



F1000090879B

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

90879

C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 11 01 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 210/02, 220/06, C 08J 5/18

(21) Patentihakemus - Patentansökning	864713
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	19.11.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	19.11.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	22.05.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pym. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.12.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
21.11.85 DE 3541096 P	13.06.86 DE 3620034 P
12.09.86 DE 3631005 P	

(71) Hakija - Sökande

1. EC Erdölchemie GmbH, 5000 Köln 71, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Herwig, Jens, Nerzweg 2, 5000 Köln 40, BRD, (DE)
2. Kolwert, Alois, Im Winkel 26, 5064 Roesrath, BRD, (DE)
3. Sutter, Hubert, Domblick 28, 5090 Leverkusen 3, BRD, (DE)
4. Woltjes, Dieter, Claudiusstrasse 47, 4047 Dormagen, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Ionomeerimodifioidusta pientiheyksisestä polyeteenistä (LDPE) muodostuva kalvo ja
menetelmä sen valmistamiseksi
Folie av jonmedifierad polyeten med låg täthet (LDPE) och förfarande för dess framställning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB B 929643 (C 08f), US A 3379702 (260-80.8), US A 3322734 (260-79.3),
US A 3264272 (260-78.5)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Ionomeerimodifioitu polyetyleni, s.o. etyleeni/karbonihappo-kopolymeri, jonka happoryhmät on neutraloitu ainakin osittain ja joka voidaan valmistaa yhdessä vaiheessa siten, että etyleenin annetaan reagoida korkeapainepolyetyleenin (LPDE) valmistusolosuhteissa tyydyttämättömien karbonihappojen ja näiden suolojen kanssa radikaalisen polymerointi-initiaattorin läsnäollessa. Mu-kaanpolymeroidun suolan pitoisuus pidetään korkeintaan 1 moolipro-senttina laskettuna reagoineesta etyleenistä ja mahdollisista muis-ta komonomeereista. Edullisesti lisätään tyydyttämättömät karboni-hapot ja niiden suolat homogeenisena liuoksena sopivassa liuottimes-sa kopolymerointireaktioon.

Pienitiheysiseen polyetyleenin perustuvista ionomeerimodifioiduis-ta polyetyleneistä soveltuvat erittäin lujiksi, hyvin veto-ominaisuuksin ja suurilla jatkorepeämislujuudella varustetuiksi kalvoma-teriaaleiksi ne, joiden karboksyyli-ryhmistä on neutraloitu 30-95 % ja joissa neutraloidut karboksyyli-ryhmät muodostavat 0,1 - 0,8 mooliprosenttia kaikkien monomeerien kokonaismooliluvusta.

Jonomermodifierat polyetylen, dvs. etylen-karbonsyra-sampolymer, vars syragrupper åtminstone delvis är neutraliserade, kan framställas i ett steg genom att etylen under betingelserna för högtryck-polyetylen(LDPE)-framställning omsätts med omättade karbonsyror och salt av dylika omättade karbonsyror i närvaro av en radikalisk polymerisationsinitiator. Koncentrationen av det inpolymeriserade saltet hålls vid högst 1 mol%, beräknat på omsatt etylen och eventuella ytterligare sammonomerer. De omättade karbonsyrorna och deras salt införs i sampolymerisationsreaktionen företrädesvis som homogen lösning i ett lämpligt lösningsmedel. Bland de jonomermodifierade polyetylenerna på basis av lågtäthets-polyetylen (LDPE) lämpar sig sådana, vilkas karboxylgrupper neutraliserats till 30-95% och i vilka de neutraliserade karboxylgrupperna bildar 0,1-0,8 mol% av samtliga monomerers totala moltal, som foliematerial med hög hållfasthet, hög utdragsförmåga och hög hållfasthet visavi vidareerivning.

Ionomeerimodifioidusta pientiheyksisestä polyeteenistä (LDPE) muodostuva kalvo ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Keksintö kohdistuu yhdessä vaiheessa valmistettava ionomeerillä modifioidusta polyeteenistä (eteeni/-karboksyylihapo-kopolymeeri, jonka happoryhmät on neutraloitu ainakin osittain) muodostuvaan kalvoon.

10 US-patentista 3 264 272 tunnetaan, että ensimmäisessä menetelmävaiheessa esimerkiksi etyleenistä ja metakryylihaposta valmistettu kopolymeraatti neutraloidaan toisessa menetelmävaiheessa homogeenisissä olosuhteissa yksitai kaksiarvoisilla kationeilla, jotka ovat sopivien yhdisteiden muodossa. Vaadittavan toisen valmistusvaiheen vuoksi neutraloinnissa homogeenisissä olosuhteissa, s.o.
15 hapo-kopolymeerien uudelleensulatuksen vuoksi lisäävät sopivien kationien lisäys ja tällöin muodostuvien hajoantumistuotteiden (vesi, alkoholi jne.) poistaminen kuitenkin kustannuksia tavanomaiseen yksivaiheiseen kopolyme-
20 rointiin verrattuna, kuten esimerkiksi etyleeni/vinyyliasetaatii-kopolymeerien tapauksessa.

 Aikaisemmin on jo tutkittu natriumakrylaatin kopolymeroitikäyttäytymistä vesipitoisissa tai proottisissa liuoksissa, jolloin on todettu erot metakrylaatin ja neutraloimattoman metakryylihapon kopolymeroitumiskäyttäytymisessä [J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), ss. 4 221 - 4 223].
25

 Tyydyttymättömien karboksyylihappojen suolojen kopolymeroitiparametrit voivat vaihdella merkittävästi ja vielä ratkaisevasti riippuen kationin laadusta ja koosta sekä riippuen liuottimesta [Eur. Polym. 3-7 (1971), ss.
30 797 - 804; ibid. 8 (1972), ss. 921 - 926].

 Erikoisen vaikeaksi muodostuu kopolymerointi niissä tapauksissa, joissa komonomeerit muodostavat useita faaseja, kun siis yksittäiset komonomeerit eivät sekoitu lainkaan tai vain rajoitetusti keskenään, kuten esimerkiksi
35 etyleenin ja natriummetakrylaatin tapauksessa. Kulloinkin

suurten yksittäisten monomeeripitoisuuksien vuoksi tällaisen järjestelmän yksittäisissä faaseissa ovat edellytykset vain tilastollisesti määräytyvälle kopolymeroitumiselle huonot, niin että pääasiassa on odotettavissa homopolymeerien seos, joissa on mahdollisesti osuus segmenttikopoly-
 5 meerejä. Ionomeerien valmistus etyleenin ja tyydyttymättömien karboksyylihappojen suoloista, mahdollisesti suolojen liuoksesta, osoittautuu täten vähän menestystä lupaavaksi; siten olisi myös odotettavissa, että tällaisen menetelmän
 10 mukaan valmistettujen ionomeerien ominaisuudet olisivat epätyydyttäviä, jolloin esiintyisi epähomogeenisuutta ja huonoja mekaanisia ominaisuuksia.

Yllättävästi on kuitenkin suoran, s.o. yksivaiheisen valmistuksen avulla saatu homogeenista, ionomeerimodifioitua polyeteeniä.
 15

Keksintö kohdistuu kalvoon ionomeerimodifioidusta pientiheyksisestä polyeteenistä (LDPE), joka voidaan valmistaa kopolymeroimalla etyleeniä ja mahdollisesti muita komonomeereja vähintään yhden tyydyttymättömän karboksyylihapon kanssa ja mahdollisesti vähintään yhden tämän hapon metallisuolan kanssa radikaalisten polymerointi-initi-
 20 aattoreiden läsnä ollessa etyleenin suurpaine polymerointiolosuhteissa ja mahdollisesti tämän jälkeen osittain neutraloimalla, jolloin kalvon jatkorepeämiskestävyys on 30 -
 25 200 g, suhteellinen aihion vetokyky 1,3 - 1,9 m ja Dart-Drop-kestävyys 220 - 720 g, ja jolle kalvolle on tunnusomaista, että kopolymeerissä olevista karboksyyli-ryhmistä on neutraloitu 30 - 95 % metallikationeilla ja että neutraloidut karboksyyli-ryhmät muodostavat 0,1 - 0,8 mooli-%
 30 kaikkien monomeerien kokonaismoolimäärästä ja että kopolymerin sulaindeksi on 0,1 - 20 g/10 min (190 °C; 2,16 kp).

Tyydyttymättöminä karboksyylihappoina mainittakoon esimerkiksi akryylihappo, metakryylihappo, maleiinihappo, maleiinihappomonoesteri, itakonihappo ja fumaarihappo,
 35 jolloin metakryylihappo ja akryylihappo ovat suositeltavia.

Tällaisten tyydyttymättömien happojen suolojen kationeina mainittakoon yksi-, kaksi- tai kolmiarvoiset kationit, kuten litium-, natrium-, kalium-, magnesium-, kalsium-, sinkki-, kupari- tai alumiinikationi. Suositeltavia ovat suolat yksi- tai kaksiarvoisten kationien kanssa. Periaatteessa mahdollisia ovat myös muiden metallien kationit; kuitenkin niiden korkea hinta tai niiden myrkyllisyys (esimerkiksi bariumin) estävät useiden niiden käytön. Suositeltavia ovat natriumin, sinkin ja magnesiumin kationit.

Keksinnön mukaisessa ionomeerimodifioidussa polyeteenissä ovat happoryhmät neutraloituja ainakin osittain. Neutralointiasteena mainittakoon esimerkiksi 30 - 100 %, edullisesti 50 - 100 %. Tämä tarkoittaa sitä, että tällaisen ionomeerin keksinnön mukaista valmistusta varten tyydyttymättömien karboksyylihappojen metallisuolat tai näiden metallisuolojen seos lisätään neutraloimattomien, tyydyttymättömien karboksyylihappojen kanssa. Edullisesti kaikki happoryhmät keksinnön mukaisesti valmistetussa ionomeerissä eivät ole neutraloituja, s.o. edullisesti käytetään tyydyttymättömien karboksyylihappojen metallisulojen seosta neutraloimattomien, tyydyttymättömien karboksyylihappojen kanssa. Neutralointiaste on tällöin 30 - 98 %, edullisesti 30 - 95 %, erityisen edullisesti 50 - 90 % ja aivan erikoisesti 60 - 85 %.

Neutraloimattomien, tyydyttymättömien karboksyylihappojen edullinen yhdessäkäyttö vastaavien suolojen ohella antaa isomeerimodifioitua polyeteeniä, jonka sulaindeksi on stabiili, kun taas käytettäessä täysin neutraloituja happoryhmiä ionomeerissä havaitaan ajan mukana sulaindeksin kasvua (katso taulukko 1; esimerkit 1 ja 3).

Etyleenin ja tyydyttymättömän karboksyylihapon suolan tai tyydyttymättömän karboksyylihapo/suola-seoksen lisäksi voi ionomeerimodifioidussa polyeteenissä esiintyä muitakin komonomeerejä niin, että saadaan terpolymeraatteja tai vielä korkeampia kopolymeraatteja. Tällaisina muina

komonomeereinä tulevat kyseeseen esimerkiksi vinyyliasettaatti, akryylinitriili, hiilimonoksidi, rikkidioksidi, maleiinihappodiesteri, akryylihappoestteri, metakryylihappoestteri tai myös näiden aineiden seokset, edullisesti vinyyliasettaatti, akryylihappoestteri tai metakryylihappoestteri.

Keksintö kohdistuu edelleen menetelmään ionomeerimodifioidusta pientiheyksisestä polyeteenistä (LDPE) muodostuvan kalvon valmistamiseksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että etyleeni ja mahdollisesti muut komonomeerit saatetaan reagoimaan etyleenin suurpainepolymerointiolosuhteissa vähintään yhden tyydyttymättömän karboksyylihapon kanssa ja vähintään yhden tämän hapon metallisuolan kanssa tai suola/happo-seoksen kanssa radikaalisten polymerointi-initiaattoreiden läsnä ollessa ja tällöin polymeroitujen neutraloitujen tyydyttymättömien karboksyylihapojen pitoisuudeksi saadaan 0,1 - 0,8 mooli-%, reagoineesta etyleenistä ja mahdollisista muista komonomeereistä laskettuna, ja karboksyyliyhymien neutralointias- teeksi 30 - 95 %, jolloin kopolymerien sulaindeksi on 0,1 - 20 g/10 min (190 °C; 2,16 kp), ja jatkokäsitellään tavanomaisesti kalvon aikaansaamiseksi.

Tapauksessa, jolloin tyydyttymättömän karboksyyli- hapon (tai useamman hapon) ja vastaavan suolan (tai suolo- jen) seos on homogeeninen, voidaan se johtaa suoraan kopolymerointiin. Useissa tapauksissa on kuitenkin tarkoituk- senmukaista käyttää liuotinta lisättäviä tyydyttymättömiä karboksyylihappoja ja niiden suoloja varten. Tähän sopivia liuottimia ovat esimerkiksi metanoli, etanoli, propanoli, isopropanoli, butanoli, isobutanoli, amyylialkoholi, gly- koli sekä myös muut, suurpainepolymerointiolosuhteissa stabiilit liuottimet, kuten dimetyyliformamidi tai tetra- hydrofuraani; luonnollisesti voidaan käyttää myös näiden liuottimien seoksia. Käytettävän liuottimen vähimmäismää- räksi mainittakoon se, joka sallii tyydyttymättömien karb-

oksyylihapojen ja niiden suolojen homogeenisen liuoksen valmistamisen. Liuotinmäärän yläraja määräytyy taloudellisten syiden mukaan, koska liuotin täytyy poistaa polymerointireaktiosta. Usein tulevat kyseeseen 2 - 10 paino-
5 osaa liuotinta olevat määrät 1 paino-osaa kohti tyydyttymätöntä happo/suola-seosta, edullisesti 4 - 7 osaa liuotinta 1 osaa kohti tyydyttymätöntä happo/suola-seosta.

Keksinnön mukainen menetelmä suoritetaan etyleenin suurpaine-polymerointiolosuhteissa. Tällöin mainittakoon
10 alueella 50 - 300 MPa, edullisesti 120 - 300 MPa olevat paineet ja alueella 120 - 300 °C, edullisesti 160 - 280 °C, erityisen edullisesti 200 - 260 °C olevat lämpötilat. Polymerointi suoritetaan jatkuvasti esimerkiksi adiabaattisesti toimivassa autoklaavissa tai vastaavassa autoklaavikaskadissa;
15 käytettäessä autoklaavikaskadia voidaan soveltaa mahdollisuutta käyttää seuraavia autoklaaveja viipymisai-kareaktoreina komonomeerikonsentraation täydellistämiseksi. Edelleen voidaan polymerointi suorittaa virtausputkessa tai sekoitusautoklaavin ja virtausputken yhdistelmässä.
20 Erityisen edullinen on sarjamenettely kahdella sekoitusautoklaavilla, jolloin toisessa reaktorissa on mahdollista suorittaa komonomeerien reaktio lähes täydelliseen reaktioon saakka.

Keksinnön mukaisesti käytettäviä radikaalisia polymerointi-initiaattoreita ovat esimerkiksi tert-butyyliperasetaatti, di-tert-amyyliperoksidi, di-tert-butyyliperoksidi, tert-butyylihydroperoksidi, tert-amyyliperpivalaatti, butyyli-per-2-etyyliheksanoaatti, tert-butyyliperneodekanoaatti, tert-butyyliperisononanoaatti, tert-amyyli-perdodekanoaatti tai tert-butyyliperbentsoaatti.
30 Lisäksi voidaan työskennellä molekyylipainoa säätevien aineiden, kuten tyydyttyneiden tai tyydyttymättömien hiilivetyjen tai oksoyhdisteiden, esimerkiksi etaanin, propaanin, propeenin, asetonin, asetaldehydin, propionaldehydin, glykosaalin tms. läsnäollessa.
35

Mukaanpolymeroitujen, neutraloitujen, tyydyttymättömien karboksyylihappojen (yhden tai useamman) kokonaismäärä on korkeintaan 1 mooli-% laskettuna reagoineesta etyleenistä ja mahdollisista muista komonomeereistä, esimerkiksi 0,05 - 1 mooli-%, edullisesti 0,1 - 0,8 mooli-% ja erityisen edullisesti 0,2 - 0,6 mooli-%.

Verrattuna analogisiin etyleenihomopolymeraatteihin esiintyy ionomeerimodifioiduissa etyleenikopolymeraateissa eräitä huomattavia ominaisuuksien parantumisia optisten ominaisuuksien (kiilto, läpinäkyvyys), lujuuden (esimerkiksi Dart-Drop) ja vetokyvyn suhteen. Nämä määrätyt ominaisuudet aiheutuvat ensi sijassa ionisten sidosten läsnäolosta ja järjestystiloista. Näihin on luettava ennen kaikkea se ilmiö, että näiden isomeerien lujuusarvot kiinteässä tilassa ovat selvästi parempia kuin vastaavissa olosuhteissa valmistetun LDPE-materiaalin. Sulatteena ne käyttäytyvät sitä vastoin kuin samaa rakennetta oleva LDPE, joka ei sisällä ionomeerisiä ryhmiä. Tämä ilmiö merkitsee sitä, että ionomeerisillä ryhmillä on termisesti reversiibeli vaikutus, joka vaikuttaa kiinteässä tilassa, kuten molekyylin suureneminen tai molekyylin lujittuminen.

Ionomeerimodifioidun LDPE-materiaalin ominaisuuskuva riippuu oleellisesti sen ionomeeriryhmien pitoisuudesta. Tyypillinen ominaisuuskuva on havaittavissa tavallisesti vähintään 2 mooli-% olevista ionomeeriryhmäpitoisuuksista, siis neutraloiduista karboksyyli ryhmistä lähtien, selvemmin noin 5 mooli-%:sta lähtien.

Edellä mainitut ionomeereistä riippuvat ominaisuudet voimistuvat edullisesti tavallisesti ionomeeriryhmien pitoisuuden kasvaessa, kun taas jatkorepeämislujuus pienenee voimakkaasti (katso kuvio 1), mikä vaikuttaa erittäin haitallisesti esimerkiksi tästä materiaalista valmistettujen kalvojen käyttöominaisuuksiin. Etyleenin ionomeeriset kopolymeerit ovat siten suositeltavia teknisten muotokappaleiden valmistusta varten, kun halutaan suuri lujuus ja sitkeys sekä hyvä valettavuus sulatteesta.

Ionomeeristen ryhmien lisääminen suurentaa näiden kopolymeraattien vedenvastaanottokykyä; tämä koskee sekä ympäristövettä että myös edellä esitetyssä neutraloinnissa muodostuvaa reaktiovettä. Tämä kopolymeraatissa esiintyvä

5 vesi, jota on 2 - 3 mooli-% tai enemmän, aiheuttaa näitä aineita sulatteesta valettaessa häiriöitä, esimerkiksi kuplien muodostumista muotokappaleisiin. Näiden häiriöiden välttämiseksi täytyy materiaali kuivata ja varastoida kuivana, mihin liittyy huomattavia kustannuksia.

10 Edellä esitetystä ilmenee, että toisaalta tyypillinen ionomeeriluonne on saavutettavissa vasta 2 mooli-%:n ionomeeripitoisuudella ja että toisaalta jatkorepeämislajuuden voimakas heikentyminen sekä valamista häiritsevä kasvanut vedenvastaanottokyky haittaa ionimeerimodifioidun

15 LDPE-materiaalin käyttöä kalvomateriaalina.

Yllättävästi saadaan kuitenkin erittäin pienillä ionomeeriryhmäpitoisuuksilla ja määrätyssä neutralointias-
teessa, kuten keksinnön mukaista ionomeerimodifioitua polyeteeniä käytettäessä, erittäin hyviä kalvomateriaaleja

20 ionomeerimodifioidusta LDPE-materiaalista, jolloin saavutetaan odottamattoman suuria lujuusarvoja ja veto-ominaisuuksia käytännössä samana pysyvän jatkorepeämislajuuden kanssa, kuten kuvio 1 ja siihen liittyvät esimerkit osoittavat.

25 On löydetty pientiheyksiseen polyeteeniin (LDPE) perustuva kalvomateriaali, joka on modifioitu ionomeereillä ja jolle on tunnusomaista se, että kopolymeerissä olevista karboksyyli-ryhmistä on neutraloitu 30 - 95 % ja että neutraloidut karboksyyli-ryhmät muodostavat 0,1 - 0,8 mooli-% kaikkien monomeerien kokonaismoolimäärästä.

30

Neutraloidut karboksyyli-ryhmät kalvomateriaalissa, laskettuna neutraloituina karboksyyli-ryhmiä sisältävinä komonomeereinä, muodostavat 0,1 - 0,8 mooli-%, edullisesti 0,15 - 0,6 mooli-% kaikkien liitettyjen monomeerien kokonaismoolimäärästä. Käytettäessä komonomeerejä, jotka sisältävät 2 karboksyyli-ryhmää, on nämä mooliprosenttiluvut

35

karboksyyliyhmiä kaksinkertaistuneen lukumäärän vuoksi puolitetttava. Vastaavalla tavalla on useampiarvoisten kationien, jos niitä käytetään neutraloinnissa, mooliprosenttiluvut jaettava niiden valenssiluvulla asianmukaisen luvun määräämiseksi. Siten saadaan esimerkiksi 0,1 - 0,8 mooli-% neutraloituja karboksyyliyhmiä käytettäessä 0,05 - 0,50 mooli-% sinkki-ioneja.

Neutraloidut karboksyyliyhmiä muodostavat 30 - 95 %, edullisesti 50 - 90 % kaikista esiintyvistä karboksyyliyhmistä.

Tunnetulla tavalla polymeroinnin ohjauksen avulla säädettävien sulaindeksien laajasta alueesta mainittakoon kalvosektorilla keksinnön mukaisia kalvomateriaaleja var- ten alueella 0,1 - 20 g/10 min olevat arvot. Nämä sulaindeksit on mitattu tavanomaisella tavalla 190 °C:n lämpötilassa ja 2,16 kp:n kuormituksella. Eriyisen edullisesti sulaindeksit säädetään alueelle 0,3 - 5 g/10 min/190 °C; 2,16 kp.

Keksinnön mukaiselle kalvomateriaalille on tunnusomaista - kuten jo osaksi on mainittu - verrattuna ionomeerimodifioimattomaan LDPE-materiaaliin, useat odottamat- tomat ja merkittävät parannukset:

- erittäin suuri kalvonvetokyky;
- erittäin suuret mekaaniset lujuusarvot (esimerkiksi Dart-Drop);
- erittäin hyvä koneistettavuus (parantunut tuote, erinomainen kesto kuplimista vastaan); sekä
- hyvä läpinäkyvyys.

Mainituista, odottamatta parantuneista ominaisuuksista yllättäviä ovat erikoisesti keksinnön mukaisista kalvomateriaaleista valmistettujen kalvojen hyvä vetokyky ja lujuus. Etyleenin ionomeerimodifioimattomilla kopoly- meereillä saavutettu kokemus osoittaa nimittäin, että toi- menpiteet, jotka aiheuttavat parannuksen veto-ominaisuuksiin ja optisiin laatuominaisuuksiin (läpinäkyvyys, kiil-

to), aiheuttavat tavallisesti lujuusominaisuuksien heikkenemisen; tämä pitää myös kääntäen paikkansa.

Vedettävyytensä suhteen on keksinnön mukainen kalvomateriaali samanlainen tai parempi kuin vastaava pientie-
5 heyksinen lineaarinen polyeteeni (LLDPE). Siitä poiketen
voidaan keksinnön mukaista kalvomateriaalia kuitenkin käsitellä tavanomaisissa kalvosuulakepuristimissa kuten LDPE-materiaalia, jolloin kalvonvalmistaja säästyy kalvosuulakepuristimien kalliilta muutoksilta tai jopa laitteen
10 ostolta.

Ionomeerimodifioituille polyeteeneille tunnusomaisia epäkohtia - suurentunut vedenvastaanottokyky ja siihen
liittyvät käsittelyvaikeudet, huono jatkorepeämislujuus -
ei keksinnön mukaisessa kalvomateriaalissa yllättävästi
15 esiinny. Jopa jälkineutraloinnissa vapautunut vesimäärä
voi haitatta jäädä tuotteeseen; varastointia ilmankosteusdelta suojattuna ei myöskään vaadita.

Lopuksi voidaan todeta, että keksinnön mukaisen kalvomateriaalin yllättävän pieni ionomeeriryhmien pitoi-
20 suus on myös taloudellisesti tärkeä tekijä, koska materiaalin lisäkustannukset ovat erittäin pienet ja ominaisuuksissa ja/tai tuoton kasvussa saavutettujen parannusten avulla ne voidaan enemmän kuin kompensoida.

Keksinnön mukaisia kalvomateriaaleja voidaan valmistaa etyleenin ja tyydyttymättömien happojen ja niiden
25 suolojen seoksen edellä esitetyn yksivaiheisen kopolymerointimenetelmän avulla. Luonnollisesti keksinnön mukaisia kalvomateriaaleja voidaan valmistaa myös tavanomaisella tavalla, jolloin ensin valmistetaan kopolymeeri etyleenistä ja tyydyttymättömistä karboksyylihapoista (lisäten mahdollisesti edellä mainittuja muita komonomeerejä, niin
30 että muodostuu terpolymeeri), joka sitten vasta toisessa valmistusvaiheessa neutraloidaan esitetyssä määrässä jonkun edellä esitetyn metallin yhden tai useamman yhdisteen
35 avulla (esimerkiksi oksidi, hydroksidi, alkoholaatti, suola). Tällainen toisessa valmistusvaiheessa tapahtuva neut-

ralointi voidaan suorittaa ammattimiehen tuntemalla tavalla kalanterisissa tai suulakepuristimessa. Tässä viimeksi mainitussa neutraloinnissa on erityisen edullista, jos se suoritetaan keksinnön mukaista kalvomateriaalia varten

5 tarkoitetun valmistuslaitoksen poistosuulakepuristimessa. Ionomeeriryhmien keksinnön mukaisesti erittäin pieni pitoisuus ja siten myös neutralointiin tarvittavan metalliyhdisteen erittäin vähäinen määrä tekee tällöin erityisen poistokäsittelyn neutraloinnissa vapautuvia hajoamistuotteita (esimerkiksi vesi) varten tarpeettomaksi.

Esimerkit 1 - 13

Kahdessa sarjaankytketyssä, jatkuvatoimisessa, läpivirtaavassa, ilman sisäänsyöttöputkea olevassa 70 ml:n suurpainesekoitusautoklaavissa, joiden sekoitus oli ideaalinen, kopolymeroitettiin taulukossa esitetyt monomeerivirrat

15 lisäten kulloinkin PN-materiaalia (tert-butyyliperisonaanaattia) tai PO-materiaalia (tert-butyyliperiso-oktanaattia) molempiin reaktoreihin 185 MPa (1 850 baaria) olevassa reaktiopaineessa. Peräänliitetyssä paisuntaerottimessa poistettiin kopolymeraatista reagoimaton etyleeni ja

20 liuottimena käytetty metanoli.

Molekyylipainon säätöä varten lisättiin syöttövirtaa propionaldehydiä (PRAL) tai propeenä (PEN). Reaktiolämpötilaa säädeltiin initiaattorimäärän avulla.

25 Koeparametrit ja tuotteen ominaisuudet on esitetty taulukossa.

Kuvio 1 esittää kalvon ominaisuuksia (esimerkit 6 - 13)

30 jatkorepeämiskesto WW (g),
suhteellinen aihion vetokyky Δ^1 (m) ja
Dart-Drop -kesto DD (g)

sinkki-ionipitoisuuden Zn^{2+} (mooli-%) suhteen, laskettuna etyleenin ja metakryylihapon kokonaismoolimäärästä. Vertailtavuuden varmistamiseksi pyrittiin saman loppusulaindeksin omaaviin tuotteisiin.

35

Käyttökelpoinen alue on esitetty yksinkertaisesti viivoitettuna, suositeltava alue ristiviivoitettuna.

Taulukko 1: esimerkit 1-5; yksivaiheinen ionomeerisynteesi
suolapolymeroinnin avulla

Esi- merkki nro	Etyleen- syöttö (kg/g)	Komonomeeri- ****)		Säätäjä PRAL (g/h)	Initiaat- tori PN		Metallimetakry- laatti kopoly- meerisaannosta (mooliprosent- tia)		
		Laa- tu 1 (g/h)	Määrä tu 2 (g/h)		Reaktori 1 Määrä (g/h)	Reaktori 2 Määrä (g/h)			
1	30	NaMA	55	MAS	-	63	0,6	0,05	0,306
2	40	NaMA	55	MAS	15	75	2,1	0,04	0,221
3	30	Zn(MA) ₂	60	MAS	-	113	0,9	0,06	0,147
4	40	Zn(MA) ₂	60	MAS	15	81	0,8	0,07	0,117
5	40	Mg(MA) ₂	51	MAS	15	85	0,9	0,05	0,119

11

*) Sulaindeksi 190°C/2,16 kp

**) Läpinäkyvyys

***) Elektroninen läpilyöntilujuus

****) MAS = metakryylihapo

NaMA = natriummetakrylaatti

Zn(MA)₂ = sinkkidimetakrylaatti

Mg(MA)₂ = magnesiumdimetakrylaatti

Taulukko 1: jatkoa

Esimerkki nro	Lämpötila		Kopoly- meerin saanto (kg/h)	MI valmii- na (g/10')	200 h jäl- keen (g/10')	MI (g/10')	Isku- lu- juus (J)	Läpinäky- vyys (%)
	T _{R1} (°C)	T _{R2} (°C)						
1	240	260	4,7	1,3	2,2	0,9	0,16	75
2	240	260	6,5	1,9	2,0	0,1	0,20	87
3	240	260	4,9	1,8	6,0	4,2	0,13	76
4	240	260	6,1	1,2	1,2	0	0,68	89
5	240	260	6,2	1,6	1,6	0	0,35	86

*) Sulaindeksi 190°C/2,16 kp (valmistettaessa ja 200 tunnin jälkeen)

**) läpinäkyvyys

***) elektroninen läpilyöntilujuus

****) MAS = metakryylihapo

NaMA = natriummetakrylaatti

Zn(MA)₂ = sinkkidimetakrylaatti

Mg(MA₂) = magnesiumdimetakrylaatti

Taulukko 2: Esimerkit 6-13; 2-vaiheinen ionomeerisynteesi neutraloimalla happokopolymeeri suulakepuristimessa ZSK 32 ZnO-perusseoksen yläpuolella. Neutraloinnissa käytetty perusseos muodostuu pääasiassa 22,5 painoprosentista ZnO-materiaalia ja suurpainepolyeteenistä, jonka MI on 7 g/10 min ja D = 0,9185 g/cm³. Monomeeriseoksen syöttöannos jaettiin suhteessa 5:1 reaktoreihin 1 ja 2.

Esi- merk- ki nro	Ety- leeni- syöt- tö (kg/h)	Metakryyli- happo- syöttö (g/h)	Säätäjä- määrä/laji (g/h)	Initiaattori		Lämpötila	
				Reakto- ri 1:PO Määrä (g/h)	Reakto- ri 2:PN Määrä (g/h)	T _{R1} (°C)	T _{R2} (°C)
6	40	67	1267/PEN	3,62	0,38	212	250
7	40	32	1352/PEN	3,31	0,31	212	250
8	40	42	1408/PEN	3,52	0,24	212	250
9	40	53	1438/PEN	3,62	0,28	212	250
10	40	82	1474/PEN	3,6	0,35	212	250
11 (vert.)	40	177	152/PRAL	1,97	0,12	212	250
12 (vert.)	27	212	100/PRAL	0,93	0,06	212	250
13 (vert.)	27	447	104/PRAL	1,86	0,19	212	250
4 vert. edellä	40	Zn(MA) ₂ 60 MAS 15	81/PRAL	0,8	0,07	240	260

Taulukko 2: jatkoa

Esi- merk- ki nro	Kopoly- meerin saanto (kg/h)	MAS-pitoi- suus (paino-%/- mooli-%)	MI (g/10')	MI neutra- loinnin jälkeen (g/10')	Zn (mOo- li-%)	Suht. ai- hion ve- tokyky l, (m)	Jatkorepeä- miskesto (g)	Dart- Drop (g)
6	6,1	1,1 / 0,36	1,4	1,4	-	1,0	200	168
7	6,1	0,52 / 0,17	2,05	1,78	0,059	1,48	202	282
8	6,1	0,67 / 0,22	2,58	1,72	0,088	1,44	196	300
9	6,1	0,86 / 0,28	2,25	1,56	0,1	1,49	218	410
10	6,1	1,34 / 0,44	4,0	2,15	0,165	1,7	164	610
11 vert.	5,9	3,0 / 1,00	12,8	1,8	0,37	1,82	35	650
12 vert.	3,9	5,4 / 1,82	28,7	2,24	0,63	3,0	19	1250
13 vert.	4,2	10,6 / 3,72	72,0	1,6	1,31	2,06	12	700
4 vert. edellä	6,1	(0,96/0,31)	1,2	1,2	0,117	1,4	85	338

Patenttivaatimukset

1. Kalvo ionomeerimodifioidusta pientiheyksisestä polyeteenistä (LDPE), joka voidaan valmistaa kopolymeroimalla etyleeniä ja mahdollisesti muita komonomeereja vähintään yhden tyydyttymättömän karboksyylihapon kanssa ja mahdollisesti vähintään yhden tämän hapon metallisuolan kanssa radikaalisten polymerointi-initiaattoreiden läsnä ollessa etyleenin suurpaine polymerointiolosuhteissa ja mahdollisesti tämän jälkeen osittain neutraloimalla, jolloin kalvon jatkorepeämiskestävyys on 30 - 200 g, suhteellinen aihion vetokyky 1,3 - 1,9 m ja Dart-Drop-kestävyys 220 - 720 g, t u n n e t t u siitä, että kopolymeerissä olevista karboksyyli ryhmistä on neutraloitu 30 - 95 % metallikationeilla ja että neutraloidut karboksyyli ryhmät muodostavat 0,1 - 0,8 mooli-% kaikkien monomeerien kokonaismoolimäärästä ja että kopolymerin sulaindeksi on 0,1 - 20 g/10 min (190 °C; 2,16 kp).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että karboksyyli ryhmistä on neutraloitu 50 - 90 %.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että neutraloidut karboksyyli ryhmät muodostavat 0,15 - 0,6 mooli-% monomeerien kokonaismäärästä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että tyydyttymättömänä karboksyylihappona käytetään akryylihappoa tai metakryylihappoa.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että siinä on läsnä metallien natrium, sinkki tai magnesium kationeita.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että kopolymerin sulaindeksi on 0,3 - 5 g/10 min (190 °C; 2,16 kp).

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen kalvo, t u n n e t t u siitä, että se on saatu neutraloimalla

osittain etyleeni-karboksyylihappo-kopolymeeri metallika-
tioneilla suurpainepolyeteenin valmistuslaitteiston
poistosuulakepuristimessa.

- 5 8. Menetelmä ionomeerimodifioidusta pientiheys-
sestä polyeteenistä (LDPE) muodostuvan kalvon valmistami-
seksi, joka polyeteeni voi olla modifioitu muilla komono-
meereillä, t u n n e t t u siitä, että etyleeni ja mah-
dollisesti muut komonomeerit saatetaan reagoimaan etylee-
nin suurpainepolymerointiolosuhteissa vähintään yhden tyy-
dyttymättömän karboksyylihapon kanssa ja vähintään yhden
10 tämän hapon metallisuolan kanssa tai suola/happo-seoksen
kanssa radikaalisten polymerointi-initiaattoreiden läsnä
ollessa ja tällöin polymeroitujen neutraloitujen tyydytty-
mättömien karboksyylihappojen pitoisuudeksi saadaan 0,1 -
15 0,8 mooli-%, reagoineesta etyleenistä ja mahdollisista
muista komonomeereistä laskettuna, ja karboksyyliryhmien
neutralointiasteeksi 30 - 95 %, jolloin kopolymerien su-
laindeksi on 0,1 - 20 g/10 min (190 °C; 2,16 kp), ja jat-
kokäsitellään tavanomaisesti kalvon aikaansaamiseksi.

Patentkrav

1. Folie av jonomermodifierat polyeten (LDPE) med
låg täthet, som kan framställas genom kopolymerisation av
5 etylen och eventuellt andra komonomerer med åtminstone en
omättad karboxylsyra och eventuellt med åtminstone ett
metallsalt av denna syra i närvaro av radikala polymerisa-
tionsinitiatorer under etylenets högtryckspolymerisations-
förhållanden och eventuellt herefter delvis genom neutra-
10 lisering, varvid foliens vidarerivstyrka är 30 - 200 g,
ämnets relativa utdragningsförmåga är 1,3 - 1,9 m och
Dart-Drop-hållfastheten är 220 - 720 g, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att av karboxylgrupperna i kopolymeren har
30 - 95 % neutraliserats med metallkatjoner och att de
15 neutraliserade karboxylgrupperna utgör 0,1 - 0,8 mol-% av
alla mono-merers totala molmängd och att kopolymerens s-
mältindex är 0,1 - 20 g/10 min (190°C; 2,16 kp).

2. Folie enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att 50 - 90 % av karboxylgrupperna har neut-
20 raliserats.

3. Folie enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
n a d därav, att de neutraliserade karboxylgrupperna ut-
gör 0,15 - 0,6 mol-% av den totala mängden monomerer.

4. Folie enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k -
25 n a d därav, att som omättad karboxylsyra används akryl-
syra eller metakrylsyra.

5. Folie enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att den innehåller katjoner av
metallerna natrium, zink eller magnesium.

6. Folie enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n -
30 n e t e c k n a d därav, att kopolymerens smältindex är
0,3 - 5 g/10 min (190°C; 2,16 kp).

7. Folie enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att den erhållits genom att del-
35 vis neutralisera etylen-karboxylsyra-kopolymeren med me-

tallkatjoner i utloppsextrudern i en anläggning för framställning av högtryckspolyeten.

8. Förfarande för framställning av en folie av jonomermodifierat polyeten (LDPE) med låg täthet, vilken
- 5 polyeten kan vara modifierad med andra komonomerer, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylen och eventuellt de andra komonomererna fås att under etylenets högtryckspolymerisationsförhållanden reagera med åtminstone en omättad karboxylsyra och åtminstone ett metallsalt av denna syra
- 10 eller en salt/syrablandning i närvaro av radikala polymerisationsinitiatorer och koncentrationen av de sålunda polymeriserade neutraliserade omättade karboxylsyrororna blir 0,1 - 0,8 mol-%, beräknat på reagerat etylen och eventuella andra monomerer, och karboxylgruppernas neutraliseringsgrad blir 30 - 95 %, varvid kopolymerernas smält-
- 15 index är 0,1 - 20 g/10 min (190°C; 2,16 kp), och vidarebehandlas på vanligt sätt för att åstadkomma en folie.

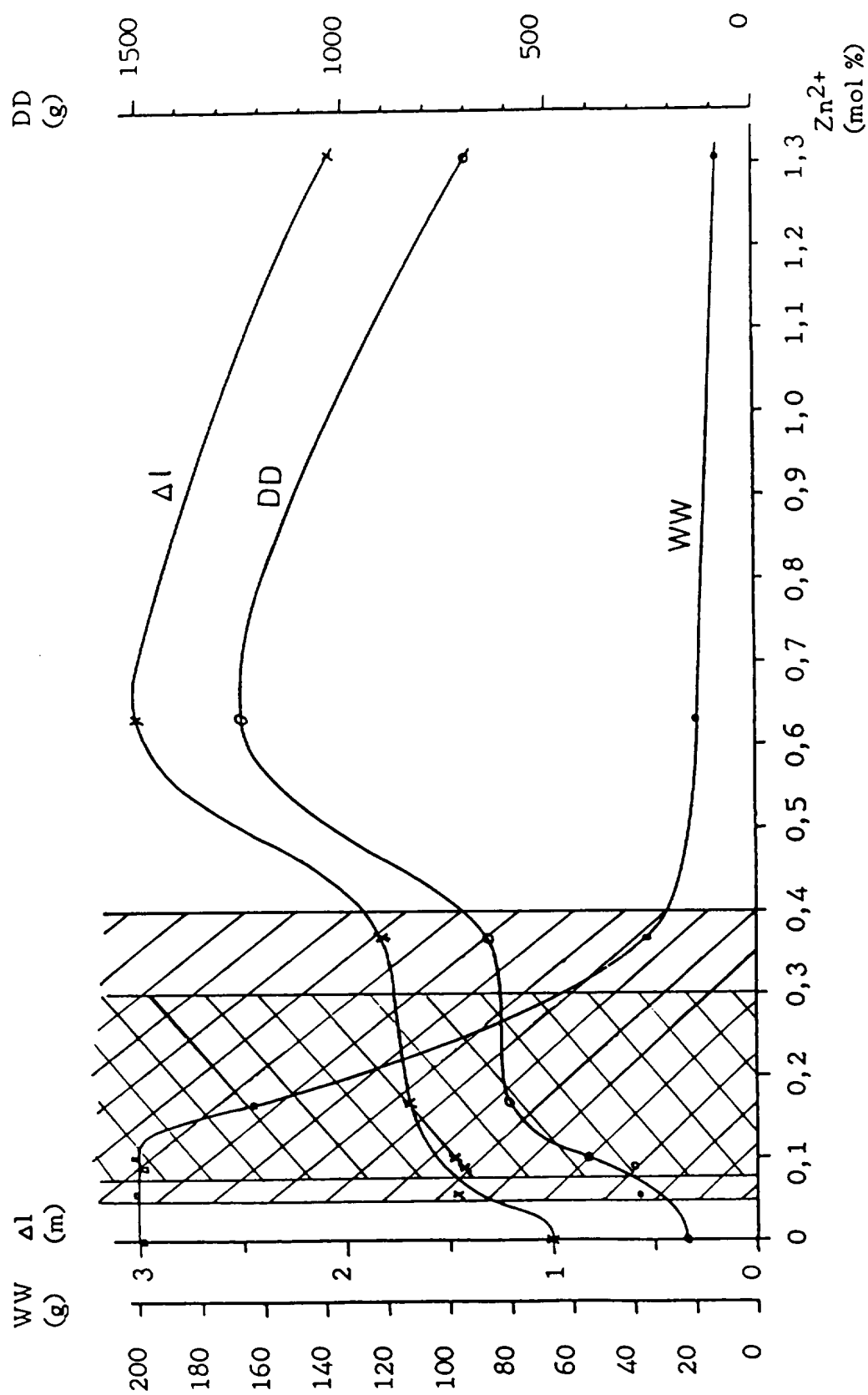


FIG. 1