata soveltamalla useita erilaisia koemenetelmiä (ks. esim. julkaisua J.L. White, Report no 104 of the Polymer Science and Engineering Dept., Univ. of Tenn., Knoxville). Tässä käytetty menetelmä on rasituksen vakionopeuteen perustuva menetelmä. Lyhyesti selitettynä käytetään tässä menetelmässä servo-ohjattua Instron-venytyskoekonetta. Silikoniöljykylpyyn upotetun

sulan polymeraattirenkaan päät loitonnetaan toisistaan kiihtyvällä nopeudella seuraavan yhtälön mukaan:

$$L(t) = L_0 \exp(-\dot{\epsilon} t)$$

jossa $L(t)$ = leukojen välinen etäisyys ajankohtana t
 L_0 = leukojen välinen alkuperäinen etäisyys
 $\dot{\epsilon}$ = venytysnopeus (sek^{-1}), joka on vakio
 t = aika

Voimansiirtolaite mittaa kuormituksen deformatumisen aikana. Venytysviskositeetti lasketaan jakamalla rasitus venytysnopeudella ja määritetään siirtymän eli ajan funktiona deformatumisen aikana (lämpötila n. 150 °C).

Deformoitaessa pienen tiheyden omaavan suurpainepolyetyleenin sulatetta yhtälön (3) mukaan havaitaan viskositeetin suurenevan kiihtyvällä nopeudella ajan logaritmin funktiona. Kuvio 1 havainnollistaa tätä käyttäytymistä pienen tiheyden omaavan suurpainepolyetyleenin yhteydessä, jonka sulamisindeksi on 0,65 ja tiheys on 0,922. Sulatteen sanotaan kovettuvan venytyksen alaisena. Tämä kovettuminen venytyksen alaisena voimistuu sitä mukaa kuin venytysnopeus suurenee. Eräissä tapauksissa voi sulatteella olla ominaista mielivaltaisen rasitusten kasvu.

Aikaisemmissa US-hakemuksissa selitetyissä etyleenin polymeraateissa ei yleensä esiinny rajatonta rasitusten kasvua. Eräät hartsit, joiden molekyylipainojakautuma on laaja, kovettuvat venytettäessä, mutta niiden venytysviskositeetti näyttää suurenevan suoraviivaisesti ajan logaritmin funktiona (kuvio 2). Hartseissa, joiden molekyylipainojakautumat ovat ahtaissa rajoissa, esim. aikaisemmissa US-hakemuksissa selitetyt hartsit, esiintyy vähäistä venytyskovettumista, kun venytysnopeudet ovat pienet. Kuvio 3 nähdään, että venytyskovettuminen suurenee suurilla venytysnopeuksilla mutta ei siinä määrin, kuin on havaittu pienen tiheyden omaavien suurpainepolyetyleenien tai sellaisten etyleeni-hiilivetysekapolymeraattien yhteydessä, joiden molekyylipainojakautumat ovat laajoissa rajoissa.

Pienen tiheyden omaavaa suurpainepolyetyleenia voidaan pitää "pehmeänä" leikkuurasituksiin nähden ja "jäykkänä" venytykseen nähden, verrattuna

sellaisiin etyleeni-hiillivetysekapolymeraatteihin, joiden molekyyli-painojakautumat ovat ahtaissa rajoissa. Sellaisilla etyleeni- ja hiillivetysekapolymeraateilla, joiden molekyyli-painojakautumat ovat ahtaissa rajoissa, on päinvastaiset juoksevuusominaisuudet. Ne ovat jäykkiä leikkuurasituksiin nähden ja "pehmeitä" venytysrasituksiin nähden. Tässä käytetyt sanonnat "pehmeä" ja "jäykkä" tarkoittavat leikkuu- ja venytysviskositeetin suhteellista suuruutta, kun verrataan pienen tiheyden omaavan suurpainepolyetyleenin ja tämän keksinnön mukaisten polymeraattien juoksevuusominaisuuksia.

Pienen tiheyden omaava suurpainepolyetyleni muotoillaan yleensä kelmuksi sulatuspuristamalla polyetyleni ruiskupuristimessa, jonka puristusruuvien pituuden ja halkaisijan suhde on suurempi kuin 21:1. Kelmua pienen tiheyden omaavasta suurpainepolyetyleenistä kaupallisesti valmistettaessa on puristusruuvien pituuden ja halkaisijan suhde 24:1 tai tätä suurempi. Näissä pitkissä puristusruuveissa käytetään sekoitusvälineitä maksimituotantomäärän ja hyväksyttävissä olevan kelmun laadun saavuttamiseksi (sulatteen lämpötilan homogeenisuus). Siinä tapauksessa, että pienen tiheyden omaavaa suurpainepolyetyleniä sulatepuristetaan puristusruuvilla, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on 15:1...21:1, on kelmun laatu liian huono lämpötilan riittämättömästä tasaisuudesta johtuen. Kelmun laatua voidaan parantaa käyttämällä puristusruuvia, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on 15:1...21:1, puristusruuvia jäähdyttämällä. Puristusruuvien jäähdyttämistä ei kuitenkaan voida taloudellisista syistä hyväksyä, koska tällainen jäähdytys varsin huomattavasti pienentää tuotantomääriä ja suurentaa tehonkulutusta painoyksikköä kohden. Tämä voidaan yhteenvetona esittää seuraavassa taulukossa, joka koskee kelmun puhalluspuristamista.

Taulukko

Puristus- ruuvi (L/D)	Kelmu ^{a)} laatu	Puristimen maksimi- tuotanto täydellä kierros- luvulla	Tehon- kulutus	Tehon- kulutus kää kohden	Jäähdyttä- misellä rajoitettu tuotanto- määrä	Pienen tiheyden omaavan poly- etyleenin tyyppi
20:1 tai >20:1	+	1,0	1,0	1,00	1,0	Suurpaine
15:1...21:1	-	0,80	0,70	0,88	1,1	Suurpaine
15:1...21:1 (jäähdytetty)	+	0,50	0,80	1,60	1,0	Suurpaine
15:1...21:1 ^{b)}	+	0,95	1,0	1,00	1,0	Pienpaine

8

- a) kelmun laatumerkintä (-) tarkoittaa puuttuvaa lämpötilan tasaisuutta
b) tässä selitettyjä pienpaineisia hartseja käytettäessä voidaan sulatteen tyydyttävä laatu saavuttaa puristusruuvilla noin 15:1...21:1, mitattuna puristimen päässä vaikuttavien painevaihtelujen perusteella.

Esim. aikaisemmissa US-hakemuksissa selitetyllä tavalla valmistettujen, ahtaissa rajoissa olevia molekyylipainojakautumia omaavien polyetyleenihartsien ainutlaatuinen reologinen käyttäytyminen osoittautuu monella tavoin, kun kelmu muotoillaan soveltamalla letkumaisten kelmujen puhalluspuristusmenetelmää. Jos näitä hartseja käsitellään kaupan saatavissa laitteissa, siis puristimissa, joiden puristusruuvien pituuden ja halkaisijan suhde on $> 21:1$, varsinkin $24:1$, on tehonkulutus suuri ja sulatteen lämpötilat ovat korkeat, jolloin joko puristimen tehontarve tai kuplan jäähtyminen rajoittaa tuotantomäärää alle sen arvon, joka on todettu saavutettavan pienen tiheyden omaavilla suurpaine-polyetyleenihartseilla.

Käytettäessä sen sijaan puristusruuvia, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on $15:1 \dots 21:1$ puristimessa, jota käytetään sulatepuristamiseksi näitä ahtaissa rajoissa olevan molekyylipainojakautuman omaavia etyleeni-polymeraatteja kelmuksi, saadaan tehonkulutus pienenemään ja sulatteen lämpötila laskemaan ja saadaan valmistetuksi hyvälaatuista kelmua.

Pakkauskäyttöihin soveltuvilla kelmulla on oltava eräitä keskenään tasapainossa olevia avainominaisuuksia niiden suoritusvaatimusten täyttämiseksi, jotka ovat oleellisia lopullisten laajan käytön ja kaupallisen hyväksymisen kannalta. Näistä ominaisuuksista mainittakoon kelmun optinen laatu, esim. huntuisuus, kiilto ja läpinäkyvyys. Eräät mekaaniset lujuusominaisuudet, esim. puhkaisulujuus, vetolujuus, iskuiskulujuus, jäykkyys ja repäisylujuus ovat tärkeitä. Helposti turmeltuvia tuotteita pakattaessa ovat höyryn- ja kaasunläpäisykykyominaisuudet tärkeitä. Kelmun käyttäytymiseen pakkauslaitteissa vaikuttavat sellaiset kelmun ominaisuudet kuten kitkakerroin, takertuvuus, kuumasaumattavuus ja taivutuslujuus. Pienen tiheyden omaavalla suurpaine-polyetyleenillä on laaja käyttöala sekä ruokatavaroita että muita tuotteita pakattaessa. Pienen tiheyden omaavasta polyetyleenistä valmistetaan yleisesti pusseja, esim. kuljetussäkkejä, tekstiilipusseja, pesu- ja kuivapesupusseja sekä jätepusseja. Pienen tiheyden omaavaa polyetyleenikelmua voidaan käyttää säiliöiden vuorauksena useita nestemäisiä ja kiinteitä kemikaaleja varten ja suojavaippana erilaisten puisten säiliöiden sisäpuolella. Pienen tiheyden omaavaa polyetyleenikelmua voidaan käyttää monella tavoin maanviljelyksessä ja puutarhaviiljelyksessä, esim. taimien ja viljelmien suojana, kosteuden säilyttämiseksi maassa, hedelmien ja kasvien varastoinniseksi. Lisäksi voidaan pienen tiheyden

omaavaa polyetyleenikelmua käyttää rakennusosalalla, esim. kosteuden tai vesihöyryn sulkuna. Edelleen voidaan pienen tiheyden omaava polyetyleenikeltu pinnoittaa ja painattaa sanomalehdissä, kirjoissa, jne. käytettäväksi.

Edellä mainittujen ominaisuuksien ainutlaatuisen yhdistelmän ansiosta on pienen tiheyden omaava suurpaine-polyetyleni tärkein kaikista pakkaukseen käytetyistä kestopuovikelmuista, ja se edustaa noin 50% tällaisten kelmujen kokonaiskäytöstä pakkaamisessa. Keksinnön mukaiset etyleeni-hiilivetysekapolymeraattikelmut edustavat lopullisten käyttöominaisuuksien entistä parempaa yhdistelmää, ja ne soveltuvat erikoisesti lukuisiin sellaisiin käyttöihin, joissa jo nykyään käytetään pienen tiheyden omaavaa suurpaine-polyetyleniä.

Kelmun minkä tahansa ominaisuuden parannus tai hartsin puristusominaisuuksien parannus tai itse kelmun puristusmenetelmän parannus on erittäin tärkeää, kun otetaan huomioon kelmun soveltuvuus pienen tiheyden omaavan suurpaine-polyetyleenin korvikkeena monissa lopullisissa käyttötapauksissa.

Piirustukset

Kuviot 1, 2 ja 3 esittävät venytysviskositeettia ajan logaritmin funktiona kolmelle eri tyyppille pienen tiheyden omaavaa polyetyleniä.

Kuvio 4 esittää fluidaatiokerrosreaktoria, jossa etyleenin polymeraatteja voidaan valmistaa.

Kuvio 5 esittää kaaviollisesti puristimen putkea, jossa on keksinnön mukainen puristusruuvi.

Kuviot 6 ja 7 havainnollistavat keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn kahden pienpaineisen etyleenipolymeraatin hidasta ohenemista leikkuurasituksen vaikutuksesta, verrattuna kahteen suurpaine-polyetyleenihartsiin, joilla on verrattavissa oleva tiheys ja sulamisindeksi.

On todettu, että menetelmä, jonka mukaan puriste, varsinkin keltu, muotoillaan etyleenipolymeraatista, joka puristimessa sulaa nopeasti ja jossa esiintyy hidasta leikkuuohenemista, kun tämä polymeraatti puristetaan puristimen läpi, jonka puristusruuvien pituuden ja halkaisijan

suhde on noin 15:1...21:1, vähentää tehonkulutusta ja polymeraatin sulatteen lämpötiloja, verrattuna puristeen muotoilemiseen sellaista puristusruuvia käyttäen, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on suurempi kuin 21:1.

Käytettäessä tällaista puristusruuvia, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on noin 15:1...21:1, tällaisten etyleenipolymeraattien sulatepuristamiseksi, saavutetaan myös entistä parempi koneen hyötysuhde verrattuna sellaisen puristusruuvin käyttöön, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on suurempi kuin 21:1. Lisäksi saavutetaan lämpötilan hyväksyttävissä oleva tasaisuus käyttämällä puristusruuvia, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on noin 15:1...21:1.

Etyleenipolymeraatit

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät etyleenipolymeraatit ovat etyleenihomopolymeraatteja tai -sekapolymeraatteja, jotka sisältävät suuren mooliprosentin ($\geq 90\%$) etyleeniä ja pienen mooliprosentin ($\leq 10\%$) yhtä tai useampaa $C_3...C_8$ -alfaolefiineja. Näissä $C_3...C_8$ -alfaolefiineissa ei saa olla mitään haarautumaa minkään hiiliatomin luona, joka on lähempänä kuin neljäs hiiliatomi. Erikoisen edullisesti käytettäviä $C_3...C_8$ -alfaolefiineja ovat propyleeni, buteeni-1, penteeni-1, hekseeni-1 ja okteeni-1.

Etyleenipolymeraattien juoksevuusindeksin ja sulamisindeksin suhde (MFR) on noin $\geq 18... \leq 32$, sopivasti = 22 ...= 32. Juoksevuusindeksin ja sulamisindeksin suhde on eräs toinen keino osoittaa polymeraatin molekyyllipainojakautuma. Tämä rajoissa 22...32 oleva suhde MFR vastaa näin ollen M_w/M_n -arvoaluetta noin 2,7...4,1. Tässä selitettyjen polymeraattien M_w/M_n -arvo on rajoissa noin 2,2...4,1.

Homopolymeraattien tiheys on noin $\geq 0,958... \leq 0,972$ ja sopivasti noin $\geq 0,961... \leq 0,968$.

Sekapolymeraattien tiheys on noin $\geq 0,91... \leq 0,96$ ja sopivasti $\geq 0,917... \leq 0,955$, erikoisen sopivasti noin $\geq 0,917... \leq 0,935$. Sekapolymeraatin tiheyttä määrättyllä sulamisindeksitasolla voidaan ensikädessä säätää sillä $C_3...C_8$ -sekamonomerimäärillä, joka sekapolymeroidaan etyleenin kanssa. Sekamonomerin puuttuessa etyleeni homopolymeroituu keksinnön mukaista katalysaattoria käytettäessä homopolymeraateiksi, joiden

tiheys on noin $\approx 0,96$. Yhä suurempien sekamonomeerimäärien lisääminen sekapolymeraatteihin aiheuttaa tämän sekapolymeraatin tiheyden pienene- mistä. Saman tuloksen saavuttamiseksi tarvittava määrä kutakin erilaista $C_3 \dots C_8$ sekamonomeeriä vaihtelee samoissa olosuhteissa monomeeristä toiseen.

Samojen tulosten saavuttamiseksi sekapolymeraateissa määrättyllä tihey- dellä ja määrättyllä sulamisindeksitasolla tarvitaan eri sekamonomeerejä yhä suurempina moolimäärinä järjestyksessä $C_3 > C_4 > C_5 > C_6 > C_7 > C_8$.

Homopolymeraatin tai sekapolymeraatin sulamisindeksi kuvaa sen mole- kyyllipainoa. Suhteellisen suuren molekyyllipainon omaavilla polyme- raateilla on suhteellisen pieni sulamisindeksi. Erittäin suuren mole- kyyllipainon omaavilla etyleenipolymeraateilla on suuren kuormituksen (HLMI) alainen sulamisindeksi noin 0,0 ja hyvin suuren molekyyli- painon omaavilla etyleenipolymeraateilla on suuren kuormituksen alainen sulamisindeksi (HLMI) noin 0,0...noin 1,0. Keksinnön mukaisten polyme- raattien standardi- eli normaalikuormituksen alainen sulamisindeksi on $\approx 0,0 \dots$ noin 50, sopivasti noin 0,5...35, ja suuren kuormituksen alainen sulamisindeksi (HLMI) noin 11...noin 950. Keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistettujen polymeraattien sulamisindeksi riippuu reaktiossa käytetyn polymerointilämpötilan, sekapolymeraatin tiheyden ja reaktiojärjestelmän vedyn ja monomeerin suhteen yhdistelmästä. Niinpä sulamisindeksi voidaan suurentaa korottamalla polymerointi- lämpötilaa ja/tai pienentämällä polymeraatin tiheyttä ja/tai suurenta- malla vedyn ja monomeerin suhdetta.

Keksinnön mukaisten etyleenipolymeraattien tyydyttämättömien ryhmien pitoisuus on ≤ 1 , tavallisesti $\approx 0,1 \dots \leq 0,3$ C=C/1000 hiiliatomia, ja sykloheksaanilla uutettavissa olevien komponenttien pitoisuus on pienempi kuin 3, sopivasti pienempi kuin noin 2 paino-%

Keksinnön mukaisten etyleenipolymeraattien jäännöskatalysaattori- pitoisuus titaanimetallin miljoonasosina (ppm) lausuttuna on suuruus- luokkaa 0 ppm, kun tuottavuustaso on ≈ 50.000 , ja suuruusluokkaa ≤ 10 ppm, kun tuottavuustaso on ≈ 100.000 , ja suuruusluokkaa ≤ 3 ppm, kun tuottavuustaso on ≈ 300.000 . Valmistettaessa polymeraatteja halogeenipitoisten katalysaattorien avulla, joissa halogeenina on kloori, on polymeraattien Cl-jäännöspitoisuus ≤ 140 ppm, kun tuotta- vuus on ≈ 50.000 , Cl-pitoisuus ≤ 70 ppm, kun tuottavuus on ≈ 100.000 , ja

Cl-pitoisuus on ≤ 21 ppm, kun tuottavuus on ≥ 300.000 . Etyleenipolymeraatteja voidaan helposti valmistaa tuottavuuksin, jotka ovat jopa noin 300.000.

Keksinnön mukaisia polymeraatteja valmistetaan rakeisina materiaaleina, joiden keskimääräinen hiukkaskoko on suuruusluokkaa noin 0,13...1,5 mm, sopivasti noin 0,5...noin 1 mm. Hiukkasten koko on tärkeä tekijä polymeraattihiukkasten saattamiseksi helposti fluidaatiotilaan fluidaatiokerrosreaktorissa, joka selitetään seuraavassa. Keksinnön mukaisten polymeraattien laskeutunut irtotiheys on noin 240...512 g/l.

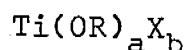
Keksinnön mukaisista homopolymeraateista ja sekapolymeraateista voidaan valmistaa kelmua.

Kelmun valmistamiseksi käytetään sopivasti sellaisia keksinnön mukaisia sekapolymeraatteja, joiden tiheys on noin $\geq 0,917... \leq 0,924$, molekyyli-painojakautuma (MW/Mn) $\geq 2,7... \leq 3,6$, sopivasti noin $\geq 2,8...3,1$, ja standardisulamisindeksi $\geq 0,5... \leq 5,0$, sopivasti noin $\geq 1,0... \leq 4,0$. Kelmujen paksuus on $> 0... \leq 0,25$ mm, sopivasti $> 0... \leq 0,13$ mm.

Suuren aktiviteetin omaava katalysaattori

Keksinnön mukaan käytettävän suuren aktiviteetin omaavan katalysaattorin valmistamiseksi käytettävät yhdisteet käsittävät vähintään yhden titaaniyhdisteen, vähintään yhden magnesiumyhdisteen, vähintään yhden elektro-neja luovuttavan yhdisteen, vähintään yhden aktivaattoriyhdisteen ja vähintään yhden inertin kanninmateriaalin, kuten seuraavassa on määritetty.

Titaaniyhdisteen kaava on



jossa kaavassa R tarkoittaa alifaattista tai aromaattista $\text{C}_1... \text{C}_{14}$ -hiilivetyradikaalia tai ryhmää COR', jossa R' tarkoittaa $\text{C}_1... \text{C}_{14}$ -alifaattista tai aromaattista hiilivetyradikaalia,

X on Cl, Br, J, a on 0 tai 1, b on 2...4 ja $a + b = 3$ tai 4.

Titaaniyhdisteitä voidaan käyttää erikseen tai niiden yhdistelminä, ja näistä yhdisteistä mainittakoon TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)\text{Cl}_3$ ja $\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$.

Magnesiumyhdisteen kaava on



jossa kaavassa X on Cl, Br, J. Näitä magnesiumyhdisteitä voidaan käyttää erikseen tai niiden yhdistelminä, ja niistä mainittakoon MgCl_2 , MgBr_2 ja MgJ_2 . Erikoisen edullisesti magnesiumyhdisteenä käytetään vedetöntä MgCl_2 :a.

Magnesiumyhdistettä käytetään noin 0,5...56 moolia, sopivasti noin 1...10 moolia titaaniyhdisteen moolia kohden keksinnön mukaan käytettävien katalysaattoreiden valmistuksessa.

Titaaniyhdistettä ja magnesiumyhdistettä on käytettävä muodossa, joka helpottaa niiden liukenemista elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen, kuten seuraavassa selitetään.

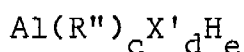
Elektroneja luovuttavana yhdisteenä on orgaaninen yhdiste, joka 25 °C:ssa on nestemäisenä, ja johon titaaniyhdiste ja magnesiumyhdiste liukenevat osittain tai kokonaan. Elektroneja luovuttavat yhdisteet tunnetaan sellaisinaan tai Lewis-emäksinä.

Elektroneja luovuttavista yhdisteistä mainittakoon esimerkkeinä alifaattisten ja aromaattisten karboksyylihappojen alkyyliesterit, alifaattiset eetterit, sykliset eetterit ja alifaattiset ketonit. Näistä elektroneja luovuttavista yhdisteistä käytetään edullisesti tyydyttyjen alifaattisten $\text{C}_1\ldots\text{C}_4$ karboksyylihappojen alkyyliesterit, aromaattisten $\text{C}_7\ldots\text{C}_8$ karboksyylihappojen alkyyliesterit, alifaattisia $\text{C}_2\ldots\text{C}_8$, sopivasti $\text{C}_3\ldots\text{C}_4$ eetterit, syklisiä $\text{C}_3\ldots\text{C}_4$ -eetterit, sopivasti syklisiä C_4 mono- tai dieetteriä, alifaattisia $\text{C}_3\ldots\text{C}_6$ -, sopivasti $\text{C}_3\ldots\text{C}_4$ ketoneja. Erikoisen edullisesti käytetään elektroneja luovuttavina yhdisteinä metyyliformiaattia, etyyliasetaattia, butyyliasetaattia, etyylietteriä, heksyylietteriä, tetrahydrofuraania, dioksaania, asetonia ja metyyli-isobutyryliketonia.

Elektroneja luovuttavia yhdisteitä voidaan käyttää erikseen tai niiden yhdistelminä.

Elektroneja luovuttavaa yhdistettä käytetään noin 2...85, sopivasti noin 3...10 moolia/ti-moolia.

Aktivaattoriyhdisteen kaava on



jossa kaavassa X' on Cl tai OR'', R'' ja R''' ovat samoja tai erilaisia tyydytettyjä C₁...C₁₄ hiilivetyradikaaleja, d on 0...1,5, e on 1 tai 0 ja c + d + e = 3.

Näitä aktivaattoriyhdisteitä voidaan käyttää erikseen tai niiden yhdistelminä ja niistä mainittakoon esimerkkeinä Al(C₂H₅)₃, Al(C₂H₅)₂Cl, Al(i-C₄H₉)₃, Al₂(C₂H₅)₃Cl₃, Al(i-C₄H₉)₂H, Al(C₆H₁₃)₃, Al(C₂H₅)₂H ja Al(C₂H₅)₂(OC₂H₅).

Aktivaattoriyhdistettä käytetään noin 10...400, sopivasti noin 10...100 moolia titaaniyhdisteenmoolia kohden keksinnön mukaan käytettävän katalysaattorin aktivoimiseksi.

Kanninmateriaalit ovat kiinteitä hienojakoisia materiaaleja, jotka ovat inerttejä katalysaattoriseoksen muihin komponentteihin ja reaktiojärjestelmän muihin aktiivisiin komponentteihin nähden. Näistä kanninmateriaaleista mainittakoon epäorgaaniset materiaalit, kuten piin ja alumiinin oksidit ja molekyyliseulat, ja orgaaniset materiaalit, kuten olefiinipolymeraatit, esim. polyetyleni. Kanninmateriaaleja käytetään kuivina jauheina, joiden keskimääräinen hiukkaskoko on noin 10...250, sopivasti noin 50...150 µm. Nämä materiaalit ovat myös sopivasti huokoisia, ja niiden pinta on ≥ 3 , sopivasti $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Kanninmateriaalin on oltava kuiva, toisin sanoen siinä ei saa olla absorboitunutta vettä. Kuivaus tehdään tavallisesti kuumentamalla tai esikuivaamalla kanninmateriaali kuivalla inertillä kaasulla ennen käyttöä. Epäorgaanista kanninta voidaan myös käsitellä noin 1...8 paino-prosentilla yhtä tai useampaa edellä selitettyä alumiinialkyyliyhdistettä kantimen aktivoimiseksi vieläkin enemmän.

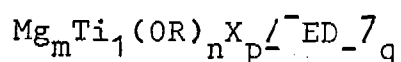
Katalysaattorin valmistus

Keksinnön mukaan käytettävä katalysaattori valmistetaan siten, että ensin valmistetaan esiseos titaaniyhdisteestä, magnesiumyhdisteestä ja elektroneja luovuttavasta yhdisteestä, kuten seuraavassa selitetään. Kanninmateriaali voidaan sitten kyllästää esiseoksella ja sitten käsitellä aktivaattoriyhdisteellä yhdessä tai useammassa vaiheessa, kuten seuraavassa selitetään. Vaihtoehtoisesti esiyhdistettä käsitellään kanninmateriaalilla ja aktivaattoriyhdisteellä yhdessä tai useammassa vaiheessa, kuten seuraavassa selitetään.

Esiseos muodostetaan liuottamalla titaaniyhdiste ja magnesiumyhdiste elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen lämpötilassa, joka on noin 20 °C...elektroneja luovuttavan yhdisteen kiehumapiste. Titaaniyhdiste voidaan lisätä elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen ennen magnesiumyhdisteen lisäämistä tai tämän jälkeen tai samanaikaisesti. Titaaniyhdisteen ja magnesiumyhdisteen liukenemista voidaan helpottaa sekoittamalla, ja eräissä tapauksissa keittämällä näitä molempia yhdisteitä elektroneja luovuttavassa yhdisteessä palautustislausta soveltaen. Kun titaaniyhdiste ja magnesiumyhdiste ovat lienneet, eristetään esiseos kiteyttämällä tai saostamalla alifaattisen tai aromaattisen C₅...C₈ hiilivedyn, esim. heptaanin, isopentaanin tai bentseenin avulla.

Kiteytynyt tai saostunut esiseos eristetään hienoina vapaasti valuvina hiukkasina, joiden hiukkasten keskip koko on noin 10...100 µm, ja laskeutunut massatiheys on noin 288...528 g/l.

Edellä selitetyllä tavalla valmistetun esiseoksen kaava on



jossa kaavassa ED tarkoittaa elektroneja luovuttavaa yhdistettä,

m on = 0,5...= 56, sopivasti = 1,5...= 5,0

n on 0,1 tai 2

p on = 2...= 116, sopivasti = 6...= 14,

q on = 2...= 85, sopivasti = 4...= 11,

R on alifaattinen tai aromaattinen C₁...C₁₄ hiilivetyradikaali tai COR', jossa R' on alifaattinen tai aromaattinen C₁...C₁₄ -hiilivetyradikaali,

ja X on Cl, Br, J tai niiden seos.

Esiseos voidaan sitten kyllästää painosuhteessa noin 0,033...1, sopivasti noin 0,1...0,33 osaa esiseosta kanninmateriaalin yhtä paino-osaa kohden.

Kuivattu aktivoitu kannin voidaan kyllästää esiseoksella liuottamalla tämä esiseos elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen ja tämän jälkeen sekoittamalla täten liuotettu esiseos kantimeen tämän kyllästämiseksi. Tämän jälkeen liuotin poistetaan kuivaamalla $\leq 70^{\circ}\text{C}$:ssa.

Kannin voidaan myös kyllästää esiseoksella lisäämällä kannin liuokseen, jossa esiseoksen kemialliset raaka-aineet on liuotettu elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen, siis eristämättä esiseosta tästä liuoksesta. Tämän jälkeen ylimääräinen elektroneja luovuttava yhdiste poistetaan kuivaamalla $\leq 70^{\circ}\text{C}$:ssa.

Esiseos voidaan vaihtoehtoisesti laimentaa kanninmateriaalilla. Esiseos voidaan laimentaa ennen kuin se on kokonaan tai täydellisesti aktivoitu, kuten seuraavassa selitetään, tai aktivoinnin yhteydessä. Esiseos laimennetaan mekaanisesti sekoittamalla noin 0,033...1, sopivasti noin 0,1...0,33 paino-osaa esiseosta 1 paino-osaan kanninmateriaalia.

Keksinnön mukaisessa fluidaatiokerrosmenetelmässä käytettävä esiseos on aktivoitava täydellisesti, toisin sanoen sitä on käsiteltävä riittävän suurella määrällä aktivaattoriyhdistettä tässä esiseoksessa olevien Ti-atomien muuttamiseksi aktiiviseen tilaan.

Käyttökelpoisen katalysaattorin valmistamiseksi on todettu välttämättömäksi suorittaa aktivointi siten, että ainakin viimeinen aktivointivaihe suoritetaan ilman liuotinta siten, että täysin aktiivista katalysaattoria ei tarvitse kuivata liuottimen poistamiseksi siitä. Aktivointimenetelmä selitetään seuraavassa kyllästetyn esiseoksen (A) yhteydessä, jolloin esiseos laimennetaan kanninmateriaalilla (B).

A. Kyllästetyn esiseoksen aktivointi

Aktivointi suoritetaan vähintään kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa piidioksidin kyllästetty esiseos saatetaan reagoimaan ja osittain pelkistymään käyttämällä riittävän paljon aktivaattori-

yhdistettä niin, että saadaan osittain aktivoitunut esiseos, jossa aktivaattoriseoksen ja Ti:n moolisuhde on noin 1...10:1, sopivasti noin 4...8:1. Tämä osapelkistysreaktio suoritetaan sopivasti hiilivetyliuotinlietteessä, minkä jälkeen saatu seos kuivataan liuottimen poistamiseksi 20...80 °C:ssa, sopivasti 50...70 °C:ssa. Tässä osa-aktivointimenetelmässä voidaan aktivaattoriyhdistettä käyttää absorboituneena kanninmateriaaliin, jota käytetään esiseoksen kantimena. Saatu tuote on vapaasti valuvaa kiinteää hienojakoista materiaalia, joka voidaan helposti syöttää polymerointireaktoriin. Osa-aktivoitu ja kyllästetty esiseos on kuitenkin parhaimmillaankin vain heikosti aktiivinen polymerointikatalysaattori tässä selitetyssä polymerointimenetelmässä. Tämän osa-aktivoitun ja kyllästetyn esiseoksen aktivoimiseksi riittävästi etyleenin polymerointia varten on enemmän aktivaattoriyhdistettä lisättävä polymerointireaktoriin esiseoksen aktivoimiseksi täydellisesti reaktorissa. Tämä lisämäärä aktivaattoriyhdistettä ja osa-aktivoitu kyllästetty esiseos syötetään sopivasti reaktoriin erillisten syöttöjohtojen kautta. Aktivaattoriyhdisteen lisämäärä voidaan suihkuttaa reaktoriin hiilivetyliuottimen, kuten isopentaanin, heksaanin tai mineraaliöljyn liuoksena. Tämä liuos sisältää tavallisesti noin 2...30 paino-% aktivaattoriyhdistettä. Aktivaattoriyhdisteen lisämäärää lisätään reaktoriin niin paljon, että reaktorissa saadaan syntymään yhdessä osittain aktivoitun esiseoksen kanssa syötettyjen aktivaattoriyhdiste- ja titaaniyhdistemäärien kanssa Al/Ti-moolisuhde noin 10...400, sopivasti noin 15...60. Reaktoriin syötetty aktivaattoriyhdisteen lisämäärä reagoi reaktorissa olevan titaaniyhdisteen kanssa tämän aktivoimiseksi täydellisesti.

B. Aktivointi siinä tapauksessa, että esiseos on laimennettu kanninmateriaalilla

Kaksi menetelmää on kehitetty tämän tuloksen saavuttamiseksi. Toisen menetelmän mukaan esiseos aktivoidaan täydellisesti reaktorin ulkopuolella ilman liuotinta sekoittamalla esiseos kuivana aktivaattoriyhdisteeseen. Tässä kuivasekoitusmenetelmässä aktivaattoriyhdistettä sopivasti käytetään kanninmateriaaliin absorboituneena. Tämän menetelmän haittana on kuitenkin, että saatu kuiva täysin aktivoitunut katalysaattori on itsestään syttyvää siinä tapauksessa, että se sisältää >10 paino-% aktivaattoriyhdistettä.

Toisessa edullisemmassa katalysaattorin aktivointimenetelmässä esiseos aktivoidaan osittain polymerointireaktorin ulkopuolella aktivaattoriyhdisteellä, joka on hiilivetylietteenä, minkä jälkeen hiilivetyliuotin poistetaan kuivaamalla ja osittain aktivoitu esiseos syötetään polymerointireaktoriin, jossa aktivointi suoritetaan loppuun lisäämällä enemmän aktivaattoriyhdistettä.

Katalysaattoria valmistettaessa kuivasekoitusmenetelmän mukaan kiinteä hienojakoinen esiseos lisätään ja sekoitetaan tasaiseksi huokoisen kanninmateriaalin kiinteisiin hiukkasiin, joihin aktivaattoriyhdiste absorboituu. Aktivaattoriyhdiste saatetaan absorboitumaan kanninmateriaaliin tämän aktivaattoriyhdisteen hiilivetyliuoksesta siten, että saadaan noin 10...50 paino-% aktivaattoriyhdistettä ja 90...50 paino-% kanninmateriaalia. Käytettävät määrät esiseosta, aktivaattoriyhdistettä ja kanninmateriaalia ovat sellaiset, että saadaan haluttu Al/Ti-moolisuhde ja valmis seos, jossa esiseoksen ja kanninmateriaalin painosuhde on pienempi kuin noin 0,50 ja sopivasti pienempi kuin noin 0,33. Tämä kanninmateriaalin määrä johtaa siis aktivoidun katalysaattorin tarvittavaan laimenemiseen siten, että katalysaattorin polymerointi-aktiviteettia voidaan halutulla tavalla säätää reaktorissa. Siinä tapauksessa, että lopulliset seokset sisältävät noin $\geq$ 10 paino-% aktivaattoriyhdistettä, ovat ne itsestään syttyviä. Kuivasekoitus-käsittelyn aikana, joka suoritetaan huoneenlämmössä (25 °C:ssa) tai alemmassa lämpötilassa, kuivaa seosta sekoitetaan perusteellisesti lämpötilan kohoamisen välttämiseksi seuraavan eksotermisen pelkistysreaktion aikana. Muodostuva katalysaattori saadaan täten täydellisesti pelkistetyksi ja aktivoiduksi, ja se voidaan syöttää polymerointireaktoriin ja käyttää sellaisenaan. Se on vapaasti valuvaa hienojakoista materiaalia.

Toisessa ja parhaiten soveltuvassa katalysaattorin aktivointimenetelmässä suoritetaan aktivointi vähintään kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa kanninmateriaalilla laimennettu kiinteä hienojakoinen esiseos saatetaan reagoimaan ja osittain pelkistymään käyttämällä riittävän paljon aktivaattoriyhdistettä niin, että saadaan osittain aktivoitunut esiseos, jossa aktivaattoriseoksen ja Ti:n moolisuhde on noin 1:10. 1...10:1, sopivasti noin 4...8:1. Tämä osapelkistysreaktio suoritetaan sopivasti hiilivetyliuotinlietteessä, minkä jälkeen saatu seos kuivataan liuottimen poistamiseksi 20...80 °C:ssa, sopivasti 50...70 °C:ssa.

Tässä osa-aktivointimenetelmässä voidaan aktivaattoriyhdistettä käyttää absorboituneena kanninmateriaaliin, jota käytetään aktivaattoriyhdisteen laimentamiseksi. Saatu tuote on vapaasti valuvaa kiinteää hienojakoista materiaalia, joka voidaan helposti syöttää polymerointireaktoriin. Osa-aktivoitu esiseos on kuitenkin parhaimmillaankin vain heikosti aktiivinen polymerointikatalysaattori keksinnön mukaisessa menetelmässä. Tämän osa-aktivoitun esiseoksen aktivoimiseksi riittävästi etyleenin polymerointia varten on enemmän aktivaattoriyhdistettä lisättävä polymerointireaktoriin esiseoksen aktivoimiseksi täydellisesti reaktorissa. Tämä lisämäärä aktivaattoriyhdistettä ja osa-aktivoitu esiseos syötetään sopivasti reaktoriin erillisten syöttöjohtojen kautta. Aktivaattoriyhdisteen lisämäärä voidaan suihkuttaa reaktoriin hiilivetyliuottimen, kuten isopentaanin, heksaanin tai mineraaliöljyn liuoksena. Tämä liuos sisältää tavallisesti noin 2...30 paino-% aktivaattoriyhdistettä. Aktivaattoriyhdiste voidaan myös lisätä reaktoriin kiinteänä ja absorboituneena kanninmateriaaliin. Kanninmateriaali sisältää tätä tarkoitusta varten tavallisesti 10...50 paino-% aktivaattoria. Aktivaattoriyhdisteen lisämäärää lisätään reaktoriin niin paljon, että reaktorissa saadaan syntymään yhdessä osittain aktivoitun esiseoksen kanssa syötettyjen aktivaattoriyhdiste- ja titaaniyhdistemäärien kanssa Al/Ti-moolisuhde noin 10...400, sopivasti noin 15...60. Reaktoriin syötetty aktivaattoriyhdisteen lisämäärä reagoi reaktorissa olevan titaaniyhdisteen kanssa tämän aktivoimiseksi täydellisesti.

Jatkuvassa kaasufaasimenetelmässä, kuten seuraavassa selitettävässä fluidaatiokerrosmenetelmässä, syötetään reaktoriin jatkuvasti tarvittavat määrät osittain tai täydellisesti aktivoitua esiseosta tai kantimeen kyllästetyn osittain aktivoitun esiseoksen tarvittavat määrät ja tarvittavat määrät aktivaattoriyhdistettä, jotka tarvitaan osittain aktivoituneen esiseoksen aktivoimiseksi täydellisesti jatkuvan polymerointimenetelmän aikana niiden aktiivisten katalysaattorimäärien korvaamiseksi, jotka kuluvat loppuun reaktion aikana.

Polymerointireaktio

Polymerointireaktio suoritetaan saattamalla monomeerien yhden tai useamman virta kaasufaasimenetelmässä, kuten seuraavassa selitettävässä fluidaatiokerrosmenetelmässä, katalysaattorimyrkkyjen, kuten kosteuden, hapen, CO:n, CO₂ :n ja asetyleenin pääasiallisesti puuttuessa kosketuk-

seen katalyyttisesti tehokkain määrin käytetyn täydellisesti aktivoidun esiseoksen (katalysaattorin) kanssa riittävässä lämpötilassa ja paineessa polymeroitumisreaktion käynnistämiseksi.

Sekapolymeraattien halutun tiheysalueen saavuttamiseksi on välttämätöntä sekapolymeroida etyleenin kanssa riittävän paljon $\geq$ C_3 -sekamonomeerejä siten, että sekapolymeraatissa saadaan $\geq 1...10$ mooli-% $C_3...C_8$ -sekamonomeeriä. Tämän tuloksen saavuttamiseksi tarvittava sekamonomeerimäärä riippuu kulloinkin käytetystä yhdestä tai useammasta sekamonomeeristä.

Seuraavassa on lueteltu eri sekamonomeerien mooleina lausutut määrät, jotka on sekapolymeroitava etyleenin kanssa polymeraattien saamiseksi, joilla on haluttu tiheysalue halutun sulamisindeksin yhteydessä. Tässä luettelossa on myös esitetty tällaiset sekamonomeerien ja etyleenin suhteelliset moolikonsentraatiot, monomeerien uudelleen kierrätetyssä kaasuvirrassa kun reaktorissa vallitsevat reaktion tasapainoiset olosuhteet.

C_x -sekamonomeeri	C_x/C_2 moolisuhde- kaasufaasissa tasa- painotilan vallitessa	C_x/C_2 -moolisuhde polymeraatissa
propyleeni	0,12...0,9	0,01...0,09
buteeni-1	0,1...0,5	0,006...0,08
penteeni-1	0,05...0,2	0,005...0,07
hekseeni-1	0,02...0,15	0,004...0,06
okteeni-1	0,015...0,08	0,003...0,04
4-metyylipenteeni-1	0,02...0,15	0,004...0,06
hepteeni-1	0,017...0,10	0,003...0,04

Reaktoriin syötetään suuremmat kaasusuhteet kuin mitä kaasufaasissa tarvitaan näiden suhteiden pysyttämiseksi reaktion aikana.

Kuvio 4 esittää fluidaatiokerroksen käyttöön perustuvaa reaktiojärjestelmää, jota voidaan käyttää keksinnön mukaista menetelmää sovellettaessa. Tämän kuvion mukaan reaktorissa 10 on reaktiovyöhyke 12 ja nopeuden alentamisvyöhyke 14.

Reaktiovyöhykkeessä 12 on kerros kasvavia polymeraattihiukkasia, mutoutuneita polymeraattihiukkasia ja pienehkö määrä katalysaattorihiukkasia, jotka kaikki joutuvat fluidaatiotilaan polymeroitavien ja modifioitavien kaasukomponenttien virratessa jatkuvasti täydennyskaasuna ja uudelleenkierrätettynä kaasuna reaktiovyöhykkeen läpi voimakkaasti liikkuvan fluidaatiotilassa olevan kerroksen ylläpitämiseksi on kaasumassan virrattava kerroksen läpi nopeudella, joka on suurempi kuin se minimivirtausnopeus G_{mf} , joka vaaditaan fluidaatiotilan saavuttamiseksi, jolloin nopeus sopivasti on noin 1,5...noin $10 \times G_{mf}$ ja edullisesti noin 3...noin $6 \times G_{mf}$. Lyhennettä G_{mf} käytetään kaasumassan sen minimivirtauksen osoittamiseksi, joka on tarpeen fluidaatiotilan saavuttamiseksi. (C.Y. Wen ja Y.H. Yu, "Mechanics of Fluidization" Chemical Engineering Progress Symposium Series, Vol. 62, siv. 100...11 (1966)).

On oleellista, että kerros aina sisältää hiukkasia paikallistuneiden "kuumien kohtien" muodostumisen estämiseksi ja hienojakoisen katalysaattorin sulkemiseksi ja jakamiseksi kautta koko reaktiovyöhykkeen. Valmistusta aloitettaessa reaktiovyöhykkeeseen tavallisesti panostetaan pohjaksi hienojakoisia polymeraattihiukkasia, ennen kuin kaasuvirta käynnistetään. Nämä hiukkaset voivat olla samaa polymeraattia kuin tullaan valmistamaan tai muuta polymeraattia. Siinä tapauksessa, että käytetään muun polymeraatin hiukkasia, poistetaan nämä yhdessä haluttujen muodostuneiden polymeraattihiukkasten kanssa ensimmäisenä tuote-eränä. Vähitellen haluttua polymeraattia olevat hiukkaset korvaavat käynnistyskerroksen fluidaatiotilassa olevalla kerroksella.

Fluidaatiokerroksessa käytetty osittain tai täydellisesti aktivoitu esiseos (katalysaattori) varastoidaan sopivasti käyttöä varten säiliössä 32, jolloin suojakaasuna käytetään varastoituun materiaaliin nähden inerttiä kaasua, esim. tyyppiä tai argonia.

Fluidaatio aikaansaadaan uudelleenkierrättämällä suuri kaasumäärä kerrokseen ja sen läpi, tyypillisesti suuruusluokkaa 50 kertaa niin suuri määrä uudelleenkierrätettyä kaasua kuin täydennyskaasua. Fluidaatiokerros näyttää yleisesti liikkuvien hiukkasten tiiviiltä massalta, joka virtaa vapaana pyörteenä kerroksen läpi puhalletun kaasun vaikutuksesta. Kerroksessa esiintyvä paineen aleneminen on yhtä suuri tai hiukan suurempi kuin kerroksen massa jaettu sen poikkileikkauksella, ja riippuu täten reaktorin muodosta.

Täydennyskaasua syötetään kerrokseen yhtä paljon kuin hienojakoista polymeraattituotetta poistetaan siitä. Täydennyskaasun koostumus määrätään kaasu-analysaattorin 16 avulla, joka on sijoitettu kerroksen yläpuolelle. Tämä analysaattori määrittää uudelleenkierrätetyn kaasun koostumuksen, ja täydennyskaasun koostumus säädetään tämän mukaan siten, että reaktiovyöhykkeessä saadaan ylläpidetyksi pääasiallisesti vakio-tilassa oleva kaasuseos.

Täydellisen fluidaatiotilan saavuttamiseksi johdetaan uudelleenkierrätetty kaasu ja haluttaessa osa täydennyskaasusta reaktoriin kerroksen alapuolella sijaitsevassa kohdassa. Tämän palautuskohdan yläpuolella on kaasun jakelulevy 20 kerroksen fluidaatiotilan edistämiseksi.

Kaasuvirran se osa, joka ei reagoi kerroksessa, muodostaa uudelleenkierrätetyn kaasun, joka poistetaan polymerointivyöhykkeestä, sopivasti saattamalla se virtaamaan kerroksen yläpuolella olevaan nopeuden alentamisvyöhykkeeseen 14, josta mukana kulkeutuneet hiukkaset mahdollisesti voivat pudota takaisin kerrokseen. Hiukkasten palautumista voidaan helpottaa syklonin 22 avulla, joka voi olla nopeuden alentamisvyöhykkeen eräänä osana tai sijaita tämän ulkopuolella. Uudelleenkierrätettävä kaasu voidaan haluttaessa tämän jälkeen johtaa suodattimen 24 läpi, joka on suunniteltu poistamaan pienet hiukkaset kaasun suurilla virtausnopeuksilla pölyn estämiseksi koskettamasta lämmönsiirtopintoja ja kompressorin siipiä.

Uudelleenkierrätetty kaasu puristetaan sitten kokoon kompressorissa 25 ja johdetaan tämän jälkeen lämmönvaihtimen 26 läpi, jossa siitä poistetaan reaktiolämpöä, ennen kuin kaasu johdetaan takaisin kerrokseen. Reaktiolämpöä jatkuvasti poistettaessa ei mitään sanottavaa lämpötilagradienttia näytä esiintyvän kerroksen yläosassa. Sen sijaan tulokaasun lämpötilan ja kerroksen muun lämpötilan välinen lämpötilagradientti esiintyy kerroksen pohjassa noin 15...30 cm korkeudella. Täten on havaittu, että kerros melkein välittömästi säättää uudelleenkierrätetyn kaasun lämpötilan fluidaatiokerroksen tämän pohjavyöhykkeen yläpuolella siten, että tämä lämpötila sopeutuu kerroksen muun osan lämpötilaan niin, että pääasiallisesti vakiolämpötila vallitsee stabiileissa olosuhteissa. Uudelleenkierrätetty kaasu palautetaan sitten reaktoriin tämän pohjan 18 luona ja fluidaatiokerrokseen jakelulevyn 20 läpi. Kompressorin 25 voidaan myös sijoittaa lämmönvaihtimen 26 ylävirran puolelle.

Monomeerit syötetään reaktoriin kaasun tulojohdosta 18. $C_5 \dots C_8$ -sekamonomeerien tiivistymisen välttämiseksi reaktiojärjestelmässä on siinä tapauksessa, että tällaiset $C_5 \dots C_8$ -sekamonomeerejä käytetään kaasuseoksessa tämän kaasuseoksen lämpötila reaktiojärjestelmässä pidettävä seoksen kastepisteen yläpuolella. Tämä tehdään ensi kädessä pitämällä kaasuseoksen lämpötila vähintään noin $3 \dots 10^\circ C$ kaasuseoksen kastepisteen yläpuolella, mikä voi tapahtua säätämällä lämmönvaihtimen 26 jäähdytysväliaineen lämpötilaa. Mahdollisesti lämmönvaihtimen 26 jäähdytyspintoihin tiivistyvät $C_5 \dots C_8$ -sekamonomeerit haihtuvat helposti uudelleen joutuessaan kosketukseen koko uudelleenkierrätetyn kaasuvirran tai sen osan kanssa, joka pidetään kastepisteen yläpuolella olevassa lämpötilassa.

Jakelulevyllä 20 on tärkeä tehtävä reaktorin toiminnassa. Fluidaatio-kerros sisältää kasvavia ja muotoutuneita hienojakoisia polymeraattihiukkasia samoin kuin katalysaattorihiukkasia. Koska polymeraattihiukkaset ovat kuumia ja mahdollisesti aktiivisia, on ne estettävä laskeutumasta, sillä siinä tapauksessa, että lepotilassa oleva massa pääsee syntymään, voi tässä massassa mahdollisesti oleva aktiivi katalysaattori jatkaa reaktiota ja aiheuttaa sulautumista. On näin ollen tärkeää kierrättää hajottavaa kaasua kerroksen läpi riittävällä nopeudella fluidaatiotilan ylläpitämiseksi kerroksen pohjassa. Jakelulevy 20 hoitaa tämän tehtävän, ja levynä voi olla seula, lovettu levy, lävistetty levy, "kuplakupu"-tyyppiä oleva levy, jne. Levyn elementit voivat olla kiinteitä, tai levy voi olla US-patentissa 3.298.792 selitettyä liikkuvaa tyyppiä. Riippumatta levyn rakenteesta on levyn saatettava uudelleenkierrätetty kaasu virtaamaan kerroksen pohjassa olevien hiukkasten läpi näiden hiukkasten pitämiseksi fluidaatio-tilassa, ja levyn on myös kannatettava hartsihiukkasten levossa olevaa kerrosta, kun reaktori ei ole käytössä. Levyn liikkuvia elementtejä voidaan käyttää levyille tai levyyn tarttuneiden polymeraattihiukkasten irroittamiseksi.

Vetyä voidaan käyttää ketjunsiiirtoaineena keksinnön mukaisessa polymeroitireaktiossa. Käytetty vedyn ja etyleenin suhde vaihtelee rajoissa noin 0...noin 2,0 moolia vetyä kaasuvirrassa olevan monomeerin moolia kohden.

Kaasuvirrassa voi myös olla mitä tahansa katalysaattoriin ja reaktio-komponentteihin nähden inerttiä kaasua. Aktivaattoriyhdiste lisätään

Kaasuvirrassa voi myös olla mitä tahansa katalysaattoriin ja reaktio-komponentteihin nähden inerttiä kaasua. Aktivaattoriyhdiste lisätään reaktiojärjestelmään sopivasti kaasun virtausradan kuumimmassa kohdassa, joka tavallisesti on alavirran puolella lämmönvaihtimesta 26. Niinpä aktivaattori voidaan syöttää kaasun kierrätysjärjestelmään jakelulaitteesta 27 johtoa 27A myöten.

Keksinnön mukaisten katalysaattoreiden lisäksi voidaan valmistettujen sekapolymeraattien sulamisindeksi-arvojen suurentamiseksi molekyylipainon säätö- tai ketjunsiiirtoaineena käyttää yhdessä vedyn kanssa yhdisteitä, joiden rakenne on $Zn(R_a)(R_b)$, jossa kaavassa R_a ja R_b tarkoittavat samoja tai erilaisia alifaattisia tai aromaattisia $C_1 \dots C_{14}$ hiilivetyradikaaleja. Reaktorin kaasuvirrassa voidaan käyttää noin 0...50, sopivasti noin 20...30 moolia tätä Zn-yhdistettä (laskettuna Zn:nä) reaktorissa olevan titaaniyhdisteen moolia kohden (laskettu Ti:na). Sinkkiyhdiste johdetaan reaktoriin sopivasti laimeana (2...30 paino-%) liuoksena hiilivetyliuotteessa, tai absorboituneena kiinteään laimennusmateriaaliin, esim. edellä selitetyjä tyyppisiä olevaan piidioksidiin, noin 10...50 paino-% suuruisin määrin. Nämä seokset ovat usein itsestään syttyviä. Sinkkiyhdiste voidaan lisätä yksistään tai yhdessä aktivaattoriyhdisteen mahdollisten lisäerien kanssa, jotka on lisättävä reaktoriin ei-näytetystä syöttölaitteesta, joka voisi sijaita jakelulaitteen 27 vieressä lähellä kaasun kierrätysjärjestelmän kuuminta osaa.

On oleellista, että fluidaatiokerrosreaktori toimii lämpötilassa, joka on polymeeraattihiukkasten sintrautumislämpötilan alapuolella. Etyleenisekapolymeraattien valmistamiseksi keksinnön mukaisen menetelmän avulla on käyttölämpötila noin 30...115 °C, sopivasti noin 75...95 °C. Rajoissa noin 75...95 °C olevia lämpötiloja käytetään tuotteiden valmistamiseksi, joiden tiheys on noin 0,91...0,92, ja lämpötiloja noin 80...100 °C käytetään tuotteiden valmistamiseksi, joiden tiheys on noin > 0,92... 0,94 ja lämpötiloja noin 90...115 °C käytetään tuotteiden valmistamiseksi joiden tiheys on > 0,94.

Fluidaatiokerrosreaktori saatetaan toimimaan paineissa, jotka ovat jopa noin 6,9 MPa ja sopivasti noin 1...2,4 MPa, jolloin suurempien paineiden käyttäminen näissä rajoissa edistää lämmönsiirtoa, koska suurentunut paine suurentaa kaasun tilavuusyksikön lämpökapasiteettia.

Osittain tai täydellisesti aktivoitua esiseosta suihkutetaan yhtä suurin määrin kuin sitä kulutetaan kerroksen kohtaan 30, joka sijaitsee jakelulevyn 20 yläpuolella. Katalysaattori suihkutetaan sopivasti kohtaan, joka sijaitsee kerroksen pohjasta ylöspäin etäisyyden, joka on noin $1/4 \dots 3/4$ kerroksen korkeudesta. Katalysaattorin suihkuttaminen jakelulevyn yläpuolella olevaan kohtaan on keksinnön eräs tärkeä tunnusmerkki. Koska tässä selitetyt katalysaattorit ovat erittäin aktiivisia, voi täysin aktivoituneen katalysaattorin suihkuttaminen jakelulevyn alapuolella olevaan alueeseen johtaa siihen, että polymeeroituminen alkaa jo täällä, mikä mahdollisesti aiheuttaa jakelulevyn tukkeutumisen. Liikkuvaan kerrokseen tehty suihkutusta myötävaikuttaa sen sijaan katalysaattorin jakamisessa kautta koko kerroksen ja estää suuren katalysaattorikonsentraation omaavien paikallisten kohtien muodostumisen, jotka voisivat aiheuttaa "kuumien kohtien" syntymistä.

Katalysaattoriin nähden inerttiä kaasua, esim. typpeä tai argonia, käytetään osittain tai täydellisesti pelkistetyn esiseoksen ja mahdollisesti vielä tarvittavan aktivaattoriyhdisteen tai ei-kaasumaisen ketjunsiiirtoaineen siirtämiseksi kerrokseen.

Kerroksen tuotantonopeutta säädetään katalysaattorin suihkutusmäärän avulla. Tuotantoa voidaan suurentaa yksinkertaisesti lisäämällä katalysaattorin suihkutusta, ja pienentää vähentämällä katalysaattorin suihkutusta.

Koska suihkutetun katalysaattorimäärän jokainen muutos muuttaa kehittyvän reaktiolämmön määrää, säädetään kierrätyskaasun lämpötilaa ylöspäin tai alaspäin siten, että se sopeutuu kehittyvän lämpötilan muutokseen. Tämän ansiosta saadaan kerroksen lämpötila pysymään pääasiallisesti vakiona. Sekä fluidaatiokerros että uudelleenkierrätetyn kaasun jäädytysjärjestelmä on tietenkin täydellisesti instrumentoitava kerroksen mahdollisen lämpötilanmuutoksen ilmaisemiseksi siten, että koneenkäyttäjä voi sopivasti säätää uudelleen kierrätetyn kaasun lämpötilaa.

Määrätyissä käyttöolosuhteissa fluidaatiokerroksen korkeus pidetään pääasiallisesti vakiona poistamalla osa kerroksesta tuotteena yhtä suurin määrin kuin hienojakoista polymeraattituotetta muodostuu. Koska kehittyvä lämpötila on suoraan verrannollinen tuotteen muodostumiseen,

saadaan kaasun vakionopeudella hienojakoisen polymeraatin muodostumismäärä mittaamalla kaasun lämpötilan nousu reaktorissa (tulokaasun lämpötilan ja lähtökaasun lämpötilan ero).

Hienojakoinen polymeraattituote poistetaan parhaiten jatkuvasti kohdassa 34, joka sijaitsee jakelulevyn 20 luona tai lähellä tätä, suspensiona kaasuvirran erään osan kanssa, joka tuuletetaan pois, ennen kuin hiukkaset laskeutuvat, jotta estettäisiin jatkuva polymeroituminen ja sintrautuminen, kun hiukkaset saavuttavat lopullisen kokoamisvyöhykkeensä. Tätä suspensiokaasua voidaan myös käyttää tuotteen siirtämiseksi toisesta reaktorista toiseen reaktoriin, kuten edellä jo mainittiin.

Hienojakoinen polymeraattituote poistetaan sopivasti kahden ajastetun venttiilin 36 ja 38 perättäistoiminnan avulla, jotka venttiilit muodostavat erotusvyöhykkeen. Venttiilin 38 ollessa suljettuna on venttiili 36 avattuna siten, että kaasua ja tuotetta oleva tulppa pääsee vyöhykkeeseen 40, joka sijaitsee näiden venttiilien välillä. Tämän jälkeen venttiili 38 avataan tuotteen päästämiseksi ulkopuoliseen talteenottovyöhykkeeseen. Tämän jälkeen venttiili 38 suljetaan odottamaan tuotteen seuraavaa talteenottoa.

Fluidaatiokerrosreaktori on varustettu sopivalla tuuletusjärjestelmällä kerroksen tuulettamiseksi käynnistämisen ja käytön lopettamisen yhteydessä. Reaktorissa ei tarvita sekoitusvälineitä ja/tai seinämien pyyhkäisyvälineitä.

Keksinnön mukaiset tässä selitetyt katalysaattorijärjestelmät antavat fluidaatiokerroksessa tuotteen, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on rajoissa noin 0,13...1,5 mm, sopivasti noin 0,5...1,0 mm.

Kaasumaista monomeeriä syötetään täydennysvirtana yhdessä inerttien kaasumaisten laimentimien kanssa tai ilman näitä, reaktoriin siten, että tuotos on noin 32...160 g/l/h.

Tässä käytetty sanonta raakahartsit tai -polymeraatti tarkoittaa rakeista hartsia sellaisenaan kuin se saadaan polymerointireaktorista.

2) Keltu

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistetun kelmun paksuus on

suurempi kuin noin 0,0025...noin 0,5 mm, sopivasti suurempi kuin noin 0,0025...0,25 mm, ja edullisesti suurempi kuin noin 0,0025...0,1 mm. Viimeksi mainitun 0,0025...0,1 mm paksun kelmun ominaisuudet ovat seuraavat: puhkaisulujuus suurempi kuin noin 318 kgcm/mm, lopullinen piteneminen suurempi kuin noin 400%, lämpökutistuma pienempi kuin noin 3% sen jälkeen, kun kelmu on lämmitetty 105...110 °C:een ja jäädytetty huoneenlämpöön, vetoiskulujuus suurempi kuin noin 425...noin 1690 kgm/cm³, ja vetolujuus suurempi kuin noin 13,8...noin 48,2 MPa.

Kelmuun voidaan ennestään tunnetun käytännön mukaan lisätä erilaisia tavanomaisia lisäaineita, kuten liukuaineita, takertumista estäviä aineita ja hapettumista estäviä aineita.

Kelmun puhalluspuristus

Kelmut voidaan puristaa soveltamalla letkumaisen kelmun puhalluspuristusta. Tässä menetelmässä polymeraattia, jonka molekyylipaino on ahtaissa rajoissa, sulatepuristetaan puristimen läpi, jossa on puristusruuvi, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on 15:1...21:1, sopivasti 15:1...18:1, ja parhaiten 18:1. Tämä puristusruuvi sisältää syöttö-, siirto- ja annostusosaston. Valinnaisesti puristusruuvi voi sisältää sekoitusosaston, esim. sellaisen kuin on selitetty US-patenteissa no 3.486.192; 3.730.492 ja 3.756.574, joihin tässä viitataan. Sekoitusosasto sijoitetaan parhaiten ruuvin kärkeen.

Voidaan käyttää Egan-puristinta, 24:1, joka sisältää puristusruuvin, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on 24:1. Keksinnön mukainen puristusruuvi voidaan suoraan asettaa 24:1 suhteisen puristusruuvin tilalle. Kun vaihtoehtoisesti käytetään 24:1 puristusruuvin asemesta puristusruuvia, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on 18:1, voidaan puristusputken jäljellä oleva tila osittain täyttää erityyppisillä tulpilla, torpedoilla/tai staattisilla sekoittimilla polymeraattisulatteen laitteessaoloajan lyhentämiseksi. Puristimen putken pituus voi myös olla sellainen, että siihen voidaan suoraan sijoittaa puristusruuvi, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on 18:1.

Kuvio 5 esittää kaaviollisesti puristusputkea, jossa on puristusruuvi, jota voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä. Puristimen putkessa 2 on puristusruuvi 3 ja sekoituspää 4. Tämän puristusruuvin pituus on A ja halkaisija on B. Tämän puristusruuvin pituuden ja

halkaisijan suhde on noin 15:1...21:1. Puristimen putken tulpassa on staattinen sekoitin 5. Kuviossa on myös esitetty suppilo 1 ja suodatinlevy 6.

Sula polymeraatti voidaan puristaa rengassuulakkeesta, jonka rako on rajoissa noin 1,3...noin 3,1 mm, kuten on selitetty US-patenttihakemuksessa no 892.324, päivätty 31.3.1978 ja uudelleen päivätty 16.2.1979 numerolla 012 795 W.A. Fraser ja kumppanien nimissä "menetelmä kelmun valmistamiseksi pienen tiheyden omaavasta etyleenihiilivetysekapolymeraatista:..

Polymeraatin lämpötila puristettaessa on noin 163...260 °C. Polymeraatti puristetaan pystysuunnassa ylöspäin putkena, mutta se voidaan myös puristaa alaspäin tai jopa sivulle päin. Sulan polymeraatin tultua puristetuksi rengassuulakkeesta letkumainen kelmu paisutetaan haluttuun kokoon, jäähdytetään, tai annetaan sen jäähtyä, ja litistetään. Letkumainen kelmu litistetään saattamalla se menemään litistämiskehyyksen ja puristusruillaston läpi. Näitä puristusruillia vedetään siten, että letkumainen kelmu voidaan vetää rengassuulakkeesta.

Kaasun, esim. ilman tai typen ylipaine pysytetään letkumaisessa kuplassa. Kaasun painetta säädetään ennestään tunnettujen kelmunvalmistusmenetelmien mukaan siten, että tämä letkumainen kelmu saadaan paisumaan halutussa määrin. Paisumismäärä, joka mitataan täysin paisuneen letkun kehän ja suulakerenkaan kehän suhteena, on rajoissa 1:1...6:1, sopivasti 1:1...4:1. Letkumainen puriste jäähdytetään soveltamalla tunnettuja menetelmiä, esim. ilmassa jäähdyttämällä, vedessä jäähdyttämällä tai karajäähdytystä soveltaen.

Keksinnön mukaisten etyleeni-hiilivetysekapolymeraattien venytysominaisuudet ovat erinomaiset. Ohenemissuhde, jolla tarkoitetaan suulakeraon suhdetta kelmun paksuuden ja puhallussuhteen tuloon, pidetään rajoissa noin 2...noin 250, sopivasti rajoissa noin 25...noin 150. Näistä etyleeni-hiilivetysekapolymeraateista voidaan suurta ohenemissuhdetta käyttäen valmistaa erittäin ohuita kelmuja siinäkin tapauksessa, että tämä sekapolymeraatti on vieraiden hiukkasten ja/tai geelin runsaasti saastuttamaa. Noin 0,13 mm paksumpia ohuita kelmuja voidaan valmistaa siten, että niiden konesuuntainen lopullinen piteneminen on noin 400...noin 700% ja poikittaissuuntainen piteneminen noin 500...noin 700%. Lisäksi nämä kelmut eivät ole "säröileviä". Säröilyllä

tarkoitetaan laatuilmaisua, joka kuvaa kelmun lovirepäisylujuutta suurilla muodonmuutosnopeuksilla, jolloin tämä säröily kuvaa särön etenemisnopeutta. Tämä on eräiden kelmutyyppeiden eräs lopullista käyttöä kuvaava ominaisuus, joka ei ole helposti ymmärrettävissä perustekijöiden valossa.

Polymeraatin poistuessa rengassuulakkeesta puriste jäähtyy ja sen lämpötila laskee sulamispisteen alapuolelle siten, että tuote jähmettyy. Puristeen optiset ominaisuudet muuttuvat kiteytymisen esiintyessä ja muodostuu nk. jääkuvio-linja. Tämän jääkuvio-linjan sijainti rengassuulakkeen yläpuolella on kelmun jäähtymisnopeuden eräs mitta. Tällä jäähtymisnopeudella on varsin korostunut vaikutus keksinnön mukaan valmistetun kelmun optisiin ominaisuuksiin.

Kelmun rakopuristus

Kelmut voidaan myös puristaa soveltamalla rakopuristusta. Tämä kelmun puristusmenetelmä tunnetaan ennestään tämän alan tekniikasta, ja sen mukaan sula polymeraattilevy puristetaan rakosuulakkeen läpi, minkä jälkeen puriste jäähdytetään esim. käyttämällä jäähdytettyä valssia tai vesikylpyä. Jäähdytettyä valssia käytettäessä voidaan kelmua puristaa vaakasuoraan ja laskea jäähdytysvalssin päälle tai puristaa alaspäin ja vetää jäähdytysvalssin alitse. Puristeen jäähtymisnopeudet tässä rakopuristusmenetelmässä ovat hyvin suuret. Valssijäähdytys tai vesikylpyjäähdytys tapahtuu niin nopeasti, että puristeen jäähtyessä sulamispisteensä alapuolella syntyvät kristalliitit hyvin nopeasti, supramolekyylisillä rakenteilla on vähän aikaa kasvuun, ja pienet pallot pysyvät sangen pienikokoisina. Rakopuristetun kelmun optiset ominaisuudet ovat valtavasti parantuneet verrattuina sellaisiin kelmuihin, jotka on valmistettu käyttämällä letkumaisen kelmun puhalluspuristusmenetelmää, jossa jäähtyminen tapahtuu hitaammin. Kelmua rakopuristusmenetelmän avulla valmistettaessa ovat puristusseoksen lämpötilat yleensä paljon korkeammat kuin kelmun puhalluspuristusmenetelmissä tyypillisesti käytetyt lämpötilat. Sulatteen lujuus ei rajoita menetelmän valmistusnopeutta. Sekä leikkuuviskositeetti että venytysviskositeetti alenevat. Kelmua voidaan yleensä puristaa suuremalla nopeudella kuin puhalluspuristusta sovellettaessa. Korkeammat lämpötilat alentavat suulakkeessa esiintyviä leikkuurasituksia ja nostavat sulatemurtuman esiintymiskynnystä.

Pienen tiheyden omaavaa suurpainepolyetyyleeniä käytettäessä kelmun rakosuulakepuristamiseksi syntyy tällaisen pienen tiheyden omaavan suurpainepolyetyyleenisulatteen venytyskovettumisen seurauksena runsaasti molekyylistä suuntautumista kelmussa siinä tapauksessa, että venymissuhde on suuri. Pienen tiheyden omaavilla rakopuristetuilla suurpainepolyetyyleenikelmuilla voi olla erittäin tasapainottomat mekaaniset ominaisuudet. Tämän keksinnön mukaan käytettävillä ahtaissa rajoissa olevan molekyylipainojakautuman omaavilla etyleeni-hiilivetysekapolymeraateilla on kuten aikaisemmin jo on selitetty, pienempi taipumus venymiskovettumiseen sulatteessa. Näitä materiaaleja voidaan samoin kuin kelmun puhalluspuristusmenetelmiä sovellettaessa puristaa suurilla venymisasteilla ilman, että kelmuun syntyy liiallista molekyylistä suuntautumista. Näiden kelmujen mekaanisten ominaisuuksien tasapaino ei merkityksellisesti muutu siinä tapauksessa, että venymisastetta suurennetaan.

Esimerkeissä valmistettujen polymeraattien ominaisuudet määritettiin seuraavien koemenetelmien avulla:

Tiheys	Materiaaleille, joiden tiheys on $\leq 0,940$, sovelletaan ASTM-1505-menetelmää, ja levyä suhditetaan tunnin ajan 100°C :ssa siten, että lähestytään tasapainokiteisyyttä. Materiaaleille, joiden tiheys on $> 0,940$, sovelletaan muunnettua menetelmää, jonka mukaan koelevyä suhditetaan tunnin ajan 120°C :ssa siten, että lähestytään tasapainokiteisyyttä, minkä jälkeen levy nopeasti jäähdytetään huoneenlämpöön. Kaikki tiheysarvot ilmaistaan suurena g/cm^3 , ja kaikki tiheysmittaukset tehdään pylväässä, jossa on tiheysasteikko.
Sulamisindeksi (MI)	ASTM D-1238-ehto E. Mittaus tehdään 190°C :ssa, ja tulos ilmaistaan grammoina/10 min.
Juoksevuusindeksi (HLMI)	ASTM D-1238-Ehto F. Mitataan kymmenkertaisella painolla kuin käytettiin edellä esitetyssä sulamisindeksikokeessa.
Sulamisindeksin ja juoksevuusindeksin suhde (MFR)	= juoksevuusindeksi/sulamisindeksi
Tuottavuus	Hartsituotteen näyte poltetaan tuhkaksi, jonka paino-% määritetään. Koska tuhka pääasiallisesti koostuu katalysaattorista, on tuottavuus täten

tuotettu polymeraattimäärä koko kulutettua katalyysaattorimäärää kohden. Tuhkan T-, Mg- ja halogenidimäärät määritetään alkuaineanalyysin avulla.

n-heksaanilla uutettavissa olevat komponentit

(Sovelletaan FDA-koetta, jota käytetään ruokatavaran kanssa kosketukseen joutuvaa polyetyleenikelmua varten). Leikataan 1290 cm^2 suuruinen $0,038 \text{ mm}$ paksu kelmunäyte $2,5 \times 15,2 \text{ cm}$ liuskoiksi ja punnitaan $0,1 \text{ mg}$ tarkkuudella. Liuskat pannaan astiaan ja uutetaan 300 ml :lla n-heksaania $50 \pm 1^\circ \text{C}$:ssa 2 tuntia. Uutos dekantoidaan punnittuihin viljelykulhoihin. Uutos kuivataan alipaineisessa kuivauskaapissa, minkä jälkeen viljelykulho punnitaan $0,1 \text{ mg}$ tarkkuudella. Uutettavissa olevat komponentit normaloidaan näytteen alkuperäiden painon suhteen ja ilmaistaan sitten n-heksaanilla uutettavissa olevien komponenttien painofraktiona. Hartsi kaadetaan suppilon läpi, jonka halkaisija on $9,5 \text{ mm}$ 100 ml :n asteitettuun sylinteriin 100 ml :n asteikkoviivaan asti sylinteriä ravistamatta ja punnitaan painoero.

Irtotiheys

Molekyyllipainojakautuma
(M_w/M_n)

Geelipermeaatio-kromatografointi. Hartseja varten, joiden tiheys on $< 0,94$: "Styrogel"-täyte (hiukkaskoko on peräkkäisjärjestyksessä 10^7 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , 60 Å). Liuottimena käytetään perkloorietyyleeniä 117°C :ssa. Hartseja varten, joiden tiheys on $> 0,94$: "Styrogel"-täyte (hiukkaskoko on peräkkäisjärjestyksessä 10^7 , 10^6 , 10^5 , 10^4 , 60 Å). Liuottimena käytetään ortodiklooribentseeniä 135°C :ssa. Kaikkien hartsiyhteydessä käytetään ilmaisua infrapuna-alueella, aallonpituudella $3,45 \mu\text{m}$.

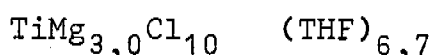
Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön mukaista menetelmää.

I. Kyllästetyn esiseoksen valmistus

Mekaanisella sekoittimella varustettuun 12 litran pulloon pannaan $41,8 \text{ g}$

(0,439 moolia) vedetöntä MgCl_2 :a ja 2,5 l tetrahydrofuraania (THF). Tähän seokseen lisätään tiputtaen puolen tunnin kuluessa 27,7 g (0,184 moolia) TiCl_4 :a. Voi olla välttämätöntä lämmittää seosta 60 °C:ssa noin 30 min. materiaalin säätämiseksi täydellisesti liukenemaan.

Lisätään 500 g huokoista piidioksidia ja sekoitetaan seosta 15 min. Seos kuivataan puhaltamalla typpikaasua 60 °C:ssa noin 3...5 tuntia siten, että saadaan kuivaa vapaasti valuvaa jauhetta, jolla on piidioksidin hiukkaskoko. Absorboidun esiseoksen kaava on



Ib. Kyllästetyn esiseoksen valmistus esivalmistetusta esiseoksesta

Mekaanisella sekoittimella varustetussa 12 litran pullossa liuotetaan 146 g esiseosta 2,5 litraan kuivaa tetrahydrofuraania. Liuosta voidaan lämmittää 60 °C:ssa liukenemisen helpottamiseksi. Lisätään 500 g huokoista piidioksidia ja seosta sekoitetaan 15 min. Seos kuivataan puhaltamalla typpikaasua $\leq$ 60 °C:ssa noin 3...5 tuntia, jolloin saadaan vapaasti valuvaa jauhetta, jolla on piidioksidin hiukkaskoko.

Tässä valmistusvaiheessa Ib käytetty esiseos valmistetaan kuten vaihetta Ia varten, paitsi että se otetaan talteen tetrahydrofuraaniliuoksesta kiteyttämällä tai saostamalla.

Tässä vaiheessa voidaan analysoida esiseoksen Mg- ja Ti-pitoisuudet, koska osa Mg- ja/tai Ti-yhdisteestä mahdollisesti voidaan menettää esiseosta eristettäessä. Tässä käytetyt kaavat esiseosten kuvaamiseksi on johdettu olettamalla, että Mg ja Ti yhä esiintyvät niinä yhdisteinä, joina ne ensin lisättiin elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen. Elektro-neja luovuttavan yhdisteen määrä määritetään kromatografoimalla.

II Aktivointimenetelmä

Halutut painomäärät kyllästettyä esiseosta ja aktivaattoriyhdistettä pannaan sekoitussäiliöön, jossa on riittävästi vedetöntä alifaattista hiilivetyläimennintä, esim. isopentaania, lietejärjestelmän muodostamiseksi.

Aktivaattoriyhdistettä ja esiseosta käytetään sellaisin määrin, että saadaan osittain aktivoitunut esiseos, jonka Al/Ti-suhde on $>0... \leq 10:1$,

Lietejärjestelmän komponentteja sekoitetaan perusteellisesti noin 15...30 min. huoneenlämmössä ja ilmastollisessa paineessa. Tämän jälkeen muodostunut liete kuivataan kuivassa inertissä kaasuvirrassa, esim. työssä tai argonissa, ilmastollisessa paineessa ja lämpötilassa, joka on 65 ± 10 °C hiilivetyliuottimen poistamiseksi. Tämä käsittely kestää tavallisesti noin 3...5 tuntia. Katalysaattori saadaan osittain aktivoituneena esiseoksena, jolla piidioksidin huokoset on kyllästetty. Materiaali on vapaasti valuvaa hienojakoista materiaalia, jolla on piidioksidin koko ja muoto. Se ei ole itsestään syttyvää, eikä alumiini-alkyyliipitoisuus ylitä arvoa 10 paino-%. Materiaali varastoidaan kuivassa inertissä kaasussa, esim. työssä tai argonissa ennen tulevaa käyttöä. Se on nyt valmista suihkutettavaksi polymerointireaktoriin ja täydellisesti aktivoitavaksi siinä.

Enemmän aktivaattoriyhdistettä polymerointireaktoriin syötettäessä esiseoksen aktivoimiseksi täydellisesti, syötetään tämä aktivaattoriyhdiste hiilivetyliuottimen, esim. isopentaanin laimeana liuoksena. Tällaiset laimeat liuokset sisältävät noin 5...60 tilavuus-% aktivaattoriyhdistettä.

Aktivaattoriyhdistettä lisätään polymerointireaktoriin Al/Ti-suhteen pysyttämiseksi reaktorissa rajoissa $\geq 10...400:1$, sopivasti 15...60:1.

Esimerkit

III Esiseoksen valmistus

Mekaanisella sekoittimella varustetussa 5 litran pullossa sekoitettiin 16,0 g (0,168 moolia) vedetöntä $MgCl_2$:a ja 850 ml puhdasta tetrahydrofuraania tyypeä suojakaasuna käyttäen. Seosta sekoitettiin huoneenlämmössä (n. 25 °C:ssa) ja lisättiin tiputtaen 13,05 g (0,069 moolia) $TiCl_4$:a. Lisäyksen päätyttyä pullon sisältöä keitettiin palautustislausta soveltaen noin 0,5...1 tuntia kiinteiden aineiden liuottamiseksi. Järjestelmä jäähdytettiin huoneenlämpöön, ja lisättiin hitaasti 15 min. kuluessa 3 litraa puhdasta n-heksaania. Saostui keltainen sakka. Pinnalle nouseva liuotin poistettiin dekantoimalla ja kiinteä jäännös pestiin 3 x 1 litralla n-heksaania. Kiinteät aineet suodatettiin ja kuivattiin pyörivässä haihdutuspullossa 40...60 °C lämpötilassa, jolloin saatiin 55 g kiinteää esiseosta.

Esiseoksen Mg ja Ti-pitoisuus voidaan analysoida tässä vaiheessa, koska jokin osa Mg- ja/tai Ti-yhdisteestä on voinut mennä hukkaan esiseosta eristettäessä. Tässä käytetyt empiiriset kaavat näiden esiseosten ilmaisemiseksi on johdettu olettaen, että Mg ja Ti yhä ovat olemassa niinä yhdisteinä, joihin ne ensin lisättiin elektroneja luovuttavaan yhdisteeseen, ja että esiseoksen koko jäännöspaino edustaa elektroneja luovuttavaa yhdistettä.

Kiinteiden aineiden analyysi osoitti Mg:a 6,1% ja Ti:a 4,9%, mikä vastaa kaavaa $\text{TiMg}_{2,45}\text{Cl}_{8,9}(\text{THF})_{7,0}$, jossa kaavassa THF tarkoittaa tetrahydrofuraania.

IV Aktivointimenetelmät

Menetelmä A. - Tämä menetelmä perustuu esiseoksen monivaiheiseen aktivointiin, jossa aktivointi suoritetaan siten, että esiseos pelkistetään ainoastaan osittain, ennen kuin se lisätään polymerointireaktoriin, ja pelkistäminen suoritetaan loppuun tässä reaktorissa.

Haluttu määrä kuivaa inerttiä kanninmateriaalia panostetaan sekoitusastiaan tai -säiliöön. Tässä selitettyjen esimerkkien yhteydessä on inertin kantimen määrä noin 500 g piidioksidikantimen ja noin 1000 g polyetyleenikantimen kohdalla. Inertti kanninmateriaali sekoitetaan sitten riittävään määrään vedetöntä alifaattista hiilivetylaimenninta, esim. isopentaania, lietejärjestelmän muodostamiseksi. Tähän tarkoitukseen tarvitaan tavallisesti noin 4...7 ml laimenninta/g inerttiä kanninta. Haluttu määrä esiseosta panostetaan sitten sekoitusastiaan ja sekoitetaan perusteellisesti lieteseokseen. Tämän menetelmän mukaan käytettävä esiseosmäärä katalysaattoreiden valmistamiseksi näitä esimerkkejä varten on noin 80...135 g, jolloin esiseoksen titaanipitoisuus (alkuaineena) on $1 \pm 0,1$ millimoolia Ti/g esiseosta.

Tarvittava määrä aktivaattoriseosta esiseoksen aktivoimiseksi osittain lisätään sekoitusastian sisältöön esiseoksen aktivoimiseksi osittain. Tässä yhteydessä käytetty määrä aktivaattoriyhdistettä aikaansaa osittain pelkistyneessä esiseoksessa Al/Ti-suhteen $> 0... < 10:1$, sopivasti 4...8:1. Aktivaattoriyhdiste lisätään sekoitusastiaan liuoksena, joka sisältää noin 20 paino-% tätä aktivaattoriyhdistettä (trietyylialumiinia näissä esimerkeissä) inertissä alifaattisessa hiilivetyliuottimessa (jona näissä esimerkeissä on heksaani). Aktivointi saadaan sujumaan loppuun perusteellisesti sekoittamalla ja saattamalla akti-

vaattoriyhdiste kosketukseen esiseoksen kanssa. Kaikki edellä selitetyt käsittelyt suoritetaan huoneenlämmössä ja ilmastollisessa paineessa inerttiä kaasua suojana käyttäen.

Muodostunut liete kuivataan sitten puhaltavassa kuivassa inertissä kaasussa, esim. työssä tai argonissa, ja ilmastollisessa paineessa ja 60°C lämpötilassa, hiilivetylaitementimen poistamiseksi. Tämä käsittely kestää tavallisesti noin 3...5 tuntia. Saatu tuote esiintyy kuivana vapaasti valuvana hienojakoisena materiaalina, jossa aktivoitu esiseos on tasaisesti sekoittuneena inerttiin kantimeen. Kuivattu tuote, joka ei ole itsestään syttyvää, varastoidaan inertissä kaasussa.

Siinä tapauksessa, että lisämäärä aktivaattoriyhdistettä syötetään polymerointireaktoriin tämän menetelmän A mukaan esiseoksen aktivoimiseksi täydellisesti, voidaan tämä aktivaattoriyhdiste ensin absorboida inerttiin kanninmateriaaliin, esim. piidioksidiin tai polyetyleeniin, mutta parhaiten se voidaan suihkuttaa reaktiovyöhykkeeseen laimeana liuksena hiilivetyliuottimessa, esim. isopentaanissa.

Siinä tapauksessa, että aktivaattoriyhdiste absorboidaan piidioksidi-kantimeen, sekoitetaan nämä molemmat materiaalit astiassa, jossa on noin 4 ml isopentaania/g kanninmateriaalia. Saatu liete kuivataan tämän jälkeen noin 3...5 tuntia typpivirrassa ja ilmastollisessa paineessa sekä lämpötilan ollessa $65 \pm 10^{\circ}\text{C}$ hiilivetylaitementimen poistamiseksi.

Siinä tapauksessa, että aktivaattoriyhdiste suihkutetaan polymerointi-reaktiojärjestelmään laimeana liuksena, käytetään sopivasti noin 5...10 paino-% suuruisia konsentraatioita.

Riippumatta menetelmästä, jota sovelletaan aktivaattoriyhdisteen lisäämiseksi polymerointireaktoriin esiseoksen aktivoinnin täydentämiseksi, lisätään tätä aktivaattoriyhdistettä sellaisin määrin, että Al/Ti-suhde polymerointireaktorissa pysyy rajoissa $\geq 10...400:1$, sopivasti $\geq 10...100:1$.

Piidioksidit kuivataan $\geq 600^{\circ}\text{C}$:ssa ≥ 4 tuntia ennen tässä selitettyä käyttöä.

Menetelmä B. - Tässä menetelmässä esiseos aktivoidaan täydellisesti sekoittamalla esiseos aktivaattoriyhdisteeseen näiden molempien saattamiseksi kosketukseen keskenään, jolloin aktivaattoriyhdiste on absorboitu inerttiin kanninmateriaaliin.

Aktivaattoriyhdiste absorboidaan inerttiin kanninmateriaaliin liettämällä se kanninmateriaalin kanssa inerttiin hiilivetyliuottimeen ja kuivaamalla sitten liete liuottimen poistamiseksi siten, että saadaan seos, jossa on noin 10...50 paino-% aktivaattoriyhdistettä. Niinpä esim. 500 g piidioksidia, joka tätä ennen on kuivattu 800 °C:ssa 4 tuntia, panostetaan sekoitusastiaan. Tähän astiaan lisätään sitten haluttu määrä aktivaattoriyhdistettä 20 painoprosenttisena liuoksena hiilivetyliuottimeessa, esim. heksaanissa, ja sekoitetaan (lietetään) inerttiin kantimeen huoneenlämmössä ja ilmastollisessa paineessa. Tämän jälkeen liuotin poistetaan kuivaamalla muodostunut liete 65 ± 10 °C:ssa noin 3...5 tuntia ilmastollisessa paineessa käyttämällä suojakaasuna virtaavaa kuivaa inerttiä kaasua, esim. typpeä. Kuivattu seos esiintyy vapaasti valuvina hiukkasina, joilla on kanninmateriaalin koko.

Noin 500 g kuivattua piidioksidin kannattamaa aktivaattoriyhdistettä (50/50 paino-% piidioksidia aktivaattoriyhdistettä) lisätään sitten sekoitusastiaan, johon myös lisätään haluttu määrä esiseosta (80...100 g). Tämän jälkeen materiaalit sekoitetaan perusteellisesti noin 1...3 tuntia huoneenlämmössä ja ilmastollisessa paineessa käyttämällä suojakaasuna kuivaa inerttiä kaasua, esim. typpeä tai argonia. Saatu seos esiintyy tällöin vapaasti valuvien kuivien hiukkasten fysikaalisena seoksena, joiden hiukkasten koko on suuruusluokkaa 10...150 µm. Sekoituskäsittelyn aikana kannatettu aktivaattoriyhdiste joutuu kosketukseen esiseoksen kanssa ja aktivoi tämän täydellisesti. Syntyvän eksotermisen reaktion aikana katalysaattoriseoksen lämpötilaa ei saa päästää nousemaan yli 50 °C, jotta vältettäisiin katalysaattorin merkityksellinen deaktivoituminen. Al/Ti-suhde on muodostuneessa aktivoidussa seoksessa noin 10...50, ja tämä seos voi olla itsestään syttyvää siinä tapauksessa, että se sisältää >10 paino-% aktivaattoriyhdistettä. Seos varastoidaan kuivassa inertissä kaasussa, esim. työssä tai argonissa, ennen kuin se suihkutetaan reaktoriin.

Esimerkki 1

Sekapolymeraatin valmistus

Etyleenä sekapolymeroitettiin propyleenin tai buteeni-1:n kanssa (propyleeniä käytettiin koe-erissä 1 ja 2, ja buteeni-1:a koe-erissä 3...14), jolloin jokaisessa koe-erässä käytettiin edellä selitetyllä tavalla valmistettua katalysaattoria, joka oli aktivoitu soveltamalla aktivointimenetelmää A sellaisten polymeraattien valmistamiseksi, joiden tiheys on $\leq 0,940$. Osittain aktivoidun esiseoksen Al/Ti-moolisuhde oli 4,4...5,8 kaikissa tapauksissa. Esiseos aktivoitiin valmiiksi polymerointireaktorissa trietyyli-alumiinin avulla (5-painoprosenttisena isopentaaniliuoksena koe-erissä 1...2 ja 4...14 ja adsorboituneena piidioksidiin, 50/50 painoprosenttisena koe-erissä 4 ja 5 siten, että reaktorissa saatiin täydellisesti aktivoitunut katalysaattori, jonka Al/Ti-moolisuhde oli noin 29...140).

Jokaista polymerointireaktiota jatkettiin yli tunnin ajan sen jälkeen, kun tasapainotila oli saavutettu, jolloin paine oli noin 2,07 MPa ja kaasun nopeus oli noin $5...6 \times G_{mf}$ fluidaatiokerrosreaktorijärjestelmässä. Tuotos/aika/tilavuus oli noin 48...96 g/h/l kerroksen tilavuutta. Reaktiojärjestelmä oli sama kuin edellä selitettiin piirustuksen perusteella. Alaosaston korkeus oli 3,05 m ja sen sisähalkaisija 34,3 cm, ja yläosaston korkeus oli 4,9 m ja sen sisähalkaisija 59,7 cm.

Sinkkidietyyliä lisättiin useissa koe-erissä reaktion aikana (2,6 painoprosenttisena isopentaaniliuoksena) siten, että Zn/Ti-moolisuhde pysyi vakiona sinkkidietyyliä käytettäessä. Trietyyli-alumiini lisättiin myös 2,6 painoprosenttisena isopentaaniliuoksena.

Seuraavassa taulukossa A on esitetty koe-erien 1...14 kohdalla näissä esimerkeissä käytetyt eri käyttöolosuhteet, toisin sanoen esiseos painoprosentteina piidioksidin ja esiseoksen seoksessa, Al/Ti-suhde osittain aktivoidussa esiseoksessa, reaktorissa ylläpidetty Al/Ti-suhde, polymerointilämpötila, reaktorissa oleva etyleenimäärä tilavuusprosentteina, H_2 /etyleenin moolisuhde, sekamonomeerin (C_x)/ C_2 -moolisuhde reaktorissa, katalysaattorin tuottavuus ja Zn/Ti-moolisuhde. Seuraavassa taulukossa B on lueteltu koe-erissä 1...14 valmistetun rakeisen alkuperäisen hartsin ominaisuudet, toisin sanoen tiheys, sulamisindeksi (M.I.), sulamisindeksin ja juoksevuusindeksin suhde (MFR), tuhkamäärä painoprosentteina, Ti-pitoisuus miljoonasosina, massatiheys ja hiukkasten keskikoko.

Taulukko A

Reaktio-olosuhteet 1...14 koe-erissä

Koe- erä No	Esiseos- ta, paino- %	Al/Ti-suhde osittain aktivoitua esiseoksessa	Al/Ti- suhde reakto- rissa	Lämpö- tila °C	Tilavuus- % C ₂	H ₂ /C ₂ - mooli- suhde	C ₂ /C ₂ - mooli- suhde
1	8,3	5,8	40,5	90	41,7	0,492	0,486
2	8,3	5,8	50,8	90	39,7	0,566	0,534
3	20,1	4,50	88,3	85	56,3	0,148	0,450
4	19,8	4,40	26,7	85	50,2	0,350	0,350
5	19,8	4,40	26,7	80	54,1	0,157	0,407
6	6,9	5,08	42,0	85	49,2	0,209	0,480
7	6,9	5,08	33,6	85	46,5	0,208	0,482
8	6,9	5,08	28,8	85	42,1	0,206	0,515
9	8,3	5,8	124,6	90	45,1	0,456	0,390
10	8,3	5,8	80,8	90	42,7	0,365	0,396
11	8,3	5,8	52,0	90	48,4	0,350	0,397
12	8,3	5,8	140,1	90	42,6	0,518	0,393
13	8,3	5,8	63,5	90	40,8	0,556	0,391

Taulukko B

Koe-erissä 1...14 valmistettujen polymeraattien ominaisuudet

Koe- erä No	Tiheys	M.I.	MFR	Massa- tiheys	Keskimääräi- nen hiukkas- koko, mm
1	0,927	22,0	24,4	16,8	0,58
2	0,929	24,0	23,4	17,5	0,58
3	0,925	0,61	27,1	16,8	0,76
4	0,931	12,0	26,7	16,8	0,70
5	0,923	1,47	28,2	15,6	1,03
6	0,919	3,41	25,9	16,8	1,40
7	0,925	2,90	24,5	17,5	1,50
8	0,919	3,10	24,6	16,2	1,45
9	0,929	16,0	24,1	17,3	0,58
10	0,929	15,3	24,0	16,6	0,59
11	0,928	11,5	24,1	16,7	0,63
12	0,929	20,7	24,3	17,3	0,66
13	0,929	29,2	26,1	16,8	0,25

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 selitetyllä tavalla valmistetusta etyleenin ja buteenin sekapolymeraatista, jonka tiheys oli 0,920 ja sulamisindeksi 2,0, valmistettiin puhalluspuristamalla 0,038 mm paksua kelmua, jolloin käytettiin 24:1-puristimessa puristusruuvia, jonka pituuden ja halkaisijan suhde oli 18:1, ja halkaisija oli 6,35 cm. Puristusruuvissa oli 31,8 cm pitkä syöttöosasto, 19,1 cm pitkä siirto-osasto, 51 cm pitkä annostusosasto ja 12,7 cm pitkä sekoitusosasto. Sekoitusosastona oli kourutettu sekoitusosasto, jonka mitat olivat seuraavat: halkaisija 6,35 cm, kourut 7,6 cm, kourujen säde 13,7 mm, sekoitussulkujen leveys 6,4 mm, puhdistussulkujen leveys 5,1 mm ja sekoitussulkujen pituus 11,4 cm. Puristusputken ontelotila täytettiin tulpalla, jonka halkaisija oli 6,34 cm ja pituus 27,9 cm, ja jossa oli staattinen sekoitin, jonka pituus oli 22,9 cm ja halkaisija 2,5 cm.

Puristimen putken lämpötila oli noin 176 °C. Käytettiin 20/60/20-meshin seulapakkaa ja kierukkatapilla varustettua kelmun puhalluspuristussuulaketta, jonka halkaisija oli noin 15 cm. Suulakkeen lämpötila oli noin 176 °C. Tuotos oli 21,8 kg/h. Puristusrullan korkeus oli noin 4,5 mm. Jäähdytykseen käytettiin venturityyppistä ilmarengasta. Kaikki kelmut puhallettiin suhteessa 2:1 (kuplan kehän suhde suulakkeen kehään). Seuraavassa taulukossa I on esitetty puristusruuvien kierrosluku minuutissa, tuotos/h/kierrosluku, akseliteho, kg, tehonkulutus/h/kg ja puristeen lämpötila.

Esimerkki 3

Toistettiin tarkasti esimerkin 2 mukainen koe, paitsi että tuotos oli 31,8 kg/h. Nämäkin tulokset on esitetty taulukossa I.

Esimerkki 4

Toistettiin tarkasti esimerkin 2 mukainen koe paitsi, että tuotos oli 43,6 kg/h. Nämäkin tulokset on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Esimerkki	2	3	4
Tuotos kg/h	21,8	31,8	43,6
RPM kierrosluku	30	44	60
kg/h/kierrosluku	0,73	0,73	0,73
Akseli-kW	2,4	4,2	6,5
kW/h/kg hyötysuhde	0,110	0,132	0,149
lämpötila °C	196	210	220

Esimerkki 5

Toistettiin tarkasti esimerkin 2 mukainen koe paitsi, että tuotos oli 31,8 kg/h ja 18:1-puristusruuvien asemesta käytettiin puristusruuvia, jonka pituuden ja halkaisijan suhde oli 24:1. Tuloksia, jotka saavutettiin käyttämällä tätä tuotosta ja puristusruuvia, verrattiin esimerkin 3 tuloksiin, joissa käytettiin samaa tuotosta 31,8 kg/h ja 18:1-puristusruuvia. Vertailun tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa II.

Taulukko II

Esimerkki	3	5
Puristusruuvien L/D-suhde	18:1	24:1
Tuotos kg/h	31,8	31,8
RPM kierrosluku	44	41
kg/h/kierrosluku	0,73	0,78
Akseli-kW	4,3	4,6
kW/h/kg (hyötysuhde)	0,135	0,145
Lämpötila °C	221	235

Taulukon II lukuarvoista nähdään edut, jotka voitetaan käyttämällä puristusruuvia, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on 18:1, toisin sanoen pienempi tehontarve samalla tuotoksella, käyttötehon parempi hyötysuhde (joka nähdään tuotoksen ja tehontarpeen suhteesta) ja puristeen alempi lämpötila.

Puristimessa esiintyvät nopeat sulamisilmiöt

Leikkuu-sulatusmekanismi on hyväksytty kaikkien kiteisten ja lasimaisten kestopuovisten polymeerattien sulatusmekanismiksi.

Leikkuu-sulamisilmiö voidaan selittää ohuen kelmun lämmönkehitysmekanismin, joka vaikuttaa sulamattoman kiinteässä tilassa olevan polymeraatin ja puristimen putken välillä. Puristimen kouruun muodostuvan kelmun paksuus on yleensä 0,38...0,51 mm ja ohuessa, sulaneessa kelmussa voi kehittyä leikkuurasituksia, jotka ovat jopa 5000 sek^{-1} . Kun kourussa lähestytään puristimen lähtöpäätä, vähenee kourussa olevan kiinteän polymeraatin määrä leikkuurasituksen alaisen ohuen kelmun lämpenemisen ja sulamisen vuoksi. Suurpaineista polyetyleenä käytettäessä tätä sulamista esiintyy puristimen pituuden 50...80% suuruisella osalla. Tässä hakemuksessa selitettujen polymeraattien yhteydessä ei suurpaineisten polyetyleenihartsien hidasta sulamismekanismia havaittu seuraavassa selitettävien koesarjojen yhteydessä.

Tässä selitettujen polymeraattien yhteydessä todettiin sulamismekanismi paljon nopeammaksi, koska se tapahtui puristusruuvien pituuden 40% pienemmällä osalla (jonka ruuvien pituuden ja halkaisijan suhde oli 15:1...21:1) ja vain 2...5 ruuvinhalkaisijan päässä sulamisen alkamisesta eräissä tapauksissa.

Tämän nopean sulamisilmiön ja suurpaineisten polyetyleenihartsien sulamisilmiöiden välillä on kolme eroa.

1. Paljon nopeampi sulaminen
2. Sulaminen ei rajoitu kiinteän polymeraatin ja puristimen putken väliseen ohueen kelmuun.
3. Sulate näyttää muodostuvan puristusruuvien siipien jälkireunan luona etureunan asemesta.

Tässä nopeana sulamisilmiönä selitetty sulamismekanismi on osoittautunut toimivaksi pellettejä eli rakeita syötettäessä.

Tämän nopean sulamisilmiön ansiosta voidaan lyhyellä ruuvilla valmistaa laatusulatteita siten, että sulamismitat ovat lyhyitä ja puristusemäärät suuria kelmua valmistettaessa. Kelmua puristettaessa on sulatteen laatu, toisin sanoen tasainen lämpötila välttämätön. Sulatteen suhditus on välttämätöntä tasaisen lämpötilan saavuttamiseksi. Lyhyttä ruuviä käytettäessä tämä suhditus aikaansaadaan nopean sulamisen ansiosta siten, että sulate tulee suhditetuksi jäljellä olevalta pituudelta.

Sulamismopeuden määrittäminen

Käytettiin puristinta, jonka halkaisija oli noin 6,35 cm, ja jossa putki voidaan jäähdyttää ja lämmittää nopeasti, toisin sanoen lämmittää 150 °C:een nopeudella noin 10 °C/min, ja jäähdyttää 150 °C:sta huoneenlämpöön (n. 25 °C) nopeudella noin 15 °C/min. Jäähdytys tehdään jäähdytyskanavan avulla, joka on upotettu puristimen putkeen ja jonka läpi kylmää vettä voidaan johtaa jatkuvasti. Nopea kuumennus aikaansaadaan käyttämällä erittäin tehokkaita kuumentimia ja samalla johtamalla höyryä jäähdytyskanavan läpi.

Suuri ilmasylinteri sijoitetaan puristimen takapäähän ja sitä käytetään suurien voimien kohdistamiseksi puristusruuviin (noin 56 Pa suuruinen paine kohdistetaan noin 30 cm mäntään, mikä vastaa kokonaisvoimaa noin 4 tonnia).

Sulamismopeus määritetään jäähdyttämällä puristimen putkessa oleva sula polymeeri ja työntämällä putkesta täten jäähdytetty näyte.

Näyte saadaan siten, että puristin saatetaan täyttymään polymeerillä halutuissa olosuhteissa (esim. 60 kierr/min ja putken lämpötila 149 °C), minkä jälkeen jäähdytysvesi äkkiä saatetaan virtaamaan ja ruuvi pysäytetään. Jäähdyttämistä jatketaan, kunnes putkella on huoneenlämpötila. Odotetaan, kunnes polymeeri saavuttaa huoneenlämmön, mikä tavallisesti kestää $\geq$ 4 tuntia, ja tämän jälkeen sähkölämpöä ja höyryä kohdistetaan putkeen tulpan irrottamiseksi nopeasti, jolloin kuumennuksen aikana suuri voima kohdistetaan ruuviin. 3...10 minuutin kuluttua ruuvi työntyy puristimesta sen takapäähän kohdistuvan voiman vaikutuksesta niin, että putken seinämässä sulaa mahdollisimman vähän polymeeriä. Ruuvien tultua työnnettyksi putkesta kiinteä polymeeritulppa irroitetaan ruuvista ja leikataan osiin ruuvien pituuden ja halkaisijan suhteen perusteella. Täten saadaan määräksi sulamattoman polymeerin ja sulaneen polymeerin suhteellinen määrä niissä puristusolosuhteissa, jotka vaikuttivat jäähdytyshetkenä.

Nopeasti sulavaksi polymeeriksi sanotaan tällöin sellaista polymeeriä, joka kuljettuaan puristimen läpi edellä selitetyllä tavalla on täydellisesti sulanut 2...5 ruuvihalkaisijan päässä sulamisen alkamisesta.

Hidas leikkuuoheneminen

Hitaalla leikkuuohenemisella tarkoitetaan, että kokeiltavan polymeraatin leikkuunopeus mitataan kapillaarisessa plastomittarissa, jonka lämpötila on 204°C , leikkuunopeuksien rajoissa $1 \text{ sek}^{-1} \dots 5000 \text{ sek}^{-1}$, jolbin kokeiltavan polymeraatin viskositeetti, joka mitataan suureena $\text{kg} \cdot \text{sek}/\text{cm}^2$, jatkuvasti pienenee kokeilun rajoissa mutta aina on suurempi kuin suurpaineisen etyleenihomopolymeraatin viskositeetti, jolla polymeraatilla on sama tiheys ($\pm 0,005 \text{ g}/\text{cm}^3$) ja sulamisindeksi ($\pm 0,3 \text{ g}/10 \text{ min}$) koko kokeilualueella.

Kuviot 6 ja 7 esittävät tällaisen polymeraattipanoksen leikkuunopeuksien vertailuja. Kuvio 6 esittää etyleeni-buteeni-1 pienpaineista sekapolymeraattia, jota käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä (pienpaineinen polyetyleni), jonka sulamisindeksi on $1,0 \text{ decig}/\text{min}$, ja toisaalta suurpaineista etyleeni-homopolymeraattia (suurpainepolyetyleniä), jonka sulamisindeksi on $0,7 \text{ decig}/\text{min}$. Kummankin kokeillun polymeraatin tiheys oli $0,92$. Hartseilla saadut käyrät olivat pääasiallisesti samat, riippumatta polymeraattien tiheydestä (rajoissa noin $0,91 \dots 0,96$). Sen sijaan käyrien sijainti käyrästössä muuttuu, kun kokeiltavan polymeraatin sulamisindeksi muuttuu. Tiheyden suuretessa käyrän sijainti käyrästössä nousee.

Kuvio 7 esittää tuloksia, jotka on saatu vertailemalla toisaalta keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn etyleenin ja buteeni-1:n pienpaineisen sekapolymeraatin (pienpaineisen polyetyleenin), jonka sulamisindeksi on $2,0 \text{ decig}/\text{min}$, ja toisaalta saman $2,0 \text{ decig}/\text{min}$ suuruisen sulamisindeksin omaavan suurpaineisen etyleenihomopolymeraatin leikkuunopeuksia. Kokeiltujen polymeraattien tiheys oli $0,92$.

Vaikka tässä selitettyä puristusmenetelmää on käsitelty sovellettuna aikaisempien US-hakemusten mukaisten polymeraattien yhteydessä, voidaan keksinnön mukaista puristusmenetelmää soveltaa muihinkin etyleeni-polymeraatteihin (homopolymeraatteihin ja yhden tai useamman $\text{C}_3 \dots \text{C}_8$ sekamonomeerin sekapolymeraatteihin), jotka ovat nopeasti sulavia, ja joissa on hidas leikkuun aiheuttama oheneminen, riippumatta näiden polymeraattien molekyyllipainojen jakautumasta. Näiden polymeraattien molekyyllipainojen jakautuma voi olla suhteellisen suurissa rajoissa noin $2 \dots 10$, sopivasti noin $2 \dots 4$.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan myös yleensä soveltaa hartseihin, joiden sulamisindeksi on rajoissa noin 0,1...10, ja sopivasti noin 0,1...5 decig/min. Näiden hartsien tiheys on sopivasti noin 0,91...0,94 g/cm³.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä puristeen muodostamiseksi nopeasti sulavasta etyleeni-polymeraattista, jossa esiintyy hidasta leikkuun aiheuttamaa ohenemista, t u n n e t t u siitä, että tämä polymeraatti sulatepuristetaan puristimen läpi, jonka puristusruuvien pituuden ja halkaisijan suhde on noin 15:1...21:1.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraattina on etyleenin hiilivetysekapolymeraatti.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatin tiheys on noin 0,91...0,94 g/cm³.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatin sulamisindeksi on 0,1...10 g/10 min.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatin molekyylipainojen jakautuma on noin 2...10.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatin sulamisindeksi on noin 1,0...5,0 g/10 min. ja molekyylipainojen jakautuma on noin 2...4.
7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatti on etyleenin ja vähintään yhden C₃...C₈-alfa-olefiinin sekapolymeraatti.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatti on sekapolymeraattia, jossa on $\geq$ 90 mooli-% etyleeniä ja $\geq$ 10 mooli-% vähintään yhtä C₃...C₈-alfaolefiinia.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatin kokonaistyydyttämättömyys on noin $\geq 0,1 \dots \leq 0,3$ C=C/1000 C-atomia.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatin juoksevuusindeksin ja sulamisindeksin suhde on noin $\geq 18 \dots \leq 36$.

Patentkrav

1. Förfarande för att bilda ett extrudat av ett snabbt smältande etylenpolymerat som undergår en långsam förtunning under inverkan av skärkrafter, k ä n n e t e c k n a t därav, att man smältpressar polymeratet genom en press med en presskruv, där förhållandet mellan längden och diametern är ca 15:1...21:1.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenpolymeratet är ett kolvätekopolymerat av etylen.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenpolymeratets täthet är ca 0,91...0,92 g/cm³.
4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenpolymeratets smältindex är ca 0,1...10 g/10 min.
5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenpolymeratets molekylviktsdistribution är ca 2...10.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenpolymeratets smältindex är ca 0,1...5,0 g/10 min, och molekylviktsdistributionen är ca 2...4.
7. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenpolymeratet är ett kopolymerat av etylen och minst en C₃...C₈ alfaolefin.
8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenpolymeratet är ett kopolymerat av ≥ 90 mol-% etylen och ≤ 10 mol% minst en C₃...C₈ alfaolefin.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenpolymeratets totala omättning är ca $\geq 0,1 \dots \leq 0,3$ C=C/1000 C-atomer.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att förhållandet mellan etylenpolymeratets flytbarhetsindex och smältindex är ca $\geq 18 \dots \leq 36$.

Venytysviskositeetti (poisia)

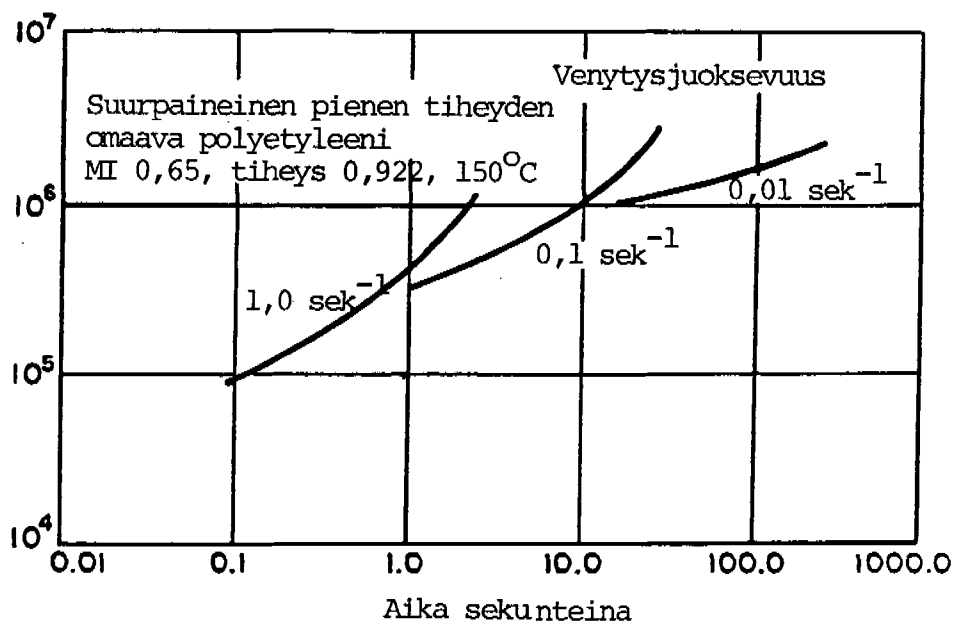


FIG.1

Venytysviskositeetti (poisia)

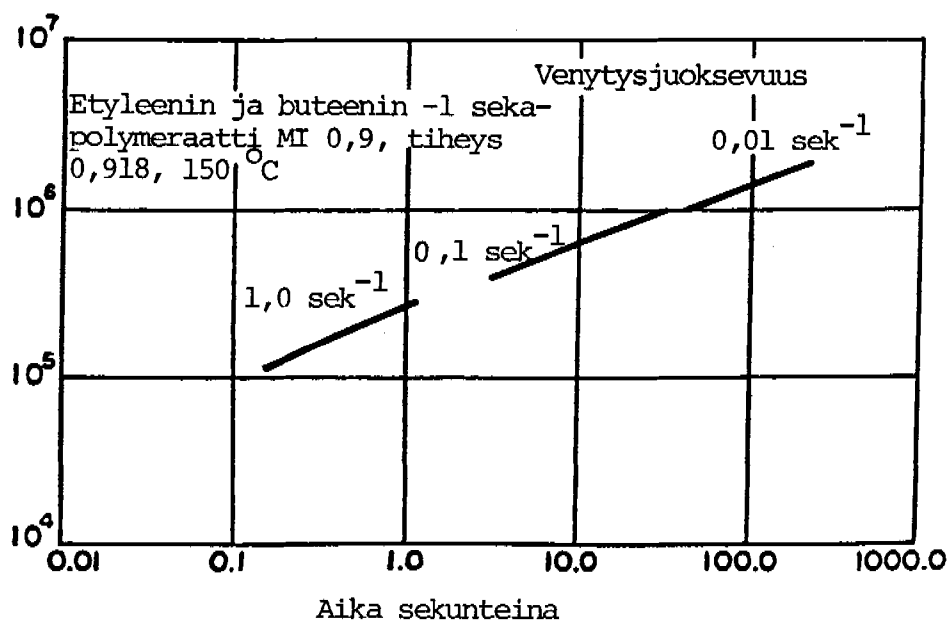


FIG.2

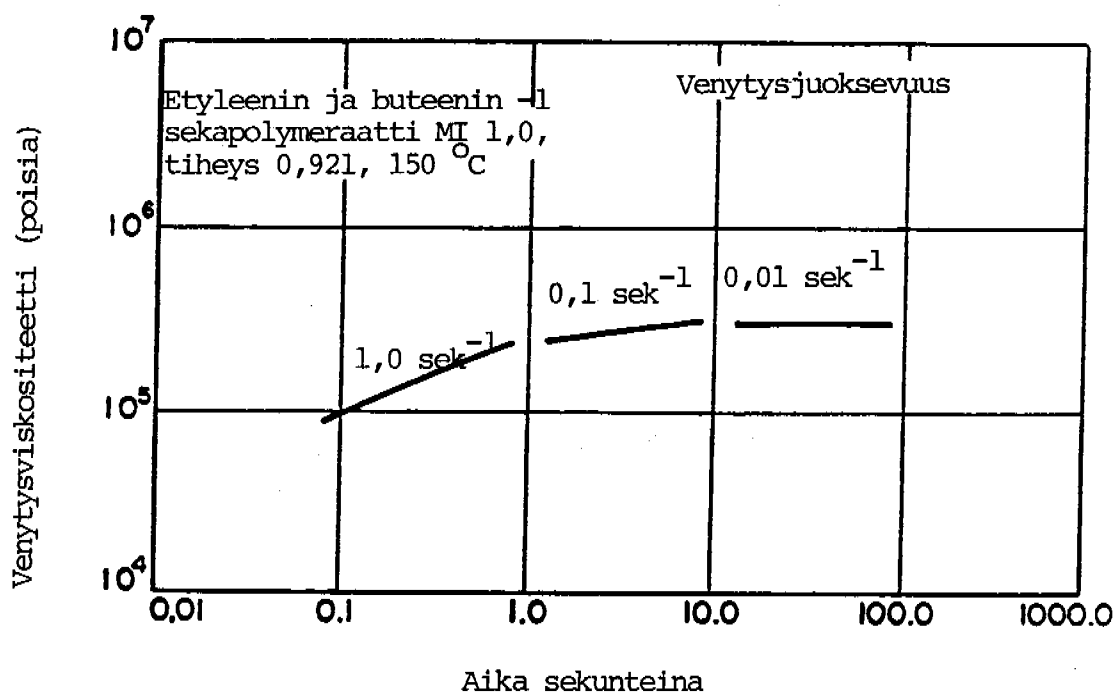
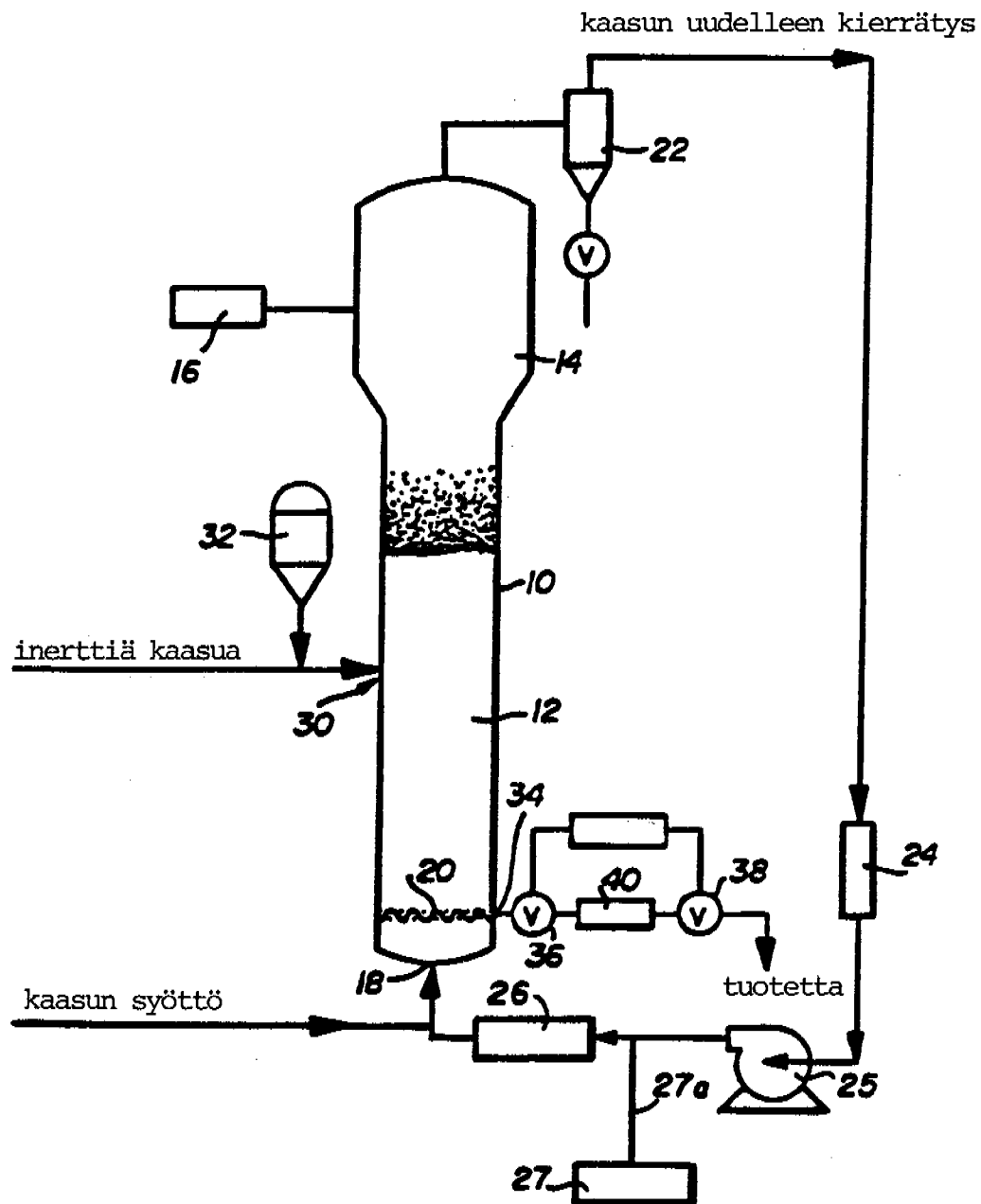


FIG.3

FIG.4



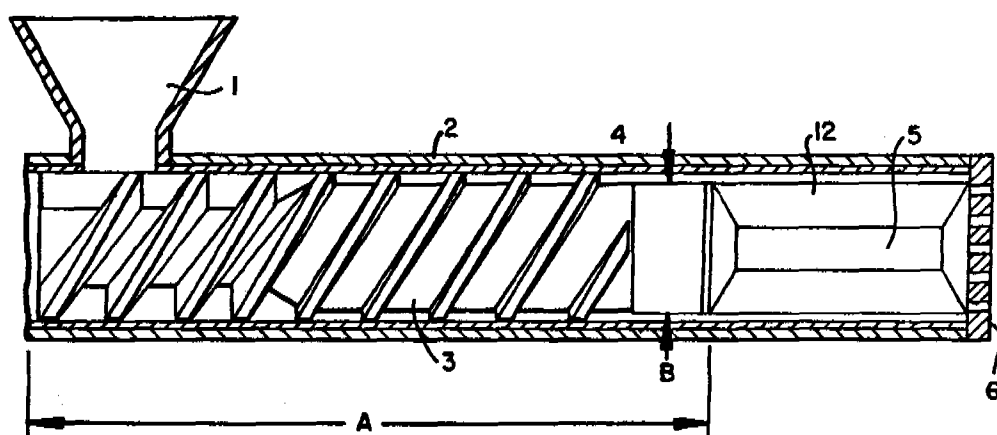
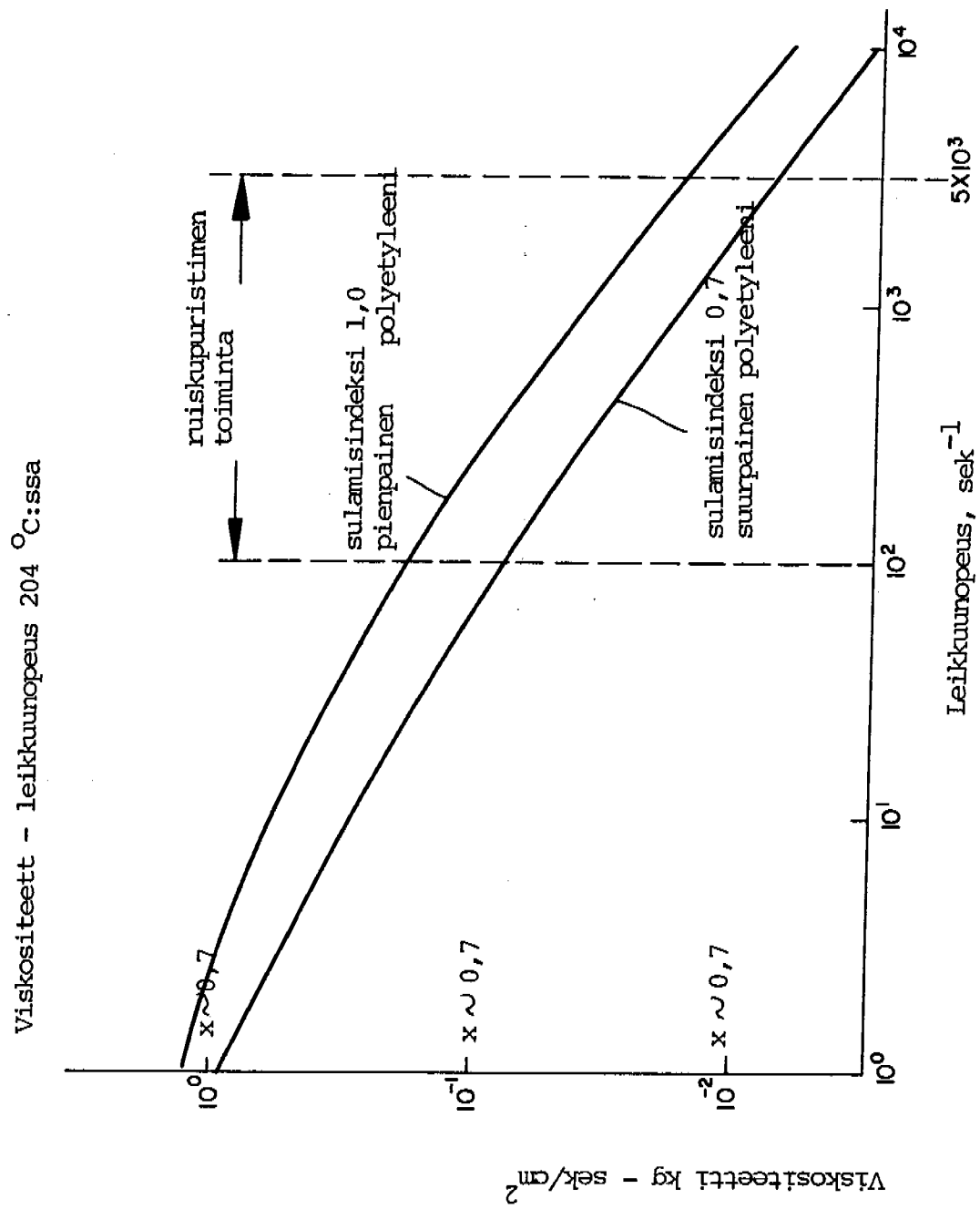


FIG. 5

FIG. 6



Viskositeetti - leikkunopeus 400 °C:ssa

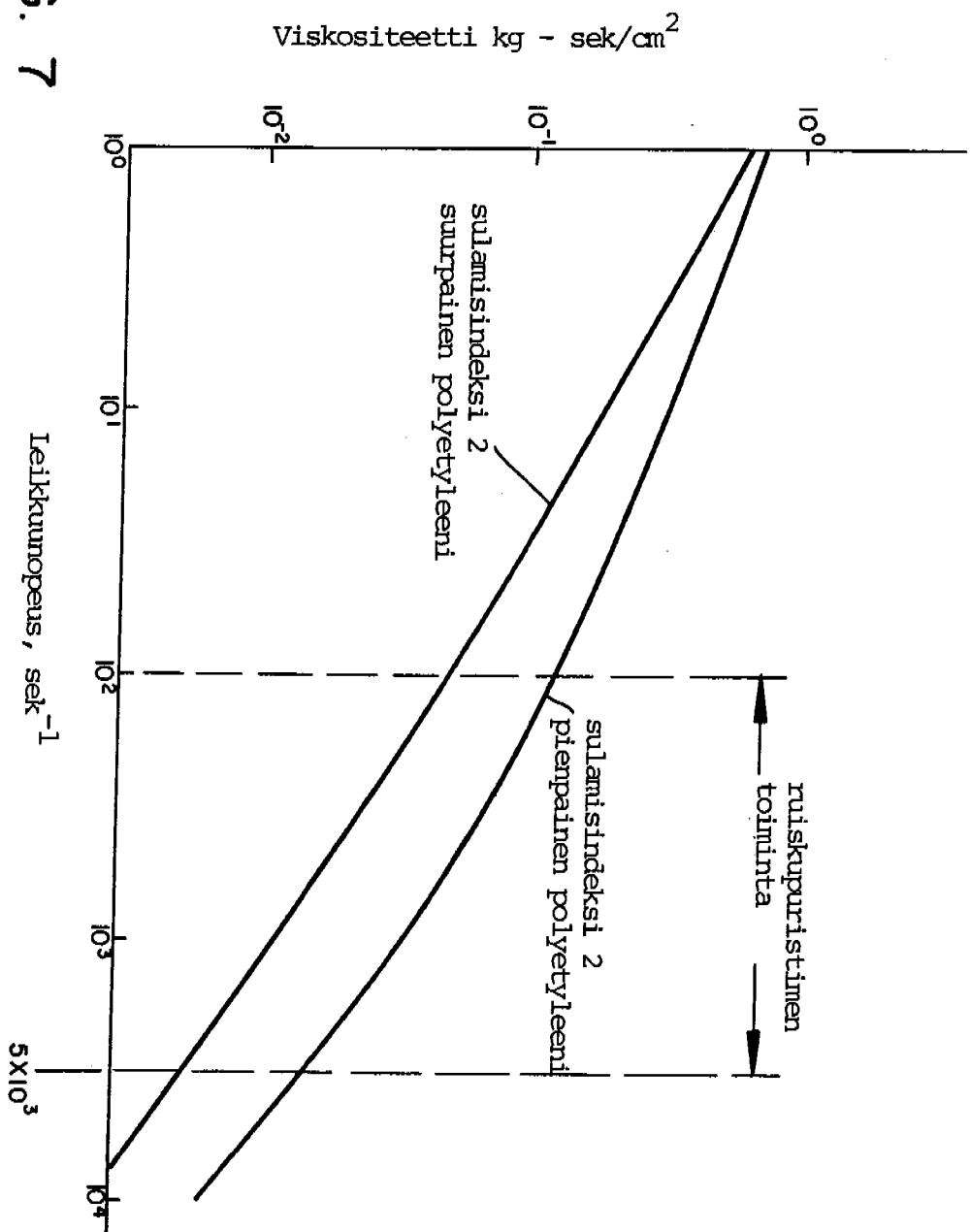


FIG. 7

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

791043 (B29D)

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

Suomi - Finland

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige

Saksa - BRD - Tyskland

Sveitsi - Schweiz

P 545183 (B29/3/62)

Tanska - Danmark

USA

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

OC