(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 964099 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 964099

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08L 23/02
C08L 25/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **12.04.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **11.10.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **11.10.1996**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **12.04.1995 PCT/US1995/004314**

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

12.04.1994 US 226533

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Dow Global Technologies Inc.,** Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Park, Chung P.,** Germany, SAKSA, (DE)
2 • **Clingerman, George P.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Timmers, Francis J.,** Midland, MI 48640, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Stevens, James C.,** Richmond, TX 77469, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
5 • **Henton, David E.,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Olefiinipolymeerien ja aromaattisten monovinylideenipolymeerien sopeut epitoinen seos

Kompatibel blandning av olefinpolymerer och aromatiska monovinylidenpo lymerer

Olefiinipolymeerien ja aromaattisten monovinylideenipolymeerien sopeutepitoinen seos

Tämä keksintö koskee polymeeriseosta, joka käsittää olefiinipolymeeriä, aromaattista monovinylideenipolymeeriä ja sopeutetta. Keksintö koskee lisäksi solustettavissa olevaa koostumusta, joka käsittää mainitunlaista polymeeriseoskoostumusta ja paisutetta, solustettua koostumusta, joka saadaan solustamalla mainitunlainen solustettavissa oleva koostumus, kyseisestä polymeeriseoskoostumuksesta muovattua esinettä ja menetelmää aineen tai tavaran pakkaamiseksi, jossa käytetään kyseistä koostumusta.

Aromaattiset monovinylideenipolymeerit, kuten polystyreeni ja kumilla muunnettu polystyreeni, ovat hyvin helposti lämpömuovattavia, ja niillä on iskulujuus- ja matalalämpötilaominaisuuksia lämpömuovattuina. Lämpömuovaus on menetelmä, jonka yhteydessä hartsilevy tai -esiaihio, joka on lämpöpehmennetty lämpötilassa, joka on alempi kuin lämpötila, jossa hartsi sulaa tai pehmenee täydellisesti, muovataan haluttuun muotoon käyttämällä painetta tai alipainetta. Kiteisyysasteeltaan korkeat aromaattiset monovinylideenipolymeerit ovat kuitenkin olleet hauraita, ja niitä voidaan lämpömuovata vain korkeissa lämpötiloissa. Aromaattisilla monovinylideenipolymeereillä on tiedetty olevan heikko halkeamisvastus ympäristörasituksen alaisena. Halkeilua ympäristörasituksen alaisena tapahtuu, kun muovatut hartsiosat joutuvat sellaisten olosuhteiden alaisiksi, jossa osa sekä joutuu rasituksen aikaiseksi että altistetaan öljyä tai rasvaa sisältävälle aineelle. Näitä olosuhteita esiintyy yleisesti pakattaessa materiaaleja, kuten rasvaa tai öljyä sisältäviä elintarvikkeita, muovattuu säiliöön. Rasvan läsnäolo elintarvikkeessa yhdistyneenä säiliöön täytön, sulkemisen ja käsittelyn yhteydessä kohdistuvaan rasitukseen aiheuttaa mainitunlaisten säiliöiden muuttumista heikommiksi ja helposti vaurioituviksi.

Olefiinipolymeereillä, kuten polyeteenillä ja polypropeenilla, on suhteellisen hyvä kestävyys öljyjen ja rasvojen vaikutuksia vastaan, ja ne ovat siksi olleet hyvin toivottavia säiliöiden valmistamiseksi elintarvikkeita ja vastaavia materiaaleja varten. Valmistus- tai muovaustekniikan suhteen olefiinipolymeerit eivät kuitenkaan ole olleet ollenkaan yhtä monipuolisia kuin aromaattiset monovinylideenipolymeerit. Olefiinipolymeerejä on ollut hyvin vaikea lämpömuovata, koska niiden lasittumislämpötila on alhainen ja sulamislämpötila suhteellisen terävä korotetussa lämpötilassa.

Oli toivottavaa yhdistää olefiinipolymeerien sitkeys ja liuotteenkestävyys aromaattisten monovinylideenipolymeerien korkeaan moduuliin ja lämpömuovattavuuteen sekoittamalla keskenään näitä kahta hartsia. Aromaattisten monovinylideeni- ja olefiinisten polymeerihartsien sekoittamista on kuitenkin monimutkaistanut näiden kahden hartsin yhteensopimattomuus. Yritykset ratkaista tämän yhteensopimattomuusongelma ovat keskittyneet siihen, että käytetään määrätyt määrät näitä kahta hartsia ja käytetään myös niin kutsuttua sopeutetta.

Aiemmin ehdotettuihin olefiinipolymeerien ja aromaattisten monovinylideenipolymeerien seosten sopeutteisiin kuuluvat seuraavat:

polystyreenin ja polyeteenin oksaskopolymeerit, katso Polymer 18 (1977) 69, J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973) 2597, Polymer 21 (1980) 1469, US-patenttijulkaisu 4 690 976 ja US-patenttijulkaisu 4 716 197;

polystyreenin ja EPDM-kumin oksaskopolymeerit, katso J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973) 2597, ANTEC '92 Conference Proceedings, Society of Plastic Engineers, 3 - 7. toukokuuta, Detroit 1992, s. 2 635;

styreeni-dieenidilohkosekapolymeerit, katso JP-hakemusjulkaisu 48-43 031, JP-hakemusjulkaisu 49-28 637, US-

patenttijulkaisu 4 031 524, EP-hakemusjulkaisu 0 060 524 ja EP-hakemusjulkaisu 0 060 525:

hydratut styreeni-dieenidilohkosekapolymeerit, katso Polymer Blends, toim E. Martuscelli 1981, s. 201, J. Polym. Sci.: Polym. Letters Ed. 19 (1981) 79, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 19 (1981) 1269, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 20 (1982) 2209, GB-hakemusjulkaisu 1 363 466, DD-hakemusjulkaisu 241 375, US-patenttijulkaisu 4 020 025 ja JP-hakemusjulkaisu 81-38 338;

styreeni-eteenilohkosekapolymeerit, katso US-patenttijulkaisut 3 980 736 ja 3 851 015;

styreeni-dieeni-styreenitrilohkosekapolymeerit, katso Eur. Polym. J. 19 (1983) 81 ja US-patenttijulkaisut 4 386 187 ja 4 386 188;

hydratut styreeni-dieeni-styreenitrilohkosekapolymeerit, katso ANTEC '92 Conference Proceedings, *ibid.*, EP-hakemusjulkaisu 0 060 525, US-patenttijulkaisu 4 188 432, Polym. Eng. & Sci. 21(5) (1981) 985, J. Appl. Polym. Sci. 26 (1981) 1 ja Polymer Blends and Alloy Technology, vol. 3, Technomic Publishing Co. 1992, s. 117;

elastomeeri, joka käsittää polymeerin pääketjussa styreeni- ja dieenihiilivetymonomeereja, jotka monomeerit ovat mikroskooppisesti heterogeenisesti mutta makroskooppisesti homogeenisesti jakautuneina. Mainitunlainen elastomeeri voidaan valmistaa polymeroimalla styreeniä ja dieeniä litiumpohjaisen katalyytin läsnä ollessa, niin että saadaan kopolymeeri, joka lisätään sitten monomeeriseokseen ja jatketaan polymerointia, katso JP-hakemusjulkaisu 56-36 534.

Yleisesti on esitetty hypoteesi, että kahden keskenään sekoittumattoman tai yhteensopimattoman polymeerin välinen sopeuttaminen voidaan tehdä sopeutteella, joka parantaa polymeerirajapintojen välistä adheesiota. Lisäksi on esitetty hypoteesi, että hyvän adheesion saavuttamiseksi sopeutteessa täytyy olla molekyylisegmenttejä, jotka

ovat sekoittumattomia vastaavien polymeerin alueiden kanssa. Tämä vaatisi, että sopeutteessa on tiettyjä rakennelohkoja, jotka ovat yhteensopivia vastaavien polymeerin alueiden kanssa. Tästä syystä aiemmin ehdotetut sopeutteet ovat olleet yleensä oksas- tai lohkosekapolymeerejä. Tyydyttymättömiä sidoksia polymeerin rungossa sisältäviltä lohkosekapolymeereiltä puuttuu kestävyyttä lämpöhapettumista ja ultraviolettivaloa vastaan, mikä merkitsee vaikeuksia työstämisen ja tuotteen käytön aikana. Suurten hapettumisenestoainemäärien lisääminen vähentää työstöongelmaa, mutta johtaa hapettumisenestoaineen kulkeutumiseen valmistettujen tuotteiden pinnalle ja siten tuotteen esteettisten ominaisuuksien heikkenemiseen. Tyydyttyneet lohkosekapolymeerit, joissa on hydrattuja kumilohkoja, kuten styreeni-eteeni/buteeni-styreeni (SEBS) -trilohkosekapolymeerit, ovat olleet stabiilimpia mutteivät yleensä yhtä tehokkaita sopeutteina kuin tyydyttymättömät lohkosekapolymeerit. Lisäksi lohkosekapolymeerit ja erityisesti hydratut lohkosekapolymeerit ovat olleet kalliimpia suurikustannuksisen valmistusprosessinsa vuoksi. Niinpä edelleen haluttiin muita kustannuksiltaan alhaisia sopeutteita, jotka toimivat vähintään yhtä hyvin tai jopa paremmin kuin olemassa olevat sopeutteet. Lisäksi haluttiin sopeutetteita, jotka ovat hapettumisen- ja ultraviolettivalonkestäviä käytettäessä pienempiä määriä hapettumisenestoaineita tai ilman niitä.

Haluttiin myös solustettavissa eli paisutettavissa olevia materiaaleja, joissa yhdistyvät olefiinipolymeerien ja monivinylideenipolymeerien ominaisuudet solustetussa eli paisutetussa sovellutuksessa.

Tämä keksintö tarjoaa käyttöön polymeeriseoskoostumuksen, joka käsittää

(a) 0,5 - 99 paino-% komponenttien a, b ja c kokonaismäärästä alifaattista α-olefiinihomopolymeeriä tai -sekapolymeeriä tai alifaattisen α-olefiinin ja sen kanssa

sekapolymeroitavissa olevan ei-aromaattisen monomeerin sekapolymeeriä;

(b) 0,5 - 99 paino-% komponenttien a, b ja c kokonaismäärästä aromaattisten monovinylideenimonomeerien homopolymeeriä tai sekapolymeeriä tai sekapolymeeriä, joka käsittää aromaattista monovinylideenimonomeeria ja sen kanssa sekapolymeroitavissa olevaa monomeeria, joka on muu kuin alifaattinen α-olefiini;

(c) 0,5 - 99 paino-% komponenttien a, b ja c kokonaismäärästä olennaisesti sattumanvaraista sekapolymeeriä, joka käsittää alifaattista α-olefiinia ja aromaattista vinylideenimonomeeria.

Yhden lisäpuolen mukaisesti tämä keksintö tarjoaa käyttöön solustettavissa olevan koostumuksen, joka käsittää mainitunlaista polymeeriseoskoostumusta ja paisutetta.

Vielä yhden lisäpuolen mukaisesti tämä keksintö tarjoaa käyttöön solustetun koostumuksen, joka saadaan solustamalla mainitunlainen solustettavissa oleva koostumus.

Tämä keksintö tarjoaa käyttöön myös esineen, joka on muovattu keksinnön mukaisesta polymeeriseoskoostumuksesta.

Yhden toisen puolen mukaisesti tarjotaan käyttöön menetelmä aineen tai tavaran pakkaamiseksi muodostamalla keksinnön mukaisen polymeeriseoskoostumuksen komponenttien a, b ja c läheinen seos ja saattamalla seos pakattavan aineen tai tavaran ympärillä olevan tai sen vastaanottamiseen soveltuvan kotelon muotoon.

Kaikki tässä olevat viittaukset alkuaineiden jaksolliseen järjestelmään viittaavat alkuaineiden jaksolliseen järjestelmään, jonka on julkaissut vuonna 1989 ja jonka tekijänoikeuksien haltija on CRC Press, Inc. Myös mahdolliset viittaukset ryhmään tai ryhmiin tarkoittavat ryhmää tai ryhmiä, jotka esitetään tässä alkuaineiden jak-

sollisessa järjestelmässä, jossa käytetään IUPAC:n järjestelmää ryhmien numeroimiseksi.

Termi "polymeeri" tarkoittaa tässä käytettynä polymeeristä yhdistettä, joka on valmistettu polymeroimalla yhtä tai useampaa monomeeria. Yleinen termi polymeeri kattaa siten termin homopolymeeri, jota käytetään tavallisesti polymeereistä, jotka on valmistettu vain yhdestä monomeerista, ja termin sekapolymeeri joka määritellään jäljempänä.

Termi "sekapolymeeri" tarkoittaa tässä käytettynä polymeerejä, jotka on valmistettu polymeroimalla vähintään kahta eri monomeeria. Yleinen termi sekapolymeeri kattaa siten termin kopolymeeri, jota käytetään tavallisesti kahdesta eri monomeerista valmistetuista polymeereistä, ja useammasta kuin kahdesta monomeerista valmistetut polymeerit.

Kuvattaessa tämän keksinnön yhteydessä polymeeriä tai sekapolymeeriä tiettyjä monomeereja käsittäväksi tai sisältäväksi on tarkoitettu, että mainitunlaiset polymeerit tai sekapolymeerit käsittävät tai sisältävät niihin polymeroituina mainitunlaisesta monomeerista peräisin olevia yksiköitä. Jos monomeeri olisi esimerkiksi eteeni, $CH_2=CH_2$, tämän yksikön johdannainen polymeeriin sisällytettynä olisi $-CH_2-CH_2-$.

Kuvattaessa keksintöä yksityiskohtaisemmin seoksen komponenttia a voidaan kutsua olefiiniseksi hartsiksi tai polymeeriksi, seoksen komponenttia b aromaattiseksi monovinylideenihartsiksi tai -polymeeriksi ja seoksen komponenttia c sopeutteeksi.

Termi "olennaisesti sattumanvarainen" käytettynä tässä olennaisesti sattumanvaraisesta sekapolymeeristä, joka käsittää α-olefiinia ja aromaattista vinylideenimonomeeria, tarkoittaa, että mainitun sekapolymeerin monomeerien jakautumaa voidaan kuvata Bernoullin tilastollisella mallilla tai Markovin ensimmäisen tai toisen kertaluvun

tilastollisella mallilla, kuten kuvaa J. C. Randall teoksessa Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method, Academic Press, New York 1977, s. 71 - 78. Olennaisesti sattumanvarainen sekapolymeeri, joka käsittää α-olefiinia ja aromaattista vinylideenimonomeeria, ei edullisesti sisällä enempää kuin 15 % aromaattisen vinylideenimonomeerin kokonaismäärästä lohkoissa, joissa on useampia kuin 3 aromaattista vinylideenimonomeeriyksikköä. Sekapolymeerille ei edullisemmin ole tunnusmerkillistä korkea isotaktisuus- eikä syndiotaktisuusaste. Tämä tarkoittaa, että olennaisesti sattumanvaraisen sekapolymeerin ^{13}C-NMR-spektrissä pääketjun metyleeni- ja metiinihiiliä vastaavien piikkien pinta-alat, jotka edustavat joko mesodiadisekvenssejä tai raseemisia diadisekvenssejä, eivät saisi olla suurempia kuin 75 % pääketjun metyleeni- ja metiinihiilten kokonaispiikkipinta-alasta.

Termi "lineaarinen" tarkoittaa tässä käytettynä, ettei polymeerissä esiinny pitkäketjuista haaroittumista. Tämä tarkoittaa, että polymeerin tai sekapolymeerin runko on haaroittumaton tai siinä on ainoastaan haaroja, jotka ovat peräisin mainitun polymeerirungon muodostavien monomeerien vinyyliryhmittymiin liittyneistä yhdestä tai useammasta substituentista.

Termi "olennaisesti lineaarinen" tarkoittaa, että polymeerin tai sekapolymeerin runko on substituoitu korkeintaan 3 pitkäketjuisella haaralla 1 000 hiiltä kohden, edullisemmin 0,01 - 1 pitkäketjuisella haaralla 1 000 hiiltä kohden ja erityisesti 0,05 - 1 pitkäketjuisella haaralla 1000 hiiltä kohden. Olennaisesti lineaarisen ajatus on määritelty yksityiskohtaisemmin US-patenttijulkaisuissa 5 272 236 ja 5 278 272, jotka mainitaan tässä viitteinä. Lineaarinen tai olennaisesti lineaarinen polymeeri on eri asia kuin radikaalikäynnisteisellä suurpainepolymerointiprosessilla tuotettu polymeeri, jonka ammattimiehet tietävät sisältävän lukuisia pitkäketjuisia haaroja.

Olefiiniset polymeerit, jotka soveltuvat käytettäviksi komponenttina a tämän keksinnön mukaisissa seoksissa, ovat alifaattisia α-olefiinihomopolymeerejä tai -sekapolymeerejä tai alifaattisen α-olefiinin ja sen kanssa sekapolymeroitavissa olevan ei-aromaattisen monomeerin sekapolymeerejä. Edullisia olefiinipolymeerejä käytettäviksi tämän keksinnön yhteydessä ovat alifaattisen, sykloalifaattinen mukaan luettuna, 8 - 18 hiiliatomia sisältävän α-olefiinin homopolymeerejä tai sekapolymeerejä. Soveltuvia esimerkkejä ovat eteenin tai propeenin homopolymeerit ja kahden tai useamman α-olefiisen monomeerin sekapolymeerit. Muita edullisia olefiisia polymeerejä ovat eteenin ja yhden tai useamman muun, 3 - 8 hiilitomia sisältävän α-olefiinin sekapolymeerit. Esimerkkeihin monomeereista, joita voidaan polymeroida sen kanssa, kuuluvat 1-buteeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-hekseeni ja 1-okteeni. Olefiiniset polymeerikomponentit a voivat sisältää myös, α-olefiinin lisäksi, yhtä tai useampaa sen kanssa sekapolymeroitavissa olevaa ei-aromaattista monomeeria. Mainitunlaisiin muihin sekapolymeroitavissa oleviin monomeereihin kuuluvat esimerkiksi diolefiinit, etyleenisesti tyydyttymättömät karboksyylihapot (sekä mono- että difunktionaaliset) samoin kuin näiden happojen johdannaiset, kuten esterit ja anhydridit. Esimerkkejä mainitunlaisista monomeereista ovat akryylihappo, metakryylihappo, vinyyliasetaatti ja maleiinihappoanhydridi. Olefiinisia polymeerejä voidaan lisäksi karakterisoida niiden pitkä- tai lyhytketjuisen haaroittumisen asteella ja jakautumisella.

Yhtä ryhmää olefiinipolymeereja on tuotettu yleisesti suurpainepolymerointimenetelmällä, jossa käytetään radikaalikäynnistettä, mikä johtaa perinteiseen pitkäketjuisia haaroja käsittävää pientiheyspolyeteeniin (LDPE). Keksinnön mukaisessa koostumuksessa käytettävän LDPE:n tiheys on tavallisesti alle 0,94 g/cm^3 (ASTM D 792) ja su-

lavirta 0,01 - 100, edullisesti 0,1 - 50 g/10 min (määritettynä ASTM Test Method D 1238:n, ehto I, mukaisesti).

Toinen ryhmä on ollut lineaariset olefiinipolymeerit, joista puuttuu pitkäketjuinen haaroittuminen, kuten perinteiset lineaariset pientiheyspolyeteenit (heterogeeninen LLDPE) tai lineaariset suurtiheyspolyeteenit (HDPE), joita valmistetaan Ziegler-polymerointimenetelmin (esimerkiksi US-patenttijulkaisu 4 076 698, Anderson *et al.*) ja kutsutaan joskus heterogeenisiksi polymeereiksi.

HDPE koostuu pääasiassa pitkistä lineaarisista polyeteeniketjuista. Keksinnön mukaisessa koostumuksessa käytettävän HDPE:n tiheys on tavallisesti vähintään 0,94 g/cm^3 määritettynä ASTM Test Method D 1505:n mukaisesti ja sulavirta (ASTM 1238, ehto I) alueella 0,01 - 100, edullisesti 0,1 - 50 g/10 min.

Keksinnön mukaisessa koostumuksessa käytettävän heterogeenisen LLDPE:n tiheys on yleensä 0,85 - 0,94 g/cm^3 (ASTM D 792) ja sulavirta (ASTM 1238, ehto I) alueella 0,01 - 100, edullisesti 0,1 - 50 g/10 min. LLDPE on edullisesti eteenin ja yhden tai useamman muun, 3 - 18 hiiliatomia, edullisemmin 3 - 8 hiiliatomia käsittävän α-olefiinin sekapolymeeri. Edullisiin komonomeereihin kuuluvat 1-buteeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-hekseeni ja 1-okteeni.

Yksi muu ryhmä ovat yhtenäisesti haaroittuneet eli homogeeniset polymeerit (homogeeninen LLDPE). Homogeeniset polymeerit eivät sisällä pitkäketjuisia haaroja, ja niissä on ainoastaan monomeereista (jos ne sisältävät yli 2 hiiliatomia) johdettuja haaroja. Homogeenisiin polymeereihin kuuluvat US-patenttijulkaisussa 3 645 992 (Elston) kuvatulla tavalla valmistetut polymeerit ja polymeerit, joita valmistetaan käyttämällä niin kutsuttuja yksipaikkaisia katalyyttejä panosreaktorissa, jossa vallitsee suhteellisen korkea olefiinipitoisuus (kuten kuvataan US-patenttijulkaisuissa 5 026 798 ja 5 055 438, Canich). Yhtenäisesti haaroittuneet eli homogeeniset polymeerit ovat polymeere-

jä, joissa komonomeeri on sattumanvaraisesti jakautuneena määrättyyn sekapolymeerimolekyyliin ja suhde eteeni:komonomeeri on samanlainen kyseisen sekapolymeerin sekapolymeerimolekyyleissä.

Keksinnön mukaisessa koostumuksessa käytettävän homogeenisen LLDPE:n tiheys on yleensä 0,85 - 0,94 g/cm^3 (ASTM D 792) ja sulavirta (ASTM 1238, ehto I) alueella 0,01 - 100, edullisesti 0,1 - 50 g/10 min. LLDPE on edullisesti eteenin ja yhden tai useamman muun, 3 - 18 hiiliatomia, edullisemmin 3 - 8 hiiliatomia käsittävän α-olefiinin sekapolymeeri. Edullisiin komonomeereihin kuuluvat 1-buteeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-hekseeni ja 1-okteeni.

Lisäksi on olemassa olennaisesti lineaaristen olefiinipolymeerien (SLOP) ryhmä, jota voidaan käyttää edullisesti tämän keksinnön mukaisten seosten komponentissa a. Näiden polymeerien työstettävyys on samankaltainen kuin LDPE:n, mutta niillä on LLDPE:n lujuus ja sitkeys. Samoin kuin perinteisillä homogeenisilla polymeereillä, olennaisesti lineaarisilla eteeni-α-olefiinisekapolymeereillä on vain yksi sulamishuippu toisin kuin perinteisillä Ziegler-polymeroiduilla heterogeenisilla lineaarisilla eteeni-α-olefiinisekapolymeereillä, joilla on kaksi tai useampia sulamishuippuja (määritettynä käyttämällä differentiaalista pyyhkäisykalorimetriaa). Olennaisesti lineaarisia olefiinipolymeerejä on esitetty US-patenttijulkaisuissa 5 272 236 ja 5 278 272, jotka mainitaan tässä viitteinä.

SLOP:ien tiheys mitattuna ASTM D 792:n mukaisesti on yleensä 0,85 - 0,97 g/cm^3, edullisesti 0,85 - 0,955 g/cm^3 ja erityisesti 0,85 - 0,92 g/cm^3.

SLOP:ien sulavirta, mitattuna ASTM D 1238:n, ehto 190 °C/2,16 kg (tunnetaan myös merkinnällä I2), mukaisesti on yleensä 0,01 - 1 000 g/10 min, edullisesti 0,01 - 100 g/10 min ja erityisesti 0,01 - 10 g/10 min.

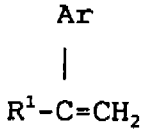
SLOP voi olla C_{2-20}-olefiinien, kuten eteenin, propeenin, 4-metyyli-1-penteenin, jne., homopolymeeri tai

eteenin sekapolymeeri vähintään yhden C_{3-20}-α-olefiinin ja/tai asetyleenisesti tyydyttymättömän C_{2-20}-monomeerin ja/tai C_{4-18}-diolefiinin kanssa. SLOP voi olla myös sekapolymeeri, joka käsittää eteeniä ja vähintään yhtä edellä mainituista C_{3-20}-α-olefiineista, diolefiineista ja/tai asetyleenisesti tyydyttymättömistä monomeereista yhdistettynä muihin tyydyttymättömiin monomeereihin.

Erityisen edulliset olefiinipolymeerikomponentit a käsittävät LDPE:ä, HDPE:ä, heterogeenista ja homogeenista LLDPE:ä, SLOP:ä, polypropeenia (PP), erityisesti isotaktista polypropeenia ja kumilla sitkeytettyjä polypropeeneja, eteeni-propeenisekapolymeerejä (EP) tai niiden seoksia.

Tämän keksinnön mukaiset seokset sisältävät yleensä vähintään 0,5 paino-%, edullisesti vähintään 20 paino-%, edullisimmin vähintään 35 paino-% ja yleensä korkeintaan 99 paino-%, edullisesti korkeintaan 80 paino-% ja edullisimmin korkeintaan 75 paino-% olefiinista polymeeriä a komponenttien a, b ja c kokonaismäärästä.

Soveltuviin aromaattisiin monovinylideenipolymeereihin käytettäviksi keksinnön mukaisten seosten komponentissa b kuuluvat aromaattisen monovinylideenimonomeerin homopolymeerit tai sekapolymeerit tai sekapolymeeri, joka käsittää aromaattista monovinylideenimonomeeria ja sen kanssa sekapolymeroitavissa olevaa monomeeria, joka on muu kuin alifaattinen α-olefiini. Soveltuvia aromaattisia monovinylideenimonomeereja edustaa kaava,



jossa ryhmänä R^1 tulevat kyseeseen vetyatomi ja korkeintaan 3 hiiliatomia sisältävät alkyyliryhmät ja Ar on fenyyliryhmä tai fenyyliryhmä, joka on substituoitu 1 - 5 substi-

tuentilla, joina tulevat kyseeseen halogeeniatomit ja C_{1-4}-alkyyli- ja C_{1-4}-halogeenialkyyliryhmät. Esimerkkeihin aromaattisista monovinylideenimonomeereista kuuluvat styreeni, paravinyylitolueeni, α-metyylistyreeni, t-butyylistyreeni, klooristyreeni, mukaan luettuina näiden yhdisteiden kaikki isomeerit, jne. Styreeni on yksi erityisen toivottava aromaattinen monovinylideenimonomeeri tämän keksinnön toteuttamisessa käytettäviin aromaattisiin monovinylideenipolymeereihin.

Esimerkkeihin sopivista sekapolymeroitavissa olevista komonomeereista, jotka ovat muita kuin aromaattisia monovinylideenimonomeereja, kuuluvat N-fenyylimaleimidi, akryyliamidi, etyleenisesti tyydyttymättömät nitriilimonomeerit, kuten akryylinitriili ja metakryylinitriili, etyleenisesti tyydyttymättömät mono- ja difunktionaaliset karboksyylihapot ja niiden johdannaiset, kuten esterit ja difunktionaalisten happojen ollessa kyseessä anhydridit, kuten akryylihappo, C_{1-4}-alkyyliakrylaatit tai -metakrylaatit, kuten n-butyyyliakrylaatti ja metyylimetakrylaatti, maleiinihappoanhydridi jne. Joissakin tapauksissa on myös toivottavaa kopolymeroida silloittavaa monomeeria, kuten divinyylibentseeniä, aromaattiseen monovinylideenipolymeeriin.

Aromaattisten monovinylideenimonomeerien sekapolymeerit muiden sekapolymeroitavissa olevien komonomeerien kanssa sisältävät edullisesti mukaan polymeroituina vähintään 50 paino-% ja edullisesti vähintään 90 paino-% yhtä tai useampaa aromaattista monovinylideenimonomeeria.

Aromaattiset monovinylideenipolymeerit soveltuvat muunnettaviksi kumeilla niiden iskulujuusominaisuuksien parantamiseksi. Esimerkkejä sopivista kumeista ovat konjugoitujen C_{4-6}-dieenien, erityisesti butadieenin tai isopreenin, homopolymeerit; yhden tai useamman aromaattisen monovinylideenimonomeerin ja yhden tai useamman konjugoidun C_{4-6}-dieenin, erityisesti butadieenin tai isopreenin,

sekapolymeerit; eteenin ja propeenin tai eteenin, propeenin ja konjugoimattoman dieenin, erityisesti 1,6-heksadieenin tai etylideeninorborneenin, sekapolymeerit; C_{4-6}-alkyyliakrylaattien homopolymeerit; C_{4-6}-alkyyliakrylaattien ja sekapolymeroitavissa olevan komonomeerin, erityisesti aromaattisen monovinylideenimonomeerin tai C_{1-4}-alkyylimetakrylaatin, sekapolymeerit. Joukkoon kuuluvat edellä mainittujen kumimaisten polymeerien oksaspolymeerit, joissa oksastuspolymeeri on aromaattinen monovinylideenipolymeeri. Yksi edullinen aromaattinen monovinylideenimonomeeri käytettäväksi kaikissa edellä mainituissa kumimaisissa polymeereissä on styreeni. Mitä edullisin kumimainen polymeeri on polybutadieeni tai styreeni-butadieenikopolymeeri. Edellä mainittuja kumeja voidaan valmistaa anionisella liuospolymerointimenetelmällä tai radikaalikäynnisteisellä liuos-, massa-, emulsio- tai suspensiomenetelmällä. Emulsiopolymeroinnilla valmistettuja kumimaisia elastomeereja voidaan haluttaessa agglomeroida suuremmiksi hiukkasiksi, joilla on bimodaalinen, trimodaalinen jne. hiukkaskokojakautuma.

Iskukestäviksi muunnetut aromaattisen monovinylideenipolymeerit ovat alalla tunnettuja, ja niitä on saatavana kaupallisesti. Soveltuvia iskunkestäviksi muunnettuja polymeerejä valmistetaan sekoittamalla kumimainen polymeeri aiemmin valmistetun matriksipolymeerin kanssa, jolla on toivottu kemiallinen koostumus, oksaspolymeroimalla matriisi ennalta liuotetun kumin läsnä ollessa tai mainitunlaisten menetelmien jollakin yhdistelmällä.

Edullisia iskunkestäviksi muunnettuja aromaattisia monovinylideenipolymeerejä valmistetaan liuottamalla kumi yhteen tai useampaan monomeeriin, mahdollisesti liuotteen tai laimennusaineen läsnä ollessa, ja polymeroimalla tuloksena oleva liuos, mielellään sekoittaen liuosta, niin että saadaan dispergoitunut, oksastettu, iskunkestäväksi muunnettu polymeeri, jossa on kumimaisia alueita, jotka

sisältävät matriisipolymeerisulkeumia dispergoituneina kaikkialle tuloksena olevaan polymeerimatriisiin. Mainitunlaiset kumilla muunnetut polymeerit, jotka tunnetaan massa- tai liuospolymeroituina, iskunkestävinä polymeereinä, ovat alalla ennestään tunnettuja, ja niitä on saatavana kaupallisesti. Lisämääriä kumimaista polymeeriä, erityisesti emulsio-oksastettuja kumimaisia polymeerejä, voidaan haluttaessa sekoittaa iskunkestäväksi muunnettuun aromaattiseen monovinylideenipolymeeriin.

Yksi hyvin edullinen aromaattinen monovinylideenimonomeeri on styreeni, ja iskunkestäväksi muunnettu polymeeri on iskunkestävä polystyreeni. Yksi hyvin edullinen iskunkestävä polystyreeni valmistetaan liuos- tai massapolymerointimenetelmällä, ja se sisältää 5 - 15, edullisemmin 6 - 9 paino-% polybutadieenikumia. Edullisimpia iskunkestäviä polystyreenejä ovat sellaiset, joissa polystyreenimatriisi molekyylimassa on 60 000 - 225 000 (edullisesti 100 000 - 225 000 ja edullisemmin 150 000 - 225 000). Mainitunlaisten molekyylimassojen mittaukseen käytetty menetelmä on geelipermeaatiokromatografia, jossa käytetään polystyreenistandardia.

Soveltuviin polymeereihin käytettäviksi komponenttina b kuuluvat myös aromaattiset monovinylideenipolymeerit, joiden syndiotaktisuusaste on korkea. Korkealla syndiotaktisuusasteella tarkoitetaan, että stereokemiallinen rakenne on konfiguraatioltaan pääasiassa syndiotaktinen, jolloin sivuketjuina olevat fenyyliryhmät tai substituoidut fenyyliryhmät sijaitsevat vuorotellen vastakkaisissa suunnissa suhteessa hiili-hiilisidoksista koostuvaan pääketjuun. Taktisuus määritetään kvantitatiivisesti ^{13}C-NMR-menetelmällä, kuten on alalla hyvin tunnettua. Syndiotaktisuusaste ^{13}C-NMR-menetelmällä määritettynä on edullisesti yli 75 % r-diadeja, edullisemmin yli 90 % r-diadeja. Soveltuviin esimerkkeihin syndiotaktisista polymeereistä kuuluvat polystyreeni, polyalkyylistyreeni, polyhalogeeni-

styreeni, polyalkoksistyreeni, polyvinyylibentsoaatti, niiden seokset ja edellä mainittuja polymeerejä pääkomponentteina sisältävät kopolymeerit. Polyalkyylistyreeneihin kuuluvat polymetyylistyreeni, polyetyylistyreeni, polyisopropyylistyreeni, poly-t-butyylistyreeni jne., ja polyhalogeenistyreeneihin kuuluvat polyklooristyreeni, polybromistyreeni, polyfluoristyreeni jne. Polyalkoksistyreeneihin kuuluvat polymetoksistyreni, polyetoksistyreeni jne.

Komponenttina b käytettävän syndiotaktisen polymeerin massakeskimääräinen molekyylimassa on tavallisesti 10 000 - 10 000 000, edullisesti 100 000 - 5 500 000, ja lukukeskimääräinen molekyylimassa 5000 - 5 500 000, edullisesti 50 000 - 2 500 000. Syndiotaktisen polymeerin sulamislämpötila on 160 - 310 °C.

Edullisiin aromaattisiin monovinylideenipolymeereihin käytettäviksi tämän keksinnön mukaisena komponenttina b kuuluvat polystyreeni, syndiotaktinen polystyreeni, kumilla muunnettu iskunkestävä polystyreeni, polyvinyylitolueeni ja poly-α-metyylistyreeni.

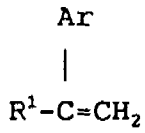
Tämän keksinnön mukaiset seokset sisältävät yleensä vähintään 0,5 paino-%, edullisesti vähintään 10 paino-%, edullisemmin vähintään 15 paino-% ja korkeintaan 99 paino-%, edullisesti korkeintaan 80 paino-% ja edullisemmin korkeintaan 60 paino-% aromaattista monovinylideenipolymeerikomponenttia b komponenttien a, b ja c kokonaismäärästä.

Tämän keksinnön mukaisen polymeerikoostumuksen komponentit c ovat olennaisesti sattumanvaraisia sekapolymeerejä, jotka käsittävät alifaattista α-olefiinia ja aromaattista vinylideenimonomeeria.

Sopeutekomponentin c sisältämiin alifaattisiin α-olefiinimonomeereihin kuuluvat alifaattiset ja sykloalifaattiset α-olefiinit, joissa on 2 - 18 hiiliatomia, edullisesti α-olefiinit, joissa on 2 - 8 hiiliatomia. Sopeutekomponentin c alifaaattinen α-olefiini käsittää edullisim-

min eteeniä tai propeenia, edullisesti eteeniä, mahdollisesti yhdessä yhden tai useamman muun 3 - 8 hiiliatomia sisältävän α-olefiinin kanssa, kuten eteeniä ja propeenia, eteeniä ja okteenia tai eteeniä, propeenia ja okteenia.

Soveltuvia komponenttiin c sisällytettäviä aromaattisia vinylideenimonomeereja ovat aromaattiset monovinylideenimonomeerit, joita edustaa kaava,

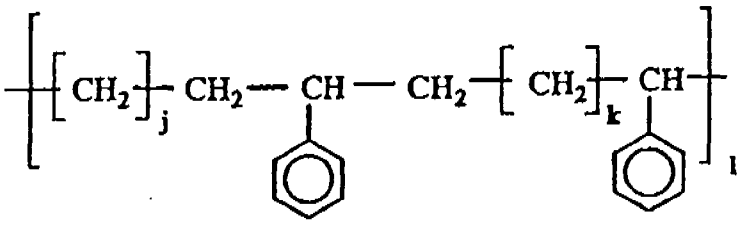


jossa R^1 ja Ar ovat edellä määriteltyjä ryhmiä. Soveltuviin esimerkkeihin kuuluvat styreeni ja sen alemmalla alkyyliryhmällä tai halogeeniatomilla substituoidut johdannaiset. Edullisiin esimerkkeihin kuuluvat styreeni, α-metyylistyreeni, alemmalla alkyyliryhmällä tai fenyylirenkaalla substituoidut styreenijohdannaiset, kuten orto-, meta- ja parametyylistyreeni, tai niiden seokset ja rengashalogenoidut styreenit. Yksi edullisempi aromaattinen monovinylideenimonomeeri on styreeni.

Tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoinen sopeutekomponentti c on edullisesti pseudosattumanvarainen lineaarinen tai olennaisesti lineaarinen, edullisemmin lineaarinen sekapolymeeri, joka käsittää alifaattista α-olefiinia ja aromaattista monovinylideenimonomeeria. Näitä pseudosattumanvaraisia lineaarisia sekapolymeerejä on kuvattu US-patenttihakemuksessa sarjanumero 545 403, joka on jätetty 3. heinäkuuta 1990 (vastaa EP-hakemusjulkaisua 0 416 815), joka mainitaan tässä viitteenä.

Yksi pseudosattumanvaraiset sekapolymeerit muista erottava piirre on, että kaikki polymeerirungon substituentteina olevat fenyyli- tai substituoidut fenyyliryhmät ovat kahden tai useamman metyleeniryhmän erottamia. Toisin sanoen α-olefiinia ja aromaattista vinylideenimonomeeria

käsittäviä pseudosattumanvaraisia sekapolymeerejä voidaan kuvata seuraavalla yleisellä kaavalla (käytettäessä valaisun vuoksi styreeniä estettynä monomeerina ja eteeniä olefiinina):



jossa j, k ja l ≥ 1. Symboli ≥ tarkoittaa yhtä suurta tai suurempaa.

Otaksutaan, että eteenin ja styreenin additiopolymeraatioreaktion aikana, jossa käytetään jäljempänä kuvattavan kaltaista katalyyttiä, sijoitettaessa estetty monomeeri (styreeni) kasvavaan polymeeriketjuun seuraavan sijoitettavan monomeerin täytyy olla eteeni tai käänteisesti sijoittuva estetty monomeeri. Eteeni voidaan toisaalta sijoittaa milloin tahansa. Käänteisen estetyn monomeerin sijoittamisen jälkeen täytyy seuraavan monomeerin olla eteeni, koska toisen suojatun monomeerin sijoittaminen tähän kohtaan johtaisi esteenä toimivan substituentin sijoittumiseen liian lähelle aiemmin sijoitettua suojattua monomeeria.

Sopeutekomponentti c on edullisimmin pseudosattumanvarainen lineaarinen sekapolymeeri, joka käsittää eteeniä ja styreeniä.

Sopeutekomponenttiin c, edullisesti pseudosattumanvaraiseen lineaariseen sekapolymeeriin, sisällytettävien aromaattisesta vinylideenimonomeerista peräisin olevien yksiköiden osuus on edullisesti vähintään 1,0 mol-%, edullisemmin 1,5 mol-% - alle 55 mol-%, hyvin edullisesti 3,0 - 50 mol-% ja edullisimmin 15,0 - 35 mol-%.

On edullista käyttää molekyylimassaltaan melko suuria sekapolymeerikomponentteja c, kuten sellaisia, joiden

Mw on yli 13 000. Mainitunlaisten polymeerien sulavirta (I2; ASTM D-1238 Procedure A, ehto E) on myös edullisesti alle 125, edullisemmin 0,01 - 100, vielä edullisemmin 0,01 - 25 ja edullisimmin 0,05 - 6.

Valmistettaessa olennaisesti sattumanvaraista sekapolymeerikomponenttia c jäljempänä kuvattavalla tavalla, voi muodostua jokin määrä ataktista aromaattista vinylideenihomopolymeeriä aromaattisen vinylideenimonomeerin korkeissa lämpötiloissa tapahtuvan homopolymeraation vuoksi. Mitä korkeampi polymerointilämpötila on sitä suurempi on yleisesti ottaen muodostuvan homopolymeerin määrä. Aromaattisen vinylideenihomopolymeerin läsnäolo ei yleensä ole haitallista tämän keksinnön tarkoitusten kannalta ja saattaa olla siedettävissä. Aromaattinen vinylideenihomopolymeeri voidaan erottaa haluttaessa komponentista c, esimerkiksi uuttamalla sopivalla uuttoaineella, asetonilla tai kloroformilla. Tämän keksinnön tarkoituksiin on edullista, että komponentissa c on läsnä aromaattista vinylideenihomopolymeeriä korkeintaan 20 paino-%, edullisesti alle 15 paino-% komponentin c määrästä.

Olennaisesti sattumanvaraisia sekapolymeerejä voidaan muuntaa tyypillisillä oksastus-, hydraus-, funktionalisointi- tai muilla reaktioilla, jotka ovat ammattimiesten hyvin tuntemia, sillä edellytyksellä, ettei vaikuteta olennaisesti niiden sopeutustoimintaan. Polymeerejä voidaan helposti sulfonoida tai kloorata funktionalisoiduiksi johdannaisiksi vakiintunein menetelmin.

Pseudosattumanvaraisia sekapolymeerejä voidaan valmistaa tavalla, jotka kuvataan US-patenttihakemuksessa sarjanumero 545 403, joka on jätetty 3. heinäkuuta 1990 (vastaa EP-hakemusjulkaisua 0 416 815). Edullisia toimintaolosuhteita mainitunlaisia polymerointireaktioita varten ovat ympäristön paineesta 304 mPa:iin (3 000 atm) ulottuvat paineet ja alueella 30 - 200 °C olevat lämpötilat. Polymeroinnit, jotka tehdään itsepolymeroitumislämpötilan

yläpuolella olevissa lämpötiloissa, voivat johtaa siihen, että muodostuu jonkin verran homopolymeraatiotuotteita radikaalipolymeraation seurauksena.

Esimerkkejä sopivista katalyyteistä ja menetelmistä pseudosattumanvaraisten sekapolymeerien valmistamiseksi on esitetty US-patenttihakemuksessa sarjanumero 545 403, joka on jätetty 3. heinäkuuta 1990 (EP-hakemusjulkaisu 416 815); US-patenttihakemuksessa sarjanumero 547 718, joka on jätetty 3. heinäkuuta 1990 (EP-hakemusjulkaisu 468 651); US-patenttihakemuksessa sarjanumero 702 475, joka on jätetty 20. toukokuuta 1991 (EP-hakemusjulkaiu 514 828); US-patenttihakemuksessa sarjanumero 876 268, joka on jätetty 1. toukokuuta 1992 (EP-hakemusjulkaisu 520 732); US-patenttihakemuksessa sarjanumero 884 966, joka on jätetty 15. toukokuuta 1992 (vastaa julkaisua WO 93/23 412); US-patenttihakemuksessa sarjanumero 8003, joka on jätetty 21. tammikuuta 1993; US-patenttihakemuksessa sarjanumero 34 434, joka on jätetty 19. maaliskuuta 1993; US-patenttihakemuksessa sarjanumero 82 197, joka on jätetty 24. kesäkuuta 1993 samoin kuin US-patenttijulkaisuissa 5 055 438, 5 057 475, 5 096 867, 5 064 802, 5 132 380 ja 5 189 192, jotka kaikki patenttijulkaisut ja -hakemukset mainitaan tässä viitteinä.

Tämän keksinnön mukaiset seokset sisältävät sellaisen määrän komponenttia c, jolla saavutetaan seoskomponentin a parannettu dispergoituvuus seoskomponenttiin b tai seoskomponentin b parannettu dispergoituvuus seoskomponenttiin a verrattuna komponenttien a ja b seoksiin ilman komponenttia c. Niinpä komponenttia c voidaan käyttää vähintään 0,5, edullisesti vähintään 1 ja edullisemmin vähintään 2 paino-% ja korkeintaan 99, edullisesti korkeintaan 50 ja edullisemmin korkeintaan 20 paino-% komponenttien a, b ja c kokonaismäärästä. Jos komponetin c määrä on liian pieni, tuloksena on komponenttien a ja b heikko yh-

teensopivuus seoksessa. Jos määrä on liian suuri seos menettää komponentista b peräisin olevan halutun jäykkyyden.

Tämän keksinnön mukaiset seokset käsittävät edullisesti 35 - 75 paino-% komponenttia a, 15 - 60 paino-% komponenttia b ja 2 - 20 paino-% pseudosattumanvaraista sekapolymeeriä c. Yhden edullisen lisäsuoritusmuodon mukaisesti tulevat näissä seoksissa komponenttina a kyseeseen pientiheyspolyeteeni, suurtiheyspolyeteeni, olennaisesti lineaarinen polyeteeni, lineaarinen pientiheyspolyeteeni ja polypropeeni ja komponenttina b styreenihomopolymeeri, kumilla muunnettu iskunkestävä polystyreeni, polyvinyylitolueeni ja poly-α-metyylistyreeni.

Yhden toisen edullisen suoritusmuodon mukaisesti tämän keksinnön mukaiset seokset käsittävät 40 - 80 paino-% komponenttia a, 11 - 40 paino-% syndiotaktista polystyreeniä komponenttina b ja 2 - 20 paino-% pseudosattumanvaraista lineaarista sekapolymeeriä c, joka käsittää α-olefiinia ja aromaattista monovinylideenimonomeeria. Yhden edullisen lisäsuoritusmuodon mukaisesti näissä seoksissa komponentti a käsittää polypropeenia.

Tämän keksinnön mukaisia polymeeriseoksia voidaan valmistaa millä tahansa tavanomaisella kompaundointitoimenpiteellä, kuten yksi- tai kaksiruuvisilla suulakepuristimilla, Brabender-sekoittimilla, jatkuvatoimisilla Farrel-sekoittimilla ja kaksivalssisekoittimilla. Sekoitusjärjestys ja sekoitettavien seoskomponenttien muoto eivät ole ratkaisevia. Sekoituslämpötilat ovat edullisesti sellaisia, että saadaan aikaan komponenttien perusteellinen sekoittuminen. Tyypilliset lämpötilat ovat vähintään yhden komponentin pehmenemis- tai sulamislämpötilan yläpuolella ja edullisemmin kaikkien komponenttien pehmenemis- tai sulamislämpötilan yläpuolella.

Tämän keksinnön mukaiset polymeeriseokset voivat käsittää lisäksi lisäaineita, kuten täyteaineita, hapettumisenestoaineita, työstöapuaineita, väriaineita, UV-stabi-

lointiaineita, palamisenestoaineita, muita elastomeerisia iskulujuutta antavia muuntoaineita jne.

Tämän keksinnön mukaiset polymeeriseokset voidaan työstää kalvoiksi, levyksi, muottituotteiksi, solumuovilevyksi ja solumuovilankkutuotteiksi tavanomaisin menetelmin. Soveltuviin menetelmiin kuuluvat ruiskuvalu, ahtopuristus, suulakepuristus ja lämpömuovaus. Tuote voidaan valmistaa yksi- tai kaksivaiheisella menetelmällä. Yksivaihemenetelmässä sekoitus- ja seostusvaiheet yhdistetään ja toteutetaan jatkuvasti laitteella, jolla on riittävä sekoituskyky. Kaksivaiheisessa menetelmässä valmistetaan ensin rakeisessa muodossa oleva seos sopivalla sekoitus- ja pelletointivälineellä ja käsitellään se sitten tavanomaisella työstömenettelyllä. Käytettäessä keksinnön mukaisia sopeutekomponentteja c hyvine dispergointiominaisuuksineen voidaan käyttää taloudellisempaa yksivaihemenetelmää.

Levytuotteita suulakepuristetaan tyypillisesti yhdessä vaiheessa ja käsitellään usein lämpömuovaamalla, kuten kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 386 187, joka mainitaan tässä viitteenä. Kalvotuotteita voidaan myös valmistaa suulakepuristamalla ja lämpömuovaamalla mutta myös valamalla tai kalvonpuhalluksella. Puhalluskalvot vaativat suhteellisen homogeenisesti sekoittunutta seosta, joka valmistetaan edullisesti erillisessä vaiheessa. Solumuovilevytuotteita voidaan valmistaa tavalla, jota kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 020 035, joka mainitaan tässä viitteenä, ja jossa esitetään ensimmäinen vaihe, joka käsittää hartsipellettien sekoituksen, minkä jälkeen seuraa solumuovilevyn suulakepuristus. Solumuovilankkutuotteita voidaan valmistaa solumuovisuulakepuristusmenetelmällä. Ruiskuvalutuotteita valmistetaan tyypillisesti kaksivaiheisella menetelmällä, joka käsittää ensimmäisen sekoitusvaiheen, jota seuraa ruiskuvaluvaihe. JP-hakemusjulkaisussa 48-43 031 kuvataan menetelmää solumuovituotteen ruiskuva-

lamiseksi kuivasekoittamalla hajotettavissa oleva paisute rakeisen seoksen kanssa, mitä seuraa ruiskuvalu.

Tämän keksinnön mukaisia polymeeriseoksia voidaan käyttää kalvojen, kuten etikettikalvojen, solumuovien, erityisesti pakkaussolumuovien ja sitkeytettyjen eristesolumuovien, kimmoisten paisutettavissa olevien polymeerihelmien, jääkaappien vuorausten, lämpömuovattavissa olevan levyn ja muiden muotoiltujen tuotteiden valmistamiseen muovaamalla, valamalla tms. menetelmällä. Tämän keksinnön mukaiset seokset ovat erityisen käyttökelpoisia, koska niitä voidaan valmistaa olefiinisista ja aromaattisista monovinylideenijätehartseista yhdessä pseudosattumanvaraisen sekapolymeerisopeutteen kanssa. Tämä voi tarjota tehokkaan tavan kierrättää jätepolymeerimateriaaleja.

Yhden edullisen puolen mukaisesti tämä keksintö tarjoaa käyttöön solustettavissa olevan koostumuksen, joka käsittää tämän keksinnön mukaista polymeeriseoskoostumusta ja paisutetta. Termillä "paisute" tarkoitetaan ainetta tai yhdistettä, jossa saatettuna solustusolosuhteiden, kuten kuumennuksen, paineen muutoksen tai mekaanisen voiman, alaiseksi tapahtuu fysikaalisen tai kemiallisen tilan muutos, niin että se täyttää suuremman tilavuuden. Edullisia paisutteita ovat tavanomaiset solumuovien valmistukseen käytettävät paisutteet.

Yhden edullisen suoritusmuodon mukaisesti solustettavissa oleva koostumus on helmien muodossa.

Edullisesti tarjotaan käyttöön solustettu koostumus, joka saadaan käsittelemällä solustettavissa oleva koostumus solustusmenetelmällä. Solustettu koostumus on edullisesti levyn tai lankun muodossa.

Yhden lisäsuoritusmuodon mukaisesti tämä keksintö tarjoaa käyttöön esineen, joka on muovattu tämän keksinnön mukaisesta polymeeriseoskoostumuksesta. Esine valmistetaan edullisesti lämpömuovaamalla, suulakepuristamalla, ruisku-

valamalla tai puhallusmuovaamalla. Mainitunlainen esine on edullisesti levyn tai kalvon muodossa.

Yhden toisen suoritusmuodon mukaisesti tämä keksintö tarjoaa käyttöön menetelmän aineen tai tavaran pakkaamiseksi muodostamalla keksinnön mukaisen polymeeriseoskoostumuksen komponenttien a, b ja c läheinen seos ja saattamalla seos pakattavan aineen tai tavaran ympärillä olevan tai sen vastaanottamiseen soveltuvan kotelon muotoon. Kotelon ja pakattavan materiaalin yhdistelmä voidaan mahdollisesti saattaa lämpö- tai mekaanisen käsittelyn alaiseksi pakatun aineen tai tavaran sulkemiseksi tai saumaamiseksi. Tämä saumaus- tai sulkemistoimenpide voidaan toteuttaa alipaineessa vakuumin aikaansaamiseksi pakkaukseen. Tämän menetelmän yhteydessä seos muovataan edullisesti levyksi tai kalvoksi ja pakattava aine tai tavara on elintarvike. Yhdessä toisessa edullisessa menetelmässä seoksesta muovataan säiliö ja pakattava aine on neste.

Keksintöä valaistaan tarkemmin seuraavin esimerkein rajoittamatta keksintöä niihin. Vertailuesimerkit on merkitty isolla kirjaimella "C".

Esimerkeissä annetut sulavirta-arvot on mitattu ASTM D-1238:n mukaisesti lämpötilassa 190 °C kuormituksella 2,16 kg.

Esimerkeissä annetut vetolujuusarvot on mitattu noudattamalla menettelyä ASTM D882-91, Method A.

Esimerkeissä annetut venymärvot on mitattu noudattamalla menettelyä ASTM D882-91, Method A, paitsi että mittauspituus oli 25,4 mm (1 in) ja ristipään nopeus 5 mm/min.

Esimerkeissä annetut sitkeysarvot ovat murtovetolujuusarvoja, jotka on mitattu noudattamalla menettelyä ASTM D882-91, Method A, paitsi että mittauspituus oli 25,4 mm (1 in) ja ristipään nopeus 5 mm/min.

Esimerkeissä annetut sekanttimoduuliarvot ovat venymää 2 % vastaavia sekanttimoduuleja, jotka on mitattu

noudattamalla menettelyä ASTM D882-91, Method A, paitsi että mittauspituus oli 25,4 mm (1 in) ja ristipään nopeus 5 mm/min.

Tämän keksinnön mukaisissa polymeeriseoksissa käytettävissä pseudosattumanvaraisissa sekapolymeerisopeutteissa läsnä olevan aromaattisen vinylideenimonomeerin prosentuaalinen osuus määritettiin ^{13}C-NMR-spektroskopialla. Kaikki esitetyt prosenttiosuudet ovat painoprosentteja, ellei toisin mainita.

Esimerkkejä

Tämän keksinnön mukaisissa polymeeriseoksissa komponenttina c käytetyt sopeutteet valmistettiin seuraavin menettelyin.

Eteeni-styreenikopolymeerit valmistettiin käyttämällä (t-butyyliamido)dimetyyli(tetrametyyli-η^3-syklopentadienyyli)silaanidimetyylititaani(IV)katalyyttiä ja tris(pentafluorifenyyli)boraanikokatalyyttiä suhteessa 1:1 ja noudattamalla seuraavaa menettelyä. Sekoituksella varustettuun 2 litran reaktoriin panostettiin haluttu määrä alkaaniseosliuotetta (Isopar-E, jota myy Exxon Chemicals Inc.) ja haluttu määrä styreenikomonomeeria. Reaktoriin lisättiin vetyä paine-eropaisutuksella (paine-eroa merkitään kirjaimella delta) 75 ml:n lisäyssäiliöstä. Reaktori kuumennettiin haluttuun lämpötilaan ja kyllästettiin eteenillä haluttuun paineeseen. Katalyytti ja kokatalyytti sekoitettiin kuivakammiossa pipetoimalla haluttu määrä liuosta, joka sisälsi 0,005 mol/l kokatalyyttiä Isopar-E:ssä tai tolueenissa, katalyytin liuokseen Isopar-E:ssä tai tolueenissa. Tuloksena oleva liuos siirrettiin katalyytinlisäyssäiliöön ja injektoitiin reaktoriin.

Polymeroitumisen annettiin edetä lisäten tarvittaessa eteeniä. Lisäpanoksia katalyyttiä ja kokatalyyttiä, jos niitä käytettiin, valmistettiin samalla tavalla ja lisättiin reaktoriin ajoittain. Reaktioajan kuluttua polymeeriliuos poistettiin reaktorista ja reaktio keskeytet-

tiin isopropanolilla. Polymeeriin lisättiin estetty fenoli -hapettumisenestoainetta (Irganox 1010, jota myy Ciba Geigy Corp.) lukuun ottamalla ES-4:n valmistusta, jossa käytettiin t-butyylikatekolia. Haihtuvat aineosat poistettiin polymeereistä pitämällä niitä 20 tuntia vakuumiuunissa lämpötilassa 120 °C.

Pseudosattumanvaraisten sekapolymeerien valmistusolosuhteet ja ominaisuudet esitetään taulukoissa 1 ja vastaavasti 2. Pseudosattumanvaraisten sekapolymeerisopeutteiden havaittiin sisältävän pieniä määriä amorfista polystyreeniä.

Taulukko 1

Pseudosattumanvaraisten sekapolymeerikomponenttien c valmistus

Merkintä	Isopar-E (ml)	Styreeni (ml)	Eteeni (Mpa)	H_2 (delta MPa)	Lämpötila (°C)	Aika (min)	Katalyytti (µmol)	Saanto (g)
ES-1	500	500	1,48	0	80	80	20	73
ES-1	500	500	1,48	0	80	50	20	87
ES-3	500	500	1,48	0,07	80	20	3	45
ES-4	500	500	2,17	0,07	80	30	5	51
ES-5	500	500	1,83	0,07	80	20	5	70
ES-6	500	500	2,17	0,07	80	20	4	67
ES-7	500	500	1,14	0,07	80	20	6	58
ES-8	500	500	0,79	0,52	90	30	18	53
ES-9	500	500	0,79	0,07	80	20	9	48
ES-10	500	500	0,79	0	80	30	12	59
ES-11	590	420	0,45	0	80	30	25	86
ES-12	500	500	0,45	0,07	60	30	15	115
ES-13	-	840	0,45	0,10	60	30	20	96
ES-14	500	500	0,79	0,55	80	N.A.	18	78
ES-15	500	500	1,14	0,69	90	N.A.	16	76
ES-16	500	500	1,31	0,69	90	N.A.	16	83
ES-17	500	500	1,48	1,38	90	N.A.	13	72
ES-18	500	500	1,65	1,38	90	N.A.	13	92

Taulukko 2

Pseudosattumanvaraisten sekapolymeerikomponenttien c ominaisuudet

Merkintä	Styreenipitoisuus		Amorfinen poly-	Sulavirta
	mol-%	paino-%	styreeni (%)	(dg/min)
ES-1	20,1	48,3	4	0,20
ES-2	20,1	48,3	4	0,26
ES-3	12,4	34,5	1,7	0,21
ES-4	6,6	20,8	1,6	2,60
ES-5	7,4	22,9	0,4	0,40
ES-6	8,4	25,4	2	0,14
ES-7	17,8	44,6	1,9	0,74
ES-8	22,2	51,4	4,3	12,1
ES-9	24,9	55,2	2,2	3,62
ES-10	26,5	57,3	2,6	1,52
ES-11	34,3	66,0	5,2	13,1
ES-12	41,0	72,1	1,4	1,07
ES-13	47,3	76,9	5,2	0,92
ES-14	31,4	63,0	N.A.	15,7
ES-15	18,6	45,9	N.A.	4,0
ES-16	16,3	42,0	N.A.	2,1
ES-17	13,1	35,9	N.A.	6,3
ES-18	11,7	33,9	N.A.	2

Vertailuesimerkeissä käytettiin seuraavia sopeutteita, jos sopeutetta käytettiin:

KRATON G-1657, jota myy Shell Chemical Company ja joka on kaksi- ja kolmilohkoisten kopolymeerien seos, joka sisältää 13 paino-% styreeniä ja jonka sulavirta on 2,23;

KRATON G-1652, jota myy Shell Chemical Company ja joka on styreenieteeni-buteenistyreenilohkosekapolymeeri, joka sisältää 29 paino-% styreeniä;

VECTOR 6241-D, jota myy Dexco Polymers ja joka on styreenibutadieenistyreeni (SBS) -katonilohkosekapolymee-

ri, joka sisältää 43 paino-% styreeniä ja jonka sulavirta on 5,2;

STEREON 840A, jota myy Firestone Synthetic Rubber and Latex Co. ja joka on styreenibutadieeni (SB) -dilohkosekapolymeeri, joka sisältää 43 paino-% styreeniä ja jonka sulavirta on 2,32.

Esimerkeissä käytetyt olefiinipolymeerikomponentit a luetellaan taulukossa 3.

Taulukko 3

Olefiinipolymeerikomponentit a

Polymeerin merkintä	Tiheys (g/cm^3)	Sulavirta (g/10 min)	Huomautukset
LDPE 132i[A]	0,921	0,22	
LDPE 681i[A]	0,922	1,20	
LDPE 3	0,923	1,80	
SLOP 1	0,919	1,82	Olennaisesti lineaarinen eteeni-okteenikopolymeeri
SLOP 2	0,939	0,87	Olennaisesti lineaarinen eteeni-okteenikopolymeeri
SLOP 3	0,884	1,88	Olennaisesti lineaarinen eteeni-okteenikopolymeeri
HDPE 1	N.A.	0,54	Uusio-HDPE
HDPE 2	0,963	0,69	
HDPE 3	0,963	0,87	
HDPE 4	0,953	0,05	Suuri molekyylimassa
EP 1		2,63	Sulalujuudeltaan suuri sattumanvarainen eteeni-propeenikopolymeeri (noin 2,0 % eteeniä)
EP 2		0,8	Sulalujuudeltaan suuri sattumanvarainen eteeni-propeenikopolymeeri (noin 2,0 % eteeniä)
Profax SD 613[B]	0,900	0,3	Molekyylimassaltaan suuri kumilla muunnettu isotaktinen polypropeeni

[A]Myyjä The Dow Chemical Company

[B]Myyjä Himont U.S.A., Inc.

Aromaattiset monovinylideenipolymeerikomponentit b, joita käytettiin esimerkeissä, luetellaan taulukossa 4.

Taulukko 4

Aromaattiset monovinylideenipolymeerikomponentit b

Polymeerin merkintä	Sulavirta (g/10 min)	Huomautukset
STYRON* 663[a]	0,2	Yleiskäyttöpolystyreeni
STYRON 612[a]	1,0	Yleiskäyttöpolystyreeni
GPPS 3	1,3	Yleiskäyttöpolystyreeni
GPPS 4	2,7	Yleiskäyttöpolystyreeni
GPPS 5	4,3	Yleiskäyttöpolystyreeni
STYRON 404[a] HIPS	0,3	Iskunkestävä polystyreeni
STYRON 449R[a] HIPS	0,34	Iskunkestävä polystyreeni
STYRON 478[a]	0,76	Iskunkestävä polystyreeni
PVT	0,89	Polyvinyylitolueeni
SBA	3,45	Styreeni-butyyliakrylaattikopolymeeri (11,8 % BA:a)
SPS 1		Syndiotaktinen polystyreeni Mw 300 000
SPS 2		Syndiotaktinen kopolymeeri, jossa on 12 mol-% parametyylistyreeniä ja 88 mol-% styreeniä, Mw noin 220 000
SAN 111[a]		Styreeni-akryylinitriilikopolymeeri (31 % akryylinitriiliä)

[a]Myyjä The Dow Chemical Company
*STYRON on The Dow Chemical Companyn tavaramerkki.

Kaikki seokset, ellei erikseen toisin mainita, valmistettiin Haake Rheocord Model 90 -sekoittimella, puristettiin kuumapuristimessa ja testattiin vetolujuuden suh-

teen. Lukuun ottamatta seoksia, joissa oli mukana syndiotaktista polystyreeniä (SPS), seokset valmistettiin suunnilleen samoissa olosuhteissa. Yhteensä 40 g:aa rakeista hartsiseosta sulasekoitettiin Haake-sekoittimessa 15 min lämpötilassa 180 °C pyörimistaajuudella 30 min^{-1} typpiatmosfäärissä. (SPS + PE-HD)-seokset sekoitettiin lämpötilassa 270 °C ja puristettiin levyksi lämpötilassa 290 °C. Levyn paksuus oli alueella 0,7 - 1,1 mm ja vaihteli levystä toiseen. Levy leikattiin liuskoiksi, joiden leveys oli 1,27 cm (½ in) käyttämällä Thwing-Albert Model LDC-50 -leikkuria. Tämä leikkuri leikkaa levyn vetotestinäytteiksi, joiden reunoilla ei ole repeämiä, suuntaamalla repeämät poispäin liuskoista. Näytteiden vetolujuusominaisuudet määritettiin käyttämällä Instron 1123 -vetolujuustesteriä ristipään nopeudella 5 mm/min ja leukaväliä 2,54 cm (1 in). Mitattiin viisi näytettä kutakin seosta kohden ja ilmoitettiin keskiarvo seosta edustavana arvona.

Sitkeysarvot määritettiin vetolujuuskäyrien alle jäävistä pinta-aloista.

Esimerkki 1

Valmistettiin polymeeriseoksia yleiskäyttöpolystyreenistä STYRON 612 ja LDPE:stä erilaisissa sekoitussuhteissa ja verrattiin sopeutetta ES-1 (keksintö) KRATON G-1657 -SEBS:ään (vertailunäytteet). Seosten koostumukset ja ominaisuudet esitetään taulukossa 5.

Taulukko 5
Polymeeriseokset

Koe nro	Komponentti a LDPE 3 (paino-%)	Komponentti b STYRON 612 (paino-%)	Komponentti c Tyyppi	Paino-%	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Sitkeys (MPa)	Moduuli (MPa)
1	47,5	50	ES-1	2,5	17,4	25,4	3,5	338
2	45	50	ES-1	5	17,4	31,7	4,5	331
3	40	50	ES-1	10	18,1	39,5	6,1	322
4	30	50	ES-1	20	15,7	80,1	10,8	261
5	40	40	ES-1	20	15,9	175,0	25,2	238
6	35	60	ES-1	5	20,4	16,3	2,5	438
7	15	80	ES-1	5	31,8	5,8	1,0	807
C1	50	50	-	-	13,1	2,8	0,2	596
C2	47,5	50	Kraton G-1657	2,5	16,4	18,8	2,3	345
C3	45	50	Kraton G-1657	5	14,5	24,6	2,8	274
C4	40	50	Kraton G-1657	10	8,0	36,6	2,4	132
C5	40	50	Kraton G-1657	10	10,8	30,7	2,5	175
C6	30	50	Kraton G-1657	20	8,6	46,1	3,1	126
C7	35	60	Kraton G-1657	5	18,0	14,3	1,9	410
C8	40	60	-	-	15,5	2,5	0,2	724

Taulukossa 5 esitetyt tulokset osoittavat, että tämän keksinnön mukaista ES-1:ä sopeutteena sisältävät polymeeriseokset ovat sitkeämpiä ja jäykempiä kuin seokset, jotka sisältävät vastaavan määrän Kraton G-1657 -SEBS:ää sopeutteena. Tämän keksinnön mukaista sopeutetta sisältävien seosten sitkeys oli merkittävästi parempi jo sopeutepitoisuudella 2,5 paino-% ja jatkoi paranemistaan pitoisuuden kasvaessa 20 %:iin. SEBS-lohkosekapolymeerin teho oli vain puolet pitoisuuden ollessa 2,5 % eikä sen teho kasva pitoisuuden kasvaessa. SEBS-pitoisuuden ollessa 5 % ja suurempi seoksen jäykkyys päinvastoin laskee, kuten laskeva moduuli osoittaa, mikä on epätoivottavaa. Tämän keksinnön mukaisten seosten jäykkyyden lasku oli merkittävästi vähäisempää sopeutemäärien ollessa samoja.

Esimerkki 2

Valmistettiin polymeeriseoksia yleiskäyttöpolystyreenistä STYRON 612 ja LDPE 3:sta erilaisissa sekoitussuhteissa sopeutteen ES-2 (keksintö) määrän ollessa vakio ja ilman sopeutetta (vertailunäytteet). Seosten koostumukset ja ominaisuudet esitetään taulukossa 6.

Taulukko 6

Polymeeriseokset

Koe nro	Komponentti a LDPE 3 (paino-%)	Komponentti b STYRON 612 (paino-%)	Komponentti c ES-2 (paino-%)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Sitkeys (MPa)	Moduuli (MPa)
1	85	10	5	10,6	583,0	55,3	171
2	75	20	5	10,3	212,0	20,9	189
3	65	30	5	11,2	119,0	12,2	194
4	55	40	5	13,2	55,2	6,2	254
5	45	50	5	8,0	109,0	7,5	259
6	35	60	5	18,4	18,9	2,9	453
7	25	70	5	26,6	5,8	0,9	745
8	15	80	5	32,6	5,3	0,9	841
9	5	90	5	29,1	3,7	0,6	945
C1	90	10	-	8,7	238,0	20,5	200
C2	80	20	-	16,1	31,4	4,2	333
C3	70	30	-	8,6	12,8	1,0	303
C4	60	40	-	10,4	4,6	0,3	401
C5	50	50	-	13,1	2,8	0,2	596
C6	40	60	-	15,5	2,5	0,2	724
C7	30	70	-	17,4	2,9	0,3	772
C8	20	80	-	25,0	3,5	0,5	938
C9	10	90	-	31,4	4,3	0,7	952

Taulukossa 6 esitetyt tulokset osoittavat, että ilman sopeutetta niinkin pienen polystyreeniosuuden kuin 10 % sisällyttäminen LDPE:iin johtaa LDPE:n sitkeyden dramaattiseen heikkenemiseen eikä mekaanista lujuutta ole jäljellä juuri ollenkaan sisällytettäessä 30 % polystyreeniä. Käytettäessä sopeutetta seos oli sitkeytettyä suurin polystyreenipitoisuuksiin asti. Kun polystyreenipitoisuus oli yli 30, seos oli merkittävästi jäykempää kuin perus-LDPE, kuten moduuli osoittaa.

Esimerkki 3

Valmistettiin polymeeriseoksia yleiskäyttöpolystyreenistä STYRON 612 ja erityyppisistä olefiinipolymeereistä erilaisissa sekoitussuhteissa käyttämällä sopeutteena ES-2:a (keksintö), ES-2:n ja Kraton G-1657:n seosta (keksintö) tai Kraton G-1657:ää (vertailunäytteet) ja ilman sopeutetta (vertailunäytteet). Seosten koostumukset ja ominaisuudet esitetään taulukossa 7.

Taulukko 7

Polymeeriseokset

Koe nro	Komponentti a Tyyppi	Paino-%	Komponentti b STYRON 612 (paino-%)	Sopeute Tyyppi	Paino-%	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Sitkeys (MPa)	Moduuli (MPa)
1	SLOP 2	40	50	ES-2	10	20,1	37,7	6,7	419
2	SLOP 1	40	50	ES-2	10	14,4	49,4	6,2	262
3	SLOP 3	40	50	ES-2	10	12,0	148,0	15,9	191
4	SLOP 2	15	80	ES-2	5	20,9	4,4	0,5	632
5	SLOP 3	15	80	ES-2	5	25,1	5,7	0,8	658
6	HDPE 2	40	50	ES-2	10	23,9	31,9	6,8	526
7	HDPE 4	40	50	ES-2	10	26,3	11,2	2,3	697
8	HDPE 2	30	65	ES-2	5	31,9	8,5	1,8	883
9	HDPE 2	30	65	4 ES-2/ 1 Kraton G-1657	5	28,3	6,9	1,3	952
10	HDPE 2	30	65	2,5 ES-2/ 2,5 Kraton G-1657	5	27,7	7,5	1,4	883
11	HDPE 2	30	65	1 ES-2/ 4 Kraton G-1657	5	26,3	8,7	1,7	862
12	EP 1	35	60	ES-2	5	21,9	3,9	0,5	828
13	EP 2	40	50	ES-2	10	25,3	8,4	1,5	759
C1	SLOP 2	50	50	-	-	17,2	4,1	0,4	594
C2	SLOP 1	50	50	-	-	10,9	3,7	0,2	446
C3	SLOP 3	50	50	-	-	5,2	11,4	0,5	143
C4	SLOP 2	20	80	-	-	25,4	3,3	0,4	890
C5	SLOP 3	20	80	-	-	21,0	3,3	0,7	779
C6	HDPE 2	50	50	-	-	21,7	3,4	0,4	828
C7	HDPE 4	50	50	-	-	27,7	4,7	0,8	793
C8	HDPE 2	30	65	Kraton G-1657	5	21,5	11,1	1,8	814
C9	EP 2	50	50	-	-	23,2	3,8	0,5	821

Taulukossa 7 esitetyt tulokset osoittavat, että ES-sopeutteen osuuden ollessa 10 % saatiin seoksia, joiden sitkeys oli parempi. Pienempitiheyksinen SLOP johtaa seokseen, jolla on suurempi plastinen venyvyys mutta alempi moduuli. Seos, jossa ole tiheydeltään keskinkertaista SLOP 2:a, oli kohtalaisen sitkeää ja jäykkää. ES-sopeutteen lisäämisellä pitoisuudeksi 5 % runsaasti (80 %) PS:ä sisältäviin seoksiin oli suhteellisen pieni vaikutus sitkeyteen. PS-pitoisuuden ollessa suuri PS-hartsi muodostaa ilmeisesti jatkuvan faasin.

Sopivasti sitkeytetyt (HDPE + PS)- ja (EP + PS)-seokset ovat suuren kiinnostuksen kohteina, sillä näissä seoksissa yhdistyisivät jäykkyys ja korkea lämpövääristymislämpötila. 10 % ES-sopeutetta antaa (HDPE + PS)-seoksille yli 10 %:n venymäarvon. Runsaasti (65 %) PS:ä sisältävien seosten ollessa kyseessä 5 % ES-sopeutetta näyttää olevan riittämätön; venymä oli alle 10 %. Sitkeyden kolminkertainen paraneminen saavutettiin sisällyttämällä 10 % ES-sopeutetta 50 % PS:ä sisältävään (HDPE + PS)-seokseen.

Esimerkki 4

Valmistettiin polymeeriseoksia erityyppisistä aromaattisista monovinylideenipolymeereistä ja erityyppisistä olefiinisista polymeereistä erilaisissa suhteissa käyttämällä sopeutetta ES-2 tai ES-3 (keksintö) ja ilman sopeutetta (vertailunäytteet). Seosten koostumukset ja ominaisuudet esitetään taulukossa 8.

Taulukko 8

Polymeeriseokset

Koe	Komponentti a		Komponentti b		Komponentti c		Veto-lujuus	Murto-venymä	Sitkeys	Moduuli
nro	Tyyppi	Paino-%	Tyyppi	Paino-%	Tyyppi	Paino-%	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)
1	LDPE 3	40	STYRON 663	50	ES-2	10	16,6	49,3	6,62	287
2	LDPE 3	40	GPPS 4	50	ES-2	10	15,9	49,9	6,97	328
3	LDPE 3	40	SBA	50	ES-2	10	15,5	34,3	4,74	395
4	LDPE 3	40	PVT	50	ES-2	10	13,9	25,6	2,90	309
5	LDPE 3	40	SAN 111	50	ES-2	10	14,8	8,7	0,86	364
6	HDPE 2	45	SPS 1	50	ES-2	5	20,6	3,4	0,46	841
7	HDPE 2	30	STYRON 663	65	ES-3	5	23,3	4,8	0,65	766
8	HDPE 2	30	STYRON 612	65	ES-3	5	27,2	5,6	0,91	841
9	HDPE 2	30	GPPS 4	65	ES-3	5	32,6	5,8	1,12	1028
10	HDPE 2	30	GPPS 5	65	ES-3	5	24,6	3,5	0,47	1028
11	HDPE 2	60	STYRON 663	35	ES-3	5	20,9	12,0	1,91	675
12	HDPE 2	60	GPPS 5	35	ES-3	5	22,8	11,6	2,10	697
13	HDPE 2	60	GPPS 4	35	ES-3	5	22,8	25,7	5,41	752
14	HDPE 2	60	STYRON 612	35	ES-3	5	21,0	14,6	2,43	613
C1	LDPE 3	50	STYRON 663	50	-	-	11,1	3,6	0,23	461
C2	LDPE 3	50	GPPS 4	50	-	-	12,6	3,2	0,23	512
C3	LDPE 3	50	SBA	50	-	-	14,8	3,7	0,30	557
C4	LDPE 3	50	PVT	50	-	-	10,7	3,3	0,19	431
C5	LDPE 3	50	SAN 111	50	-	-	12,6	3,0	0,23	563
C6	HDPE 2	50	SPS 1	50	-	-	17,1	2,2	0,21	876

Taulukossa 8 on tutkittu styreenipolymeerien kemiallisen koostumuksen vaikutuksia seoksen ominaisuuksiin. Butyyliakrylaattikomonomeerin (SBA) tai p-metyylistyreeni (PVT) -ryhmien läsnäolo molekyylirakenteessa ei vaikuttanut vakavasti seoksen ominaisuuksiin. Sekä (LDPE + SBA)- että (LDPE + PVT)-seoksilla, joissa on ES-sopeutetta, on tyydyttävä sitkeys ja jäykkyys. (LDPE + SAN)-seos ei tullut yhtä hyvin sopeutetuksi kuin nämä seokset. Sopeutepitoisen (LDPE + SAN)-seoksen sitkeys oli kuitenkin nelinkertainen sopeutteettomaan seokseen nähden.

Esimerkki 5

Valmistettiin polymeeriseoksia yleiskäyttöpolystyreenistä STYRON 612 ja LDPE- ja HDPE-polymeereistä erilaisissa sekoitussuhteissa käyttämällä muutamia erilaisia keksinnön mukaisia sopeutteita. Seosten koostumukset sa-

moin kuin niiden ominaisuudet luetellaan taulukoissa 9 ja 10.

Taulukko 9

Polymeeriseokset

Koe nro	Komponentti a LDPE 3 (paino-%)	Komponentti b STYRON 612 (paino-%)	Komponentti c Tyyppi	Komponentti c Paino-%	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Sitkeys (MPa)	Moduuli (MPa)
1	40	50	ES-4	10	14,6	9,1	0,9	431
2	40	50	ES-5	10	15,2	18,5	2,3	366
3	40	50	ES-6	10	14,6	18,0	2,2	352
4	40	50	ES-3	10	16,6	25,1	3,4	381
5	40	50	ES-7	10	15,9	30,0	4,0	337
6	40	50	ES-1	10	18,1	39,5	6,1	322
7	40	50	ES-8	10	16,8	9,0	1,1	456
8	40	50	ES-9	10	9,9	40,2	3,9	326
9	40	50	ES-10	10	14,3	34,1	4,4	356
10	40	50	ES-11	10	17,8	7,8	0,9	445
11	40	50	ES-12	10	15,5	5,3	0,5	423
12	40	50	ES-13	10	18,5	4,8	0,6	611
13	30	60	ES-13	10	17,0	3,0	0,3	731

Taulukko 10

Polymeeriseokset

Koe nro	Komponentti a HDPE 2 (paino-%)	Komponentti b STYRON 612 (paino-%)	Komponentti c Tyyppi	Paino-%	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Sitkeys (MPa)	Moduuli (MPa)
1	60	30	ES-4	10	18,1	16,6	2,6	578
2	60	30	ES-5	10	19,4	19,5	3,3	575
3	60	30	ES-6	10	17,6	28,2	4,7	543
4	60	30	ES-3	10	17,3	39,1	6,9	512
5	60	30	ES-7	10	16,1	41,4	6,9	473
6	60	30	ES-8	10	15,9	35,2	6,2	495
7	60	30	ES-9	10	8,9	807,0	77,2	447
8	60	30	ES-10	10	13,9	179,0	24,9	521
9	60	30	ES-11	10	19,8	31,1	5,9	501
10	60	30	ES-12	10	22,4	30,4	6,2	509
11	60	30	ES-13	10	20,9	37,1	8,7	802
12	60	35	ES-5	5	21,6	12,2	2,0	703
13	60	35	ES-3	5	21,0	14,6	2,4	613
14	60	35	ES-7	5	21,4	23,6	4,4	652
15	60	35	ES-9	5	19,7	34,0	6,4	622
16	30	60	ES-4	10	21,3	5,0	0,7	814
17	30	60	ES-5	10	25,7	6,2	1,1	786
18	30	60	ES-6	10	28,3	7,3	1,3	855
19	30	60	ES-3	10	29,2	8,0	1,5	855
20	30	60	ES-7	10	27,5	10,0	2,0	786
21	30	60	ES-8	10	30,3	6,9	1,4	716
22	30	60	ES-9	10	27,9	12,8	2,8	793
23	30	60	ES-10	10	26,2	12,4	2,7	745
24	30	60	ES-11	10	32,3	6,6	1,3	694
25	30	60	ES-12	10	33,0	7,2	1,5	729
26	30	60	ES-13	10	31,4	5,0	0,9	917
27	35	60	ES-3	5	25,1	5,5	0,8	786
28	25	65	ES-3	10	31,2	6,8	1,3	876

Taulukoissa 9 ja 10 esitetyt tulokset osoittavat, että LDPE:n tai HDPE:n seoksissa GPPS:n kanssa olivat edullisia ES-sopeutteet, joiden styreenipitoisuus oli noin 15 - 35 mol-%. Optimaalinen sopeute vaihteli hieman seosten kesken. (LDPE + PS)-seoksessa oli tehokkain ES-hartsi, jossa oli 20 mol-% styreeniä. ES-hartsi, jossa on 25 mol-% styreeniä toimii parhaiten runsaasti HDPE:ä sisältävissä (HDPE + PS)-seoksissa. Seos (HDPE 2 + STYRON 612 + ES-9) erottuu muista merkittävän suuren venymänsä ja sitkeytensä

suhteen. Tässä seoksessa esiintyi HDPE-hartsin tavoin kuroutumista vetotestien aikana.

Esimerkki 6

Valmistettiin polymeeriseoksia, jotka soveltuvat erityisesti vuorausten, kuten jääkaappien vuorausten, ja kalvojen, kuten etikettikalvojen, valmistukseen, muutamista iskunkestävistä styreeneistä ja LDPE- ja HDPE-polymeereistä erilaisissa sekoitussuhteissa muutamien erilaisten pseudosattumanvaraisten sekapolymeerisopeutteiden (keksintö) kanssa. Tehtiin myös vertailukokeita käyttämällä muutamia lohkosekapolymeerejä sopeutteina. Seosten koostumukset ja ominaisuudet esitetään taulukossa 11.

Taulukko 11

Polymeeriseokset

Koe	Komponentti a		Komponentti b		Komponentti c		Vetolujuus	Murtovenymä	Sitkeys	Moduuli
nro	Tyyppi	Paino-%	Tyyppi	Paino-%	Tyyppi	Paino-%	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)
1	HDPE 3	35	HIPS STYRON 404	55	ES-8	10	17,4	25,2	4,1	522
2	HDPE 2	35	HIPS STYRON 404	55	ES-9	10	16,9	39,0	6,1	491
3	HDPE 3	35	HIPS STYRON 404	55	ES-9	10	15,4	40,0	6,0	585
4	HDPE 3	35	HIPS STYRON 404	55	ES-10	10	17,6	47,2	8,0	534
5	HDPE 3	35	HIPS STYRON 404	55	ES-11	10	19,3	25,7	4,6	547
6	HDPE 3	35	HIPS STYRON 404	55	ES-12	10	22,1	32,1	6,5	522
7	HDPE 3	35	HIPS STYRON 404	55	ES-13	10	22,2	14,5	2,9	724
8	HDPE 1	35	HIPS STYRON 404	55	ES-10	10	17,2	56,4	9,3	545
9	HDPE 4	35	HIPS STYRON 404	55	ES-10	10	18,5	94,6	16,5	552
10	LDPE 681i	60	HIPS STYRON 478	30	ES-7	10	9,2	166,0	13,9	141
11	LDPE 681i	60	HIPS STYRON 478	30	ES-8	10	5,7	115,0	8,4	161
12	LDPE 681i	60	HIPS STYRON 478	30	ES-10	10	7,6	227,0	17,1	156
13	LDPE 681i	60	HIPS STYRON 478	30	ES-11	10	5,2	34,3	2,3	178
14	LDPE 681i	60	HIPS STYRON 478	30	ES-12	10	7,2	29,3	1,9	151
15	LDPE 681i	60	HIPS STYRON 478	30	ES-13	10	9,0	25,6	2,2	252
C1	HDPE 2	35	HIPS STYRON 404	55	Vector 6241-D	10	18,4	46,5	8,1	480
C2	HDPE 3	35	HIPS STYRON 404	55	Vector 6241-D	10	17,2	44,6	7,2	510
C3	HDPE 3	35	HIPS STYRON 404	55	Kraton G-1657	10	13,9	31,3	4,1	463
C4	HDPE 3	45	HIPS STYRON 404	55	-	-	17,4	3,3	0,4	697
C5	LDPE 681i	60	HIPS STYRON 478	30	Stereon 840A	10	8,1	82,3	6,0	121
C6	LDPE 681i	70	HIPS STYRON 478	30	-	-	5,8	113,0	8,0	196

ES-hartsin, joka sisältää 26,5 mol-% styreeniä (ES-10), havaittiin olevan tehokkain sopeute kaikille (PE + HIPS)-seoksille. Seoksessa (HDPE 3 + STYRON 404 HIPS), jossa suhde on 35:55, tämä sopeute toimii yhtä hyvin tai paremmin kuin Vector 6251-D -SBS sekä sitkeyden että moduulin suhteen ja paremmin kuin SEBS-kopolymeeri. Seoksessa (LDPE + HIPS), jossa suhde on 60:30, muutamat ES-kopolymeerit, jotka sisälsivät 18 - 17 mol-% styreeniä, toimivat paremmin kuin SB-lohkosekapolymeeri. Koska styreeni-butadieenilohkosekapolymeereillä on puutteelinen lämmön- ja UV-kestävyys, ES-kopolymeerit ovat houkuttelevia näihin sovellutuksiin. HDPE-hartsin korvaamisella moolimassaltaan korkealla hartsilla on taipumus parantaa ominaisuuksia.

Esimerkki 7

Valmistettiin säänkestäviä polymeeriseoksia yleispolystyreenistä STYRON 612 ja LDPE- ja HDPE-polymeereistä erilaisissa sekoitussuhteissa käyttämällä muutamia erilaisia pseudosattumanvaraisia sekapolymeerisopeutteita (keksintö) ja muutamia lohkosekapolymeerejä (vertailunäytteet). Seosten koostumukset ja ominaisuudet esitetään taulukossa 12.

Taulukko 12

Polymeeriseokset

Koe nro	Komponentti a Tyyppi	Paino-%	Komponentti b STYRON 612 (paino-%)	Komponentti c Tyyppi	Paino-%	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Sitkeys (MPa)	Moduuli (MPa)
1	LDPE 3	40	50	ES-7	10	15,9	30,0	4,0	337
2	LDPE 3	40	50	ES-1	10	18,1	39,5	6,1	322
3	LDPE 3	40	50	ES-9	10	9,9	40,2	3,9	326
4	LDPE 1321	40	50	ES-9	10	13,9	18,2	2,2	445
5	HDPE 2	60	30	ES-9	10	8,9	807,0	77,2	447
6	HDPE 2	60	35	ES-9	5	19,7	34,0	6,4	622
7	HDPE 2	35	55	ES-9	10	24,5	16,8	3,3	745
8	HDPE 3	35	55	ES-9	10	22,8	12,5	2,3	665
C1	LDPE 3	40	50	Vector 6241-D	10	13,4	19,0	2,0	330
C2	LDPE 3	40	50	Kraton G-1657	10	8,0	36,6	2,4	132
C3	LDPE 1321	40	50	Vector 6241-D	10	13,7	18,2	2,2	445
C4	HDPE 2	60	30	Vector 6241-D	10	12,8	84,5	12,7	448
C5	HDPE 2	60	30	Kraton G-1657	10	8,9	77,8	8,1	372
C6	HDPE 2	70	30	-	-	9,5	9,8	1,4	532
C7	HDPE 2	60	35	Vector 6241-D	5	21,2	34,1	6,3	628
C8	HDPE 2	60	35	Kraton G-1657	5	18,1	15,3	2,1	536
C9	HDPE 2	35	55	Vector 6241-D	10	25,2	33,7	7,1	685
C10	HDPE 3	35	55	Vector 6241-D	10	22,5	27,5	5,3	601

Säänkestäviä polymeeriseoksia voidaan valmistaa GPPS-hartsista ja polyeteenihartsista käyttämällä ES-kopolymeeriä sopeutteena. Seoksissa, jotka sisälsivät korkeintaan 50 % polystyreeniä, ES-hartsi toimi johdonmukaisesti paremmin kuin tyydyttynyt SEBS-lohkosekapolymeeri ja yleensä paremmin kuin SBS-trilohkosekapolymeeri.

Kaikki nämä GPPS-pohjaiset seokset tulivat tehokkaasti sopeutetuiksi ES-kopolymeereillä, jotka sisälsivät 18 - 25 mol-% styreeniä.

Valmistettiin polymeeriseoksia syndiotaktisesta polystyreenistä SPS 2 ja moolimassaltaan suuresta kumilla muunnetusta polypropeenista PROFAX™ SD 613 erilaisissa sekoitussuhteissa käyttämällä muutamia pseudosattumanvaraisia ES-sekapolymeerisopeutteita (keksintö) ja lohkosekapolymeerejä (vertailunäytteet). Seosten koostumukset ja ominaisuudet esitetään taulukossa 13. Komponentteja ja hapettumisenestoaineita Irganox 1010 (0,25 %) ja Irgafos 168 (0,25 %) sekoitettiin 10 min 40 g:n erinä Brabender-panossekoittimessa, joka toimi kierrostaajuudella 60 min^{-1} ja lämpötilassa 260 °C.

Seokset jäähdytettiin ja jauhettiin jauheeksi Wiley-myllyssä ja ahtopuristettiin sitten pieniksi vetotestaussauvoiksi, joiden mitat olivat 0,33 cm x 0,46 cm x 1,8 cm (mittauspituus) (0,130 in x 0,183 in x 0,75 in). Käytettiin ahtopuristussykliä 2 min/10 min/2 min (esikuumennus/puristus/jäähdytys) muovauslämpötilan ollessa 300 °C. Vetomyötöraja ja vetomoduuli määritettiin lämpötilassa 23 °C nopeudella 0,13 cm/min (0,05 in/min). Izod-lovi-iskulujuus määritettiin leikkaamalla ja loveamalla [loven säde 0,25 mm (10 mil)] pienet sauvat ja tekemällä iskutesti lämpötilassa 23 °C.

Taulukossa 13 esitetyt tulokset osoittavat, että keksinnön mukaisilla seoksilla on parempi jäykkyys (moduuli) kuin seoksilla, jotka sisältävät vastaavan määrän Kraton G1652:a, samalla kun plastinen venyvyys [E (%)] ja sitkeys (Izod) vielä paranevat.

Taulukko 13

Koe nro	SPS (paino-%)	PP (paino-%)	Sopeute (paino-%)	Sopeute	Vetomyötö-raja (MPa)	E (%)	Izod (J/m)	Moduuli (MPa)
1	22,5	67,5	10	ES-14	12,5	12,6	26,7	1457
2	22,5	67,5	10	ES-15	11,7	5,3	58,7	1303
3	22,5	67,5	10	ES-16	11,4	3,4	52,3	1484
4	22,5	67,5	10	ES-17	12,2	4,8	43,2	1383
5	22,5	67,5	10	ES-18	12,2	7,2	51,2	1372
6	67,5	22,5	10	ES-14	11,3	0,6	9,6	2270
7	67,5	22,5	10	ES-16	11,3	0,6	-	2304
8	67,5	22,5	10	ES-18	12,4	0,6	-	2439
9	24,6	73,9	2,5	ES-16	13,1	6,7	-	1623
10	23,8	71,2	5,0	ES-16	12,8	6,4	-	1400
11	20	60	20	ES-16	11,9	11,1	133,1	908
12	20	60	10/10	ES-16 + Kraton G-1652	12,4	11,8	-	762
C1	25	75	-	-	15,3	3,4	31,0	1979
C2	75	25	-	-	13,0	0,5	8,0	3293
C3	22,5	67,5	10	Kraton G-1652	12,8	12,9	14,7	951
C4	67,5	22,5	10	Kraton G-1652	14,9	0,9	18,7	2170

Patenttivaatimukset

1. Polymeeriseoskoostumus, joka käsittää

(a) 0,5 - 99 paino-% komponenttien (a), (b) ja (c) kokonaismäärästä alifaattista α-olefiinihomopolymeeriä tai -sekapolymeeriä tai alifaattisen α-olefiinin ja sen kanssa sekapolymeroitavissa olevan ei-aromaattisen monomeerin sekapolymeeriä;

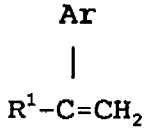
(b) 0,5 - 99 paino-% komponenttien (a), (b) ja (c) kokonaismäärästä aromaattisten monovinylideenimonomeerien homopolymeeriä tai sekapolymeeriä tai sekapolymeeriä, joka käsittää aromaattista monovinylideenimonomeeria ja sen kanssa sekapolymeroitavissa olevaa monomeeria, joka on muu kuin alifaattinen α-olefiini;

(c) 0,5 - 99 paino-% komponenttien (a), (b) ja (c) kokonaismäärästä olennaisesti satunnaissekapolymeeriä, joka käsittää alifaattista α-olefiinia ja aromaattista vinylideenimonomeeria.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että

i) komponentti (a) käsittää 20 - 80 paino-% komponenttien (a), (b) ja (c) kokonaismäärästä 2 - 18 hiiliatomia sisältävän α-olefiinin homo- tai sekapolymeeriä;

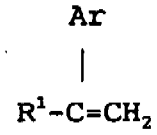
ii) komponentin (b) aromaattista monovinylideenimonomeeria edustaa seuraava kaava



jossa R^1 valitaan joukosta vety ja korkeintaan 3 hiiliatomia sisältävät alkyyliradikaalit, ja Ar on fenyyliryhmä tai fenyyliryhmä, joka on substituoitu 1 - 5 substituentilla, valittuina joukosta C_{1-4}-alkyyli- ja C_{1-4}-halogeenialkyyli, ja (b) on läsnä määränä 10 - 80 paino-% komponent-

tien (a), (b) ja (c) kokonaismäärästä; ja

iii) komponentti (c) on pseudosatunnainen lineaarinen tai olennaisesti lineaarinen sekapolymeeri, joka käsittää enemmän kuin 24 mooli-% alifaattista α-olefiinia, jossa on 2 - 8 hiiliatomia ja vähemmän kuin 55 mol-% aromaattista monovinylideenimonomeeria, jota edustaa seuraava kaava



jossa R^1 valitaan joukosta vety ja korkeintaan 3 hiiliatomia sisältävät alkyyliradikaalit, ja Ar on fenyyliryhmä tai fenyyliryhmä, joka on substituoitu 1 - 5 substituentilla, valittuina joukosta C_{1-4}-alkyyli- ja C_{1-4}-halogeenialkyyli, ja (c) on läsnä määränä 1 - 50 paino-% komponenttien (a), (b) ja (c) kokonaismäärästä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että

i) komponentti (a) on eteenin tai propeenin homopolymeeri tai eteenin ja yhden tai useamman 3 - 8 hiiliatomia sisältävän α-olefiinin sekapolymeeri;

ii) sekapolymeroitavissa oleva monomeeri (b) valitaan joukosta N-fenyylimaleimidi, akryyliamidi, akryylinitriili, metakryylinitriili, maleiinihappoanhydridi, akryylihappo, C_{1-4}-alkyyliakrylaatit ja C_{1-4}-alkyylimetakrylaatit; ja

iii) komponentti (c) sisältää 50 - 97 mooli-% eteeniä ja 3 - 50 mooli-% styreeniä.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että

i) komponentti (b) käsittää polystyreeniä, kumilla muunnettua iskunkestävää polystyreeniä, polyvinyylitoluee-

nia tai poly-α-metyylistyreeniä; ja

ii) komponentti (c) sisältää 65 - 85 mooli-% eteeniä ja 15 - 35 mooli-% styreeniä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että oleellisesti pseudosatunnaisen sekapolymeerin sulaindeksi on 0,01 - 100.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että olennaisesti satunnaisen sekapolymeerin sulaindeksi on 0,01 - 25.

7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 40 - 87 paino-% komponenttia (a), 11 - 40 paino-% syndiotaktista polystyreeniä komponenttina (b) ja 2 - 20 paino-% komponenttia (c).

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentti (a) käsittää polypropeenia.

9. Paisutettavissa oleva koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää patenttivaatimuksen 1 mukaista polymeeriseoskoostumusta ja paisutetta.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen paisutettavissa oleva koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on helmien muodossa.

11. Paisutettu koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu paisuttamalla patenttivaatimuksen 9 mukainen paisutettavissa oleva koostumus.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen paisutettu koostumus, t u n n e t t u siitä, että se on levyn tai lankun muodossa.

13. Esine, t u n n e t t u siitä, että se on muovattu patenttivaatimuksen 1 mukaisesta polymeeriseoskoostumuksesta.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen esine, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu lämpömuovaamalla, suulakepuristamalla, ruiskuvalamalla tai puhallusmuovaa-

malla.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen esine, t u n n e t t u siitä, että se on levyn tai kalvon muodossa.

16. Menetelmä aineen tai tavaran pakkaamiseksi, t u n n e t t u siitä, että muodostetaan patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeeriseoskoostumuksen komponenttien (a), (b) ja (c) läheinen seos ja saatetaan seos pakattavan aineen tai tavaran ympärillä olevan tai sen vastaanottamiseen soveltuvan kotelon muotoon.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seos muovataan levyksi tai kalvoksi ja pakattava aine tai tavara on elintarvike.

18. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seoksesta muovataan säiliö ja pakattava aine tai tavara on neste.

Hak.n:o 964099

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

FI 911455 (C08L 71/12)

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

FI

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

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

Käännä Vänd

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus