(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 931760 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 931760

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F287/00
C08F257/02
C08L 25/08
C08L 51/06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.04.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.04.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **26.05.1994**

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

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

25.11.1992 US 981561

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Hamilton, Raymond Gerard,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **McCarty, Mark Thomas,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Berggren Oy Ab,** Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
**Segmentoituja kopolymeereja, niiden valmistus ja seokset polypropyleenin kanssa**
**Segmenterade kopolymerer, deras framställning och blandningar med polypropylen**

# Segmentoituja kopolymeereja, niiden valmistus ja seokset polypropeenin kanssa - Segmenterade sampolymerer, deras framställning och blandningar med polypropen

Tämä keksintö koskee menetelmiä tiettyjen segmentoitujen kopolymeerien valmistamiseksi, jotka ovat erityisen tehokkaita antamaan polypropeenille valumisen vastustuskykyä, näin valmistettuja kopolymeereja ja niitä sisältäviä koostumuksia.

Ratkaisemattoman patenttihakemuksen 923 712 paljastetaan sisältävän polyolefiinin seoksia segmentoitujen kopolymeerien kanssa. Laajimmassa kohdassaan se kohdistuu polymeeriseokseen, joka sisältää:

(a) polyolefiinia; ja

(b) 0,1 - 50 paino-% segmentoitua kopolymeeria, joka koostuu polaarittomasta olefiinipolymeerista, joka sisältää vähintään 75 paino-% olefiinimeereja ja valinnaisesti yhden tai useampien vinyyliasetaatista, metyyliakrylaatista, metyylimetakrylaatista ja etyyliakrylaatista meereja, ja polymeerista, joka on saatu monomeerisysteemistä, joka sisältää yli 20 - 100 paino-% vinyyliaromaattista monomeeria ja 0 - 80 paino-% yhtä tai useampia monomeereja, jotka ovat kopolymeroitavissa vinyyliaromaattisen monomeerin kanssa.

Näissä seoksissa käytetty segmentoitu kopolymeeri kuvataan valmistetuksi menetelmällä, jossa on:

Vaihe (a) sekoitetaan polaaritonta olefiinipolymeeria, joka sisältää vähintään 75 paino-% olefiinimeereja vinyylimonomeerin kanssa, jossa on yli 20 - 100 paino-% vinyyliaromaattista monomeeria ja 0 - alle 80 paino-% yhtä tai useampia sen kanssa kopolymeroituvia monomeereja, initiaattorin läsnäollessa, jolla on 1 tunnin puoliintumisaika läm-

pötilavälillä 110 - 138 °C;

Vaihe (b) lämmitetään seos lämpötilaan, jossa polyolefiini paisuu täydellisesti, edullisesti korkeintaan 90 °C:seen; ja

Vaihe (c) jatketaan lämmittämistä polymeerin pehmenemispisteen alapuolelle kunnes oksastuminen tapahtuu, edullisesti yli 100 °C:een.

Menetelmässä, jossa polaarittomaan polyolefiiniin, edullisesti polypropeeniin tai polyeteeniin lisätään vinyyliaromaattista monomeeria, joka on määrä oksastaa polyolefiiniin, kuten styreeniä, metyylistyreeniä yms tai niiden seoksia metyylimetakrylaatin ja/tai butyyliakrylaatin kanssa, initiaattoria lisätään monomeerin kanssa joko seoksena tai erillisinä syöttöinä. Initiaattori voidaan myös syöttää sen jälkeen, kun monomeeri on syötetty. Vinyylimonomeeri voi toimia liuottimen tapaan paisuttaen polyolefiinia. Tämän seoksen kuumentaminen voi saada polyolefiinin muuttumaan täysin paisuneeksi, mutta mitään tasapainopaisumista ei tarvitse olla saavutettu ennen polymerointia. Lisälämmitys saa oksastumisreaktion alkamaan. Tapahtuu eksoterminen reaktio. Oksaspolymeeri voidaan sekoittaa yhteen tai useampiin sopiviin polyolefiineihin, kuten polypropeeniin tai polyeteeniin ja suulakepuristaa tai prosessoida muulla tavoin haluttuun muotoon, joka (valikoitujen segmentoitujen kopolymeerien osalta) voidaan lämpömuovata hyvällä valumisen vastustuskyvyllä.

Polaarittomat polyolefiinit, erityisesti polypropeeni ja polyeteeni ja niiden seokset erilaisissa pienitiheyksisissä, suurtiheyksisissä ja lineaarisissa pienitiheyksisissä mudoissa ovat suurimpia kaupallisia artikkeleita moniin erilaisiin käyttöihin. Kaikesta huolimatta on olemassa erikoistarpeita, joihin markkinat eivät ole saaneet aikaan tyydyttävää vastausta. Eräs näistä tarpeista on voittaa

polyolefiinin, erityisesti täyttämättömän lämpömuovauksen ja prosessoinnin, vaikeus sulassa tai puolisulassa muodossa (oleellisesti sen sulamispisteen yläpuolella); polymeeri pyrkii helposti valumaan omasta painostaan, koska sillä on epämieluisan pieni jäykkyys, ja muodostamaan paksuudeltaan karkeasti epätasaisia muotoja lämpömuovauksessa. Yritykset korjata tätä nostamalla moolimassaa, johtavat korkeamman moolimassan polymeerin prosessoinnissa vaikeuksiin, joita ei kohdata alemman moolimassan polymeereilla.

Yleisesti ottaen menetelmään liittyy vähintään yhden polymeroidun vinyylimonomeerin ketjun kopolymerointi polaarittomaan polyolefiinirunkoon, jota ketjua on läsnä polyolefiiniin verrattuna painosuhteessa noin 1:20 - 4:1. "Polyolefiinilla" tarkoitetaan polymeereja, jotka on saatu monoetyleenisesti tyydyttymättömien olefiinien, kuten eteenin, propeenin, buteeni-1:n yms polymeroinnista tai kopolymeroinnista. Segmentoidut kopolymeerit, jotka sisältävät segmenttejä, joiden muodollinen rakenne on polyolefiinin rakenne, mutta joissa segmenttikomponenttia ei ole muodostettu mono-olefiinin suoralla polymeroinnilla (kuten Ziegler-Natta-katalysoidulla polymeroinnilla), ovat epätyydyttäviä polyolefiinien sulalujuuden parantamiseen.

Segmentoitu kopolymeeri on peräisin yli 20 %:sta vinyyliaromaattista monomeeria ja korkeintaan alle 80 %:sta, edullisesti alle noin 60 %:sta ja kaikkein edullisimmin alle 20 %:sta kokonaismonomeerin painosta laskettuna yhtä tai useampia monomeereja, jotka ovat kopolymeroitavissa vinyyliaromaattisen monomeerin kanssa, kuten toista vinyyliaromaattista monomeeria, substituoituja ja substituomattomia akrylaatteja, metakrylaatteja, akryylihappoja, metakryylihappoja ja -anhydridejä, esimerkiksi maleiinihappo-anhydridiä. "Segmentoidulla" tarkoitetaan, että kopolymeeri voi olla oksaskopolymeeri tai segmenttikopolymeeri tai oksas- ja segmenttikopolymeerien yhdistelmä. Eräässä valmistusmenetelmässä, kun segmentoitu kopolymeeri valmistetaan

liuoksessa (esimerkiksi tert.-butyylibentseenissä) olevasta polyolefiinista, vinyylimonomeerit lisätään polyolefiiniin yhdessä initiaattorin kanssa, joka synnyttää pysyvän pienen radikaalipitoisuuden tai radikaali- "vuon" liuoksen lämpötilassa. Nämä radikaalit initioivat monomeerin polymeroitumisen ja aikaansaavat kovalenttisen sidoksen muodostumisen rungon kanssa.

Aikaisemmassa ratkaisemattomassa patenttihakemuksessa kuvataan initiaattoreiden käyttöä, joiden puoliintumisaika on yksi tunti lämpötilavälillä noin 110 - 138 °C. Vaikka prosessin rajoituksia on testattu mitä perusteellisemmin tässä kuvatun liuotinvapaan prosessin osalta, ne ovat sovellettavissa myös liuos- ja vesipitoisiin heterogeenisiin prosesseihin. Toisin kuin oksastusprosessissa, jota on kuvattu metakryylimonomeereille patentissa US-A-4 957 974, jossa radikaalivuo polymeroinnin aikana oli tärkeä lisäaineen saamiseksi, joka paransi polyolefiinien sulalujuutta, vinyyliaromaattisia monomeereja koskevilla prosesseilla radikaalivuo sellaisenaan ei näytä olevan kriittinen.

Tuloksena olevaa segmentoitua kopolymeeria (johon voi kuulua oksastamattomia homopolymeereja) voidaan sekoittaa polyolefiiniin joko seurauksena sen valmistustavasta tai sen jälkeen, kun se on valmistettu. Tuloksena oleva seos voidaan suulakepuristaa haluttuun muotoon joko suoraan tai rakeistuksen jälkeen. Tuloksena olevalla sekoitetulla tuotteella on suuri valumisen vastustuskyky sulaviskositeettia nostamatta verrattuna vastaaviin oksastamattomiin polymeereihin, nimittäin polyolefiineihin ilman korkean moolimassan ketjua tai siihen kovalenttisesti sidottuja ketjuja.

Segmentoitua kopolymeeria voidaan sekoittaa myös muihin polymeereihin kuin polyolefiineihin ja erityisesti kahden tai useampien polymeerien seoksiin, jotka polymeerit ovat huonosti sekoittuvia keskenään, ja jotka voivat sisältää tai olla sisältämättä polyolefiineja tuloksena olevan seok-

sen yhteensopivuuden parantamiseksi.

Seokset voidaan valmistaa sekoittamalla keskenään polyolefiinia, vinyyliaromaattista monomeeria ja initiaattoria ja lämmittämällä yli 100 °C:n, mutta alle polyolefiinin pehmenemispisteen (noin 140 °C polypropeenin kyseessä ollen) initiaattorin hajottamiseksi oksastusreaktion aloittamista varten. Radikaalit initioivat monomeerin polymeroitumisen ja kovalenttisen sidoksen muodostumisen sen kanssa polyolefiinirunkoon. Tuloksena oleva tuote koostuu polyolefiinista, johon on oksastettu ketju, reagoimattomasta polymerista ja oksastamattomasta polyvinyylimonomeerista (jonka määrä on pieni, koska oksastusteho on korkea). Tuote voidaan sekoittaa suoraan polyolefiiniin (koska prosessi tuottaa suoraan rakeita). Arvellaan, että tässä edullisessa menetelmässä oksaskopolymeeri muodostuu poistamalla vetyatomi polyolefiinista ja polymeroimalla monomeeri kyseiseen paikkaan. Kuitenkaan mahdollisuutta, että pieni määrä polyolefiinin ketjusta lohkeaa synnyttäen polymeroitumiskohtia ketjun päihin ja muodostaen täten segmenttikopolymeereja, ei voida väheksyä.

Liuosprosessista saatu tuote voidaan rakeistaa, sekoittaa toiseen polyolefiiniin ja suulakepuristaa haluuttuun muotoon. Vaihtoehtoisesti reaktioseos voidaan suulakepuristaa suoraan haihtumattomaksi tekevässä ekstruderissa jäännösmonomeerin haihduttamiseksi ja sekoittaa sen jälkeen polyolefiiniin ja suulakepuristaa seos tuotteen muodostamiseksi sellaisiin muotoihin kuin levyiksi, putkiksi yms.

Yleisesti polymeeriseokset muodostuvat tai koostuvat olennaisesti:

a) polyolefiinista ja

b) noin 0,1 - 50 %:sta ja edullisesti 0,2 - alle noin 10 %:sta segmentoitua kopolymeeria, joka koostuu polaarittomasta polyolefiinista (esimerkiksi polyeteenin, polypropeenin, polybuteenin tai poly(4-metyylipenteenin) polymeerista

tai kopolymeerista), joka on kovalenttisesti sitoutunut polymeeriin, joka on saatu yli 20 - n. 100 %:sta (edullisesti noin 40 - 100 %:sta ja edullisemmin noin 80 - 100 %:sta) vinyyliaromaattista monomeeria, kuten styreeniä, metyylistyreeniä, dimetyylistyreeniä, etyylistyreeniä, isopropyylistyreeniä, klooristyreeniä, diklooristyreeniä, triklooristyreeniä, bromistyeeniä, tribromistyreeniä yms ja noin 0 - 80 %:sta (edullisesti noin 0 - 60 %:sta ja edullisemmin noin 0 - 20 %:sta) kokonaismonomeerin painosta laskettuna yhtä tai useampia monomeereja, jotka ovat kopolymeroitavissa vinyyliaromaattisen monomeerin kanssa, kuten muita edellä määriteltyjä vinyyliaromaattisia monomeereja, substituoituja tai substituoimattomia akrylaatteja ja metakrylaatteja, kuten metyylimetakrylaattia tai lauryylimetakrylaattia, N-vinyylipyrrolidonia, akryylihappoja, metakryylihappoja ja -anhydridejä, kuten maleiinihappoanhydridiä yms. Kopolymeroitavissa oleva monomeeri voi olla myös silloitusaine, joka sisältää vähintään kaksi vinyyliryhmää, kuten divinyylibentseeni, glykolidimetakrylaatti yms.

Edellä mainituista polymeeriseoksista valmistetut tuotteet voivat olla suulakepuristetussa, kalanteroiduissa, lämpömuovatussa tai valetussa muodossa tai ne voivat olla kuidun, levyn tai onton säiliön muodossa.

Seuraavassa "LDPE" on matalatiheyksinen polyeteeni, tavallisesti haarautunut, jonka tiheys on noin 0,91 - 0,94 g/cm$^3$; "HDPE" on korkeatiheyksinen polyeteeni, jonka tiheys on yli noin 0,95 g/cm$^3$; "LLDPE" on lineaarinen matalatiheyksinen polyeteeni, jonka tiheys on noin 0,91 - 0,95 g/cm$^3$; "EPDM" sisältää eteenin, propeenin ja konjugoimattoman dieenimonomeerin, kuten 1,4-heksadieenin tai etylideeninorborneenin kumiterpolymeerit.

Termit "polaarinen" tai "polaariton" polymeeri ovat tässä käytettynä kaikki polyolefiineja koskevia. Yleensä "polaariton" tarkoittaa polymeereja, jotka on pääasiallisesti

muodostettu mono- tai di-olefiineja olevista monomeeriyksiköistä. "Polaarinen", kuten se yleensä ymmärretään polymeerialalla, viittaa monomeereihin tai polymeereihin, jotka sisältävät happi-, typpi- tai rikkifunktionaalisuutta. Kuitenkin polyolefiineihin verrattuna muutkin materiaalit, kuten polystyreeni ovat myös "polaarisia". Metyylimetakrylaatti, akryylinitriili ja vinyylifenyylisulfoni ovat "polaarisia" monomeereja, kun taas polypropeeni on "polaariton" polymeeri.

Segmentoidut kopolymeerit, jotka on määrä lisätä polyolefiineihin seosten muodostamiseksi, voivat olla segmentti- tai oksaskopolymeereja tai oksas- ja segmenttikopolymeerien seos. Oksastusprosessissa modifioituja polymeereja ovat polaarittomat olefiinipolymeerit ja -kopolymeerit. Niihin kuuluvat polypropeeni, polyeteeni (HDPE, LDPE ja LLDPE), polybuteeni, eteeni-propeenikopolymeerit kaikilla eteenin ja propeenin suhteilla, EPDM-terpolymeerit kaikilla eteenin ja propeenin suhteilla ja korkeintaan 10 %:n dieenimonomeeripitoisuuksilla, poly(1-buteeni), polymetyylipenteeni, eteeni-vinyyliasetaattikopolymeerit, joiden vinyyliasetaattipitoisuudet ovat korkeintaan 25 %, eteeni-metyyliakrylaattikopolymeerit, eteeni-metyylimetakrylaattikopolymeerit ja eteeni-etyyliakrylaattikopolymeerit. Niihin kuuluvat myös näiden polymeerien seokset kaikissa suhteissa. Etusijalla on polypropeeni tai polyeteeni.

Polyolefiinirunko, jonka moolimassa on noin 200 000 - 800 000 Mw (painokeskimääräinen moolimassa) on erityisen edullinen, mutta polyolefiineja, joiden moolimassa on noin 50 000 - 200 000, voidaan käyttää jollakin edullisella vaikutuksella. Yleensä oksaskopolymeeri saa aikaan suuremman sulareologisen parannuksen korkean moolimassan polyolefiiniin.

Sulavirtausnopeuden (mfr) tiedetään korreloivan painokeskimääräisen moolimassan kanssa. Tämän keksinnön oksaskopoly-

meerien valmistuksessa käytettyjen polyolefiinirunkojen mfr-arvojen edullinen alue on välillä noin 20 - 0,6 g/10 min mitattuna ASTM-standardimenetelmällä D-1238 (olosuhde 230/2,16).

Vinyyliaromaattiset monomeerit, joita voidaan käyttää vinyylipolymeerien valmistukseen, ovat edullisesti styreenityyppisiä monomeereja, kuten styreeniä, metyylistyreeniä, dimetyylistyreeniä, etyylistyreeniä, α-metyylistyreeniä, bromistyreeniä, klooristyreeniä yms. Styreeni on kaikkein edulllisin.

Edullisia tuotteita valmistetaan polymeeriseoksista, joissa vinyyliaromaattinen monomeeri on styreeni, polyolefiini on polyeteeni tai polypropeeni, edullisesti polypropeeni ja segmentoidun kopolymeerin polaariton polyolefiinikomponentti on muodostettu polymeroimalla eteeniä tai propeenia, ts. se on polyeteeni tai polypropeeni, edullisesti polypropeeni. Nämä tuotteet voivat olla suulakepuristetussa, kalanteroidussa, lämpömuovatussa tai valetussa muodossa, kuten kuidun, levyn tai onton säiliön muodossa.

Kestomuovisten polymeerihiukkasten, vinyyliaromaattisen monomeerin ja polymerointi-initiaattorin muodostama seostusosa systeemissä ennen polymerointia on

(a) 50 - 99,9 paino-osaa, edullisesti 50 - 90 paino-osaa kestomuovisia polymeerihiukkasia,

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

(c) 0,05 - 20 paino-osaa, edullisesti 0,1 - 10 paino-osaa polymerointi-initiaattoria 100 paino-osaa kohti vinyylimonomeeria.

Kestomuovisen polymeerihiukkasen pitoisuus, joka on maini-

tun alueen alapuolella (vinyylimonomeeripitoisuus alueen yläpuolella), johtaa polymeerihiukkasten agglomeroitumiseen reaktion aikana, vaikka monomeerien monivaiheista lisäystä voidaan käyttää tämän agglomeroitumisen välttämiseksi. Mainitun alueen yläpuolella oleva pitoisuus (vinyylimonomeeripitoisuus mainitun alueen alapuolella) johtaa riittämättömästi modifioituun tuotteeseen. Polymerointi-initiaattorin pitoisuus, joka on mainitun alueen alapuolella, ei kykene täysin polymeroimaan vinyylimonomeeria, kun taas aluetta suurempi pitoisuus johtaa muihin kuin polymeroitumisreaktioihin, kuten polymeerin hajoamiseen tai geelittymiseen.

Tyypillinen menetelmä kestomuovisten polymeerihiukkasten yhdistämiseksi vinyylimonomeerien kanssa käsittää kestomuovisten polymeerihiukkasten sekoittamisen yhdessä polymerointi-initiaattoria (ja muita vaadittavia lisäaineita) sisältävän vinyylimonomeerin kanssa. Toinen menetelmä on sekoittaa kestomuovisiin polymeerihiukkasiin polymerointi-initiaattori ja lisätä sitten vinyylimonomeeri. Muu menetelmä on lisätä monomeeria ja initiaattoria koko reaktion ajan. Muu menetelmä on lisätä monomeeria, lämmittää ja lisätä sitten initiaattoria. Koska monomeerin, polymeerin ja initiaattorin yhdistäminen tulisi suorittaa tehokkaasti lämmittämällä olosuhteissa, joissa polymerointi-initiaattori ei hajoa, lämpötilan tulisi normaalisti olla alle 100 °C ja edullisesti noin huoneenlämpötilasta 90 °C:seen, Tuloksena olevan tuotteen käsittelyn helpottamiseksi on edullista, että kun polypropeenia käytetään polymeerihiukkasena, se on muodossa, jolla on suuri pinta; kuitenkin polyolefiinirakeita, joiden pinta-alaa ei ole suurennettu, voidaan käyttää.

Yhdistämisaika seokselle ja sen lämmitykselle on tavallisesti luokkaa 1/2 - 8 h. Sekoitettaessa kestomuovisiin polymeerihiukkasiin vinyylimonomeeria (ja polymerointi-initiaattoria), apuainemateriaaleja, kuten pehmitintä, voiteluainetta, silloitusainetta yms voidaan samanaikaisesti yh-

distää siihen (näitä apuainemateriaaleja on jo voitu lisätä kestomuovisiin polymeerihiukkasiin tai ne voidaan seostaa polymeroinnin jälkeen).

On havaittu, että styreenin kohdalla mitään lisäkyllästysaikaa ei tarvita sen yli mitä kuluu monomeerin ja polymeerin lämmittämiseen haluttuun lämpötilaan. Riittävää monomeerin ja polyolefiinin yhdistymistä tapahtuu sekoitus- ja lämmitysjakson aikana.

Vinyylimonomeerin polymeroinnilla tuotetun polymeerin moolimassan säätämiseksi voidaan lisätä ketjunsiirtoainetta, kuten n-butyylimerkaptaania, n-dodekyylimerkaptaania tai tert.-dodekyylimerkaptaania.

Nostamalla kyllästettyjen kestomuovisten polymeerihiukkasten tai edellä mainitulla tavalla saadun hyvin sekoitetun monomeeri/polyolefiiniyhdistelmän lämpötila tasolle, jolla polymerointi-initiaattori hajoaa sopivalla nopeudella, kyllästetty tai hyvin sekoitettu vinyylimonomeeri polymeroidaan modifioitujen kestomuovisten polymeerihiukkasten muodostamiseksi.

Koska kyseessä on radikaalipolymerointi, lämmitys tulisi tehdä olennaisesti hapettomassa atmosfäärissä ja sopivaa sekoitusta käyttää polymeroinnin aikana. Koska on olennaista polymeroida olosuhteissa, joissa kestomuoviset polymeerihiukkaset eivät liukene tai sula yhteen, polymerointilämpötilan tulisi olla välillä noin 60 - 150 °C. 150 °C:n ylittäminen ei vain edistä hiukkasten geelittymistä vaan myös yhteen sulamista tai kokkaroitumista.

Polymerointiaika on tavallisesti luokkaa 0,5 - noin 10 h ja polymerointipaine tavallisesti suunnilleen normaalipaineesta 1 MPa:iin. Sekoitus-, kyllästys- ja polymerointiprosessit tuoteutetaan edullisesti ilman vettä. Eräässä tavassa käytetään yhtä ainoaa laitetta, joka on varustettu lämmi-

tys- ja sekoitusvälineillä turvautumatta sekoitussiipiin. Systeemin komponenttien kyllästämiseksi tasaisesti ja lämmön jakamiseksi tasaisesti on toivottavaa, että niitä sekoitetaan jatkuvasti koko kyllästys- ja polymerointiprosessien ajan. Sekoittaminen sekoitussiipien avulla ei ole toivottavaa, koska kestomuoviset polymeerihiukkaset usein vahingoittuvat tai murtuvat samalla, kun sekoittaminen saattaa olla riittämätöntä. Sekoittaminen tulisi suorittaa itseliikkuvan laitteen avulla turvautumatta siipiin, kuten itsepyörivän tyyppisen, ravistelutyyppisen tai itsepyörivän ja ravistelutyyppisen yksikön avulla. Yksikkö voi olla myös varustettu ohjauslevyllä sekoitusasteen nostamiseksi, mm. systeemi, jossa yksikkö pyörii vapaasti oman akselinsa ympäri, on toivottava, erityisesti pyörimisakselin, joka on asetettu alle 80°:n kulmaan vaaka-akselin suhteen. Mikä tahansa yksikkö, jolla on vaakasuora pyörimisakseli ja jota käytetään yleisesti, on tyydyttävä. Lämmitysmenetelmiin kuuluu sopivan väliaineen, kuten vesihöyryn, kuuman veden tai öljyn kierrättäminen tai välinettä, joka aikaansaa sähköistä lämpöä yksikön sisältä tai ulkopuolelta, voidaan käyttää. Polymeroinnin jälkeen silloinkin kun vaaditaan yksinkertaista kuivausta tai hajunpoistoa, jälkiprosessoinnit, kuten tuuletus ja paineen alennus voidaan tehdä yksikön sisällä turvautumatta muihin välineisiin.

Tutkittaessa prosessia tarkemmin on havaittu, että reaktoreita, jotka on varustettu sekoittimilla ja ohjauslevyllä tai sekoitussiivillä, voidaan käyttää ilman niin voimakasta saadun segmentoidun kopolymeerin fysikaalisen muodon hajoamista kuin ensin oli arvioitu.

Prosessi voi olla yksivaiheinen tai, kun se suoritetaan liuoksessa, se voidaan ajaa puolijatkuvalla tai jatkuvalla tavalla. Vinyylimonomeeri ja initiaattori voidaan lisätä samanlaisin keinoin kuin edellä kuvattiin. Lisäaineita voidaan myös lisätä, kun oksaspolymeeri sekoitetaan matriisipolymeeriin. Tällaisia lisäaineita voivat olla stabi-

lisaattorit valoa tai lämpöä vastaan, kuten bentsotriatsolit, estetyt amiinit, alkyylipolysulfidit, kuten dialkyylidisulfidit yms, voiteluaineet tai pehmittimet; palamista hidastavat aineet; yms.

Tuote eristetään vetämällä tangoksi, jäähdyttämällä, leikkaamalla, kuivaamalla ja säkittämällä tai muulla tunnetulla talteenottotekniikalla. Edullisessa yksivaiheprosessissa, joka suoritetaan ilman liuotinta, tuote on jo rakeistetussa muodossa ja se tarvitsee vain kerätä talteen.

Polyolefiini ja oksaskopolymeeri voidaan seostaa sekoittamalla keskenään kuivat syöttömateriaalit ja suulakepuristamalla joko suoraan kalvon, levyn tai vastaavan muodostamiseksi tai ottamalla seos talteen ja prosessoimalla se uudelleen halutuksi tuotteeksi tai lisäämällä polyolefiini haihtumattomaksi tekemisen kuluessa.

Polyolefiineja tuotetaan usein käyttäen yhtä tai useampia stabilisaattoreita polymeerin ulkonäön tai fysikaalisten ominaisuuksien huononemisen estämiseksi prosessoinnin ja/tai loppukäytön aikana. Tällaisia stabilisaattoreita voivat olla metallisuolat, kuten metallistearaatit, jotka toimivat happoakseptoreina, estetyt fenolit tai fosfiitit, jotka toimivat antioksidantteina ja rikkiä sisältävät orgaaniset esterit tai johdannaiset, joita lisätään lämpöstabilisaattoreiksi. Esimerkkejä tällaisista lisäaineista, joihin toimittajalla on tavallisesti yksinoikeus, ovat metallistearaatit, 2,6-dimetyylifenoliyhdisteet, Irgafos 168 ja pitkäketjuisten alkoholien tiodiesterit. Polyolefiinit voivat myös sisältää valostabilisaattoreita, kuten estettyjä amiineja, hydroksibentsotriatsoleja yms. Kaikkien esillä olevissa esimerkeissä käytettyjen polyolefiinien on ajateltu sisältävän pieniä määriä näitä yksinoikeudella valmistettavia stabilisaattoreita.

Eräs tapa määritellä seoksen koostumus on, että vähintään

noin 0,2 % koko kokoonpanosta (polyolefiini ynnä segmentoitu kopolymeeri) tulisi olla kemiallisesti segmentoitua polymeeria tai kopolymeeria määritellyissä moolimassarajoissa. Edullinen maksimimäärä on noin 10 % oksastettua polymeeria ja korkeintaan noin 5 % segmentoitua polymeeria on erityisen edullinen seoksen kustannusoptimoinnin ja usempien ominaisuuksien optimoinnin kannalta.

Valinnaisesti konsentraatin seosta, ts. segmentoitua kopolymeeria ynnä mitä tahansa polaaritonta polyolefiinia tai vinyyliaromaattisen monomeerin polymeeria ja polyolefiinia voidaan edelleen modifioida lisäämällä täyteaineita (sekä epäorgaanisia että orgaanisia), kuituja, iskunkestoa modifioivia aineita, värjäysaineita, stabilisaattoreita, palamista hidastavia aineita ja/tai vaahdotusaineita.

Vaahdotusaineet voivat olla kaasuja, kuten typpeä tai hiilidioksidia, jota sekoitetaan sulaan polymeeriin ekstruderissa ja jonka annetaan paisua suulakepuristuksessa. Useammin vaahdotusaineet ovat kiintoaineita, jotka vapauttavat kaasuja, tavallisesti typpeä määrätyssä sulan lämpötilassa ja joita sekoitetaan sulaan tai esisekoitetaan esiseostetusta seoksesta, jossa vaahdotusaine on dispergoituna polymeerimatriisiin. Polyolefiinien sulalämpötilat ovat tyypillisesti välillä noin 200 - 230 °C, vaikka muitakin lämpötiloja voidaan käyttää riippuen kulloisestakin vaahdotusaineesta. Kiinteitä vaahdotusaineita ovat atsoyhdisteet, kuten atsodikarbonamidit, atsoisobutyronitriilit, hydroatsoyhdisteet ja nitrosoryhmän sisältävät yhdisteet.

Parannetun valumisen vastustuskyvyn omaavan polyolefiinin ja segmentoidun kopolymeerin seoksen prosessointi suoritetaan sulassa tilassa. Tässä kuvattu valumisen vastustuskyvyn koe on likimääräinen mitta halutun vastustuskyvyn saavuttamisesta ja sen suuruus paljastuu toteamalla, että sulalujuuden hyväksyttävä ja uusi parannus vaatii seokselta (joka sisältää 5 paino-% segmentoitua polymeeria laskettuna

polylolefiinin ja segmentoidun kopolymeerin kokonaissisällöstä) valuman kaltevuusarvoa, joka on alle 20 % modifioimattoman polypropeenin arvosta samoissa koeolosuhteissa. Tämä arvo on muutettavissa sulalujuussuhteeksi, joka määritellään

matriisipolymerin valuman vastustuskyky
5% segmentoitua kopolymeeria sisältävän seoksen valuman vastustuskyky

joka on vähintään 5.

Segmentoidun kopolymeerin ja polyolefiinin seos on hyödyllinen lämpömuovauksessa, erityisesti suurten kappaleiden, jotka valuvat ennen lämpömuovausta, kuten säiliöiden, kuppien, paneelien yms. Polypropeenin lämpömuovausta mukaanluettuna kaupallisten käyttöjen luettelo ja koemenetelmien kuten valuman testauksen kuvaus, on kuvattu teoksessa J.L. Thorne, "Thermoforming", München/Wien/New York (1987). Seos on hyödyllinen myös kalvon valmistuksessa (erityisesti puhallus ja suulakepuristus), puhallusmuovauksessa, kuten tynnyrien, jäähdyttäjien, teollisten osien, autonosien yms muodostuksessa, kuidun kehräyksessä, happamassa ja emäksisessä värjäyksessä, vaahdotuksessa, suulakepuristuksessa (levy, putki ja profiili), koekstruusiossa (monikerroskalvo, levy, preformit ja aihiot käyttäen tai käyttämättä sidoskerroksia), sulateliimoina, kalanteroinnissa ja ekstruusiopäällystyksessä (polymeeri/kankaan, maton, folion ja muiden monikerrosrakenteiden valmistukseen). Tällaiset oksaskopolymeerit, erityisesti joissa on pieniä määriä kopolymeroitua happofunktionaalisuutta, ovat hyödyllisiä, kun niitä sekoitetaan polyolefiineihin parannetun painettavuuden aikaansaamiseksi. Itse oksaskopolymeereja voidaan käyttää muuten yhteensopimattomien polymeerien välisinä kerroksina.

Suulakepuristuksessa kopolymeeri on hyödyllinen erityisesti LLDPE:n kanssa sulamurtuman vähentämisessä vaikuttamatta sulavirtausnopeuteen.

Edellä kuvatut seokset, kopolymeerit, tuotteet ja prosessit ovat patenttihakemuksen 923 712 aiheena, jossa selostetaan initiaattoreina, jotka soveltuvat käytettäväksi segmentoitujen kopolymeerien valmistuksessa, niitä joiden puoliintumisaika on yksi tunti lämpötila-alueella 110 - 138 °C. Mitään määrättyä lämmitysnopeutta segmentoidun kopolymeerin valmistamiseksi ei suositella tai paljasteta.

Nyt on havaittu, että kun polymerointiprosessin tavoitteena on segmentoidun polyolefiini/styreenikopolymeerin valmistus, joka on tarkoitettu erityisesti antamaan polypropeenille valumisen vastustuskykyä, on suositeltavaa käyttää yhdistelmänä valittua initiaattoria ja määrättyä lämmitysnopeutta. Tuloksena olevalla prosessilla on tähän käyttöön optimaalinen tuotteen muuttumattomuus.

Initiaattorilla on yhden tunnin puoliintumisaika lämpötilavälillä 110 - 125 °C ja lämmitysnopeus on vähintään 1 °C/min.

Näin ollen tämä keksintö kohdistuu menetelmään polymeeriseoksen valmistamiseksi, jossa menetelmässä:

(a) sekoitetaan polaaritonta polyolefiinia styreeniin (ja valinnaisesti korkeintaan noin 20 paino-% kokonaismonomeerisisällöstä laskettuna yhtä tai useampia styreenin kanssa kopolymeroituvia monomeereja) initiaattorin läsnäollessa,

(b) lämmitetään seos lämpötilaan, jossa polaariton polyolefiini paisuu täysin; ja

(c) jatketaan lämmitystä polaarittoman polyolefiinin pehmenemispisteen alapuolelle, kunnes oksastuminen tapahtuu, ja jossa initiaattorin puoliintumisaika on yksi tunti 110 - 125 °C:n lämpötilassa ja lämmitysnopeus vaiheissa (b) ja (c) on vähintään 1 °C/min.

Tämä keksintö ulottuu myös polymeeriseoksiin, jotka sisältävät (a) polypropeenia ja (b) 0,1 - 50 paino-% (laskettuna (a) + (b):sta) segmentoitua kopolymeeria, joka on valmistettu tämän keksinnön menetelmällä, ja mainitun segmentoidun kopolymeerin käyttöön parannetun valumisen vastustuskyvyn antamiseksi sulalle polypropeenille.

Tämän keksinnön paisutusprosessissa käytettyjen initiaattoreiden puoliintumisajan tulee olla yksi tunti lämpötilavälillä noin 110 - 125 °C. Tällaisia initiaattoreita ovat tert.-butyyliperoksibentsoaatti (125 °C), di-tert.-butyyliperoksiftalaatti (123 °C), tert.-butyyliperoksikrotonaatti (118 °C); 2,2-bis-tert.-butyyli(peroksibutaani) (119 °C); tert.-butyyliperoksi-isopropyylikarbonaatti (119 °C); 2,5-dimetyyli-2,5-bis(bentsoyyliperoksi)-heksaani (118 °C); tert.-butyyliperasetaatti (120 °C); di-tert-butyyliperoksiftalaatti (123 °C). Suluissa olevat luvut ovat 1 tunnin puoliintumisajan lämpötiloja.

Kun polypropeenia modifioidaan tämän keksinnön menetelmällä valmistetuilla segmentoiduilla kopolymereilla, sitä voidaan käyttää monien hyödyllisten tuotteiden kuten ekstruusio- tai ruiskupuhallettujen pullojen valmistukseen, jotka on tarkoitettu elintarvikkeiden, vesiliuosten, kuten suonensisäisten ruiskeiden, kuumana täytettyjen aineiden, kuten tomaattisoseeseen pakkaamiseen, tai profiilin muodossa olevien suulakepuristettujen tuotteiden, kuten pidikkeiden, kaapimien, ikkuna- ja ovikehysten yms valmistukseen. Vaahdotettuja tuotteita voidaan käyttää puun korvikkeina valukappaleissa, pakkausmateriaaleihin, eristys- tai äänenvaimennusmateriaaleihin, elintarvikeastioihin ja muihin jäykkien tuotteiden sovellutuksiin. Kalvoja voidaan käyttää monissa suoja- tai kääresovellutuksissa, kuten elintarvikkeiden pakkaamiseen, kulutustavaroiden kuplakalvopakkaamiseen yms.

Kopolymeerit ovat hyödyllisiä polypropeenikuitujen valmis-

tuksessa; ne ovat erityisen hyödyllisiä, kun oksaskopolymeeri on muodostettu polypropeenirungosta. Polypropeeni on suhteellisen helppo prosessoida kuiduiksi, joilla on suuri lujuus ja sitkeys.

Polypropeenikuiduilla on tiettyjä puutteita, joihin kuuluvat värjäyksen vaikeus ja huono pitkäaikainen dimensiostabiilisuus. Oksia, jotka sisältävät funktionaalisia kohtia, jotka kykenevät vastaanottamaan väriainetta, voidaan valmistaa esillä olevalla menetelmällä lisäämällä pieniä määriä väriainetta vastaanottavia monomeereja, kuten metakryylihappoa, dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia, N-vinyylipyridiiniä yms. Esillä olevilla segmentoiduilla polymeereillä havaitun parantuneen valumisen vastustuskyvyn polypropeenimatriisissa pitäisi vastata kuidun virumiskeston parannuksia.

Polypropeenista voidaan muodostaa kuituja halkaisemalla suikale suulakepuristetusta kalvosta suuren denier-luvun karkeiden kuitujen muodostamiseksi, suulakepuristamalla monofilamentteja suuren denier-luvun kuiduiksi, joilla on hallittu poikkileikkauskoko, tai suulakepuristamalla multifilamentteja kehruusuulakkeen läpi pienen denier-luvun kuitujen kimppujen tuottamiseksi. Kaikissa tapauksissa kuidut voidaan vetoteksturoida.

Polypropeenikuituja voidaan käyttää mm. hihnakiinnitykseen, verkon valmistukseen (kalaverkot mukaanluettuna), halkaisunauhaan, köyteen, käärelankaan, säkkeihin, matonpohjiin, vaahdotettuun nauhaan, verhoiluun, mattoihin, lammikkovuorauksiin, aurinkokatoksiin, uima-allaspeitteisiin, suojapeitteisiin, ulkohuonekalujen nauhakudokseen, varjostimiin, harjaksiin, ompeleisiin, tupakansuodattimiin, kuitukankaisiin, kuten teepusseihin, lakanoihin, haavasiteisiin, vaippojen vuorauksiin yms ja nukenhiuksiin, vaatetukseen yms.

Tämän keksinnön edullisessa menetelmässä polaariton polyolefiini on polypropeeni ja tällöin lämmitys suoritetaan suoraan (ts. ilman taukoa tai pidätysaikaa) noin 140 °C:en lämpötilaan.

Seuravissa esimerkeissä polymeerikonsentraatit (ts. segmentoitu kopolymeeri ynnä mahdolliset oksastamattomat komponentit) ja polymeeriseokset testataan käyttäen standardimenettelyjä, jotka on koottu seuraavaan.

Polypropeeni, polymeerikonsentraatti ja mahdolliset lisäaineet sekoitetaan keskenään sulana 7,6 x 17,8 cm:n sähkövalssilla, jonka minimirako on 3,8 mm ja joka on asetettu 190 °C:seen. Sen jälkeen kun materiaali on sulanut, sitä sekoitetaan vielä 3 minuuttia. Korkeamman viskositeetin materiaaleille käytetään korkeampia lämpötiloja (esimerkiksi materiaalilla, jonka mfr = 0,5-2, sekoitus tehdään 195 - 210 °C:ssa). Materiaalin ollessa yhä kuuma se joko ahtopuristetaan tai leikataan pieniksi palasiksi (jokainen dimensio noin 1 - 2 cm) rakeistusta varten (5 mm:n seula). On mielenkiintoista, että tämän keksinnön lisäaineet auttavat helppoa irroitusta kuumilta metallipinnoilta, kuten valssin teloilta, Haake Rheocord-kulhoista jne.

Seokset ahtopuristetaan sähköllä kuumennetulla Carver-puristimella, jonka mitat ovat 15 x 15 cm, tai Farrel-puristimella, jonka mitat ovat 30,5 x 30,5 cm. Näytteet valetaan ruostumatonta terästä olevien levyjen välissä käyttäen asianmukaista kehystä vaaditun paksuuden 0,25 - 3,8 mm saamiseksi. Eräässä menetelmässä kuuma sulate otetaan suoraan telavalssilta ja asetetaan kahden ruostumatonta terästä olevan levyn väliin. Tämä asetetaan sitten puristimeen, joka on asetettu 190 °C:seen ja puristetaan suurella paineella (680 - 910 kN Farrel-puristimella ja 67 kN Carver-puristimella). Kolmen minuutin kuluttua muotti asetetaan lämmittämättömään puristimeen korkeaan paineeseen kolmeksi minuutiksi. Toisessa menettelyssä suulakepuristus-, Haake-

tai valssausoperaatiosta saatu granuloitu materiaali tai rakeet kuivataan ja ahtopuristetaan sitten. Käytetty menettely on sama kuin sulan valuun käytetty paitsi, että käytetään 5 minuutin esilämmitystä samalla, kun puristimessa pidetään pientä painetta. Tätä seuraa korkeapainevalu kuumassa ja kylmässä puristimessa. 190 °C:ssa oleva kuuma puristin on tavallisesti riittävä mfr-arvon 4 polypropeeneille, mutta korkeamman viskositeetin (pienempi mfr) polypropeenit halkeaisivat valumiskokeen aikana, ellei käytetä korkeampia valulämpötiloja (195 - 210 °C).

Valumiskokeet suoritetaan ahtopuristetulla levyllä, jonka mitat ovat 10 x 10 x 0,15 cm. Tämä levy kiristetään kehykseen, jossa on sivultaan 7,6 cm oleva neliömäinen aukko. Kehyksen etu- ja takapuolelle on kiinnitetty metalliviivottimet käytettäväksi valuman mittaamiseen. Kehys ja levy asetaan kuumaan pakkoilmankiertouuniin (tyypillisesti 190 °C:ssa). Levyn keskustan valuman määrää rekisteröidään sitten ajan funktiona. Tyypillisesti valuman rekisteröidään ensin olevan 2,5 cm, mutta hitaasti valuvilla materiaaleilla rekisteröidään vain 16 mm:n valumia. Tuloksia rekisteröidään aina 10,2 cm:n valumaan asti tai 30 minuutin ajan riippuen siitä kumpi tapahtuu ensin.

Termi "kaltevuus" viittaa senttimetreinä ilmoitetun valuman ja ajan välisen riippuvuuden luonnollisen logaritmin kuvaajan kaltevuuteen, joka kuvaaja johtaa suoraan viivaan. Suuri kaltevuus osoittaa, että materiaali valuu nopeasti, kun taas pieni kaltevuus osoittaa, että se valuu hitaasti. Etuna kaltevuuksien vertailusta tällä tavoin on, että se eliminoi kaikki uunin jäähtymisestä syntyvät erot, kun näyte asetetaan uuniin.

Palautuvan muodonmuutoksen koe suoritetaan Rheometrics Stress Rheometer-laitteella. Näyte asetaan reometrin yhdensuuntaisten levyjen väliin (rako 1 mm) 190 °C:seen ja saatetaan leikkausjännitykseen, joka on 0,01 N/cm$^2$. Jännityk-

sen annetaan vaikuttaa 1000 sekuntia, jona aikana muodonmuutos ajan funktiona rekisteröidään. Leikkausjännitys poistetaan sitten ja näytteen annetaan palautua. Muodonmuutos ajan funktiona rekisteröidään jälleen ja lopullinen muodonmuutos 1000 sekunnin kohdalla määritetään. Palautuva muodonmuutos on erotus jännitysjakson lopullisen muodonmuutoksen ja palautumisjaksosta saadun lopullisen muodonmuutoksen välillä. Näyte on pieni kiekko (halkaisija 25 mm), joka on leikattu 2,12 mm:n laatasta, joka on valmistettu sulasekoittamalla näyte polyolefiiniin sähkövalssilla 190 °C:ssa, ahtopuristamalla sitten laatta sähkölämmitteisellä Carver-puristimella 190 °C:ssa kolmen minuutin ajalla ja 700 kN:n voimalla käyttäen 2,12 mm:n kehystä ja kylmäpuristamalla sen jälkeen kolme minuuttia.

Esimerkkien tarkoituksena on valaista tätä keksintöä eivätkä ne rajoita sitä muuten kuin mitä patenttivaatimukset sitä rajoittavat. Kaikki prosentit on laskettu painon mukaan, ellei toisin mainita ja kaikki reagenssit ovat hyvää kaupallista laatua, ellei toisin mainita.

Esimerkit

Seuraavaa menettelyä ja laiteistoa käytetään segmentoitujen kopolymeerien valmistukseen.

Laitteisto ja yleinen menettely

Kaksiosainen 1 litran hartsikattila, jossa on 4-kaulainen yläosa, varustetaan Teflon-melasekoittimella, termoparilla lämpötilan säätöyksikköineen, lämmitysvaipalla ja Allihn-jäähdyttäjällä. (Kaikkien liitosten tulee olla hiottua lasia). Reaktorin ylä- ja alaosien välisellä rajapinnalla on oltava Teflon-tiiviste. Sekoittimen liitinlaitteen on pidettävä alipainetta, kun se imetään reaktioastiaan.

Reaktorin tulee kyetä pitämään alipaine samalla tasolla kuin millä se imetään, 101 kPa, vähintään 15 minuutin ajan.

Polypropeenia panostetaan reaktoriin. Reaktorista poistetaan kaasu ja se korvataan typellä 5 kertaa. Viimeisen kaasunpoiston jälkeen typen annetaan virrata hitaasti vapaasti reaktorin läpi. Styreeni-initiaattoriliuosta sekoitetaan ja siitä poistetaan kaasua typellä 20 minuutin ajan. Liuos pumpataan reaktoriin. Paisuntusvaihe aloitetaan suositellussa lämpötilassa. Paisumisen päätyttyä lämpötilan säädin asetetaan 115 °C:seen. Reaktio alkaa. Tuloksena oleva eksoterminen tapahtuma saa lämpötilan nousemaan noin 140 °C:seen. Kun lämpötila pyrkii laskemaan, sitä ylläpidetään 140 °C:ssa. Tuote kerätään talteen ja sitä kuivataan yli yön 80 °C:ssa alipaineuunissa.

Esimerkki 1 - Vaihe A - Segmentoitu kopolymeeri

Polypropeenihelmiä (175 g) lisätään 1 litran kattilatyyppiseen reaktoriin ja systeemi vedetään alipaineeseen ja täytetään uudelleen typellä. Styreenimonomeerista (30 ml), joka sisältää tert.-butyyliperoksibentsoaatti-initiaattoria (500 mg) poistetaan kaasu puhaltamalla typpeä sen läpi 20 minuutin ajan. Monomeeri-initiaattoriliuos pumpataan sitten nopeasti polypropeeniin (5 min). Samalla kun polypropeenia ja styreeniä hämmennetään, lämpötila nostetaan 85 °C:seen (paisumislämpötila) ja sitten pitämättä sitä tässä lämpötilassa, 140 °C:seen ja pidetään siinä 2 tunnin ajan. Lämmitysnopeus on koko ajan yli 2 °C/min. Lämmitys poistetaan sitten ja yhä vapaasti valuvia rakeita kuivataan yli yön 60 °C:ssa alipaineuunissa, jolloin saadaan segmentoidun kopolymeerin seos.

Vaihe B - Polypropeenin ja vaiheen A segmentoidun kopolymeerin seos

Tämän materiaalin valuman kaltevuus määritetään edellä kuvatulla tavalla ja sen osoitetaan olevan alle 0,02, kun sitä sekoitetaan 2 % polypropeeniin.

Segmentoitua kopolymeeria uutetaan jatkuvasti etyyliasetaatilla 16 tunnin ajan polystyreenihomopolymeerin poistami-

seksi.

Esimerkki 2

Valmistetaan seos, jossa on 5 paino-% esimerkin 1 segmentoitua kopolymeeria Aristech Ti 4007F-valmisteessa, jonka arvellaan olevan propeenin kopolymeeri, jossa on 7,4 % eteeniä ja jonka mfr on 0,7. Tämä polymeeri valitaan, koska sillä on hyvä iskulujuus huoneen- ja jääkaappilämpötiloissa ja koska se sisältää lisäaineita, jotka tekevät sen kelvolliseksi elintarvikepakkauskäyttöihin. Ominaisuudet esitetään seuraavassa: suurempi suulakepuristusnopeus (2,5 mm levyllä) osoittautuu seuraukseksi parantuneesta sulalujuudesta, joka sallii nopeamman suulakepuristuksen murtumatta. Laajempi lämpömuovausikkuna sallii osien kaupallisen tuotannon ilman "uuman muodostusta" (reikiä tai repeämiä, joita muodostuu ylitettäessä polymeerin lämpömuovattavuus asetetussa lämpötilassa) laajemmalla lämpötila-alueella. Lämpömuovausikkunan määrittämiseksi arvot normaloidaan modifioimattoman polyolefiinilevyn käyttäytymiseen ja standardoidussa lämpämuovausoperaatiossa määritetään se suhteellinen lämpötila-alue, jolla hyväksyttävä osa voidaan muodostaa. Modifioidun tai modifioimattoman polypropeenin levy vamistetaan 63,5 mm:n ekstruderilla ja leikataan 2,54 mm x 0,546 m x 0,686 m:n levyksi. Levyt muovataan sitten Brown-lämpömuovauskoneen 4-pesäisessä muotissa. Muotissa on eri kokoisia syvennyksiä, mikä sallii modifioidun polyolefiinin lämpömuovattavuuden testaamisen lukuisissa eri venytys- ja orientointiolosuhteissa, jotka simuloivat kaupallisten tuotteiden käytännön lämpömuovausta. Lämpömuovausikkuna on lämpötila-alue, jolla hyvä osa voidan muovata. Hyvä osa on sellainen, että se ei sisällä mitään vääntymää tai "poimuttumista" osassa. Näitä ikkunoita kutsutaan "normaloiduiksi arvoiksi" verrattuna modifioimattoman materiaalin ikkunaan.

| Koe | Tarkistus PP | 5 %:nen seos |
|---|---|---|
| Vicat-pehmenemislämpötila (ASTM D-1525) | 142,9 °C | 145,4 °C |

| | | |
|---|---|---|
| DTUFL | 48,7 °C | 52,7 °C |
| (ASTM D-648) | 1,81 MPa | 1,81 MPa |
| Sulavirtausnopeus | 0,74 g/10 min | 0,56 g/10 min |
| (ASTM 1238) | | |
| Ekstruusiovirtausnopeus | 33 kg/h | 38,9 kg/h<br>37,5 kg/h (3%:n lisäainemäärällä) |
| Suhteellinen lämpömuovausikkuna | 1 | 2,08<br>1,44 (3%:n lisäainemäärällä) |
| Palautuva muodonmuutos | 8,9 $cm^2/N$ | 19,5 $cm^2/N$ |

Palautuva muodonmuutos osoittautuu olevan suoraan verrannollinen kykyyn vastustaa valumista; seoksen korkeampi muodonmuutoksen palautumisarvo korreloi pienemmän valuma-arvon ja parempien lämpömuovausominaisuuksien kanssa.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 valmistus toistetaan, mutta korvaamalla initiaattori 1,1-bis(tert.-butyyliperoksi)-3,3,5-trimetyylisykloheksaanilla, puoliintumisaika 18,6 minuuttia 125 °C:ssa. Tässä esimerkissä lämpötila nostetaan suoraan 125 °C:seen nopeudella, joka ylittää 2 °C/min. Tulokena olevalla segmenttikopolymeerilla on hyvä valuman vastustuskyky 2%:n tasolla polypropeenissa.

Seuraavat esimerkit kuvaavat segmentoidun kopolymeerin valmistusta tämän keksinnön prosessilla. Kaikissa tapauksissa systeemissä käytetyn polypropeenihomopolymeerin sulavirtausnopeus oli noin 4 ; mainittaessa toimitetulla polypropeenilla oli huokoinen rakenne. Valumakokeessa käytetyn polypropeenin mfr oli myös 4.

Esimerkki 4

Initiaattorina käytettävää tert.-butyyliperoksibentsoaattia (0,5 g, 2,57 mmol) lisätään polypropeeniin (175 g, 4,13 mol, huokoinen) 500 ml:n pyöreäpohjaisessa kolvissa, minkä jälkeen lisätään styreenimonomeeria (18,4 g, 0,177 mol). Kolvi asetetaan sitten kiertohaihduttimelle ja systeemiä huuhdellaan typellä 5 minuutin ajan. Huuhtelua seuraa kolvin pyöritys kiertohaihduttimella 1 minuutin ajan ja sen jälkeen toinen 5 minuutin huuhtelu typellä.

Tämän jälkeen kolvin pyöriessä kiertohaihduttimella reaktioseoksen lämpötila nostetaan 140 °C:seen nopeudella 2,1 °C/min öljyhauteen avulla, jota pidetään 500 ml:n kolvin alla. Lämpötila pidetään 140 °C:ssa 2 tuntia ja sen jälkeen vielä vapaasti valuvia helmiä kuivataan yli yön 70 °C:ssa alipaineessa, jolloin saadaan 192 g tuotetta.

Tuotetta sekoitetaan polypropeeniin 4 %:n määrä ja 1,52 mm:n laatta valmistetaan edellä kuvatulla tavalla. Palaa laatasta testataan valumakokeella ja sen havaitaan valuvan vain 6,4 mm 30 minuutissa, ts. sen valuman kaltevuusarvo olisi << 0,02.

Esimerkki 5: Käyttäen 1,1-di-(tert.-butyyliperoksi)-3,3,5-trimetyylisykloheksaania:

A) Styreenimonomeeria (18,4 g, 0,18 mol) ja initiaattoria (0,39 g, 1,28 mmol) sekoitetaan keskenään ja lisätään 500 ml:n pyöreäpohjaiseen kolviin, joka sisältää polypropeenia (175 g, 4,13 mol). Pyöreäpohjainen kolvi asetetaan kiertohaihduttimelle ja imetään alipaineeseen, joka on 66,7 kPa. Alipaine vapautetaan typpeen. Alipaineeseen imu ja vapautus toistetaan kolme kertaa ja reaktioseos lämmitetään 140 °C:seen nopeudella 1,7 °C/min. Lämpötilaa pidetään sitten 127 °C:ssa vielä 2 tuntia ja sen jälkeen materiaalia kuivataan yli yön 60 °C:ssa, jolloin saadaan 192,9 g tuotetta.

Tämän materiaalin valuman kaltevuus on 0,028, kun sitä se-

koitetaan polypropeeniin 4 %.

B) Styreenimonomeeria (27,27 g, 0,26 mol) ja initiaattoria (0,39 g, 1,28 mmol) esisekoitetaan ja lisätään polypropeeniin (175 g, 4,13 mol), mitä seuraa alipaineeseen imu ja inertointi kuten edellä. Lämpötila nostetaan 140 °C:seen nopeudella 2,6 °C/min ja pidetään tässä lämpötilassa 40 min. Materiaalia kuivataan 60 °C:ssa yli yön, jolloin saadaan 200 g tuotetta.

Tämän materiaalin valuman kaltevuus on 0,023, kun sitä sekoitetaan polypropeeniin 4 %.

Esimerkki 6

Polypropeenia (23,5 kg, mfr = 4) lisätään 62,3 litran Porcupine Processor-laitteeseen (The Bethlehem Corporation, Easton, PA, USA), joka on sekoitusmeloilla ja monilla pienillä ohjauslevyillä varustettu reaktori, mitä seuraa styreenimonomeeri (2,45 kg) ja sitten t-butyyliperoksibentsoaatti-initiaattori (67,1 g).

Reaktori suljetaan ja inertoidaan sitten imemällä se 101 kPa:n alipaineeseen ja täyttämällä sitten typellä ilmakehän paineeseen. Alipaineeseen imu ja vapautus typpipaineeseen tehdään kolme kertaa peräkkäin.

Reaktorin sisältö lämmitetään ilmakehän paineessa nopeudella 3 °C/min lopulliseen 140 °C:n lämpötilaan. Reaktori varustetaan vesijäähdytteisellä jäähdyttimellä. Lämmitys suoritetaan korkeapainehöyryn avulla, joka virtaa sekoitusmelojen läpi. Tätä reaktiolämpötilaa ylläpidetään 2 tuntia. Tämän ajan kuluttua höyrylämmitys poistetaan ja reaktorin paine lasketaan 101 kPa:n alipaineeseen. Reaktorin sisältöä kuivataan tällä tavoin 2,5 tuntia ja sen jälkeen tuote (25,5 kg) kerätään talteen.

Tämän materiaalin valuman kaltevuus polypropeeniin sekoi-

tettuna mitataan tavanomaiseen tapaan ja laatta valuu alle 12,7 mm 25 minuutissa. Tämä arvo vastaa sulalujuussuhdetta, joka on vähintään 5.

5

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä segmentoidun kopolymeerin valmistamiseksi, joka on oleellisesti vapaa oksastamattomasta polystyreenistä ja joka antaa polypropeenille parannetun sulalujuuden, t u n n e t t u siitä, että

(a) sekoitetaan polaaritonta polyolefiinia styreeniin (ja valinnaisesti korkeintaan noin 20 paino-% kokonaismonomeeripitoisuudesta laskettuna yhtä tai useampia styreenin kanssa kopolymeroituvia monomeereja) initiaattorin läsnäollessa,

(b) lämmitetään seos lämpötilaan, jossa polaariton polyolefiini paisuu täysin; ja

(c) jatketaan lämmittämistä polaarittoman polyolefiinin pehmenemispisteen alapuolelle, kunnes oksastuminen tapahtuu, jossa menetelmässä initiaattorin puoliintumisaika 110 - 125 °C:n lämpötilassa on yksi tunti ja lämmitysnopeus vaiheissa (b) ja (c) on vähintään 1 °C/min.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri johdetaan 40 - 100 painoprosentista styreeniä ja 0 - 60 painoprosentista yhtä tai useampia styreenin kanssa kopolymeroituvia monomeereja.

3. Kumman tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polaariton polyolefiini on eteenin, propeenin, buteenin ja/tai 4-metyylipenteenin homo- tai kopolymeeri.

4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polaariton polyolefiini on polypropeeni ja että seos lämmitetään suoraan noin 140 °C:n lämpötilaan.

5. Polymeeriseos, t u n n e t t u siitä, että se sisäl-

tää:
(a) polypropeenia; ja
(b) 0,1 - 50 paino-% (a:n ja b:n summasta) segmentoitua kopolymeeria, joka on valmistettu minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisella menetelmällä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polymeeriseos, t u n n e t t u siitä, että segmentoitu kopolymeeri muodostaa 0,2 - 10 paino-% polymeeriseoksesta.

7. Tuote, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukaisesta polymeeriseoksesta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että se on suulakepuristettu, kalanteroitu, lämpömuovattu tai valettu.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että se on kuitu, levy, kalvo tai ontto säiliö.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 4 mukaisella menetelmällä valmistetun segmentoidun kopolymeerin käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu parannetun valumisen vastustuskyvyn antamiseksi sulalle polypropeenille.