

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 770789 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 770789

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C08L

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 11.03.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 11.03.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 13.09.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

12.03.1976 US 666258

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Corwin, Robert Joel, 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

**Ruiskupuristettavissa olevat, ruiskupuristettuun pienpaineiseen etyleeni-polymeraattiin perustuvat seokset
Sprutpressbara, på ett sprutpressat lågtrycks-etylen-polymerat baserade blandningar**

Union Carbide Corporation, New York, USA

Ruiskupuristettavissa olevat, ruiskupuristettuun pienpaineiseen etyleenipolymeraattiin perustuvat seokset
Sprutpressbara, på ett sprutpressat
lågtrycks-etylenpolymerat baserade
blandningar

Keksinnön kohteena on ruiskutettavissa olevaan etyleenipolymeraattiin perustuva seos ja varsinkin ruiskutettavissa olevaan pienpaineiseen etyleenipolymeraattiin perustuva sellainen seos, jolla on entistä pienempi taipumus sulamisviskositeetin suurenemiseen seosta kuumassa tai sulattamalla sekoitettaessa. Keksinnön kohteena ovat myös tällaisesta seoksesta ruiskupuristetut tuotteet.

Polyolefiinihartseihin perustuvia seoksia kuumassa sekoitettaessa lisätään usein hapetuksen estoaineita hartsin lämmössä tapahtuvan, hapettumiseen perustuvan hajoamisen estämiseksi, mikä voi aiheuttaa seoksen viskositeetin muuttumista.

Pienpaineiseen polyetyleeniin perustuvia seoksia kuumassa sekoitettaessa tapahtuu joskus seoksen sulamisviskositeetin suurenemista, joka aiheutuu polymeraatin molekyylien välisestä ristisitoutumisesta, mikä johtaa polymeraatin keskimääräisen molekyylipainon suurenemiseen. Sulamisviskositeetin tämä suureneminen voi johtaa suurentuneisiin tehontarpeisiin seosta myöhemmin käytettäessä ruiskupuristettujen kaupallisten tuotteiden, esim. putkien, kalvotuotteiden, puhaltamalla valettujen säiliöiden ja sähköjohtimien ja kaapelituotteiden eristeen valmistamiseksi.

Viskositeetin tällaisen suurenemisen haitallisia vaikutuksia, kuten suurempaa tehontarvetta, suurempien leikkuuvoimien käyttöön perustuvaa mekaanista hajoamista ja sekoituskaluston pienempää tuotantokykyä voitaisiin jossain määrin rajoittaa nostamalla käytettyä sekoituslämpötilaa. Lämpötilan tällaista nostamista ei kuitenkaan voida ilman muuta hyväksyä, koska se pyrkii johtamaan esim. polymeraatin värin muuttumiseen ja pahojen hajujen syntymiseen. Polymeraatissa käytetään lisäksi yleisesti lisäaineita, joilla on määrätty kriittinen hajoamislämpötila, jota ei voida ylittää, ja tämä rajoittaa myös sekoituslämpötilan nostamista. Lisäksi asettavat käytettävien erityyppisten kuuma-sekoituslaitteistojen lämmityskapasiteetit rajoituksia.

Polyetyleenihartsiin perustuvia seoksia kuumassa sekoitettaessa mahdollisesti esiintyvä viskositeetin suureneminen pyrkii olemaan paljon vakavampi haitta siinä tapauksessa, että hartsina käytetään suuren molekyyli-painon omaavaa pienpaineista polyetyleenä. Pienpaineisen polyetyleenin käytön kehittäminen uusia sovellutuksia varten viime vuosina on johtanut suuremman molekyyli-painon omaavien polymeraattien käyttöön. Koska hartsia kuumassa sekoitettaessa suureneva viskositeetti pyrkii tulemaan yhä vakavammaksi haitaksi sellaisten pienpaineisten polyetyleenien yhteydessä, joilla on suuret molekyyli-painot, ovat tällaisten hartsien kuumassa sekoittamiseen liittyvät käytännölliset vaikeudet yhä suurentuneet.

Eräiden suuren molekyyli-painon omaaviin hartseihin perustuvien seosten yhteydessä on täten mahdotonta helposti sisällyttää niihin lisäaineita tavanomaista kuumasekoitustekniikkaa soveltaen. Sen sijaan on ryhdytty lisäaineiden sellaiseen sekoitusmenetelmään, jonka mukaan nämä lisäaineet sekoitetaan kuiviltaan polymeraattiin tämän sulamislämpötilan alapuolella olevassa lämpötilassa. Tämä pyrkii kuitenkin mm. johtamaan lisäaineen epätasaiseen jakautumiseen seoksessa. Jos edelleen tällaisesta kuivassa sekoitettuun pienpaineiseen polyetyleeniin perustuvasta seoksesta valmistetaan esim. ruiskupuristettuja tuotteita ruiskupuristuslaitteistossa, on valmiin tuotteen hartsin sulamisviskositeetti paljon suurempi kuin alkuperäisen polymeraatin viskositeetti, mikä johtuu polymeraatin ristisitoutumisesta ruiskupuristusvalmistuksen aikana.

Tavanomaisilla hapetuksen estoaineilla ja muilla tunnetuilla lisäaineilla suoritettut kokeet osoittavat, että näiden aineiden avulla ei ollenkaan voida estää näiden seosten viskositeetin suurenemista tällaisissa

ruiskupuristusolosuhteissa, tai ainakin on saavutettu hyöty pieni. Tämä voidaan tulkita siten, että tavanomaiset hapetuksen estoaineet eivät kykene estämään niitä tavanomaisia ristositoutumisreaktioita, jotka luullaan aiheutuvan vapaiden radikaalien läsnäolosta.

Lisäaineita ruiskupuristettavissa seoksissa käytettäessä on myös tärkeää käyttää sellaisia lisäaineita, jotka mikäli mahdollista korostavat ruiskupuristettujen tuotteiden pintaominaisuuksia.

Tämän keksinnön mukaan on kuitenkin nyt todettu mahdolliseksi tehokkaasti estää suuren molekyyllipainon omaavaan pienpaineiseen etyleenipolymeraattihartsiin perustuvien ruiskupuristettavissa olevien seosten viskositeetin suurenemista lisäämällä näihin seoksiin määrättyjä trifenyylifosfiiniyhdisteitä, minkä lisäksi näiden lisäaineiden käyttö parantaa näistä seoksista esim. ruiskupuristettujen tuotteiden pintaominaisuuksia. Näin ollen keksinnön kohteena ovat ruiskupuristettavissa olevat ja ruiskupuristetut suuren molekyyllipainon omaavaan pienpaineiseen etyleenipolymeraattiin perustuvat sellaiset seokset, jotka sisältävät määrättyjä trifenyylifosfiiniyhdisteitä sulamisviskositeetin stabiloimisaineina ja näistä seoksista ruiskupuristettujen tuotteiden pintaominaisuuksien parantajana.

Keksinnön eräänä tarkoituksena on aikaansaada sulamisviskositeettia parantavia stabiloimisaineita käytettäväksi ruiskupuristettavissa, suuren molekyyllipainon omaaviin etyleenipolymeraatteihin perustuvissa seoksissa.

Keksinnön toisena tarkoituksena on aikaansaada sulamisviskositeettia parantavia stabiloimisaineita käytettäväksi ruiskupuristettavissa, suuren molekyyllipainon omaaviin etyleenipolymeraatteihin perustuvissa seoksissa, jolloin polymeraatti on tuotetta, joka on valmistettu suhteellisen pienen paineen alaisissa olosuhteissa kromipitoisen katalysaattorin avulla.

Keksinnön tarkoituksena on myös aikaansaada sulamisviskositeettia parantavia stabiloimisaineita käytettäväksi ruiskupuristettavissa, suuren molekyyllipainon omaaviin etyleenipolymeraatteihin perustuvissa seoksissa, joiden aineiden avulla seokset saadaan helpommin käsiteltäviksi ilman, että niiden sulamisviskositeettiominaisuudet sanottavasti tai ei ollenkaan muuttuvat tavanomaista kuumasekoituslaitteistoa käytettäessä.

Keksinnön tarkoituksena on myös aikaansaada sulamisviskositeettia parantavia stabiloimisaineita käytettäväksi ruiskupuristettavissa, suuren molekyyllipainon omaaviin etyleenipolymeraatteihin perustuvissa seoksissa, joiden aineiden ansiosta seosten kaikki lisäaineet voidaan helposti kuumassa sekoittaa yhteen rakeiksi tai helmiksi, joten seoksia ei tarvitse käyttää kuivassa sekoitettuna jauheena, ja täten vältetään ne haitat, esim. pienet tuotantomäärät, jotka liittyvät jauhemaisten materiaalien käsittelyyn ruiskupuristuslaitteistossa, jossa muodostuu sulatetta.

Keksinnön tarkoituksena on myös aikaansaada sulamisviskositeettia parantavia stabiloimisaineita käytettäväksi ruiskupuristettavissa suuren molekyyllipainon omaaviin etyleenipolymeraatteihin perustuvissa seoksissa, jotka eivät aiheuta ainakaan sanottavaa polymeraatin värin muuttumista.

Keksinnön tarkoituksena on edelleen aikaansaada sulamisviskositeettia parantavia stabiloimisaineita käytettäväksi ruiskupuristettavissa suuren molekyyllipainon omaaviin etyleenipolymeraatteihin perustuvissa seoksissa, joita aineita voidaan tehokkaasti käyttää suhteellisen pienin konsentraatioin niin, että käyttöolosuhteissa stabiloimisainetta ei vaella seoksesta ollenkaan tai ei ainakaan sanottavasti.

Keksinnön tarkoituksena on myös aikaansaada sulamisviskositeettia parantavia stabiloimisaineita käytettäväksi ruiskupuristettavissa, suuren molekyyllipainon omaaviin etyleenipolymeraatteihin perustuvissa seoksissa, jotka voidaan helposti valmistaa synteettisesti.

Keksinnön tarkoituksena on myös aikaansaada sulamisviskositeettia parantavia stabiloimisaineita käytettäväksi ruiskupuristettavissa, suuren molekyyllipainon omaaviin etyleenipolymeraatteihin perustuvissa seoksissa, jotka parantavat näistä seoksista ruiskupuristettujen tuotteiden pintaominaisuuksia.

Keksinnön nämä ja muut tavoitteet saavutetaan käyttämällä määrättyjä trifenyylifosfiiniyhdisteitä sulamisviskositeetin stabiloimisaineina eräissä ruiskupuristettavissa olevissa, suuren molekyyllipainon omaaviin etyleenipolymeraatteihin perustuvissa seoksissa.

Keksinnön mukaiset ruiskupuristettavissa olevat etyleenipolymeraatteihin perustuvat seokset sisältävät 100 paino-osaa etyleenipolymeraattia ja

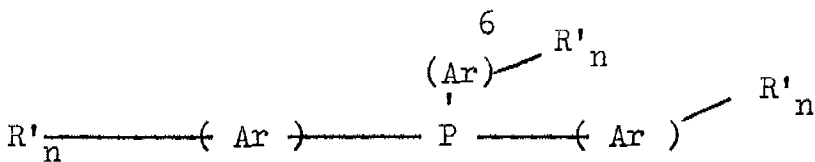
sulamisviskositeettia stabiloivat määrät määrättyjä trifenyylifosfiiniyhdisteitä.

Keksinnön mukaisissa seoksissa käytettävät etyleenipolymeraatit ovat kiinteitä (25 °C:ssa) materiaaleja, jotka voivat olla etyleenin homopolymeraatteja tai sekapolymeraatteja, jotka sisältävät ≥ 80 mooli-% homopolymeroitunutta etyleeniä ja ≤ 20 mooli-% yhtä tai useampaa muuta alfa-olefiinia, kuten propyleeniä, buteeni-1:a, penteeni-1:a ja hekseeni-1:a. Näihin etyleenipolymeraatteihin kuuluvat pienen, keskinkertaisen ja suuren tiheyden omaavat polymeraatit, joiden tiheysalue (ASTM 1505 koemenetelmä, suhditus normin ASTM D-1248-72 mukaan) on noin 0,88... 0,96 ja sulamisindeksi (ASTM D-1238 2,16 kp/cm² koepaine), joka on pienempi kuin 1,0 g/10 min. ja sopivasti pienempi kuin 0,5 g/10 minuuttia. Sulamisindeksi 0,1 g/10 min. vastaa keskimolekyyllipainoa, joka on yli 100 000.

Etyleenipolymeraatteja valmistetaan pienpaineolosuhteissa < 6900 KPa, ja sopivasti noin 1035...2415 kPa, jolloin sopivasti käytetään kannatettuja kromikatalysaattoreita. Näistä mainittakoon US-patentissa 2.835.721 selitetyt kannatetut kromioksidikatalysaattorit ja US-patenteissa 3.324.095 ja 3.324.101 selitetyt kannatetut silyylikromaattikatalysaattorit. Katalysaattorit sisältävät kanninta, kromiyhdistettä ja valinnanvaraisesti erilaisia modifioimisaineita. Polymeraatteja voidaan valmistaa liuos- tai lietemenetelmiä soveltaen, kuten on selitetty US-patenteissa 2.825.721; 3.324.095 ja 3.324.101, tai niitä voidaan valmistaa soveltamalla US-patentissa 3.790.036 selitettyä fluidaatio-kerrosmenetelmää. Näiden patenttien selitykset sisällytetään tähän viitteenä.

Polymeraatit sisältävät tavallisesti jäännöksenä kannatettua kromipitoista katalysaattoria vähemmän kuin 10 miljoonasosaa, ja sopivasti vähemmän kuin noin 3...4 miljoonasosaa, laskettu kromimetallina. Polymeraatit, jotka on valmistettu käyttämällä kromioksidia ja silyylikromaattiyhdisteitä, kuten bis-(trifenyylisilyyli)-kromaattia sisältäviä katalysaattoreita, eivät ole täysin kyllästyneet, vaan niiden on pääteasemassa olevien (kyllästymättömien) vinyyliryhmien pitoisuus, noin 1 vinyyliryhmä polymeraatin molekyyliä kohden.

Keksinnön mukaisissa seoksissa käytettävien trifenyylifosfiiniyhdisteiden rakennekaava on



jossa kaavassa Ar tarkoittaa fenyyliä, R' tarkoittaa halogeeniradikaalia (Cl, Br, J tai F), tai C₁...C₅ kyllästynyttä tai kyllästämätöntä hiilivetyradikaalia, ja n on kokonaisluku 0...5. R'-ryhmiä voi olla yhdessä, kahdessa tai kolmessa fenyyli-ryhmässä tai puuttua kokonaan. R'-ryhmien esiintyessä fenyyli-ryhmien yhteydessä ei jokaiseen fenyyli-ryhmään tarvitse liittyä yhtä monta R'-ryhmää.

Trifenyylifosfiiniyhdisteistä mainittakoon: trifenyylifosfiini, tri-(orto-, meta- ja para)-tolyylifosfiini, tri-2,3-ksyylylifosfiini, tris-(orto-, meta- ja para)-(kloorifenyyli)-fosfiini, tri-(orto-, meta- ja para)-(etyylifenyyli)-fosfiini.

Keksinnön mukaisissa seoksissa luullaan trifenyylifosfiiniyhdisteiden toimivan siten, että ne estävät polymeraattimolekyylien ristisitoutumisen. Tässä vaiheessa ei tiedetä, vaikuttaako kromikatalysaattorin jäännösten läsnäolo trifenyylifosfiiniyhdisteiden aktiviteettiin.

Keksinnön mukaiset seokset sisältävät trifenyylifosfiinia riittävän määrin halutun sulamisviskositeettia stabiloivan vaikutuksen saavuttamiseksi. Tämä määrä on tavallisesti vähintään 0,001 paino-% koko seoksen painosta. On vaikeaa esittää trifenyylifosfiiniyhdisteen konsentraation tarkkaa ylärajaa, johtuen mahdollisesti käytettävien seosten vaihteluista, jotka koskevat itse polymeeraatteja, polymeeraatin saastumista ja trifenyylifosfiiniyhdisteiden ohella käytetyistä muista lisäaineista. Niiden käsittelyolosuhteiden vaihtelut, joissa seoksia käytetään, voivat myös vaatia trifenyylifosfiiniyhdisteiden eri suurien määrien käyttämistä Etyleenipolymeeraatin ja trifenyylifosfiiniyhdisteen ns. kantapanoksissa voi olla trifenyylifosfiiniyhdisteitä erittäin suurin konsentraatioin, jotka ovat suuruusluokkaa 5...25 paino-%. Näitä kantapanoksia voidaan käyttää myöhemmin laimennettaviksi suuremmalla etyleenipolymeeraattimäärällä. Trifenyylifosfiiniyhdisteen edullinen konsentraatio on noin 0,01...1,0 paino-%, varsinkin 0,05...0,15 paino-%, seoksen koko painosta.

Etyleenipolymeraatin ja trifenyylifosfiiniyhdisteiden lisäksi voivat keksinnön mukaiset seokset myös sopivasti sisältää tavanomaisia lisäaineita, kuten pigmenttejä, esim. hiilimustaa, voiteluaineita, hapetuksen estoaineita ja UV-valolta stabiloivia aineita. Näitä lisäaineita

käytetään tarpeellisin määrin halutun vaikutuksen saavuttamiseksi.

Keksinnön mukaiset seokset voivat myös sisältää pienehköin painomäärin, toisin sanoen $< 50\%$ yhtä tai useampaa hartsia, jotka sopeutuvat keksinnön mukaiseen etyleenipolymeraattiin halutuissa käyttöolosuhteissa. Näistä muista hartseista mainittakoon etyleenin homopolymeraatit ja etyleenin sekapolymeraatit muiden alfa-olefiinien kanssa, joita valmistetaan pienen paineen alaisena (< 6500 KPa), mutta joiden sulamisindeksi-arvot ovat $\geq 1,0$ g/10 min., edelleen polypropyleeni, ja etyleenin homopolymeraatit ja etyleenin sekapolymeraatit muiden alfa-olefiinien tai polymeroitavissa olevien vinyyliestereiden, kuten etyyliakrylaatin, butyyliakrylaatin ja vinyyliasetaatin kanssa, joita valmistetaan suurissa paineissa (≥ 65 KPa) ja tavallisesti vapaita radikaalikatalysaattoreita käyttäen.

Keksinnön mukaisia seoksia voidaan valmistaa soveltamalla tavanomaisia sekoitusmenetelmiä, esim. sisällyttämällä trifenyylifosfiiniyhdiste ja muut mahdolliset lisäaineet etyleenipolymeraattiin, joka alkuaan on jauhemaisena, lisäämällä lisäaineet suoraan etyleenipolymeraatin sulatukseen, tai käyttämällä kantapanoslisäystä tavanomaisten sekoituslaitteistojen avulla, joista mainittakoon jatkuvasti tai panoksittain toimivat vatkaimet ja yksi- tai moniruuviset ruiskupuristimet.

Keksinnön mukaisista ruiskupuristettavista seoksista voidaan valmistaa ruiskupuristettuja tuotteita tavanomaista ruiskupuristuslaitteistoa, kuten putki- ja kalvoruiskupuristimia käyttäen.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä, mutta eivät mitenkään rajoita sen piiriä.

Esimerkit

Seuraavissa esimerkeissä prosenttimäärät on laskettu käytetyn etyleenipolymeraatin painosta.

Näissä esimerkeissä käytetyt etyleenipolymeraatit omasivat sulamisindeksejä, jotka olivat $\leq 0,4$ g/10 min., ja ne olivat etyleeni-buteeni-1-sekapolymeraatteja, joita valmistettiin US-patentissa 3.790.036 selitetyn fluidaatiokerrosmenetelmän avulla käyttämällä piidioksidin kannattamaa bis-(trifenyylisilyyli)-kromaattikatalysaattoria noin 2070 kPa -paineessa. Näissä sekapolymeraateissa oli noin 97,5...98,4 mooli-%

etyleenä ja noin 1,6...2,5 mooli-% buteeni-1:a.

Piidioksidikannin oli keskimääräisen tiheyden omaavaa piidioksidia, jonka pinta oli noin $300 \text{ m}^2/\text{g}$, huokosten keskihalkaisija noin 20 nm ja hiukkasten keskipääte noin $70 \mu\text{m}$. Piidioksidikantimia aktivoitiin lämpökäsittelyllä noin $450\text{--}600^\circ\text{C}$:ssa ≥ 18 tuntia typpikaasussa. Katalysaattorissa oli noin 3,3 g trifenyylisilylikromaattia/100 g kanninta. Kannatettua kromiyhdistettä käsiteltiin myös 3 moolilla Al (dietyylialumiinioksidina, joka on pelkistysainetta) Cr-moolia kohden.

Esimerkeissä verrattiin toisiinsa seuraavien tavanomaisien stabiloivien lisäaineiden käyttöä:

- SA-I 4,4-tio-bis-(6-tert.butyyli-m-kresoli)
- SA-II tetrakis- β -metyleeni-3-(3',5'-di-tert.butyyli-4'-hydroksifenyyli-propionaatti)-7-metaani
- SA-III 1,1',3-tris- β -5-tert.butyyli-m-kresoli-7-butaani
- SA-IV distearyyli-tiodipropionaatti
- SA-V di-(n-oktyyli)-tina-5,5'-bis-(iso-oktyyli-merkaptto-asettaatti)
- SA-VI syklinen neopentaani-tetra-aryyli-bis-(oktadesyylylifosfiitti).

Polymeraattien seosten ominaisuuksia tutkittiin seuraavien koemenetelmien avulla:

- Tiheys ASTM D-1505: Levyä suhditettiin tunnin ajan 120°C :ssa tasapainokiteisyyden saavuttamiseksi
- Sulamisindeksi ASTM D-1238: Mitattiin 190°C :ssa, ilmaistiin g/10 min.
- Valumisindeksi ASTM D-1238: Mitattiin sulamisindeksikokeessa ilmaistulla kymmenkertaisella painolla.

Esimerkit 1...3

Kolme seosta valmistettiin erikseen sekoittamalla kulloinkin noin 22,7 kg etyleenin ja buteenin sekapolymeraattia ja eri määrät erilaisia lisäaineita. Sekapolymeraatin tiheys oli $0,942 \text{ g/cm}^3$, sulamisindeksi $0,23 \text{ g/10 min}$ ja valumisindeksi 28 g/10 min . Katalysaattorin kannin oli aktivoitu 600°C :ssa.

Seokset sekoitettiin yksiruuvi-ruiskupuristimessa säiesuulaketta käyttäen ja sulatteen lämpötilan ollessa 260°C .

Esimerkin 1 mukaista seosta käytettiin vertailuna ilman trifenyylifosfiiniyhdistettä. Esimerkkien 2 ja 3 seoksissa oli keksinnön mukaisen sulamista stabiloivana aineena 0,05 vast. 0,1 paino-% trifenyylifosfiiniä. Jokaisessa seoksessa oli 2,5 paino-% hiilimustaa seoksen stabiloimiseksi UV-säteilyyn nähden, ja 0,05 paino-% lisäainetta SA-I.

Kolmen seoksen sisältämät määrät trifenyylifosfiinia (TPP) on esitetty seuraavassa taulukossa I, samoin kuin sulamisindeksi ja valumisindeksi sekoittamisen jälkeen.

Taulukko I

Esimerkki- seos	Paino-% TPP	Sulamis- indeksi g/10 min.	Valumis- indeksi, g/10 min.
1	0	0,15	18
2	0,05	0,25	26
3	0,1	0,28	27

Nämä lukuarvot osoittavat, että trifenyylifosfiinin käyttö estää hartsiseoksen sulamisindeksin ja valumisindeksin sanottavamman pienene-
misen ja täten keskimolekyyllipainon suurenemisen kuumassa sekoittamisen aikana. Kuten edellä mainittiin oli hartsin sulamisindeksi 0,23 g/10 min. ennen sekoittamista.

Jokaisesta esimerkkien 1...3 mukaisesta seoksesta ruiskupuristettiin myös vesiputki, jonka sisähalkaisija oli 27,18 mm ja seinämänpaksuus 2,06 mm, käyttämällä tyyppiä 2½" NRM-(tavaramerkki) nimistä putken ruiskupuristinta, jossa oli alipaineinen viimeistelysäiliö.

Seuraavassa taulukossa II on näytetty putken sisä- ja ulkopintojen silmin arvosteltu ulkonäkö:

Taulukko II

Putki valmistettu esimerkkiseoksesta	Sisäpinta	Ulkopinta
1	hyvin karkea	himmeä
2	sileä ja himmeä	kirkas
3	sileä ja takkui- nen	"

Vain esimerkkien 2 ja 3 mukaisista seoksista saatiin täten valmiste-
tuiksi putkinäytteitä, jotka ulkonäön perusteella olivat kaupalliselta
kannalta hyväksyttävissä.

Esimerkit 4...5

Valmistettiin erikseen kaksi sekoitettua seosta samalla tavoin kuin
esimerkissä 1...3 etyleenin ja buteenin sekapolymeraatista, jonka
tiheys oli 0,953, sulamisindeksi oli 0,20 ja valumisindeksi 20 g/10 min.
Katalysaattorin valmistukseen käytetty kannin oli lämpöaktivoitu 450 °C:
ssa.

Jokaisessa sekoitetussa seoksessa oli 2,5 paino-% hiilimustaa ja 0,05
paino-% lisäainetta SA-I.

Molemmissa seoksissa oli seuraavassa taulukossa III mainitut määrät
trifenyyylifosfiinia, ja sekoittamisen jälkeen olivat sulamisindeksi
ja valumisindeksi kuten tässä taulukossa on esitetty.

Taulukko III

Esimerkki- seos	Paino-% TPP	Sulamis- indeksi, g/10 min.	Valumis- indeksi, g/10 min.
4	0	0,11	14
5	0,05	0,17	16

Nämä lukuarvot osoittavat, että trifenyylifosfiinin käyttäminen estää
sekoitetun hartsin sulamisindeksin ja valumisindeksin sanottavamman
pienenemisen ja täten keskimolekyyllipainon suureneminen.

Kummastakin esimerkin 4 ja 5 mukaisesta seoksesta ruiskutettiin esi-
merkissä 1...3 mainitulla tavalla vesiputki (sisähalkaisija 27,18 mm,
ja seinämänpaksuus 2,06 mm). Putken sisä- ja ulkopintojen ulkonäkö
silmin arvosteltuna on esitetty seuraavassa taulukossa IV.

Taulukko IV

Putki valmistettu esimerkkiseoksesta	Sisäpinta	Ulkopinta
4	himmeä	korkea
5	puolikirkas	sileä

Ainoastaan esimerkin 5 mukaisesta seoksesta valmistettu putkinäyte oli ulkonäön perusteella arvosteltuna kaupalliselta kannalta hyväksyttävissä.

Esimerkit 6...9

Valmistettiin neljä sekoitettua seosta erikseen samalla tavoin kuin esim. 1...3, kahdesta eri etyleenin ja buteenin sekapolymeraatista. Toisen sekapolymeraatin (hartsin A) tiheys oli 0,936, sulamisindeksi 0,22 g/10 min ja valumisindeksi 23 g/10 min., ja toisen sekapolymeraatin (hartsin B) tiheys oli 0,939, sulamisindeksi 0,32 g/10 min ja valumisindeksi 32 g/10 min. Näiden molempien polymeraattien valmistukseen käytetyn katalysaattorin kannin oli aktivoitu 600 °C:ssa.

Jokaisessa sekoitetussa seoksessa oli 2,5 paino-% hiilimustaa ja 0,5 paino-% lisäainetta SA-I.

Seuraavassa taulukossa V on esitetty neljän seoksen sisältämät määrät trifenyylifosfiinia (TPP) samoin kuin niiden sulamisindeksi ja valumisindeksi sekoittamisen jälkeen.

Taulukko V

Esimerkkiseos no	Hartsia	Paino-% TPP	Sulamis- indeksi, g/10 min	Valumis- indeksi, g/10 min.
6	A	0	0,13	20
7	A	0,05	0,24	25
8	B	0	0,20	27
9	B	0,05	0,35	30

Nämä lukuarvot osoittavat, että trifenyylifosfiinin käyttäminen esti sekoitetun hartsin sulamis- ja valumisindeksien sanottavamman alenemisen ja täten keskimolekyyllipainon suurenemisen kuumassa suoritettun sekoittumisen aikana.

Esimerkit 10...19

Valmistettiin erikseen kymmenen sekoitettua seosta sekoittamalla näiden komponentit sulatuslämpötilassa 248...271 °C (Werner-Pfleiderer ZSK-tyyppisessä) (tavaramerkki) kaksinkertaisessa lomistuvassa ruuvivirruksipuristimessa. Jokaisen seoksen valmistukseen käytettiin noin 22,7 kg esimerkeissä 4 ja 5 käytettyä sekapolymeraattia. Seoksissa ei ollut

mitään hiilimustaa, mutta sen sijaan niissä oli erilaisia lisäaineita erikseen tai yhdistelminä, kuten seuraavassa taulukossa VI on esitetty.

Tässä taulukossa VI on esitetty kymmenen seoksen sisältämät vaihtelevat määrät trifenyylifosfiinia ja muita lisäaineita samoin kuin sulatus-lämpötilat. Tässä taulukossa on myös esitetty sekoitettujen hartsien sulamisindeksi ja valumisindeksi sekoittamisen jälkeen.

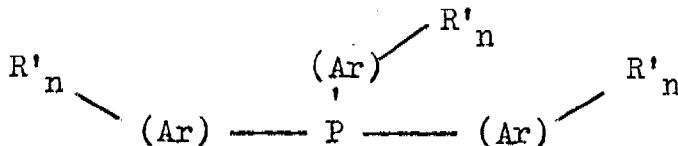
Taulukko VI

Esimerkki- seos	Paino-% TPP	Muita käytet- tyjä lisä- aineita	Muita lisä- aineita, paino-%	Sulatus- lämpötila °C	Sulamis- indeksi, g/10 min	Valumis- indeksi, g/10 min
10	0	SA-III/SA-IV	0.1/0.1	248	0.11	17
11	0	SA-III/SA-IV	0.1/0.1	268	0.07	15
12	0	SA-II/SA-VI	0.075/0.075	248	0.11	16
13	0	SA-II/SA-VI	0.075/0.075	267	0.11	16
14	0	SA-II/SA-VI	0.1/0.1	248	0.19	19
15	0	SA-II/SA-VI	0.1/0.1	268	0.11	17
16	0	SA-V	0.1	271	0.02	9
17	0	SA-V	0.1	248	0.03	11
18	0.1	None	0	265	0.28	23
19	0.1	None	0	248	0.27	22

Nämä lukuarvot osoittavat, että yksistään trifenyylifosfiinin käyttäminen, kaikista käytetyistä lisäainejärjestelmistä, esti sekoitettujen hartsi- en sulamisindeksin ja valumisindeksin sanottavamman pienenemisen ja täten keskimolekyyllipainon suurenemisen kuumassa suoritettun sekoittamisen aikana, toisiinsa verrattavissa ruiskupuristusolosuhteissa ja toisiinsa verrattavia lisäainemääriä käytettäessä. Ainoastaan lisä- aineiden suhteellisen suuri konsentraatio esimerkissä 14 kykeni stabiloimaan sekoitetun hartsin sulamisindeksin ja valumisindeksin suhteellisen alhaisessa sulatuslämpötilassa 248 °C.

Patenttivaatimukset

1. Ruiskupuristettavissa olevaan etyleenipolymeraattiin perustuva seos, t u n n e t t u siitä, että siinä on etyleenipolymeraattia, jonka sulamisindeksi on pienempi kuin 1,0 g/10 min. ja pääteasemassa olevien vinyyliryhmien pitoisuus, joka on noin yksi vinyyliryhmä poly- meraattimolekyyliä kohden, ja sulamisviskositeettia stabiloivin määrin vähintään yhtä trifenyylifosfiiniyhdistettä, jonka rakennekaava on



jossa kaavassa Ar tarkoittaa fenyyliä, R' tarkoittaa halogeeniradikaalia tai C₁ ...C₅ hiilivetyradikaalia, ja n on kokonaisluku 0...5.

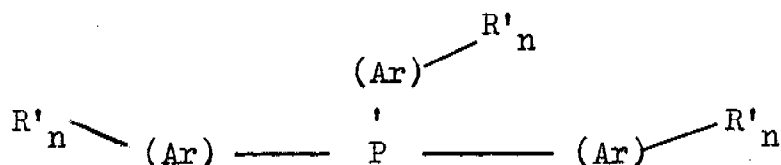
2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisesta seoksesta valmistettu ruiskupuristettu tuote.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen ruiskupuristettu tuote, t u n n e t t u siitä, että se on putki.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen ruiskupuristettu tuote, t u n n e t t u siitä, että se on kalvo.

5. Menetelmä etyleenipolymeraattiin perustuvien seosten sulamisviskositeetin stabiloimiseksi näitä seoksia kuumassa sulattamalla sekoitettaessa tai ruiskupuristettaessa, jolloin etyleenipolymeraatin sulamisindeksi on

pienempi kuin 1,0 g/10 min, ja pääteasemassa olevien vinyyliryhmien pitoisuus on noin yksi vinyyliryhmä polymeraattimolekyyliä kohden, t u n n e t t u siitä, että mainittuun seokseen sekoitetaan ennen mainittua kuumassa suoritettua sekoittamista tai ruiskupuristamista sulamisviskositeettia stabiloivin määrin vähintään yhtä trifenyyli-fosfiiniyhdistettä, jonka rakennekaava on



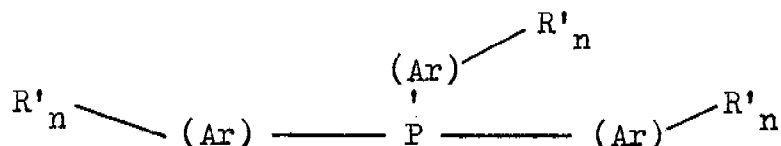
jossa kaavassa Ar tarkoittaa fenyyliä, R' tarkoittaa halogeeniradikaalia tai C₁...C₅ hiilivetyradikaalia, ja n on kokonaisluku 0...5.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu seos ruiskupuristetaan putkeksi.

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu seos ruiskupuristetaan kalvoksi.

Patentkrav

1. På ett sprutpressbart etylenpolymerat baserad blandning, k ä n n e t t e c k n a d därav, att den innehåller ett etylenpolymerat med ett smältindex om mindre än 1,0 g/10 min och ett innehåll av vinylgrupper i ändläge, approximativt en vinylgrupp per polymeratmolekyl, och i smältviskositeten stabiliserande mängder av minst en trifenylyfosfin-förening med strukturformeln



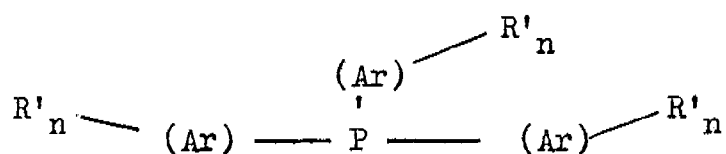
där Ar betecknar fenyl, R' betecknar en halogenradikal eller en C₁...C₅ kolväteradikal, och n är ett helt tal 0...5.

2. Sprutpressad produkt framställd av blandningen enligt patentkravet 1.

3. Sprutpressad produkt enligt patentkravet 2 i form av ett rör.

4. Sprutpressad produkt enligt patentkravet 2 i form av en film.

5. Förfarande för stabilisering av smältviskositeten hos på etylenpolymerat baserade blandningar under blandning eller sprutpressning av dessa som het smälta, varvid etylenpolymeratets smältindex är mindre än 1,0 g/10 min och innehållet av vinylgrupper i ändläge är approximativt en vinylgrupp per polymeratmolekyl, k ä n n e t e c k n a t därav, att man blandar i nämnda blandning före blandningen eller sprutpressningen av nämnda heta smälta i smältviskositeten stabiliserande mängder av minst en trifenylfosfinförening med strukturformeln



där Ar betecknar fenyl, R' betecknar en halogenradikal eller C₁...C₅ kolväteradikal, och n är ett helt tal 0...5.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att man sprutpressar nämnda blandning till ett rör.

7. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att man sprutpressar nämnda blandning till en film.