



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

83333

C (15) Patentti ja rekisteri
Patent meddelat 25 03 1991

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

C 08F 110/02, 4/34, 2/38, C 09J 5/06

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	850247
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	18.01.85
(24) Alkuperäinen - Löpdrag	18.01.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	21.07.85
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.03.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
20.01.84 GB 8401567 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Exxon Research and Engineering Company, P.O. Box 390, Florham Park, N.J., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Nuttens, Hugo Jozef Corneel, Lariksdreef 38, Schoten, Belgium, (BE)
2. Van Haeren, Gerard, Rue Denis Deceuster 41-B, Rixensart, Belgium, (BE)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Polyetyleenivahan valmistusprosessi
Förfarande för framställning av ett polyetylenvax

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE B 2034534 (C 08F 110/02), GB C 1058967 (C 08f 1/80), GB C 1329215 (C 08f 1/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Synteettinen polyetyleenivaha, jolla on alhainen molekyylipaino 250-3000 ja jonka tiheys on 0,930-0,950, valmistetaan korkeapaineisella prosessilla paineen ollessa vähintään 800 baaria, käyttäen ketjinsiirtoaineena karbonyyliyhdistettä, kuten asetaldehydiä. Tuloksena olevan vahan, johon on sisältynyt CO₂:ta, yhteensopivuus sulatejärjestelmissä on hyvä, ja se voidaan tislata kevyiden päiden poistamiseksi, tiheyden ja kiteisyyden lisäämiseksi ja lämpöstabiilisuuden parantamiseksi.

Syntetiskt polyetylenvax med låg molekylvikt av 250-3000 och en täthet av 0,930-0,950 framställs genom en högtrycksprocess vid ett tryck av minst 800 bar, med användning av en karbonylförening, såsom acetaldehyd som kedjeöverföringsmedel. Det resulterande vaxet med inkorporerad CO har god blandbarhet i hetsmältsystem och det kan destilleras för avlägsnande av lätta ändrar, ökande av tätheten och kristalliniteten och förbättrande av värmestabiliteten.

Polyetyleenivahan valmistusprosessi

Tämä keksintö kohdistuu prosessiin polyetyleenivahan valmistamiseksi, jonka vahan $\bar{M}_n$ on 250:stä 3 000:een ja jonka tiheys on 0,930:stä 0,950:een.

Hiilivetyvahoja käytetään laajalti erilaisissa sovellutuksissa, kuten painomusteissa, prosessien apuaineina, muottien päästöaineina, kynttilöissä, kiillotusaineissa ja erityisesti pinnoitusaineissa sekä liima-aineissa. Sen tärkeä käyttösovellutus on käyttö sulatejärjestelmissä, erityisesti sulatepinnoitteina ja sulateliima-aineina. Yleisesti ottaen parafiinivahoja tai mikrokiteisiä vahoja käytetään tällaisissa sulatesovellutuksissa, mutta parafiinivahojen sekä pehmeiden mikrokiteisten vahojen haittana on alhainen sulamispiste. Kovilla mikrokiteisillä vahoilla on korkeammat sulamispisteet, mutta ne ovat kalliita ja niiden viskositeetti on korkea. Joissakin järjestelmissä ne aiheuttavat myös yhteensopimattomuusvaikeuksia.

Samoin lukuisia synteettisiä tekniikoita käytetään vahojen valmistukseen. Hyvin tunnetulla Fischer-Tropsch-prosessilla saadaan vahamaisia tuotteita, mutta näihin materiaaleihin on taipumus muodostua molekyylipainoltaan suurempi "häntä" parafiinivahoihin verrattuna, ja tämä "häntä" vaikuttaa niiden ominaisuuksiin. Vahoja valmistetaan myös molekyylipainoltaan suurempia polyetylenejä pilkkomalla sellaisten vahojen saamiseksi, joilla on toivottu molekyylipaino. Kuitenkin tällaisella pilkkomisella saatujen tuotteiden valmistaminen on kallista. Eräänä muuna mahdollisuutena on valmistaa vahoja polymeroimalla suoraan etyleeniä tai propyleeniä. Ataktiset polypropyleenivahat pyrkivät olemaan tahmeita, mikä aiheuttaa käsittelyvaikeuksia, ja joidenkin järjestelmien kanssa nämä vahat eivät sovi yhteen. Aikaisemmin polyetyleenivahat pyrkivät olemaan molekyylipainoltaan suurempia ja täten viskositeetiltaan suurempia kuin mitä moniin sovellutuksiin vaaditaan.

Tässä keksinnössä käsitellään erityisesti sellaisia polyetyleenivahoja, jotka on tuotettu korkeapaineisella polymerointiprosessilla.

GB-patenttijulkaisussa 1 329 215 esitetään prosessi etyleeni-telomeerivahojen valmistamiseksi, joiden vahojen viskositeetti 140°C :ssa on 25-1500 mPas, molekyylipaino 1000-5000 sekä rengas- ja pallomenetelmän pehmenemispiste $70-118^{\circ}\text{C}$, antamalla etyleenin ja telogeenin (kuten alkoholin, eetterin, ketonin, esterin, hapon tai muun johdannaisen, kuten asetaldehydin) reagoida keskenään korotetussa $20,7-75,9 \text{ MNm}^{-2}$ paineessa sekä $140-240^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa. Reaktiota ohjataan siten, että konversioksi saadaan erittäin korkea 55-75 %. Telogeenia tarvitaan suuria määriä ja erityisiä käynnistäjäaineita käytetään.

GB-patenttijulkaisussa 1 058 967 esitetään pehmeän, tahnamaisen polyetyleenivahan tuottaminen korkeapaineisella prosessilla, jossa käytetään vetyä ja vähintään yhtä muuta ketjunsiiirtoainetta paineen ollessa yli 500 baaria ja lämpötilan ollessa $100-300^{\circ}\text{C}$. Patenttijulkaisuissa DL 52218, DL 65663, NL 68-00783, DL 124188, DL 124187, DL 132589 ja DL 137 444 kuvataan samanlaisia prosesseja, joissa ketjunsiiirtoaineena käytetään vetyä.

US-patenttijulkaisussa 3 835 107 esitetään korkeapaine-prosessi etyleenin polymeroimiseksi $50-350^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa ja 100-400 baarin paineessa käyttäen peroksidin erityistä seosta ja käynnistimenä happea. Polymeroinnin säätelijöiden käyttö on julkaistu, ja niistä esimerkkeinä on mainittu vety ja alkaanit. Esimerkeistä nähdään tuotteen olevan molekyylipainoltaan suuri (suurempi kuin 5000).

DE-patenttijulkaisussa 1 303 352 esitetään etyleenin polymerointi $240-270^{\circ}\text{C}$:ssa ja 800-1000 baarissa erityisen käynnistimen läsnäollessa, jolloin saadaan molekyylipainoltaan suuria tuotteita (keskimääräinen molekyylipaino 3000-6000).

SU-patenttijulkaisussa 508 511 esitetään propyleenioliigomeerin käyttö ketjunsiiirtoaineena etyleenin polymeroinnissa vahojen saamiseksi.

Tässä keksinnössä saadaan aikaan uusi prosessi molekyylipainoltaan alhaisten polyetyleenivahojen valmistamiseksi korkeapaineisella prosessilla, sekä näin tuotetut uudet polyetyleenivahat.

Eräässä piirteessään tässä keksinnössä saadaan aikaan prosessi sellaisen polyetyleenivahan valmistamiseksi, jonka vahan keskimääräinen lukumäärämolekyylipaino ($\bar{M}_n$) geelipermeaatiokromatografisesti määritettynä on 250-3000 ja tiheys 0,930-0,950, jossa prosessissa etyleeni polymeroidaan vähintään 800 baarin paineessa, 150-270°C:n lämpötilassa, liuottimen olennaisesti puuttuessa ja ketjunsiiirtoaineena toimivan karbonyyliyhdisteen läsnäollessa toivotun vahatuotteen saamiseksi.

On todettu, että tällainen molekyylipainoltaan alhainen tuote voidaan saada käyttäen karbonyyliyhdistettä, kuten aldehydiä tai ketonia ja erityisesti aetaldehydiä, keksinnön mukaisissa korkeapaineisissa olosuhteissa. Lisäksi karbonyyliryhmien sisällyttämisellä tuotteeseen uskotaan aikaansaattavan se lisäetu, että sulatejärjestelmissä tuotteen yhteensopivuus hartsien kanssa on parantunut. Käytettävien karbonyyliyhdisteiden määrä riippuu reaktorin olosuhteista sekä siitä erityisestä vahasta, jota toivotaan tuotettavan. Tämä voidaan määrittää empiirisesti. Kuitenkin yleisesti ottaen käytetyn aetaldehydin määrä on 5-15 paino-% reaktorin syötön painosta.

Keksinnön mukaisessa prosessissa polymerointireaktorissa vallitseva paine on mieluummin vähintään 1000 baaria, mieluiten vähintään 1200 baaria ja tyypillisesti alueella 1200-3000 baaria, kaikkein mieluiten 1500-2500 baaria. Lämpötila reaktorissa on mieluiten alueella 150-225°C. Viiveaika reaktorissa on tyypillisesti 20-120 sekuntia, ja mieluiten vähintään 30 sekuntia.

Polymerointi käynnistetään vapaiden radikaalien järjestelmällä, ja alan asiantuntijan uskotaan kykenevän valitsemaan sopivan, käynnistimenä toimivan vapaan radikaalin. Sopiviin käynnistimiin, joita voidaan käyttää, kuuluvat peresterit, kuten t-butyyliperpivalaatti ja t-butyyliperbentsoaatti.

Yhden tai useamman käynnistimen seoksia voidaan käyttää. Tyypillisesti käytetty pitoisuus on 500 ppm:ään saakka reaktorin syötön painosta. Käynnistin lisätään mieluiten hiilivetyliuotimessa, kuten heksaanissa, oktaanissa tai isododekaanissa. Ohessa keksinnön mukaiseen prosessiin liittyen käytetyllä sanonnalla "liuottimen olennaisesti puuttuessa" ei pyritä sulkemaan pois tällaisia käynnistimen liuottamiseen käytettyjen liuottimien pieniä määriä, vaan osoittamaan, että polymerointiin itseensä ei tarvita liuotinta.

Prosessin konversioaste on tyypillisesti alueella 5-20 %, ilmoitettuna sinä painoprosenttina, joka on laskettu jakamalla polymeerin tuottamisnopeus sillä summalla, joka saadaan laskettaessa yhteen polymeerin tuottamisnopeus ja etyleenin sekä asetaldehydin reagoimattoman seoksen poistumisnopeus reaktorista, ja kertomalla 100:lla.

Tuotetulla vahalla on alhainen molekyylipaino, mutta sen yhteensopivuus on hyvä, ja jotkin niistä vahoista, jotka voidaan tuottaa keksinnön mukaisella prosessilla, ovat uusia ja niillä saavutetaan merkittäviä etuja alalla aikaisemmin tunnettuihin vahoihin verrattuna.

Edelleen on havaittu, että tämän keksinnön mukaisella prosessilla valmistettuja tuotteita voidaan parantaa, erityisesti niiden lämpöstabiilisuutta voidaan parantaa käsittelemällä polyetyleenivahaa, jotta vähintään osa vahan kevyestä päästä, joka käsittää hiiliatomeja 34 hiiliatomiin saakka, poistettaisiin. Vahasta poistetaan mieluiten olennaisesti koko se kevyt pää, jossa hiiliatomeja on 24 hiiliatomiin saakka. Tämä on saavutettavissa lukuisilla eri tavoilla, esimerkiksi käyttämällä tislausta, jossa käytetään alennettua painetta ja/tai lämmitystä.

Tässä tislausvaiheessa polymeroinnin tuotteesta voidaan poistaa tyypillisesti 5-20 paino-%, tavallisemmin 8-10 paino-%.

Tislausvaihe parantaa polyetyleenivahan ominaisuuksia, sillä saavutetaan esimerkiksi:

- suurempi kiteisyys (toisin sanoen korkeampi sulamisentalpia)
- suurempi tiheys - tiheydeksi voidaan saavuttaa 0,960:een olevia arvoja
- parempi kovuus
- korkeampi leimahduspiste
- korkeampi rengas ja pallo -menetelmän pehmenemispiste
- korkeampi sulamishuipun lämpötila
- korkeampi sulaviskositeetti.

Täten tämän keksinnön toisen piirteen avulla saadaan aikaan polyetyleenivaha, jonka $\bar{M}_n$ on 250-650, $\bar{M}_w$:n ja $\bar{M}_n$:n välinen suhde pienempi kuin 3 (jossa $\bar{M}_w$ on painokeskimääräinen molekyylipaino geelipermeaatiokromatografisesti määritettynä) ja tiheys on 0,930-0,945.

Keksinnöllä saadaan aikaan vahoja, joiden $\bar{M}_n$ on 250-3 000, tiheys 0,930-0,960 ja CO:n sisällyttämistä 0,2:sta 12 paino-%:iin CO:ta, määritettynä hapen alkuaineanalyysillä. IR-tutkimuksiin perustuen päätellään, että suurin osa hapesta sisältyy CO-ryhmiin. CO-pitoisuus on mielellään 0,2-10 paino-% CO:ta, mieluummin 1-8 paino-% CO:ta ja mieluiten 2-6 paino-%.

Keksinnön mukaisen vahan viskositeetti on mielellään 10-100 mPa.s, 121°C:ssa mitattuna, mieluummin 15-50 mPa.s. Sulamishuipun lämpötila (SHL) differentiaalisella skannaavalla kalorimet-rillä (DSC) mitattuna on mielellään suurempi kuin 95°C, mie-luummin suurempi kuin 100°C. Vaha kuumennettiin 160°C:n lämpö-tilaan, ja sen annettiin jähmettyä jäähdyttämällä sitä nopeu-della 10°C/min ja mittaaminen suoritettiin uudelleen kuumenta-malla nopeudella 10°C/min.

Vahan kovuus (Shore-kovuus A 15 sekunnin jälkeen) on mielel-lään suurempi kuin 30, mieluummin suurempi kuin 50.

Kuten jo mainittiin, hiilivetyvahoilla on monia sovellutuksia, ja tämän keksinnön mukaisten vahojen uskotaan olevan käyttökelpoisia kaikissa näissä sovellutuksissa. Ne ovat erityisen käyt-tökelpoisia sulatejärjestelmissä, joissa niiden ominaisuudet

ja erityisesti niiden yhteensopivuus on edullinen. Sulatejärjestelmissä on lukuisia järjestelmän ominaisuuksia, jotka on toivottavaa optimoida. Yleisesti ottaen on tärkeätä, että sulatejärjestelmät ovat kunnolla sekoitettavia, stabiileja ja että ne vastustavat kuoren muodostumista, sillä sulateliimoilta vaaditaan lisäksi pitkää avoaikaa, lyhyttä sitoutumisaikaa ja hyvää liimaavuutta. Toivottavaa on, että sulatepinnoitteen kovuus ja hankauksenkestävyys ovat hyvät. Tyypillisesti sulatejärjestelmät käsittävät tartunta-aineen, EVA:n sekä vahan, ja kukin näistä komponenteista valitaan pyrkien optimoimaan edellä mainitut ominaisuudet, vaikkakin näiden komponenttien valintaan liittyy välttämättä kompromissien tekoa. Keksinnön mukainen vaha on erityisen sopivaa käytettäväksi sulatejärjestelmissä, sillä sen yhteensopivuus on havaittu hyväksi, muiden piirteidensä suhteen sen suorituskyvyn ollessa muihin verrannollinen tai hyväksyttävä. Täten keksintö käsittää myös vahan käytön sulatejärjestelmissä sekä vahaa sisältävät sulatejärjestelmät. Tällä vahalla voidaan korvata alalla aikaisemmin tunnetut vahat muuten tavanomaisissa sulatejärjestelmissä, ja erityisesti sulateliimojen sekä sulatepinnoitteiden seoksissa.

Seuraavat esimerkit esitetään ainoastaan havainnollisuuden vuoksi, joista esimerkeistä keksinnön eräät piirteet voidaan nähdä yksityiskohtaisemmin.

Esimerkki 1

Seos, joka sisälsi 15 paino-% asetaldehydiä, 1200 ppm t-butyyliperpivalaattia (TBPPI), ja jossa tasauksena oli etyleeniä, polymeroitiin autoklaavireaktorissa 1900 baarin paineessa ja 205°C:n lämpötilassa. Viiveaika oli 40 sekuntia, konversioaste 11,9 %. Saadun tuotteen molekyylipaino oli 650 (höyryfaasiosmonetrillä HFO määritettynä), tiheys oli 0,934 ja sulamishuipun lämpötila oli 103°C (differentiaalisella skannaavalla kalorimetrillä mitattuna).

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaiset toimenpiteet toistettiin, mutta käyttäen reaktorin lämpötilana 245°C ja 800 ppm:tä t-butyyliperbentsoaattia

(TBPB). Konversio oli 18,6 %. Tuotteen HFO-molekyyllipaino oli 1030, tiheys oli 0,928 ja sulamishuipun lämpötila oli 110°C.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 mukaiset toimenpiteet toistettiin, mutta käyttäen reaktorin lämpötilana 265°C:ta ja 800 ppm:ää TBPB:tä. Konversio oli 22,6 %. Tuotteen HFO-molekyyllipaino oli 1070, tiheys 0,921 ja sulamishuipun lämpötila oli 101°C.

Esimerkki 4

Esimerkin 1 mukaiset toimenpiteet toistettiin, mutta käyttäen reaktorin lämpötilana 210°C:ta, 1200 ppm TBPPI:ä sekä asetaldehydin pitoisuutena 5 paino-%:ia. Konversio oli 14,5 %. Tuotteen HFO-molekyyllipaino oli 2100, tiheys oli 0,940 ja sulamishuipun lämpötila 116°C.

Esimerkki 5

Keksinnön mukaisen prosessin suurimittakaavainen koe suoritettiin täysimittaisella autoklaavilla. Reaktorin syöttö käsitti 7-15 paino-% asetaldehydiä, 200-500 ppm:ää TBPPI:ä, tasauksen ollessa etyleeniä. Autoklaavi toimi 1900 baarin paineessa ja 205°C:n lämpötilassa, ja asetaldehydin pitoisuutta vaihdeltiin. Sitten lämpötilaa alennettiin, ensin 190°C:een, sitten 173°C:een. Näytteitä analyysiä varten otettiin säännöllisin väliajoin. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Näistä esimerkeistä nähdään, että tämän keksinnön mukainen prosessi on tehokas, kustannuksiltaan alhainen menetelmä useiden erilaisten, molekyyllipainoltaan pienten synteettisten vahojen valmistamiseksi.

Taulukko 1

Näyte	Paine kg/cm ²	Lämpö- tila °C	Syöttö- kaasun lämpö- tila °C	Kon- ver- sio %	Sulavis- kositeetti mPas, T= 121°C	Tiheys	DSC-sula- mishuippu °C	CO (paino- %) ²	Molekyyllipaino ¹ Mw Mn	Shore- kovuus A-15 se- kuntia
A	1900	205	115	7	5350	0.9338			1910 14800	7.7
B	1900	205		-	1025	0.939		0.8	1330 5430	4.9
C	1900	205	95	8.5	705	0.9403			1000 3970	3.7
D	1900	205	100	8	137	0.9419			370 1360	3.7
E	1900	205		-	27.5	0.9405			380 780	2.1
F	1900	205	77	10	21.5	0.9352			400 830	2.1
G	1900	205	78	10	19.1	0.9379	105		350 740	2.1
H	1900	205	79	10	13.9	0.9341	101		300 600	2
I	1900	205	78	10	11.2	0.9294	98	4.1	270 500	1.9
J	1900	205	36	13	20.6	0.9395	107	3.1	380 850	2.3
K	1900	190	79	8.5	10.7	0.9294	98.5	5.2	261 473	1.8
L	1900	173	81	7	12.6	0.9381	104		276 553	2
M	1900	173	82	7	14.4	0.9399	104		301 615	2
N	1900	173	82	7	18	0.9440	107.5	3.6	350 773	2.2

Huom.: 1. Molekyyllipaino määritettiin geelipermeaatiokromatografisesti.

2. Mitattuna hapen alkuaineanalyyseillä olettaen, että kaikki happi on liittynäänä CO:hon.

83333

Näytteet E, F, G, H, J, L, M ja N ovat esimerkkejä keksinnön mukaisista uusista vahoista. Näytteiden J ja N sopivuus käytettäväksi sulatejärjestelmissä testattiin seuraavilla kokeilla, jotka on esitetty ainoastaan havainnollisuuden vuoksi. Näissä kokeissa näiden näytteiden suorituskykyä verrattiin näytteeseen K sekä joihinkin muihin alalla aikaisemmin tunnettuihin vahoihin.

Koe 1: Samepisteen lämpötila

Koeseos valmistettiin käyttäen seuraavia suhteita:

	<u>Paino-%</u>
Etyleeni-vinyyliaasetatin kopolymeeri (EVA)	33
Vaha	33
Hartsit	33

ja sen samepisteen lämpötila testattiin, joka samepiste on se lämpötila, jossa ensimmäiset samentumisen tai hunnun muodostumisen merkit ilmaantuivat annettaessa seoksen jäähtyä ilmassa 200°C:sta lähtien. Tämä on mitta aineiden yhteensopivuudesta; mitä alhaisempi samepiste on, sitä yhteensopivampi on seos. Lukuja EVA-kopolymeerejä sekä hartsikomponentteja verrattiin erilaisten vahojen suhteen. Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa 2.

EVA-kopolymeerit ovat:

- I = sulamisindeksi 150
VA-pitoisuus 19 %
- II = sulamisineksi 25
VA-pitoisuus 28 %
- III = sulamisindeksi 55
VA-pitoisuus 40 %

Hartsit ovat:

- 1 = Escorez 1310, saatavana yhtiöstä Exxon Chemical Co.
- 2 = Escorez 2101, saatavana yhtiöstä Exxon Chemical Co.
- 3 = Staybelite Ester 10, hydrattu hartsiesteri, saatavana yhtiöstä Hercules.

Nämä tulokset osoittavat, että tämän keksinnön mukaisen prosessin tuotteiden yhteensopivuus lukuisten erilaisten EVA-kopolymerien ja hartsien kanssa on erinomainen.

Koe 2: Liimautuminen

T-kuoriutuvuuskoe suoritettiin ASTM D 1876-normin toimenpiteiden mukaisesti käyttäen seossarjaa, jonka koostumus on:

	<u>%</u>
EVA II	33
Hartsi	33
Vaha	33
Irganox 1076	0,5

Taulukko 2

	I	II	III	I	II	III	I	II	III
EVA									
Hartsi	1	1	1	2	2	2	3	3	3
<u>Vaha</u>									
K	95	94	98	98	96	102	94	95	97
N	102	94	99	98	96	97	108	102	110
J	100	99	101	96	98	103	105	102	105
SASOL H-1 ¹	99	95	104	103	103	106	98	103	140
Polyvax 1000 ²	102	102	102	106	112	107	97	112	135
Multiwax 180 MH ³	97	97	100	102	102	106	103	105	115

Huomautukset:

1. Sasol-H-1 on Fischer-Tropsch-vahaa, jota on saatavana yhtiöstä Sasol.
2. Polywax 1000 on kovaa mikrokiteistä vahaa, jota on saatavana yhtiön Petrolite Corporation jaoksesta Bareco Division.
3. Multiwax 180 MH on mikrokiteistä vahaa, jota on saatavana yhtiöstä Witco Corporation.

Nämä tulokset on esitetty taulukoissa 3 ja 4, ilmaistuna yksiköissä gcm^{-1} T-kuoriutuvuusliimautumisessa suoritettuna polyetyleenillä (PE) ja alumiinilla (Al).

Tulokset osoittavat, että keksinnön mukainen uusi vaha antaa vastaavan tartunnan kuin tunnetut vahat, mikä yhdessä niiden paremman sekoitettavuuden kanssa antaa niille paremmin tasapainotetut ominaisuudet sulatejärjestelmissä.

Koe 3: Kylmätaipaisuus

Kylmätaipaisuus mitattiin seuraavan menetelmän avulla käyttäen samoja seoksia kuin kokeessa 2.

Sulateliimasta muodostettiin kalvo puristamalla liimaa 1 mm:n välikelevyä käyttäen yhtenäisen kalvon saamiseksi. Tästä kalvosta leikattiin leveydeltään 5 mm:n näytteitä, ja ne laitettiin kylmätaipaisuutta mittaavaan laitteeseen 3 tunniksi lämpötilan ollessa 0°C. Tässä kokeessa näytteet kierrettiin halkaisijaltaan 30 mm olevan sylinterin ympärille ja niiden murtumista tarkkailtiin. Sitten tämä koe toistettiin lämpötiloissa, jotka vaiheittain oli alennettu 2,5°C:lla. Murtumislämpötila otettiin muistiin ja kylmätaipaisuuden lämpötilaksi otettiin viiden liimänäytteen keskimääräinen murtumislämpötila.

Tulokset on esitetty taulukossa 5, josta nähdään keksinnön mukaisen prosessin tuotteiden edullisuus.

Taulukko 3

Hartsit 1	Vaha					
Liimautuminen (g/cm)	K	N	J	SASOL H-1	POLYWAX 1000	MULTIWAX 180
PE	5	25	18	20	25	15
Al	50	115	85	110	130	100

Taulukko 4

Hartsit 2	Vaha					
Liimautuminen (g/cm)	K	N	J	SASOL H-1	POLYWAX 1000	MULTIWAX 180
PE	1180	1300	1340	1420	1380	1320
Al	550	770	730	715	800	720

Taulukko 5

	K	N	J	SASOL H-1	MULTIWAX 180 M-H
Kylmätaipaisuus (°C)					
Hartsit 1	-17,5	-17,5	-17,5	-15	-15
Hartsit 2	-17,5	-17,5	-17,5	-17,5	-15

Koe 4: Tislaaminen

Tislaaminen suoritettiin vahoilla J ja N käyttäen ohutkalvohaihdutinta, joka toimi 100-500 Pa:n (1-5 mbaaria) paineessa ja jonka seinämän lämpötila oli 300-320°C, vahan lämpötilan ollessa 250°C. Lämpöstabiilisuuden toivotun tason saavuttamiseksi tislausta jatketaan niin kauan, kunnes 10-11 paino-% alkuperäisestä vahasta on poistettu. Alla olevassa taulukossa 6 verrataan tislaamattoman ja tislattujen vahamuotojen ominaisuuksia.

Tislattujen vahojen sulateominaisuuksia verrataan tislaamattomiin muotoihin sekä perinteisiin vahoihin niillä samoilla kokeilla, jotka suoritettiin kokeessa 1, 2 ja 3. Kussakin tapauksessa testattu sulateliimaseos oli:

EVA (sulamisindeksi 400, VA-pitoisuus 28 %)	33 paino-%
Hartsit 2	33 paino-%
Testattava vaha	33 paino-%
Stabilisaattori (Irganox 1076)	0,5 paino-%

Saadut tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa 7.

Tämä koe osoittaa, että vahan tislattun muodon lämpöstabiilisuus on parantunut, mutta sen erinomainen suorituskky sulateliimoissa on kuitenkin säilynyt.

Taulukko 6

Tislauksen vaikutus vahan ominaisuuksiin

	<u>Vaha</u>			
	N	N	J	J
		Tislattu		Tislattu
<u>Molekyyllipaino</u>				
$\bar{M}_n$ (GPC)	350	675	380	720
<u>Tiheys</u>				
lämpötilassa 23°C (g/cm ³)	0,944	0,954	0,939	0,947
<u>Pehmenemispiste (°C)</u>				
rengas ja pallo -menetelmä	110	113	109	112
<u>Sulamishuipun</u>				
<u>lämpötila</u> (DSC) (°C)	108	111	107	110
<u>Kovuus Shore A</u>				
20° - 15 sekuntia	68	90 ⁺	75	90 ⁺
<u>Sulaviskositeetti</u>				
121°C:ssa (mPa.s)	17	25	20	26
<u>Leimahduspiste</u>				
(C.O.C.) (°C)	228	305	238	306
<u>Sulamisentalpia</u>				
ΔH_f . cal/g	29	46	25	43

Taulukko 7

PE-vahan sulateominaisuudet

EVA UL 40028 33 paino-%
 Escorez 2101 33 paino-%
 Vaha 33 paino-%
 Stabilisaattori 0,5 paino-%

Vaha	Samepiste °C	T-kuoriutuvuus (N/cm) PE	Voima- paperi	Al	Kylmäta- taipuvuus (°C)	Heikkenemislämpötila (°C)			
						Leikkausrasitus PE	Al	Kuoriutuvuus PE	Al
N	99	9-10	Paperi- hake	Puuttuu	-10	-	-	-	-
N tislattu	103	9-12	"	7-9	-7,5	53	67	47	60
J	100	8-12	"	6	-10	53	58	49	53
J tislattu	102	10-12	"	7	-7,5	56	69	50	56
Sasol H-1	102	9-11,5	"	7	-5	56	73	50	60
Polywax 1000	107	10	Puuttuu	Puuttuu	-5	-	-	-	-
Multiwax 180 MH	89	10-11	Puuttuu	6,5	-7,5	-	-	-	-

Patenttivaatimukset

1. Prosessi polyetyleenivahan valmistamiseksi, jonka vahan Mn on 250:sta 3 000:een ja jonka tiheys on 0,930:stä 0,950:een, tunnettu siitä, että etyleeni polymeroidaan vähintään 800 baarin paineessa, 150-270 °C:n lämpötilassa, liuottimen ja vedyn puuttuessa olennaisesti ja ketjunsiiirtoaineena toimivan karbonyyliyhdisteen läsnäollessa toivotun vahatuotteen saamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että paine on vähintään 1 200 baaria ja että karbonyyliyhdiste on asetaldehydiä.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että käytetyn asetaldehydin määrä on 5-15 paino-% perustuen reaktorin syöton painoon.
4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että polymerointireaktorissa vallitseva paine on alueella 1 500 - 3 000 baaria.
5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-4 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että reaktorissa vallitseva lämpötila on alueella 150-225 °C.
6. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-5 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että viiveaika reaktorissa on 20-120 sekuntia.
7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-5 mukainen prosessi, tunnettu siitä, että muodostettua vahaa käsitellään vähintään kevyen pääosan poistamiseksi, joka kevyt pää sisältää hiiliatomeja 34 hiiliatomiin saakka.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että olennaisesti koko kevyt pää, joka käsittää hiiliatomeja 24 hiiliatomiin saakka, poistetaan tislaamalla.
9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että vahasta poistetaan 8-10 paino-%.
10. Jonkin patenttivaatimuksista 1-9 mukaisella menetelmällä valmistetun vahan **käyttö** sulatejärjestelmässä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett polyetenwax, vars M_n är mellan 250 och 3 000 och täthet är mellan 0,930 och 0,950, **kännetecknat** av att eten polymeriseras vid ett tryck av åtminstone 800 bar, vid en temperatur av mellan 150 och 270°C i frånvaro av lösningsmedel och väte och i närvaro av en karbonylförening fungerande som kedjeöverföringsmedel för åstadkommande av önskad vaxprodukt.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att trycket är åtminstone 1 200 bar och karbonylföreningen är acetaldehyd.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, **kännetecknat** av att mängden acetaldehyd är mellan 5 och 15 vikt-% baserat på vikten av reaktorinmatningen.
4. Förfarande enligt patentkravet 2 eller 3, **kännetecknat** av att det i polymerisationsreaktorn rådande trycket är mellan 1 500 och 3 000 bar.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att den i reaktorn rådande temperaturen är mellan 150 och 225°C.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att uppehållstiden i reaktorn är mellan 20 och 120 sekunder.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att det bildade vaxet behandlas för avlägsning av åtminstone en del av dess lätta fraktion innehållande upp till 34 kolatomer.
8. Förfarande enligt patentkravet 7, **kännetecknat** av att väsentligen hela den lätta fraktion, som innehåller kolatomer upp till 24 kolatomer, avlägsnas genom destillation.
9. Förfarande enligt patentkravet 7 eller 8, **kännetecknat** av att mellan 8 och 10 vikt-% av vaxet avlägsnas.
10. **Användning** av ett vax, som framställts enligt något av patentkraven 1-9, i ett smältsystem.