

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 800042 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 800042

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B29C 47/20

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date 07.01.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 07.01.1980

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

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

08.01.1979 US 001,932 12.12.1979 US 099,061

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Kurtz, Stuart Jacob, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Blakeslee III, Theodore Robert, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Scarola, Leonard Sebastian, USA, 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 murtumisen vähentämiseksi epäsäännöllisessä pintamuodostelmassa etyleenipolymeerien
suulakepurissuulakepuristuksessa.**

Förfarande för att minska brytningen vid oregelbundna ytformationer vid extrusion av etylenpolymerer.

Union Carbide Corporation, New York, USA

Menetelmä ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman vähentämiseksi etyleenipolymeraatteja ruiskupuristettaessa

Förfarande för att reducera av tillskrynkning förorsakat brott av smältan vid sprutpressning av etylenpolymerat

Keksinnön kohteena on menetelmä sulatteen murtumisen eli sulatemurtuman, varsinkin ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman vähentämiseksi sulaa, ahtaissa rajoissa olevan molekyylipainojakautuman omaavaa suoraviivaista etyleenipolymeraattia ruiskupuristettaessa sellaisissa virtausnopeus- ja sulatelämpötilaolosuhteissa, jotka muuten aiheuttaisivat tällaista sulatemurtumaa. Tämän menetelmän mukaan polymeraatti ruiskupuristetaan suulakkeen läpi, jonka rako on suurempi kuin noin 1,27 mm, ja jossa ainakin suulakehuulen toisen pinnan ja/tai sulan polymeraatin kanssa kosketuksessa olevan sileän välialueen ainakin eräs osa muodostaa divergoivan tai konvergoivan kulman suulakkeen läpi virtaavan sulan polymeraatin virtausakselin kanssa.

Useimmat kaupan saatavat, pienen tiheyden omaavat polyetyleenit polymeroidaan paksuseinämäisissä autoklaaveissa tai putkimaisissa reaktoreissa käyttämällä enintään noin 345 MPa suuruisia paineita ja enintään 300 °C lämpötiloja. Pienen tiheyden omaavan suurpaine-polyetyleenin molekyylirakenne on varsin kompleksinen. Sen erillisten rakennelohkojen sijoittumisten permutaatiot ovat miltei lukemattomia. Suurpainehartseille on tunnusomaista ominaisesti pitkäketjuinen, haarautunut molekyylirakenne. Näillä pitkäketjuisilla haaroilla on dramaattinen vaikutus hartsisulatteiden reologiaan eli juoksevuuteen. Pienen tiheyden omaavilla suurpaine-polyetyleni-hartseilla on myös lyhyt-

ketjuisten haarojen alue, jonka haarat yleensä sisältävät 1...6 hiili-atomia ja määräävät hartsin kiteisyyden (tiheyden). Näiden lyhyt-ketjuisten haarojen taajuusjakautuma on sellainen, että yleensä useimmissa ketjuissa on sama keskimääräinen määrä haaroja. Pienen tiheyden omaaville suurpainepolyetyyleneille ominaista lyhyiden ketjujen haarautumisjakautumaa voidaan pitää ahtaissa rajoissa olevana.

Pienen tiheyden omaavalla polyetyleenillä voi olla moninaisia ominaisuuksia. Tällainen polyetyteeni on taipuissa ja sen mekaaniset ominaisuudet, kuten vetolujuus, iskulujuus, puhkaisulujuus ja repäisy-lujuus ovat keskenään hyvässä tasapainossa. Lisäksi tällainen polyetyteeni pysyttää lujuutensa 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 ruokatavaroiden, jääpussien, keittämiskelpoisten pussien, tekstiili- ja paperituotteiden, vähittäiskaupan hyllytavaroiden, 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. Tämän menetelmän mukaan valmistettujen tuotteiden mitat ovat halkaisijaltaan noin 5 cm tai tätä pienemmät kelmuletkuissa, joita käytetään hylsyinä tai pusseina, aina valtaviin kupliin asti, joiden leveys litistettyinä on noin 6 m, jolloin tällaisesta letkusta saadaan viiltämällä sen toinen reuna auki jopa 12 m leveä kelmu.

Polyetylenejä voidaan myös valmistaa pienissä...keskinkertaisissa paineissa homopolymeroimalla etyleeni tai sekapolymeroimalla etyleeni erilaisten alfa-olefiinien kanssa heterogeenisten katalysaattorien avulla, jotka perustuvat valenssiltaan vaihteleviin siirtometalli-

yhdisteisiin. Näissä hartseissa esiintyy yleensä vain vähän, jos ollenkaan, pitkäketjuista haarautumista, joten ainoa sanottava haarautuminen on lyhytketjuista haarautumista. Haaran pituutta säädetään sekamonomeerin tyypin avulla. Haarojen taajuutta säädetään sekapolymeroinnissa käytetyn yhden tai useamman sekamonomeerin konsentraatiolla. Haarojen taajuusjakautumaan vaikuttaa sekapolymerointikäsitteilyn aikana käytetyn siirtometallikatalyysaattorin luonne. Lyhytketjuinen haaroittumisjakautuma, joka on tunnusomaista siirtometallikatalyysaattorien avulla valmistetuille, pienen tiheyden omaaville polyetyleneille, voi olla sangen laajoissa rajoissa.

US-patenttihakemuksessa no 892.325, päivätty 21.3.1978 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 $0,91...0,96$, juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde on $\geq 22... \leq 32$, ja jäljellä oleva katalyysaattorimäärä on suhteellisen pieni, voidaan valmistaa rakeisina suhteellisin suurin tuottavuuksin siten, että yksi tai useampi monomeeri sekapolymeroidaan pienpaineisessa kaasufaasimenetelmässä erikoisen suuren aktiviteetin omaavan Mg- ja Ti-pitoisen katalyysaattorin avulla, joka sekoitetaan inerttiin kanninmateriaaliin.

US-patenttihakemuksessa no 892.322, päivätty 31.3.1978 ja uudelleen päivätty 16.2.1979 numerolla 012.720, G.L. Goeke ja kumppanien nimissä "Kyllästetty polymerointikatalyysaattori, menetelmä sen valmistamiseksi ja sen käyttäminen etyleenin sekapolymeroimiseksi" on selitetty, että etyleenin sekapolymeraatteja, joiden tiheys on $0,91...0,96$, juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde on $\geq 22... \leq 32$, ja jäljellä oleva katalyysaattorimäärä on suhteellisen pieni, voidaan valmistaa rakeisena suhteellisen suurin tuottavuuksin siten, että yksi tai useampi monomeeri sekapolymeroidaan pienpaineisessa kaasufaasimenetelmässä käyttämällä erikoisen suuren aktiviteetin omaavaa Mg-Ti-pitoista kompleksista katalyysaattoria, 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 "Polymerointikatalyysaattori, menetelmä sen valmistamiseksi ja sen käyttäminen etyleenin homopolymeroimiseksi" on selitetty, että etyleenin homopolymeraatteja, joiden tiheys on noin $\geq 0,958... \leq 0,972$ ja

juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde on noin $\approx 22 \dots \leq 32$, 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 hakemusten mukaisen menetelmän avulla Mg-Ti-pitoisia kompleksisia katalysaattoreita käyttäen valmistetuilla polymeraateilla on ahtaissa rajoissa oleva molekyylipainojakautuma, M_w/M_n , joka on noin $\approx 2,7 \dots \leq 4,1$.

Pienen tiheyden omaavan polyetyleenin juoksevuus

Polymeraattimateriaalien juoksevuus riippuu laajalti molekyylipainosta ja molekyylipainojakautumasta.

Kelmua puristettaessa on olemassa kaksi tärkeää reologisen käyttäytymisen näkökohtaa: leikkausrasitus ja venytys. Kelmupuristimessa ja sen suuttimessa kohdistuu polymeraattisulatteeseen suuri leikkausdeformaatio. Puristusruuvien pumputessa sulatetta kelmun puristus-suulakkeeseen ja tämän läpi kohdistuu sulatteeseen laajoissa rajoissa olevia leikkausrasituksia. Useimpien kelmunpuristusmenetelmien luullaan kohdistavan sulatteeseen leikkausnopeuksia, jotka ovat rajoissa $100 \dots 5000 \text{ sek}^{-1}$. Polymeraattisulatteissa esiintyy, kuten tunnettua, ilmiö, jota yleisesti sanotaan leikkausvoiman aiheuttamaksi ohenemiseksi, joten sulatteen käyttäytyminen ei ole Newtonin valumisen mukaista. Leikkausnopeutta suurennettaessa viskositeetti (leikkausrasituksen τ ja leikkausnopeuden $\dot{\gamma}$ suhde) pienenee. Viskositeetin pienenemismäärä riippuu molekyylipainosta ja sen jakautumasta sekä molekyylisestä muotoutumisesta, toisin sanoen polymeraattimateriaalin pitkäketjuisesta haarautumisesta. Lyhytketjuisella haarautumisella on vain vähäinen vaikutus leikkausviskositeettiin. Yleensä on laajan molekyylipainojakautuman omaaville hartseille ominaista korostunut oheneminen leikkausvoiman alaisena sillä leikkausnopeuksien alueella, joka on yleinen kelmun puristusmenetelmässä. Pitkäketjuinen haarautuminen voi myös korostaa tätä käyttäytymistä. Hartseille, joiden

molekyyli-painojakautuma on ahtaissa rajoissa, on ominaista pienentynyt oheneminen leikkausvoimien vaikutuksesta niillä leikkausnopeuksilla, joita esiintyy puristusmenetelmissä. Näiden erojen seurauksena vaativat ahtaan molekyyli-painojakautuman omaavat hartsit enemmän tehoa ja kehittävät suurempia paineita puristamisen yhteydessä kuin saman keskimääräisen molekyyli-painon omaavat sellaiset hartsit, joilla on laaja molekyyli-painojakautuma.

Polymeraattimateriaalien reologiaa eli juoksevuusominaisuuksia tutkitaan tavallisesti leikkausdeformaation avulla. Puhtaan leikkausrasituksen esiintyessä on deformatoituvan hartsin nopeusgradientti kohtisuorassa valumissuuntaa vastaan. Tämä deformatiometapa on koemielessä mukava, mutta se ei anna sitä oleellista informaatiota, jonka perusteella voitaisiin ymmärtää materiaalin käyttäytyminen kelmunvalmistusmenetelmissä. Koska leikkausviskositeetti voidaan määritellä leikkausrasituksen ja leikkausnopeuden perusteella, toisin sanoen

$$\eta \text{ leikkaus} = \tau_{12} / \dot{\gamma}$$

jossa η leikkaus = leikkausviskositeetti (poisia)

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

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

voidaan venytysviskositeetti määritellä normaalirasitusten ja rasitusnopeuden perusteella, toisin sanoen

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

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

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

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

Sulatemurtumaa, varsinkin "hainnahan"-kaltaisen ryppyisyyden aiheuttamaa sulatemurtumaa, esiintyy sen suuren leikkausrasituksen takia, joka kehittyy siinä tapauksessa, että ruiskupuristetaan suuren molekyyli-painon omaavaa etyleenipolymeraattia, jonka molekyyli-painojakautuma on ahtaissa rajoissa. Tällaisen ryppyisyyden aiheuttamaa sulatemurtumaa on kirjallisuudessa selitetty useiden polymeraattien yhteydessä. "Hainnahan"-kaltaisella ryppyisyydellä pyritään selittämään erästä erikoistyyppistä, pinnallista epäsäännöllisyyttä, jota esiintyy eräitä kestopuovimateriaaleja ruiskupuristettaessa määrättyissä olosuhteissa. Tälle ryppyisyydelle on tunnusomaista sarja virtaus-

suuntaa vastaan kohtisuoria harjanteita, kuten on selittänyt J.A. Brydson julkaisussa "Flow Properties of Polymer Melts", Van Nostrand Reinhold Company (1970), sivut 78...81.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman esiintyminen määritetään silmin tarkastamalla puristeen pintaa, kun puriste on muotoiltu kapillaarisuulakkeessa irtivetojännitystä aiheuttamatta. Tämä menetelmä ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman määrittämiseksi on seuraava: puristetta valaistaan sivulta ja sitä tarkastetaan 40 kertaa suurentavalla mikroskoopilla. Mikroskoopissa nähdään puristeen pienen leikkausvoiman alaisen kiiltävän pinnan muuttuminen kriittisen leikkausvoiman alaiseksi himmentyneeksi pinnaksi (ryppyisyyden aiheuttama sulatemurtuma alkaa) ja edelleen suuren leikkausvoiman alaiseksi syviä juovia osoittavaksi ryppyisyyden aiheuttamaksi sulatemurtumaksi. Tämä menetelmä on yleensä toistettavissa leikkausrasituksen $\pm$ 10-prosenttisen muuttumisen rajoissa.

Tässä selitetyillä, ahtaissa rajoissa olevan molekyyli-painojakautuman omaavilla etyleenipolymeraateilla on ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman tunnusmerkit, kun näitä polymeraatteja ruiskupuristetaan soveltamalla ennestään tunnettuja ruiskupuristusmenetelmiä. Näistä tunnusmerkeistä mainittakoon virtaussuuntaa vastaan kohtisuora, aaltoileva vääristymäkuvio, murtuman esiintyminen jo pienillä ruiskupuristusnopeuksilla (jotka ovat pienemmät kuin olisi oletettavissa elastisen pyörteisyyden perusteella), näihin ilmiöihin ei vaikuta tavallisten metallisuulakemateriaalien käyttö, ja edelleen, että sulatemurtuma vähenee korkeampia lämpötiloja käytettäessä.

Tunnetaan useita menetelmiä polymeraateissa esiintyvän ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman poistamiseksi. Näistä menetelmistä mainittakoon hartsin lämpötilan korottaminen. Kelmua valmistettaessa tämä menetelmä ei kuitenkaan ole kaupallisessa mittakaavassa käytökelpoinen, koska hartsin lämpötilan korottaminen yleensä johtaa kelmun pienempiin valmistusnopeuksiin kuplan epävakavuuden tai lämmönsiirron aiheuttamien rajoitusten takia. US-patentissa 3.920.782 on selitetty toinen menetelmä tällaisen ryppyisyyden poistamiseksi. Tämän menetelmän mukaan polymeraattimateriaalien ruiskupuristamisen aikana muodostunutta ryppyisyyttä pienennetään tai ryppyisyys jopa kokonaan poistetaan jäähdyttämällä materiaalin ulkokerrosta siten, että ulkokerros

pursuaa suulakkeesta alemman lämpötilan omaavana, mutta samalla sulatteen päämassa pysytetään optimaalisessa käsittelylämpötilassa. Tämän menetelmän käyttö ja valvominen on kuitenkin vaikeaa.

US-patentin 3.920.782 mukainen keksintö perustuu ilmeisesti keksijän päätelmiin, että ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman alkaminen keksijän käyttämissä työolosuhteissa ja keksijän hartsien yhteydessä riippuu ensikädessä siitä, että ylitetään näiden hartsien kriittinen suoraviivainen virtausnopeus keksijän suulakkeiden läpi ja hänen käyttölämpötiloissa. Keksinnön mukaisessa menetelmässä sen sijaan ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman alkaminen hakijan hartseissa ja hänen käyttöolosuhteissaan riippuu ensi kädessä siitä, että kriittinen leikkausrasitus tulee ylitetyksi, mutta pienemmässä määrin siitä, että kriittinen suoraviivainen nopeus tulee ylitetyksi.

US-patentissa 3.382.535 on selitetty keinot sellaisten suulakkeiden suunnittelemiseksi, joita käytetään lankojen ja kaapeleiden päällystämiseksi nopeaa ruiskupuristusta soveltaen muovimateriaaleilla, esim. polypropyleenillä, suuren tiheyden ja pienen tiheyden omaavilla polyetyleneillä ja näiden sekapolymeraateilla, jotka ovat herkäät ruiskupuristussuulakkeen kartiokulmille. Tämän patentin mukaiset suulakkeet on suunniteltu siten, että vältetään ruiskupuristetun langan muovipinnoitteen pinnassa karheutena esiintyvä sulatemurtuma, jollaista esiintyy niissä erikoisissa jännitysolosuhteissa, joita esiintyy lankoja ja kaapeleita suurella nopeudella päällystettäessä. Langan päällysteen pinnassa esiintyvä rosoisuus edustaa sangen erityyppistä sulatemurtumaa kuin sellainen ryppyisyyden aiheuttama sulatemurtuma, jota esiintyy toisenlaisissa rasitusolosuhteissa kelmua valmistettaessa.

US-patentin 3.382.535 mukainen keksintö perustuu suulakkeen kartiokulman sellaiseen suunnitteluun, että saadaan suulakkeen kaareva muoto (patentin kuvat 6 ja 7), joka konvergoi hartsin virtaussuunnassa. Tämä muotoilu, joka itse asiassa pienentää suulakkeen kartiokulmaa, johtaa suulakkeen läpi ruiskupuristetun hartsin kriittisen leikkausrasituksen suurenemiseen. Tämä vähentää pinnan rosoisuutta ainoastaan sen kulman funktiona, jossa hartsi tulee suulakkeeseen. Keksintö puolestaan koskee sulatemurtuman vähentämistä suulakkeen lähtöaukon muodon funktiona. Edellä mainitun US-patentin 3.382.535 mukaista

menetelmää sovellettaessa ovat leikkausrasitukset suuremmat kuin noin 200 sek^{-1} .

Tämän US-patentin 3.382.535 mukainen toimenpide pyrkii myös vähentämään suulakkeessa tapahtuvaa paineen kokonaisalenemistä suulakkeen määrättyä lopullista lähtöhalkaisijaa käytettäessä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä, jossa käytetään konvergoivia suulakkeita, saavutetaan entistä suurempia kriittisiä leikkausrasituksia, jotka voidaan hyväksyä ilman, että esiintyy ryppyisyyden aiheuttamaa sulatemurtumaa. Divergoivia suulakkeita keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettäessä tulee suulakkeessa tapahtuva paineen aleneminen pieneneväksi. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt hartsit eivät myöskään ole herkkiä suulakkeen divergoiville kartiokulmille, kun on kysymys ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman alkamisesta.

US-patentissa 3.879.507 on selitetty menetelmä sulatemurtuman vähentämiseksi vaahtoavia seoksia kelmuksi tai levyksi ruiskupuristettaessa. Tämän menetelmän mukaan suurennetaan suulakkeen sileän välialueen pituutta tai tehdään suulakkeen rako hiukan kartiomaiseksi ja pysytetään suulakkeen rako ennallaan tai pienennetään sitä, koska tämän raon ilmeisesti on oltava suhteellisen ahdas verrattuna ennestään tunnettuun tekniikkaan (ks. saraketta 4, rivejä 2...6) ja on suuruusluokkaa noin 0,64 mm (sarake 5, rivi 10). Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään toisaalta divergoivissa tai konvergoivissa suulakkeissa suulakerakoja, jotka ovat suuruusluokkaa noin 1,3 mm tai suuremmat.

Keksinnön mukaisen menetelmän ansiosta voidaan sulatemurtuma ja varsinkin ryppyisyyden aiheuttama sulatemurtuma käytännöllisesti katsoen kokonaan poistaa muuttamalla suulakkeen muotoa, toisin sanoen ruiskupuristamalla ahtaissa rajoissa olevan molekyyli-painojakautuman omaavaa etyleenipolymeraattia normaaleissa kelmun ruiskupuristustilämpötiloissa suulakkeen läpi, jonka rako on suurempi kuin noin 1,27 mm, ja jossa suulakehuulen ja/tai suulakkeen sileän välialueen pinnan ainakin eräs sulan polymeraatin kanssa kosketuksessa oleva osa muodostaa divergoivan tai konvergoivan kulman suulakkeen läpi virtaavan sulan polymeraatin virtausakselin kanssa. Keksinnön mukaisen menetelmän käyttökelpoisuus saavutetaan sen ansiosta, että

suulakkeen lähtöpäässä vaikuttava rasituskenttä määrää ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman syntymisen. Tätä ryppyisyyden aiheuttamaa sulatemurtumaa voidaan vähentää tai poistaa murtuma kokonaan suulakkeen lähtöpään muodon avulla riippumatta suulakkeen tulopäästä tai suulakkeen sileän välialueen olosuhteista. Tässä tapauksessa sulatemurtuman poistamiseen tai vähentämiseen tähtäävä suulakkeen suunnittelu perustuu leikkausrasituksen vakioehtoon. Suulake on toisin sanoen konstruoitu siten, että lähtöleikkausrasitus pysytetään lähellä noin 70 kPa tai tätä pienempänä sulamisindeksien laajalla alueella (vähintään 0,5...20 MI) ja laajalla lämpötila-alueella (rajoissa noin 163...260 °C). Ahdasrakoisissa suulakkeissa, joiden rako tavallisesti on paljon pienempi kuin 1,3 mm, hallitsee toisaalta kriittinen vakio-nopeus sulatemurtuman esiintymistä. Edellä mainittu Brydsonin julkaisun sivulla 79 on tämä mekanismi selitetty, ja se edellyttää suulakkeen toisenlaista suunnittelua käyttöalueella, jossa yleensä käytetään ahtaampia rakoja kuin 1,3 mm.

Pakkauskäyttöihin soveltuvilla kelmuilla on laajan, lopullisen käytön ja kaupallisen hyväksymisen kannalta oltava eräitä keskenään tasapainossa olevia avainominaisuuksia. Näistä ominaisuuksista mainittakoon kelmun optinen laatu, esim. huntuisuus, kiilto ja läpinäkyvyys. Eräät mekaaniset lujuusominaisuudet, esim. puhkaisulujuus, vetolujuus, iskulujuus, 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 polyetyleenillä on laaja käyttöala sekä ruokatavaroita että muita tuotteita pakattaessa. Pienen tiheyden omaavasta polyetyleenistä valmistetaan yleisesti pusseja, esim. kuljetussäkkejä, tekstiilipusseja, pesu- ja kuivapusseja 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 puutarhaviljelyksessä, esim. taimien ja viljelmien suojana, kosteuden säilyttämiseksi maassa, hedelmien ja kasvisten 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 suurpainepolyetylenei 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 sovelletuvat erikoisesti lukuisiin sellaisiin käyttöihin, joissa jo nykyään käytetään pienen tiheyden omaavaa suurpainepolyetyleneiä.

Kelmun minkä tahansa ominaisuuden parannus, kuten ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman poistaminen tai pienentäminen tai hartsin puristusominaisuuksien parannus tai itse kelmun puristusmenetelmän parannus on erittäin tärkeää, kun otetaan huomioon kelmun soveltuvuus pienen tiheyden omaavan suurpainepolyetyleenin korvikkeena monissa lopullisissa käyttötapauksissa.

Keksintö selitetään lähemmin oheisten piirustusten perusteella.

Kuvio 1 esittää poikkileikkauksena kierukkarengassuulaketta eli ristikkosuulaketta.

Kuvio 2 esittää poikkileikkauksena kierukkasuulaketta.

Kuviot 3i...3iv esittävät suulakerakojen eri muotoja.

Kuvio 4 esittää fluidaatiokerrosreaktoria, jossa etyleenipolymeraatteja voidaan valmistaa.

Nyt on todettu voitavan vähentää sulatemurtumaa, varsinkin ryppeisyyden aiheuttamaa sulatemurtumaa, jota syntyy ruiskupuristettaessa sulaa suoraviivaista etyleenipolymeraattia, jonka molekyylipainojakautuma on ahtaissa rajoissa, ruiskupuristamalla tämä polymeraatti suulakkeen läpi, jonka rako on suurempi kuin noin 1,27 mm, ja suulakehuulen ja/tai sulan polymeraatin kosketuksessa oleva sileän välipinnan ainakin eräs osa muodostaa divergoivan tai konvergoivan kulman suulakkeen läpi virtaavan sulan polymeraatin virtausakselin kanssa.

Sula etyleenipolymeraatti ruiskupuristetaan suulakkeesta, sopivasti rengassuulakkeesta, jonka rako on suurempi kuin noin 1,27 mm, mutta pienempi kuin noin 5,08 mm. US-patenttihakemuksessa no 892.324,

päivätty 31.3.1978 ja uudelleen päivätty numerolla 012.795, 16.2.1979, (W.A. Fraser ja kumpp), jonka hakemuksen nimi on "Menetelmä kelmun valmistamiseksi pienen tiheyden omaavasta etyleenihiilivetysekapolymeraattista", on selitetty sulan etyleenipolymeraatin ruiskupuristaminen suulakkeesta, jonka rako on suurempi kuin noin 1,3 mm, mutta pienempi kuin noin 3,0 mm.

Keksinnön mukaan voidaan suulakkeena käyttää kierukkarengassuulaketta, tankosuulaketta, jne.

Kuvio 1 esittää poikkileikkauksena kierukkarengassuulaketta eli ristikkosuulaketta 1, jonka läpi sula etyleenipolymeraatti ruiskupuristetaan. Suulakkeen rungossa 2 on kanavat 3. Sulan etyleenipolymeraatin tullessa ruiskupuristetuksi se leviää virratessaan suulakkeen kanaviin. Erään suoritusmuodon mitta b on noin 3,6 mm ja mitta a on noin 1,0 mm. Suulakkeen halkaisija d on noin 2,5... 183 cm ja sopivasti noin 15...noin 81 cm. Suulakkeen rako c on noin 2,5 mm.

Kuvio 2 esittää poikkileikkauksena kierukkasuulaketta 5, jossa on kierukkaosa j, sileän välialueen tulo-osa h, sileä välialue g ja huulet e ja f. Erään suoritusmuodon mitat e ja f ovat noin 13 mm, g on noin 51 mm, h on noin 100 mm ja j on noin 150 mm.

Kuvio 3 esittää huulien neljää eri muotoa. Kuvion 3i suulakkeen huuli 6 on divergoiva. Kulma α on noin 1° ...noin 45° . Mitta k on noin 1,27...noin 5,08 mm, mitta m on noin 0,13...3,8 mm, ja mitta n on noin 0,025...2,8 mm. Kuvion 3ii suulakkeessa on yksi konvergoiva huuli 7. Kulma β on noin 5° ... 50° . Kuvion 3iii mukaisen suulakkeen molemmat huulet 9a ja 9b divergoivat.

Keksintöä sovellettaessa sijaitsee konvergenssi- tai divergenssi-kulma alueella, jonka rajoina ovat sileä väliosa g ja/tai huulen sileän väliosan f rajoittama alue, kuten kuviossa 2 on näytetty. Suulakkeeseen tuleva polymeraattisulate jakautuu suulakkeessa kierukkamaisesti (tai muulla tavoin suulakejärjestelmässä, jossa käytetään esim. ristikkosuulaketta) sileän väliosan tuloalueella rengasmaisen virtauksen muodostamiseksi suulakkeen sileän välialueen kohdalla.

Kuvion 2 näyttämää kierukkasuulaketta käytettäessä voidaan virtauksen tasaisuutta parantaa käyttämällä pituutta g kuristuskohtana. Yhdistämällä asianomainen kuristus ja suulakkeen huulen ja/tai sileän välialueen muoto, voidaan aikaansaada tasainen polymeraattisulate, jossa ei ole mitään ryppyisyyden aiheuttamaa sulatemurtumaa, ja joka virtaa tasaisesti.

Siinä tapauksessa, että suulakkeen huulen ja/tai välialueen pinnan ainakin eräs muodostaa konvergoivan kulman, voi tämän välialueen jälkeen seuraava osa olla divergoiva ennen lopullista konvergoivaa osaa.

Suulakkeen välialueen tulokohdassa käytetään sopivasti tulokulmaa, joka on noin 5° ... 20° .

Kelmun ruiskupuristaminen

I. Kelmun ruiskupuristaminen puhaltamalla

Tässä selitetyllä tavalla valmistettuja kelmuja voidaan ruiskupuristaa soveltamalla letkumaisen kelmun puhallusmenetelmää, jonka mukaan ahtaan molekyylipainojakautuman omaavaa polymeraattia sulatepuristetaan ruiskupuristimessa. Tässä ruiskupuristimessa voi olla puristusruuvi, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on rajoissa 15:1...21:1, kuten on selitetty US-patenttihakemuksessa no 940.005, päivätty 6.9.1971 ja uudelleen päivätty numerolla 064.399, 8.8.1979 (John C. Miller ja kumpp.) "Menetelmä etyleenipolymeraattien ruiskupuristamiseksi". Tämän hakemuksen mukaan puristusruuvissa on syöttöosa, siirtoosa ja annostusosa. Valinnaaisesti voi puristusruuvissa olla sekoitusosa, kuten on selitetty US-patenteissa 3.486.192, 3.730.492 ja 3.756.574, joihin patentteihin tässä viitataan. Sekoitusosa sijoitetaan sopivasti ruuvin kärkeen.

Keksinnön mukaisen puristimen pituuden ja rungon sisähalkaisijan suhde voi olla 18:1...32:1, ja keksinnön mukaan käytettävän puristusruuvin pituuden ja halkaisijan suhde voi olla 15:1...32:1. Siinä tapauksessa, että esim. 24:1 ruiskupuristimessa käytetään puristusruuvia, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on 18:1, voidaan puristimen rungossa jäljellä oleva tila osittain täyttää erityyppisillä tulpilla, välikappaleilla tai staattisilla sekoittimilla sen ajan lyhentämiseksi, jonka polymeraattisulate joutuu olemaan puristimessa.

Tämän jälkeen sula polymeraatti ruiskupuristetaan suulakkeen läpi, kuten seuraavassa selitetään.

Polymeraatti puristetaan noin 163...noin 260 °C:ssa ylöspäin suunnattuna letkuna, vaikka se myös voidaan puristaa alaspäin tai jopa sivulle päin. Sulan polymeraatin tultua puristetuksi rengassuulakkeen läpi, saatetaan letkumainen kelmu laajenemaan halutussa määrin, minkä jälkeen se jäähdytetään tai sen annetaan jäähtyä ja letku lopuksi litistetään. Letkumainen kelmu litistetään saattamalla se kulkemaan kokoonpuristamiskehyksen tai puristusvalssilaitteiston läpi. Näitä puristusvalsseja pyöritetään siten, että letkumainen kelmu saadaan vedetyksi pois 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. Paisumissuhde, joka mitataan täysin paisuneen letkun kehän ja suulakerenkaan kehän suhteena, on rajoissa 1:1...6:1, sopivasti 1:1...4:1. Letkumainen puriste jäähdytetään soveltaamalla tunnettuja menetelmiä, esim. ilmassa jäähdyttämällä, vedessä jäähdyttämällä tai karajäähdytystä soveltaen.

Keksinnön mukaisten polymeraattien venytysominaisuudet ovat erinomaiset. Ohenemissuhde, jolla tarkoitetaan suulakeraon suhdetta kelmun paksuuden ja puhallussuhteen tulona, pidetään rajoissa noin 2...noin 250, sopivasti rajoissa noin 25...noin 150. Näistä polymeraateista voidaan suurta ohenemissuhdetta käyttäen valmistaa erittäin ohuita kelmuja siinäkin tapauksessa, että tämä sekapolymeraatti on vieraiden hiukkaster ja/tai geelin runsaasti saastuttama. Noin 0,013...0,046 mm paksuja 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 lovierepäisyyden suu- suurilla muodonmuutosnopeuksilla, jolloin tämä säröily kuvaa repeämisen 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 n.k. "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.

Etyleenipolymeraatti voidaan myös ruiskupuristaa tangoksi tai jonkin muun täyteläisen poikkileikkauksen omaavaksi käyttämällä suulakkeen samaa muotoa ainoastaan ulkopintaa varten. Etyleenipolymeraatti voidaan myös ruiskupuristaa putkeksi rengassuulakkeiden läpi.

II. Kelmun rakopuristaminen

Tässä selitetyt kelmut voidaan myös ruiskupuristaa soveltamalla rakopuristusmenetelmää. Tämä kelmun puristusmenetelmä tunnetaan ennestään tämän alan tekniikasta, ja sen mukaan sula polymeraattilevy ruiskupuristetaan rakosuulakkeen läpi, minkä jälkeen puriste jäädytetään esim. käyttämällä jäädytettyä valssia tai vesikylpyä. Jäädytettyä valssia käytettäessä voidaan kelmu ruiskupuristaa vaakasuoraan ja laskea jäädytysvalssin päälle tai ruiskupuristaa alaspäin ja vetää jäädytysvalssin alitse. Puristeen jäähtymisnopeudet tässä rakopuristusmenetelmässä ovat hyvin suuret. Valssijäädytys tai vesikylpyjäädytys tapahtuu niin nopeasti, että puristeen jäähtyessä sulamispisteensä alapuolella, syntyvät kristalliitit hyvin nopeasti, supramolekyyli-sillä 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 leikkausviskositeetti että venytysviskositeetti alenevat. Kelmua voidaan yleensä ruiskupuristaa suuremmalla nopeudella kuin puhalluspuristusta sovellettaessa. Korkeammat lämpötilat alentavat suulakkeessa esiintyviä leikkausrasituksia ja nostavat sulatemurtuman esiintymiskynnystä.

Kelmu

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 420...noin 16,80 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.

Etyleenipolymeraattit

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät polymeraatit ovat etyleenihomopolymeraatteja tai -sekapolymeraatteja, jotka sisältävät suuren mooliprosentin ($\geq 90\%$) etyleeniä ja pienen mooliprosentin ($\leq 10\%$) yhtä tai useampaa C₃...C₈-alfaolefiineja. Näissä C₃...C₈-alfaolefiineissa ei saa olla mitään haarautumaa minkään hiiliatomin luona, joka on lähempänä kuin neljäs hiiliatomi. Erikoisen edullisesti käytettäviä C₃...C₈-alfaolefiineja ovat propyleeni, buteeni-1, penteeni-1, hekseeni-1, 4-metyylipenteeni-1 ja okteeni-1.

Etyleenipolymeraattien juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde (MFR) on noin $\geq 22... \leq 32$, sopivasti $\geq 25... \leq 30$. Juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde on eräs toinen keino osoittaa polymeraatin molekyyli-painojakautuma. Tämä rajoissa 22...32 oleva suhde MFR vastaa näin ollen Mw/Mn-arvoaluetta noin 2,7...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 ensi kädessä säätää sillä C₃...C₈-sekamonomerimäärällä, joka sekapolymeroidaan etyleenin kanssa. Sekamonomeerin puuttuessa etyleeni homopolymeroituu keksinnön mukaista katalysaattoria käytettäessä homopolymeraateiksi, joiden tiheys on noin $\geq 0,96$. Yhä suurempien sekamono-

meerimäärien lisääminen sekapolymeraatteihin pienentää sekapolymeraatin tiheyttä. Saman tuloksen saavuttamiseksi tarvittava määrä kutakin erilaista $C_3 \dots C_8$ sekamonomeeriä vaihtelee samoissa olosuhteissa monomeeristä toiseen.

Samojen tulosten saavuttamiseksi sekapolymeraateissa määrätyllä tiheydellä ja määrätyllä sulamisindeksitasolla tarvitaan eri sekamonomeerejä yhä suurempina moolimäärinä järjestyksessä $C_3 > C_4 > C_5 > C_6 > C_7 > C_8$.

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

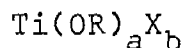
Keksinnön mukaiset polymeraatit, jotka on valmistettu soveltamalla seuraavassa selitettävää fluidaatiokerrosmenetelmää, ovat rakeisia materiaaleja, joiden tiheys on noin 240...512 g/l ja hiukkasten keski-koko suuruusluokkaa noin 0,13...noin 1,5 mm, sopivasti noin 0,5...noin 1,0 mm. Hiukkasten koko on tärkeä tekijä polymeraattihiukkasten saattamiseksi helposti fluidaatiotilaan fluidaatiokerrosreaktorissa, joka selitetään seuraavassa.

Kelmun valmistamiseksi käytetään sopivasti sellaisia keksinnön mukaisia sekapolymeraatteja, joiden tiheys on noin $\geq 0,917 \dots \leq 0,924$, molekyylipainojakautuma (M_w/M_n) $\geq 2,7 \dots \leq 3,6$, sopivasti noin $\geq 2,8 \dots 3,1$ ja standardisulamisindeksi $\geq 0,5 \dots \leq 5,0$, sopivasti noin $\geq 1,0 \dots \leq 4,0$. Kelmun paksuus on $> 0 \dots \leq 0,25$ mm, sopivasti $> 0 \dots \leq 0,13$ mm.

Suuren aktiviteetin omaava katalysaattori

Keksinnön mukaisessa ruiskupuristusmenetelmässä voidaan käyttää polymeraatteja, joita valmistetaan seuraavassa selitettävää fluidaatiokerrosmenetelmää soveltaen. Tällöin tarvittavan suuren aktiviteetin omaavan katalysaattorin valmistamiseksi käytettävät yhdisteet käsittävät yhden titaaniyhdisteen, vähintään yhden magnesiumyhdisteen, vähintään yhden elektroneja luovuttavan yhdisteen, vähintään yhden aktivaattoriyhdisteen ja vähintään yhden inertin kanninmateriaalin, kuten seuraavassa on määritelty.

Titaaniyhdisteen kaava on



jossa kaavassa R tarkoittaa alifaattista tai aromaattista $\text{C}_1\ldots\text{C}_{14}$ -hiilivetyradikaalia tai ryhmää COR' , jossa R' tarkoittaa $\text{C}_1\ldots\text{C}_{14}$ -alifaattista tai aromaattista hiilivetyradikaalia, X on Cl, Br, J tai näiden seos, a on 0, 1 tai 2, b on 1...4, ja $a + b = 3$ tai 4.

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

Magnesiumyhdisteen kaava on



jossa kaavassa X on Cl, Br tai 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 .

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

Titaaniyhdistettä ja magnesiumyhdistettä on käytettävä sellaisen fysikaalisen muodon ja kemiallisen luonteen omaavina, että ne ainakin osittain liukenevat elektroneja luovuttaviin yhdisteisiin, 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.

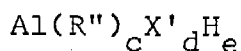
Elektroneja luovuttavista yhdisteistä mainittakoon esimerkkeinä alifaattisten ja aromaattisten karboksyylihappojen alkyyliesterit, alifaattiset eetterit, sykliset eetterit ja alifaattiset ketonit.

Näistä elektroneja luovuttavista yhdisteistä käytetään edullisesti tyydytettyjen alifaattisten $C_1...C_4$ -karboksyylihappojen alkyylieistereitä, aromaattisten $C_7...C_8$ -karboksyylihappojen alkyylieistereitä, alifaattisia $C_2...C_8$ -, sopivasti $C_3...C_4$ -eettereitä, syklisiä $C_3...C_4$ -eettereitä, sopivasti syklistä C_4 -mono- tai dieetteriä, alifaattisia $C_3...C_6$ -, sopivasti $C_3...C_4$ -ketoneja. Erikoisen edullisesti käytetään elektroneja luovuttavina yhdisteinä metyyliformiaattia, etyyliasetaattia, butyyliasetaattia, etyylieetteriä, heksyylieetteriä, 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 ryhmä OR'' , R'' ja R''' ovat samoja tai erilaisia tyydytettyjä $C_1...C_{14}$ 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 $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(i-C_4H_9)_3$, $Al(C_2H_5)_3Cl_3$, $Al(i-C_4H_9)_2H$, $Al(C_6H_{13})_3$, $Al(C_2H_5)_2H$ ja $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$.

Aktivaattoriyhdistettä käytetään noin 10...400, sopivasti noin 15...60 moolia titaaniyhdisteen moolia 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 olefiinipolymeraattit, 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 $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Kanninmateriaalin on oltava kuiva, toisin sanoen siinä ei saa olla absorboitunutta vettä. Kuivaus tehdään tavallisesti kuumentamalla tai esikuivaamalla kanninmateriaali kuivalla inertillä kaasulla ennen käyttöä. Epä-organista kanninta voidaan myös käsitellä noin 1...8 painoprosentilla yhtä tai useampaa edellä selitettyä alumiinialkyyliyhdistettä kantimen aktivoimiseksi vieläkin enemmän.

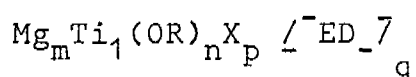
Katalysaattorin valmistus

Keksinnön mukaisessa ruiskupuristusmenetelmässä käytettyjen polymeeraattien valmistuksessa tarvittava 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 C_5 ... C_8 hiilivedyn, esim. heptaanin, isopentaanin tai bentseenin avulla.

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

Edellä selitetyllä tavalla valmistetun esiseoksen kaava on



jossa kaavassa ED tarkoittaa elektroneja luovuttavaa yhdistettä,
 m on $\geq 0,5 \dots \leq 56$, sopivasti $\geq 1,5 \dots \leq 5,0$

n on 0,1 tai 2

p on $\geq 2 \dots \leq 116$, sopivasti $\geq 6 \dots \leq 14$,

q on $\geq 2 \dots \leq 85$, sopivasti $\geq 4 \dots \leq 11$,

R on alifaattinen tai aromaattinen $\text{C}_1 \dots \text{C}_{14}$ -hiilivetyradikaali tai COR' , jossa R' on alifaattinen tai aromaattinen $\text{C}_1 \dots \text{C}_{14}$ -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 tätäen liuotettu esiseos kantimeen tämän kyllästmiseksi. 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.

Esiseoksen aktivointi

Keksinnön mukaisessa ruiskupuristusmenetelmässä käytettävien polymeeraattien valmistamiseksi on esiseos 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 aktivaattoriyhdistettä niin, että saadaan osittain aktivoitunut esiseos, jossa aktivaattoriseoksen ja Ti:n moolisuhde on noin $> 0 \dots < 10:1$, sopivasti noin $4 \dots 8:1$. Tämä osapelkistysreaktio suoritetaan sopivasti hiilivetyliuotinlietteessä, minkä jälkeen saatu seos kuivataan liuottimen poistamiseksi $20 \dots 80^\circ\text{C}$:ssa, sopivasti $50 \dots 70^\circ\text{C}$: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 $2 \dots 30$ 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 $> 10 \dots 400$, sopivasti noin $15 \dots 60$. 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 polymerointiaktiiviteettia voidaan halutulla tavalla säätää reaktorissa. Siinä tapauksessa, että lopulliset seokset sisältävät noin ≥ 10 paino-% aktivaattoriyhdistettä, ovat ne itsestään syttyviä. Kuivasekoitus-käsittelyn aikana, jotka 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, 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, joka selitetään seuraavassa. Tämän osa-aktivoidun 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 aktivoidun esiseoksen kanssa syötettyjen aktivaattoriyhdiste- ja titaaniyhdistemäärien kanssa Al/Ti-kokonaismoolisuhde 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 kantimeeriylläestetyn osittain aktivoidun 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 yhden tai useamman monomeeri virta kaasufaasimenetelmässä, kuten seuraavassa selitettävässä fluidaatiokerrosmenetelmässä, katalysaattorimyrkkyjen, kuten kosteuden, hapen, CO:n, CO₂:n ja asetyleenin pääasiallisesti puuttuessa, kosketukseen 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 $\geq$ C₃-sekamonomeerejä siten, että sekapolymeraatissa saadaan $\geq$ 0...10 mooli-% C₃...C₈-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 millä tahansa määrätyllä sulamisindeksillä. Tässä luettelossa on myös esitetty tällaisen sekamonomeerin ja etyleenin suhteellinen moolikonsentraatio, jolloin etyleeni syötetään monomeerien kaasuvirrassa reaktoriin.

Sekamonomeeri	Sekapolymeraatissa tarvittava mooli-%	Sekamonomeerin ja etyleenin moolisuhde kaasuvirrassa
propyleeni	> 0...10	> 0...0,9
buteeni-1	> 0...7,0	> 0...0,7
penteeni-1	> 0...6,0	> 0...0,45
hekseeni-1	> 0...5,0	> 0...0,4
okteeni-1	> 0...4,5	> 0...0,35

Kuvio 4 esittää fluidaatiokerroksen käyttöön perustuvaa reaktiojärjestelmää, jota voidaan käyttää keksinnön mukaista menetelmää sovellettaessa. Tämän kuvion mukaan reaktorissa 10 on reaktiovyöhyke 11 ja nopeuden alentamisvyöhyke 12.

Reaktiovyöhykkeessä 11 on kerros kasvavia polymeraattihiukkasia, muotoutuneita 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 $1,5 \dots$ noin $10 \times G_{mf}$ ja edullisesti noin $3 \dots$ 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...111 (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 tuoteränä. Vähitellen haluttua polymeraattia olevat hiukkaset korvaavat käynnistyskerroksen fluidaatiotilassa olevalla kerroksella.

Fluidaatiokerroksessa käytetty osittain tai täydellisesti aktivoitu esiseos (katalysaattori) varastoidaan sopivasti käyttöä varten säiliössä 13, jolloin suojavaasuna käytetään varastoituun materiaaliin nähden inerttiä kaasua, esim. typpeä 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 poikkeileikkauksella, ja riippuu täten reaktorin muodosta.

Täydennyskaasua syötetään kerrokseen yhtä paljon kuin hienojakoista polymeraattituotetta poistetaan siitä. Täydennyskaasun koostumus määrätään kaasuanalysaattorin 14 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 palautetaan uudelleenkierrätetty kaasu ja haluttaessa osa täydennyskaasusta kaasun uudelleenkierrätysjohdon 15 kautta reaktoriin kerroksen alapuolella sijaitsevassa kohdassa 16. Tämän palautuskohdan yläpuolella on kaasun jakelulevy 17 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 12, josta mukana kulkeutuneet hiukkaset mahdollisesti voivat pudota takaisin kerrokseen.

Uudelleenkierrätetty kaasu puristetaan sitten kokoon kompressorissa 18 ja johdetaan tämän jälkeen lämmönvaihtimen 19 läpi, jossa siitä poistetaan reaktiolämpöä, ennen kuin kaasu johdetaan takaisin kerrokseen. Kerroksen lämpötilaa säädetään pääasiallisesti vakioiksi vakiokäyttöolosuhteissa jatkuvasti poistamalla reaktiolämpöä. Mitään sanottavaa lämpötilagradienttia ei näytä esiintyvän kerroksen yläosassa. Sen sijaan tulokaasun lämpötilan ja kerroksen muun osan lämpötilan välillä esiintyy lämpötilagradientti kerroksen pohjan luona noin 15...30 cm välisellä alueella kerroksen pohjasta. Uudelleenkierrätetty kaasu palautetaan sitten reaktoriin sen pohjan 16 luona ja fluidaatiokerrokseen jakelulevyn 17 läpi. Kompressorin 18 voidaan myös sijoittaa lämmönvaihtimen 19 alavirran puolelle.

Jakelulevyllä 17 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 17 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 levyllä tai levyyn tarttuneiden polymeraattihiukkasten irroittamiseksi.

Vetyä voidaan käyttää ketjunsiiirtoaineena keksinnön mukaisessa polymerointireaktiossa. 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 reaktiojärjestelmään sopivasti lämmönvaihtimen 19 alavirran puolella. Niinpä aktivaattoriyhdiste voidaan syöttää kaasun kierrätysjärjestelmään jakelulaitteesta 20 johtoa 21 myöten.

Keksinnön mukaisten katalysaattoreiden lisäksi voidaan valmistettujen sekapolymeraattien sulamisindeksi-arvojen suurentamiseksi molekyyli-painon 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 $C_1...C_{14}$ hiilivetyradikaaleja. Reaktorin kaasuvirrassa voidaan käyttää noin 0...100, 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 hiilivetyliuottimessa, tai absorboituneena kiinteään laimennusmateriaaliin, esim. edellä selitettyjä tyyppisiä olevaan pii-dioksidiin, 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 20 vieressä.

On oleellista, että fluidaatiokerrosreaktori toimii lämpötilassa, joka on polymeraattihiukkasten sintrautumislämpötilan alapuolella niin, että sintrautumista ei voi esiintyä. Etyleenipolymeraattien valmistamiseksi keksinnön mukaisen menetelmän avulla on käyttölämpötila noin $30...115^{\circ}\text{C}$ sopivasti noin $75...95^{\circ}\text{C}$. Rajoissa noin $75...95^{\circ}\text{C}$ olevia lämpötiloja käytetään polymeraattien valmistamiseksi, joiden tiheys on noin $0,91...0,92$, ja lämpötiloja noin $80...100^{\circ}\text{C}$ käytetään polymeraattien valmistamiseksi, joiden tiheys on noin $\geq 0,92...0,94$ ja lämpötiloja noin $90...115^{\circ}\text{C}$ käytetään polymeraattien valmistamiseksi, joiden tiheys on $\geq 0,94...0,97$.

Fluidaatiokerrosreaktori saatetaan toimimaan paineissa, jotka ovat enintään noin $6,9\text{ MPa}$ ja sopivasti noin $1...2,4\text{ MPa}$, 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 22, joka sijaitsee jakelulevyn 17 yläpuolella. Katalysaattori suihkutetaan sopivasti kohtaan, jossa polymeraattihiukkaset sekoittuvat hyvin. 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 polymeroituminen 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. Katalysaattorin suihkuttaminen reaktoriin kerroksen yläpuolelle voi aiheuttaa katalysaattorin liiallista mukana kulkeutumista uudelleenkierrätysjohtoon, jossa polymeroituminen voi alkaa ja mahdollisesti aiheuttaa johdon ja lämmönvaihtimen tukkeutumista.

Katalysaattoriin nähden inerttiä kaasua, esim. typpeä tai argonia, käytetään osittain tai täydellisesti pelkistetyn esiseoksen ja mahdollisesti vielä tarvittavan aktivaattoriyhdisteen tai ei-kaasumaisen ketjunsiirtoaaineen 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 lämpö määrän muutokseen. Tämän ansiosta saadaan kerroksen lämpötila pysymään pääasiallisesti vakiona. Sekä fluidaatiokerros että uudelleenkierrätetyn kaasun jäähdytysjärjestelmä on tietenkin täydellisesti instrumentoitava kerroksen mahdollisen lämpötilanmuutoksen ilmaisemiseksi siten, että koneenkäyttäjä voi sopivasti säätää uudelleenkierrätetyn kaasun lämpötilaa.

Määrätyissä käyttöolosuhteissa fluidaatiokerroksen korkeus pidetään pääasiallisesti vakiona poistamalla osa kerroksesta tuotteena yhtä suurin määrin kuin hienojakoista polymeraattituotetta muodostuu. Koska kehittyvä lämpö määrä 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 23, joka sijaitsee jakelulevyn 17 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 kokoaamisvyöhykkeensä. Tätä suspensiokaasua voidaan myös käyttää tuotteen siirtämiseksi toisesta reaktorista toiseen reaktoriin.

Hienojakoinen polymeraattituote poistetaan sopivasti kahden ajastetun venttiilin 24 ja 25 perättäistoiminnan avulla, jotka venttiilit muodostavat erotusvyöhykkeen 26. Venttiilin 25 ollessa suljettuna on venttiili 24 avattuna siten, että kaasua ja tuotetta oleva tulppa pääsee vyöhykkeeseen 26, joka sijaitsee venttiilien 25 ja 24 välillä, minkä jälkeen venttiili 24 suljetaan. Tämän jälkeen venttiili 25 avataan tuotteen päästämiseksi ulkopuoliseen talteenottovyöhykkeeseen. Tämän jälkeen venttiili 25 suljetaan odottamaan tuotteen seuraavaa talteenottoa. Reagoimattomia monomeerejä sisältävä tuuletuskaasu voidaan

ottaa talteen vyöhykkeestä 26 johtoa 27 myöten ja uudelleen puristaa kokoon kompressorissa 28 ja palauttaa suoraan tai puhdistimen 29 kautta johtoa 30 myöten kaasun uudelleenkierrätysjohtoon 15 uudelleenkierrätyskompressorin 18 ylävirranpuoleisessa kohdassa.

Fluidaatiokerrosreaktori on varustettu sopivalla tuuletusjärjestelmällä kerroksen tuulettamiseksi käynnistämisen ja käytön lopettamisen yhteydessä. Reaktorissa ei tarvita sekoitusvälineitä ja/tai seinämien pyyhkäisyvälineitä. Kaasun uudelleenkierrätysjohdon 15 ja siinä olevien elementtien (kompressorin 18, lämmönvaihtimen 19) on oltava sileäpintaiset ja ilman tarpeettomia esteitä niin, että ne eivät häiritse uudelleenkierrätetyn kaasun virtausta.

Tässä selitetty katalysaattorijärjestelmä ja polymerointimenetelmä antavat ilmeisesti 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/h/l kerroksen tilavuutta.

Esimerkeissä valmistettujen polymeraattien ominaisuudet määritettiin seuraavien koemenetelmien avulla:

Tiheys	Materiaaleille, joiden tiheys on $< 0,940$, 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 koelevy 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.

Juoksevuus- ja sulamis- Juoksevuusindeksi/sulamisindeksi
indeksien suhde (MFR)

Tuottavuus Hartsituotteen näyte poltetaan tuhkaksi, jonka paino-% määritetään. Koska tuhka pääasiallisesti koostuu katalyysaattorista, on tuottavuus täten tuotettu polymeraattimäärä koko kulutettua katalyysaattorimäärää kohden. Tuhkan Ti-, Mg- ja halogenidimäärät määritetään alkuaineanalyysin avulla.

n-heksaanilla (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 $50... 1^\circ\text{C}$: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 alkuperäisen painon suhteen ja ilmaistaan sitten n-heksaanilla uutettavissa olevien komponenttien painofraktiona.

Hiukkasten keski- Lasketaan seula-analyysitietojen perusteella koko soveltamalla ASTM-D 1921 mukaista mittausmenetelmää A ja käyttämällä 500 g näytettä. Laskelmat perustuvat seuloille jääneiden fraktioiden painoon.

Tyydyttämättömyys- Mitataan infrapuna-spektrofotometrillä (Perkin aste Elmer Model 21), käytetään $0,635\text{ mm}$ paksuja puristeita. Transvinyylideenin absorbanssi mitataan aallonpituudella $10,35\text{ }\mu$, pääteasemassa olevan vinyylin absorbanssi aallonpituudella $11,0\text{ }\mu$ ja silloittuneen vinyylideenin absorbanssi aallonpituudella $11,25\text{ }\mu$. Absorbanssi/mm on jokaisella aallonpituudella suoraan verrannollinen tyydyttämättömyyskonsentraation ja absorboituvuuden tuloon. Absorboituvuudet otetaan arvoista, jotka on esitetty julkaisussa R.J. de Kock ja kumpp, J. Polymer Science, osa B, 2, 339 (1964).

Irtotiheys Hartsi kaadetaan suppilon läpi, jonka halkaisija on $9,5\text{ mm}$, asteikolla varustettuun sylinteriin 100 ml :n asteikkoviivaan asti sylinteriä ravistamatta ja punnitaan painoero.

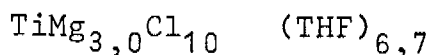
Molekyylipaino- Geelipermeaatio-kromatografointi. Hartseja varten, jakautuma (Mw/Mn) joiden tiheys on $< 0,94$: "Styrogel"-täyte (hiukkaskoko on peräkkäisjärjestyksessä 10^7 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , $60 \text{ \AA}$). Liuottimena käytetään perkloorietyleeniä 117°C :ssa. Hartseja varten, joiden tiheys on $\geq 0,94$: "Styrogel"-täyte (hiukkaskoko on peräkkäisjärjestyksessä 10^7 , 10^6 , 10^5 , 10^4 , $60 \text{ \AA}$). Liuottimena käytetään ortodiklooribentseeniä 135°C :ssa. Kaikkien hartsiyhteysissä käytetään ilmaisu infrapuna-alueella, aallonpituudella $3,45 \text{ }\mu\text{m}$.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksinnön mukaista menetelmää.

I. Kyllästetyn esiseoksen valmistus

Mekaanisella sekoittimella varustettuun 12 litran pulloon pannaan 41,8 g ($0,439 \text{ moolia}$) vedetöntä MgCl_2 :a ja 2,5 l tetrahydrofuraania (THF). Tähän seokseen lisätään tiputtaen puolen tunnin kuluessa 27,7 g ($0,184 \text{ moolia}$) 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 $\leq 60^\circ\text{C}$: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 esiseoksen Mg- ja Ti-pitoisuudet analysoida, 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. Elektroneja luovuttavan yhdisteen määrä määritetään kromatografoimalla.

II Aktivointimenetelmä

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

Aktivaattoriyhdistettä ja esiseosta käytetään sellaisin määrin, että saadaan osittain aktivoitunut esiseos, jonka Al/Ti-suhde on $> 0... \leq 10:1$, sopivasti $4...8:1$.

Lietejärjestelmän komponentteja sekoitetaan perusteellisesti noin 15...30 minuuttia huoneenlämmössä ja ilmastollisessa paineessa. Tämän jälkeen muodostunut liete kuivataan inertissä kaasuvirrassa, esim. työssä tai argonissa, ilmastollisessa paineessa ja lämpötilassa, joka on $65 \pm 10^\circ\text{C}$ 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, ellei alumiinialkyyliipitoisuus 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 hiilivetyliuottimeen, esim. isopentaanin laimeana liuoksena. Tällaiset laimeat liuokset sisältävät noin 5...30 tilavuus-% aktivaattoriyhdistettä.

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

Esimerkki 1

Sekapolymeraatin valmistus

Etyleenä sekapolymeroitiin 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 aktivoituneen esiseoksen Al/Ti-moolisuhde oli 4,4...5,8 kaikissa tapauksissa. Esiseos aktivoitiin valmiiksi polymerointireaktorissa alumiinitrietyylin 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 noin 3 m ja sen sisähalkaisija noin 34 cm ja yläosaston korkeus oli noin 5 m ja sen sisähalkaisija noin 60 cm.

Sinkkidietyyliä lisättiin useissa koe-erissä reaktion aikana (2,6 painoprosenttisena isopentaaniliuoksena) siten, että Zn/Ti-moolisuhde pysyi vakiona. Sinkkidietyyliä käytettäessä lisättiin myös alumiinitrietyyli 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 aktivoituneessa 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.), juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde (MFR), tuhkamäärä painoprosentteina, Ti-pitoisuus miljoonasosina, irtotiheys ja hiukkasten keskikoko.

Taulukko A

Reaktio-olosuhteet 1...14 koe-erissä

Koe- erä No	Esiseos- ta, paino- %	Al/Ti-suhde osittain aktivoituneessa esiseoksessa	Al/Ti- suhde reaktio- rissa	Lämpö- tila °C	Tilavuus- % CO ₂	H ₂ /C ₂ - mooli- suhde	C _x /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
10	8,3	5,8	124,6	90	45,1	0,456	0,390
11	8,3	5,8	80,8	90	42,7	0,365	0,396
12	8,3	5,8	52,0	90	48,4	0,350	0,397
13	8,3	5,8	140,1	90	42,6	0,518	0,393
14	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	Irtotiheys lb/ft ³ g/l	Hiukkasten keskikoko in mm
1	0,927	22,0	24,4	16,8 269,1	0,0230 0,5842
2	0,929	24,0	23,4	17,5 280,4	0,0230 0,5842
3	0,925	0,61	27,1	16,8 269,1	0,0300 0,7620
4	0,931	12,0	26,7	16,8 269,1	0,0275 0,7036
5	0,923	1,47	28,2	15,6 249,9	0,0404 1,0216
6	0,919	3,41	25,9	16,8 269,1	0,0550 1,3970
7	0,925	2,90	24,5	17,5 280,4	0,0590 1,4986
8	0,919	3,10	24,6	16,2 259,5	0,0570 1,4478
10	0,929	16,0	24,1	17,3 277,2	0,0230 0,5842
11	0,929	15,3	24,0	16,6 265,9	0,0234 0,5944
12	0,928	11,5	24,1	16,7 267,5	0,0248 0,6299
13	0,929	20,7	24,3	17,3 277,2	0,0258 0,6553
14	0,929	29,2	26,1	16,8 269,1	0,0206 0,5232

Esimerkki 2

Esimerkissä 1 selitetyllä tavalla valmistetusta etyleenin ja buteenin sekapolymeraattista, jonka tiheys oli 0,924 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. Käytettiin 20/60/20-meshin seulapakkaa ja suutinta, jonka halkaisija oli noin 76 mm. Suulakkeen rako oli noin 1 mm. Suulakkeen sivut olivat yhdensuuntaiset polymeraatti sulatteen virtausakselin kanssa. Sekapolymeraatin sulamislämpötila oli noin 204 °C. Puristusvalssin korkeus oli noin 4,6 m. Jäähdytykseen käytettiin venturityypistä ilmarengasta. Kaikki kelmut valmistettiin soveltamalla 2:1 puhallussuhdetta (kuplan kehän ja suulakkeen kehän suhde). Kelmun valmistusnopeus oli noin 1,30 kg/h/cm suulaketta, Ryppyisyyden aiheuttama sulatemurtuma mitattiin käyttämällä 40 kertaa suurentavaa mikroskooppia. Tätä menetelmää sovellettaessa valo kohdistetaan puristeeseen sivulta. Mikroskoopissa nähdään puristeen pienen leikkausvoiman alaisen kiiltävän pinnan muuttuminen kriittisen leikkausvoiman alaiseksi himmeäksi pinnaksi (jossa vaiheessa sulatemurtuma alkaa) ja edelleen suuren leikkuuvoiman alaiseksi sulatemurtumaksi, jossa esiintyy syviä harjoja. Kelmua valmistettaessa havaittiin runsaasti ryppyisyyden aiheuttamaa sulatemurtumaa.

Esimerkki 3

Toistettiin esimerkin 2 mukainen menetelmä, paitsi, että sulatteen lämpötila oli noin 193 °C ja kelmun tuotanto oli noin 0,74 kg/h/cm³ suulaketta. Kelmun valmistuksen aikana havaittiin runsaasti ryppyisyyden aiheuttamaa sulatemurtumaa.

Esimerkki 4

Toistettiin tarkasti esimerkin 2 mukainen menetelmä, paitsi että suulakkeen rako oli noin 2 mm, sulatteen lämpötila oli noin 199 °C ja kelmun tuotanto oli 1,32 kg/h/cm suulaketta. Suulakeen valmistuksen yhteydessä havaittiin vain vähäisesti ryppyisyyden aiheuttamaa sulatemurtumaa.

Esimerkki 5

Toistettiin tarkasti esimerkin 2 mukainen menetelmä, paitsi, että käytettiin suulaketta, jolla oli kuvion 3i näyttämä muoto, jossa kulma $\alpha = 4,57^\circ$ ja mitat $k =$ noin 2 mm, $m =$ noin 1,3 mm, ja $n =$ noin 1 mm. Sulatteen lämpötila oli noin 203 °C ja kelmun tuotanto oli noin 1,29 kg/h/cm suulaketta. Kelmua valmistettaessa ei havaittu mitään sulatemurtumaa.

Esimerkki 6

Toistettiin tarkasti esimerkin 2 mukainen menetelmä, paitsi, että käytettiin samaa suulaketta kuin esimerkissä 5. Sulatteen lämpötila oli noin 210 °C ja kelmun tuotanto oli noin 1,50 kg/h/cm suulaketta. Kelmua valmistettaessa havaittiin vähäistä ryppyisyyden aiheuttamaa sulatemurtumaa.

Esimerkkien 2...6 tulokset on yhteenvetona esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Suulake		Suulakkeen muoto	Tuotanto kg/h/cm suulakkeen pituutta	Suulakkeen lämpötila OC	Sulate- murtuma
Esim.	Suulakkeen rako, mm				
2	1,02	Yhdensuunt. pinnat	1,30	204	runsas
3	1,02	"	0,74	193	"
4	2,03	"	1,32	199	vähäinen
5	2,03	Yksi sivu divergoiva	1,29	203	ei esiinny
6	2,03	"	1,50	210	vähäinen

Taulukon I lukuarvot osoittavat, että suulakeraon lopullinen koko on pääasiallinen geometrinen tekijä, josta ryppyisyyden aiheuttaman sulatemurtuman esiintyminen riippuu. Esimerkkien 2 ja 3 mukaan, joissa suulakkeen sivut ovat yhdensuuntaiset, ja suulakkeen rako on noin 1 mm, esiintyy kelmun valmistuksen yhteydessä runsaasti sulatemurtumaa. Tätä runsasta sulatemurtumaa esiintyy esimerkissä 3 vaikka kelmun tuotanto on paljon pienempi. Verrattaessa keskenään toisaalta suulaketta, jonka huulen toinen pinta divergoi suulakkeen läpi virtaavan sulatteen virtausakselista (keksinnön mukainen suulake, esimerkki 5) ja toisaalta suulaketta, jossa on yhdensuuntaiset sivut (esimerkki 4), jolloin kummankin suulakkeen rako on noin 2 mm, nähdään, että mitään sulatemurtumaa ei esiinny keksinnön mukaista suulaketta käytettäessä. Suuremmillakin tuotantonopeuksilla ja korkeammilla suulakelämpötiloilla saavutetaan keksinnön mukaisen suulakkeen ansiosta (esimerkki 6) vähemmän sulatemurtumaa.

Esimerkki 7

Esimerkin 1 mukaisella tavalla valmistettiin etyleenin ja buteenin sekapolymeraattia, jonka tiheys oli 0,924 ja sulamisindeksi oli 2,0. Tästä sekapolymeraatista puhallettiin 0,04 mm paksua kelmua käyttämällä esimerkin 2 mukaista ruiskupuristinta, jonka halkaisija oli noin 6,35 cm.

Käytettiin suulaketta, jolla oli kuvion 3i näyttämä muoto. Kulma $\alpha = 5,7^\circ$, suulakkeen rako $k =$ noin 2,54 mm, $m =$ noin 12,7 mm ja $n =$ noin 1,52 mm. Sekapolymeraattisulatteen lämpötila oli noin 204°C ja puristusvalssin korkeus oli noin 4,6 m. Jäähdytykseen käytettiin venturityyppistä ilmarengasta. Puhallussuhde oli 2:1. Kelmua tuotettiin 1,25 kg/h/cm suulaketta. Ryppyisyyden aiheuttama sulatemurtuma määritettiin esimerkissä 2 selitetyllä tavalla, mutta kelmua valmistettaessa ei havaittu mitään sulatemurtumaa.

Esimerkki 8

Toistettiin tarkasti esimerkin 7 mukainen menetelmä, paitsi, että suulakkeen kulma $\alpha = 20^\circ$ ja $m =$ noin 2,8 mm. Sulatemurtumaa ei huomattu kelmua valmistettaessa.

Esimerkki 9

Esimerkin 7 mukainen menetelmä toistettiin tarkasti paitsi, että

suulakkeen kulma $\alpha = 40^\circ$ ja $m =$ noin 1,3 mm. Sulatemurtumaa ei havaittu kelmua valmistettaessa.

Esimerkki 10

Toistettiin tarkasti esimerkin 7 mukainen menetelmä paitsi, että suulakkeen kulma $\alpha = 0^\circ$ ja $m = 0$ mm, mikä tarkoittaa, että suulakkeen sivut olivat yhdensuuntaiset. Runsasta sulatemurtumaa havaittiin kelmun valmistuksen yhteydessä.

Nämä esimerkit 7...10 näyttävät, että käytettäessä keksinnön mukaista suulaketta (esimerkit 7...9) sulatemurtumaa ei havaittu edes siinä tapauksessa, että divergenssikulma oli niinkin suuri kuin 40° (esimerkki 9). Suulakkeen sivujen ollessa yhdensuuntaiset havaittiin runsasta sulatemurtumaa, kun suulakkeen rako vastasi ylävirran puoleista erottavaa välialuetta ennen divergoivaa aluetta.

Esimerkki 11

Valmistettiin esimerkissä 1 selitetyllä tavalla etyleenin ja buteenin sekapolymeraattia, jonka tiheys oli 0,919 ja sulamisindeksi 2,0, ja tästä sekapolymeraatista valmistettiin tanko käyttämällä kapillaarista reometriä.

Tankosuulakkeen pituus oli 2,40 cm, sen sivut olivat yhdensuuntaiset ja vakio sisähalkaisija oli 0,123 cm. Sekapolymeraattisulatteen lämpötila oli 180°C . Polymeraattia ruiskupuristettiin siten, että tilavuusmääräinen virtaus oli $0,011\text{ cm}^3/\text{sek}$.

Näennäinen leikkausrasitus γ_a määritettiin seuraavasta yhtälöstä:

$$\text{näennäinen leikkausrasitus } \gamma_a = \frac{4Q}{\pi r^3}, \text{ sec}^{-1}$$

$Q =$ tilavuusmääräinen virtaus, cm^3/sek

$r =$ suulakkeen sisähalkaisija, cm

Näennäinen leikkausrasitus sulatemurtuman alkaessa oli 60 sek^{-1} (kun yhtälössä $r =$ suulakkeen lähtöpään säde). Kanavan leikkausrasitus oli myös 60 sek^{-1} (kun yhtälössä $r =$ kanavan säde).

Esimerkki 12

Toistettiin tarkasti esimerkin 11 mukainen menetelmä, paitsi että tankosuulakkeen pituus oli 2,54 cm, sisäänvirtauspään halkaisija oli 0,337 cm ja suulakkeen rako oli 0,126 cm. Suulakkeen huuli oli konvergoiva ja sillä on sama poikkileikkaus kuin kuviossa 3iii, jossa konvergenssikulma = 10° .

Sekapolymeraattisulatteen lämpötila oli 180°C . Ruiskupuristettu tilavuusmäärä oli $0,0244\text{ cm}^3/\text{sek}$. Näennäinen leikkausrasitus määritettiin esimerkissä 11 selitetyllä tavalla. Näennäinen leikkausrasitus sulatemurtuman alkaessa oli 125 sek^{-1} (jolloin yhtälössä r = suulakkeen lähtöpään halkaisija). Kanavan leikkausrasitus oli 7 sek^{-1} (jolloin yhtälössä r = kanavan säde).

Esimerkkien 11 ja 12 lukuarvot näyttävät, että käyttämällä suunnilleen samaa lähtöhalkaisijaa voidaan keksinnön mukaisen suulakkeen ansiosta (esimerkki 12) saavuttaa noin kaksinkertainen polymeraatin virtausmäärä suulakkeen läpi ennen kuin havaitaan sulatemurtuman alkamista, verrattuna sellaisen suulakkeen käyttöön, jonka sivut ovat yhdensuuntaiset. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät etyleenipolymeraatit voidaan sanoa suoraviivaisiksi polymeraateiksi siinä mielessä, että polymeraatissa mahdollisesti esiintyvä haarautuminen polymeraatteja valmistettaessa pääasiallisesti riippuu ainoastaan etyleenin yhteydessä käytetyn yhden tai useamman sekamonomeerin tyypistä ja konsentraatiosta. Sekamomomeerejä ei tietenkään käytetä homopolymeraattien valmistamiseksi.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä sovelletut leikkausrasitukset ovat rajoissa enintään noin 200 sek^{-1} , ja ne voivat olla rajoissa noin 100 sek^{-1} . Tämä leikkausrasitus on mitattu suulakkeen lähtöpäässä.

Polymeraattia ruiskupuristetaan suulakkeen läpi siten, että virtausmäärät ovat noin 0,70...2,7, ja sopivasti noin 1,4...2,2 kg hartsia/h/cm suulakkeen kehän pituutta. Käytettäessä keksinnön mukaisessa menetelmässä edellä selitetyllä tavalla valmistettua etyleenin ja buteenin sekapolymeraattia, jonka sulamisindeksi on noin 2, tiheys on noin 0,92 ja M_w/M_n on rajoissa 2,2...4,1 ja lämmitettäessä sulate noin 210°C :een, voidaan tällaisia polymeraatteja ruiskupuristaa keksinnön mukaista menetelmää soveltaen siten, että leikkausrasitus on noin 83 sek^{-1} tasapainoisessa valmistuksessa. Sulatemurtuma saadaan minimiinsä ruiskupuristamalla noin 1,8 kg hartsia tunnissa suulakkeen halkaisijan cm

kohden, käyttämällä suulaketta, jonka rako on noin 2,2 mm, ja jolla on kuvion 2 näyttämä muoto, jossa huuli e = noin 6,4 mm, huuli f = noin 12,7 mm, välialue g = noin 12,7 mm ja välialueen tulokohdan h = noin 12,7 mm. Suulakeraon leveys välialueella on g = noin 1,0 mm, ja tämän ansiosta saadaan syntymään jonkin verran suurempi taaksepäin vaikuttava paine kelmun tasaisemman paksuuden saavuttamiseksi. Divergenssikulma huulen f luona on noin 5° .

Esimerkki 13

Keksinnön mukaista ruiskupuristusmenetelmää voidaan myös käyttää putkien valmistamiseksi. Tässä esimerkissä valmistettiin putki esimerkin 2 mukaisesta sekapolymeraatista, joka ruiskupuristettiin putkeksi siten, että sekapolymeraattisulatteen lämpötila oli 168°C , ja tuotanto oli 1,4 kg hartsia/h/cm suulakkeen kehän pituutta. Putken sisähalkaisija oli noin 12,7 cm ja seinämän paksuus noin 0,5 mm. Sulatemurtumaa ei esiintynyt. Suulakkeena käytettiin kuvion 2 näyttämää rengassuulaketta, jonka ulkohalkaisija oli noin 45 mm ja g = 12,7 mm (suulakerako kohdassa g = noin 1,0 mm), f = noin 7,6 mm (kulma 13° kohdassa f) ja huuli e = noin 5,1 mm (suulakkeen rako noin 2,8 mm kohdassa e).

Kaikissa näissä esimerkeissä käytettyjen polymeraattien juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde oli noin 25,4.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan myös käyttää polymeraatteja, joiden valmistuksessa on käytetty edellä selitetyjä katalysaattoreita, jotka on valmistettu soveltamalla jauhatusta kuulamylyssä tai sumutuskuivausta. Kuulamylyssä jauhatetut katalysaattorit on selitetty US-patenttihakemuksessa no 085.313, päivätty 26.10.1979. Sumutuskuivatut katalysaattorit on selitetty US-patenttihakemuksessa no 095.010, päivätty 28.11.1979. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyihin polymeraatteihin, joita on valmistettu tällaisten katalysaattorien avulla, kuuluvat myös US-patenttihakemuksessa no 049.555, päivätty 18.6.1979, selitetyt sekapolymeraatit ja ter-polymeraatit. Tämän hakemuksen yhteydessä viitataan kaikkiin näihin patenttihakemuksiin.

Kuulamylyssä jauhettujen katalysaattoreiden avulla valmistettujen etyleenipolymeraattien molekyylipainojakautuma M_w/M_n on noin $\geq 3,0 \dots \leq 6,0$, mikä vastaa juoksevuus- ja sulamisindeksien suhdetta noin $\geq 26 \dots \leq 40$.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sulatemurtuman vähentämiseksi sulaa, ahtaissa rajoissa olevan molekyyli-painojakautuman omaavaa lineääristä etyleenipolymeraattia ruiskupuristettaessa virtaus- ja sulatteen lämpötilaolosuhteissa, jotka muuten aiheuttaisivat runsaampaa sulatemurtumaa, jolloin polymeraatti ruiskupuristetaan suulakkeesta, jonka rako on suurempi kuin noin 1,27 mm, t u n n e t t u siitä, että polymeraatti ruiskupuristetaan suulakkeesta, jossa ainakin sulan polymeraatin kosketuksessa olevan suulakehuulen ja/tai välialueen jonkin pinnan ainakin eräs osa muodostaa divergoivan tai konvergoivan kulman suulakkeen läpi virtaavan sulan polymeraatin virtausakselin kanssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeraatti ruiskupuristetaan suulakkeesta, jonka rako on suurempi kuin noin 1,27...noin 5,08 mm.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeraatti ruiskupuristetaan suulakkeesta, jonka raon ja/tai välialueen pinnan ainakin eräs osa muodostaa divergoivan kulman sulan polymeraatin virtausakselin kanssa.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeraatti ruiskupuristetaan suulakkeesta, jonka divergoiva kulma on noin 1° ...noin 45° sulan polymeraatin virtausakseliin nähden.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeraatti ruiskupuristetaan suulakkeesta, jonka suulakeraon ja/tai välialueen pinnan ainakin eräs osa muodostaa konvergoivan kulman sulan polymeraatin virtausakseliin nähden.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että konvergoiva kulma on noin 5° ...noin 50° .
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatti puhalletaan kelmuksi.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatti puristetaan raon läpi kelmuksi.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatti muotoillaan putkeksi.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ruiskupuristetaan pienen tiheyden omaava etyleenihiilivetysekapolymeraatti.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ruiskupuristetaan etyleenin ja vähintään yhden $C_3...C_8$ -alfaolefiinin sekapolymeraatti, jonka sulamisindeksi on noin $\geq 0,1... \leq 2,0$.
12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ruiskupuristetaan sekapolymeraattia, jossa on ≥ 90 mooli-% etyleeniä ja ≤ 10 mooli-% vähintään yhtä $C_3...C_8$ -alfaolefiinia.
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ruiskupuristetaan sekapolymeraattia, jonka molekyyli-painojakautuma on noin $\geq 2,7... \leq 6,0$ ja kokonaistyydyttämättömyysaste on noin $\geq 0,1... \leq 0,3 C=C/1000 C$ -atomia.
14. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ruiskupuristetaan sekapolymeraattia, jonka juoksevuus- ja sulamisindeksien suhde on noin $\geq 22... \leq 40$ ja kokonaistyydyttämättömyysaste on noin $\geq 0,1... \leq 0,3 C=C 1000$ atomia.
15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleeni ruiskupuristetaan suulakkeesta siten, että leikkausrasitus on suulakkeen lähtöpäässä enintään noin 200 sek^{-1} .
16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenipolymeraatti ruiskupuristetaan suulakkeesta siten, että leikkausrasitus suulakkeen lähtöpäästä on enintään noin 100 sek^{-1} .

FIG. 1

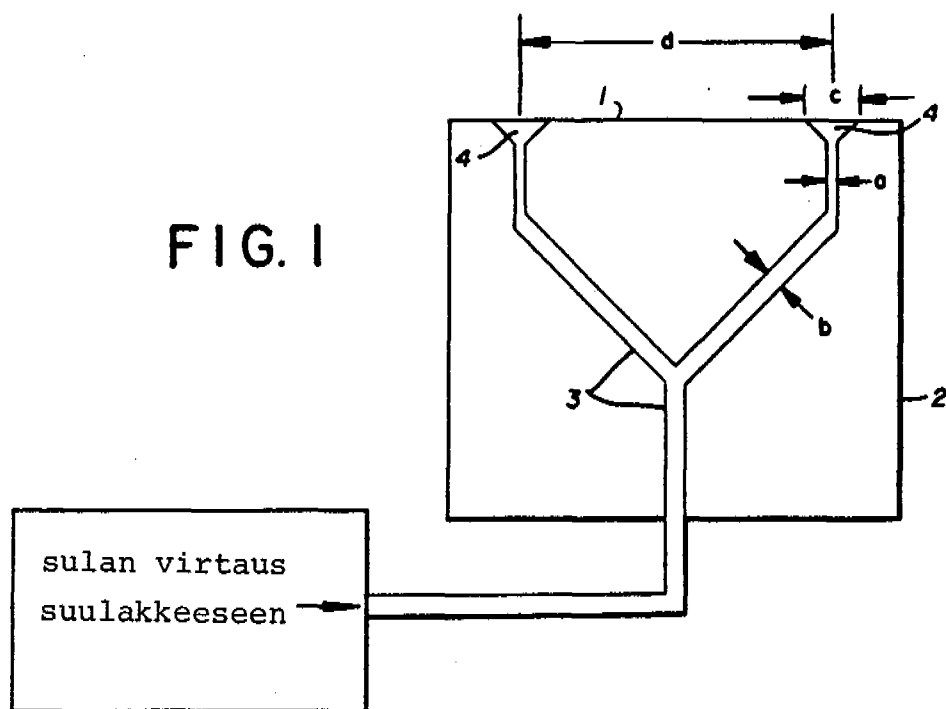
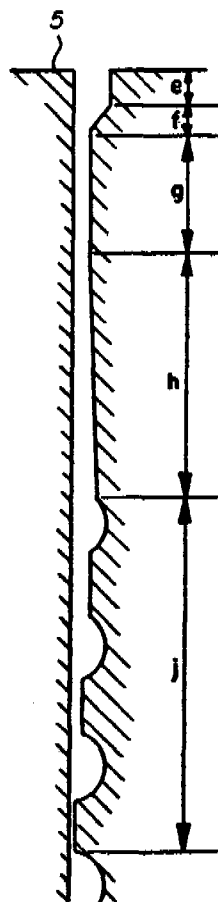


FIG. 2



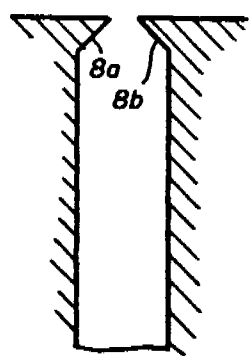
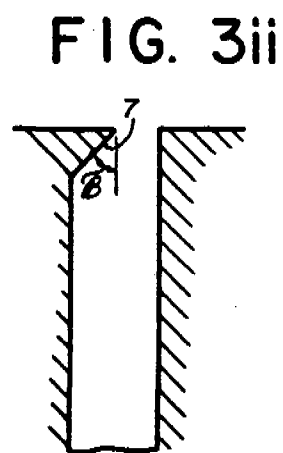
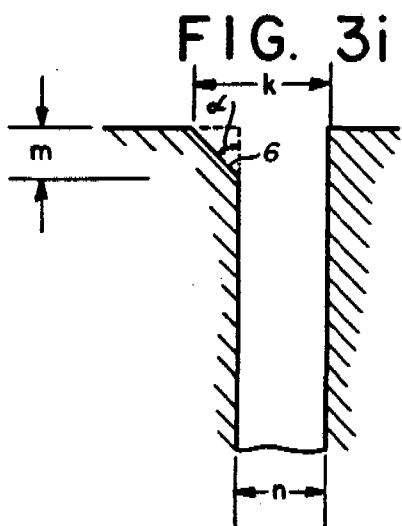


FIG. 3iii

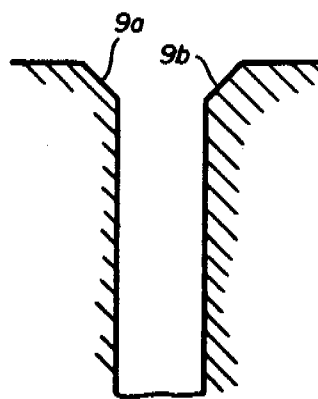


FIG. 3iv

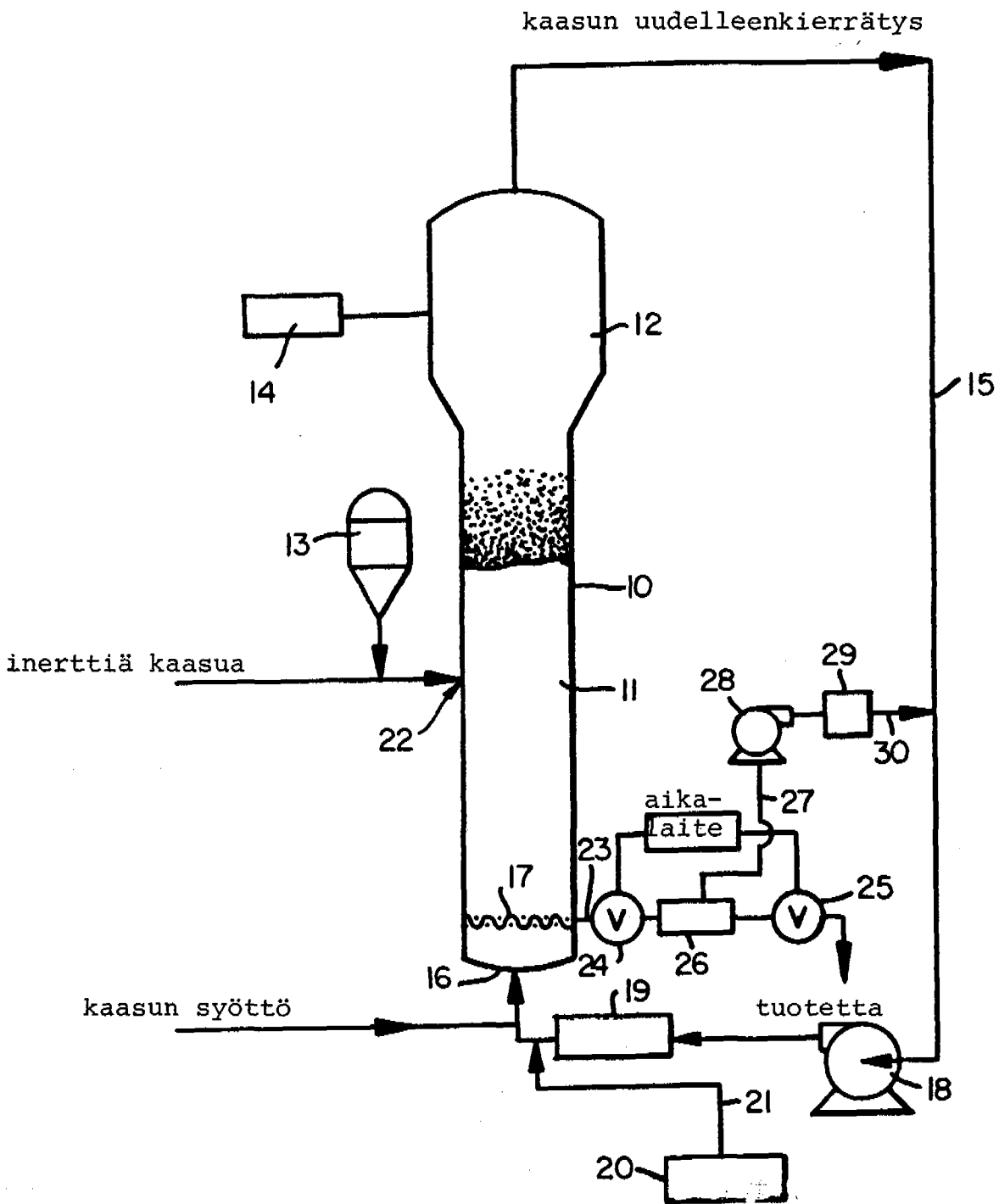


FIG. 4

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

FI 791043 (B29D)Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

P 3879158 (B29d 23/04)

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

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus