FI000106866B

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 106866 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 30.04.2001

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7
C08J 9/00, 9/14

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 954365

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 15.09.1995

(24) Alkupäivä - Löpdag 04.03.1994

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 03.10.1995

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/US94/02361

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

18.03.1993 US 032917 P 28.04.1993 US 054330 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, MI 48640, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Park,Chung P., 8762 Stoneridge Court, Pickerington, OH 43147, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •Stevens,James C., 2026 Pecan Trail Drive, Richmond, TX 77469, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •Knight,George W., 1618 North Broad, Lake Jackson, TX 77566, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä etyleenisten polymeerivaahtorakenteiden valmistamiseksi
Förfarande för framställning av etenhaltiga polymerskumstrukturer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 941727 (C08F, PL 2§ 2 mom. 2. ja/och 4. virke), US A 4649001 (B29C 67/22)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee etyleenistä polymeerivaahtorakennetta, joka sisältää etyleenistä polymeerimateriaalia. Tämä etyleeninen polymeerimateriaali sisältää olennaiselta osin lineaarista etyleenistä polymeeriä, jolla on: a) sulavirtaussuhde, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$; b) moolimassajakautuma, M_w/M_n, määriteltynä yhtälöllä: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$; ja c) kriittinen leikkausnopeus pinnan sulan murtumisen alussa vähintään 50 % suurempi kuin kriittinen leikkausnopeus pintasulan repeämisen alussa lineaarisella olefiinipolymeerillä, jolla on noin sama I_2 ja M_w/M_n. Näillä vaahtorakenteilla on lujuus ja elastisuus, joka on samanlainen kuin niillä, jotka on muodostettu tavanomaisesta LLDPE:stä ilman heikkoa mittastabiilisuutta ja vaahdon laatua, joka on aiemmin liitetty näihin rakenteisiin. Näillä vaahtorakenteilla on vaahdon laatu, joka on samanlainen kuin niillä, jotka on tehty tavanomaisella LDPE:llä mutta parantunut lujuus ja elastisuus. Lisäksi keksintö koskee menetelmää edellä kuvatun vaahtorakenteen valmistamiseksi ja sen tekemiseksi vaahtohelmien muodossa. Lisäksi keksintö koskee menetelmää kappaleen valmistamiseksi näistä vaahtohelmistä.

Uppfinningen avser en etylenisk polymerskumgummibyggnad bestående av ett etylent polymermaterial. Det etylena polymermaterialet innehåller en huvudsakligen lineär etylenpolymer, som har: a) smältströmningsförhållandet $I_{10}/I_2 \geq 5,63$; b) molmassafördelning M_w/M_n bestämd med ekvationen: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$; och c) kritiska skärningshastigheten är minst 50 % större vid början av smältytans brytning än den kritiska skärningshastigheten vid brytningen av smältytan hos lineära olefinpolymerer, vilka har ungefär samma I_2 och M_w/M_n. Dessa skumgummibyggnader har en hårdhet och elasticitet, vilken är ungefär den samma som hos dem, vilka har bildats med hjälp av sedvanlig LLDPE men utan dålig dimensionell stabilitet och skumkvalitet, vilka har tidigare förknippats till dessa byggnader. Dessa skumgummibyggnader har en skumkvalitet, vilken är likadan som hos dem, vilka har framställts med sedvanlig LDPE men de har en förbättrad hårdhet och elasticitet. Dessutom avser uppfinningen ett förfarande för framställningen av de ovan beskrivna skumgummibyggnaderna och deras framställning i form av skumgummibollar. Uppfinningen avsèr även ett förfarande för framställningen av artiklar från dessa skumgummibollar.

Menetelmä etyleenisten polymeerivaahtorakenteiden valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää etyleenisen polymeerivaahtorakenteen valmistamiseksi, jolla vaahtorakenteella on parantunut lujuus ja elastisuus.

Kaupallisesti saatavissa olevat etyleeniset polymeerivaahtorakenteet on tyypillisesti valmistettu tavanomaisista voimakkaasti haaroittuneista matalan tiheyden polyeteenihartseista (LDPE), jotka on valmistettu korkeapainemenetelmillä. LDPE-hartsien vaahtorakenteet on havaittu sopiviksi pakkauspehmusteissa ja muissa sovelluksissa.

On olemassa tarve etyleenisestä polymeerivaahtorakenteesta, jolla on paremmat lujuus- ja elastisuusominaisuudet kuin LDPE-hartsien vaahtorakenteilla. Tällaiset lujemmat ja elastisemmat vaahtorakenteet olisivat erittäin käyttökelpoisia urheilu- ja vapaa-ajan sovelluksissa samoin kuin pakkauspehmustesovelluksissa.

Eräs keino lujemman, elastisemman eteenipolymeerivaahtorakenteen valmistamiseksi on käyttää hyväksi tavanomaisia, heterogeenisesti haaroittuneita lineaarisia matalan tiheyden polyeteenihartseja (LLDPE) primäärisenä tai sekundaarisena hartsina vaahdossa. Valitettavasti LLDPE-hartseilla on heikot ekstruusiovaahdotusominaisuudet.

Olisi toivottavaa saada aikaan etyleeninen polymeerivaahto, jolla on samanlainen vaahdotettavuus kuin LDPE-vaahdoilla ja samanlainen lujuus ja elastisuus kuin LLDPE-vaahdoilla.

Tämän keksinnön mukaisesti on keksitty menetelmä etyleenisen polymeerivaahtorakenteen valmistamiseksi, joka vaahtorakenne koostuu etyleenisestä polymeerimateriaalista. Tämä etyleeninen polymeerimateriaali koostuu olennaiselta osin lineaarisesta eteenipolymeeristä, jolla on: a) sulavirtaussuhde, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$; b) moolimassajakautuma,

M_w/M_n, määritettynä yhtälöllä $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$; ja c) kriittinen leikkausnopeus pintasulan repeämisen alussa vähintään 50 % suurempi kuin kriittinen leikkausnopeus pintasulan repeämisen alussa lineaarisella olefiinipolymeerillä, jolla on noin sama I_2 ja M_w/M_n.

Tämän keksinnön mukaisesti keksitty menetelmä etyleenisen polymeerivaahtorakenteen valmistamiseksi käsittää: a) edellä kuvatun eteenipolymeerimateriaalin lämmittämisen sulan polymeerimateriaalin muodostamiseksi; b) vaahdotusaineen lisäämisen sulaan polymeerimateriaaliin kohotetussa paineessa; ja c) tämän vaahdottuvan geelin paisuttamisen alennetussa paineessa vaahtorakenteen muodostamiseksi.

Edelleen tämän keksinnön mukaan on keksitty menetelmä etyleenisen polymeerivaahtorakenteen valmistamiseksi vaahtohelmen muodossa. Tämä menetelmä käsittää: a) suspension muodostamisen erillisistä edellä kuvatun eteenipolymeerisen materiaalin partikkeleista nesteeseen, johon se on olennaiselta osin liukenematonta, kohotetussa lämpötilassa ja paineessa; b) vaahdotusaineen imeyttämisen erillisiin partikkeleihin kohotetussa lämpötilassa ja paineessa; ja c) erillisten partikkeleiden purkamisen ilmakehän tai alennettuun paineeseen vaahtohelmien muodostamiseksi.

On olemassa menetelmä kappaleen valmistamiseksi etyleenisen polymeerivaahtorakenteen vaahtohelmistä sopivalla muovausmenetelmällä. Eräs menetelmä käsittää: a) vaahtohelmien puristamisen pneumaattisesti; b) vaahtohelmien panostamisen muottiin; ja c) helmien lämmittämisen höyryllä tai kuumalla ilmalla polymeerin pehmenemispisteen yläpuolelle antaen helmien paisua ja hitsautua yhteen.

Toinen menetelmä käsittää: a) vaahtohelmien panostamisen muottiin; b) vaahtohelmien lämmittämisen polymeerin pehmenemispisteen yläpuolelle; ja c) helmien purista-

misen mekaanisesti niihen hitsaamiseksi yhteen. Katso US-patentti 3 504 068.

Vielä eräs menetelmä käsittää a) vaahtohelmien imeyttämisen ilmalla kohotetussa paineessa, edullisesti kohotetussa lämpötilassa, joka on polymeerin pehmenemispisteen alapuolella; b) vaahtohelmien panostamisen muottiin; ja c) helmien lämmittämisen pehmenemispisteen yläpuolelle niiden paisuttamiseksi ja hitsaamiseksi yhteen. Katso US-patentti 3 953 558.

Elastisilla, olennaiselta osin lineaarisilla eteenipolymeereillä on epätavallisia ominaisuuksia, mukaan lukien epätavallisen ominaisuuksien yhdistelmän, joka johtaa näiden uusien polymeerien parantuneeseen työstettävyyteen. Olennaiselta osin lineaaristen eteenipolymeerien työstettävyys on samanlainen kuin voimakkaasti haarautuneella matalan tiheyden polyeteenillä, mutta lujuus ja sitkeys samanlaiset kuin lineaarisella matalan tiheyden polyeteenillä.

Olennaiselta osin lineaarisilla etyleenisillä polymeereillä on edullisesti kriittinen leikkausnopeus sulan pinnan repeämisen alkaessa vähintään 50 % suurempi kuin kriittinen leikkausnopeus sulan pinnan repeämisen alkaessa lineaarisella etyleenisellä polymeerillä, jolla on noin sama I_2 ja M_w/M_n.

Näillä elastisilla olennaiselta osin lineaarisilla etyleenisillä polymeereillä on myös työstöindeksi (PI) pienempi tai yhtä suuri kuin noin 70 % vastaavan lineaarisen etyleenisen polymeerin, jolla on noin sama I_2 ja M_w/M_n, PI:stä.

Näillä elastisilla olennaiselta osin lineaarisilla etyleenisillä polymeereillä on myös edullisesti sulavirtaussuhde I_{10}/I_2, $\geq 5{,}63$ ja edullisesti moolimassajakautuma M_w/M_n, jonka määrittelee yhtälö: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4{,}63$.

Elastiset olennaiselta osin lineaariset etyleeniset polymeerit, jotka muodostuvat eteenin homopolymeereistä

tai eteenin kopolymeereistä ainakin yhden C_{3-20}-α-olefiinisen (alfa-olefiinisen) komonomeerin kanssa, ovat erityisen edullisia.

Muita olennaiselta osin lineaaristen polymeerien ominaisuuksia ovat: a) tiheys edullisesti välillä 0,85 g/cm^3 - 0,97 g/cm^3; ja b) sulaindeksi I_2 edullisesti välillä 0,01 g/10 min - 1 000 g/10 min.

Sulavirtaussuhde I_{10}/I_2 on edullisesti välillä 7 - 20.

Moolimassajakautuma (M_w/M_n) on edullisesti 3,5 tai vähemmän, edullisemmin välillä 1,5 - 2,5 ja edullisimmin välillä 1,7 - 2,3.

Koko tässä kuvauksessa "sulaindeksi" tai "I_2" on mitattu standardin ASTM D-1238 mukaisesti (190 °C/ 2,16 kg); "I_{10}" on mitattu standardin ASTM D-1238 mukaisesti (190 °C/10 kg).

Näiden uusien polymeerien sulajännitys on myös yllättävän hyvä, esimerkiksi niinkin korkea kuin 2 grammaa tai enemmän, erityisesti polymeereillä, joilla on erittäin kapea moolimassajakautuma (eli M_w/M_n välillä 1,5 - 2,5).

Nämä olennaiselta osin lineaariset polymeerit voivat olla eteenin homopolymeerejä (polyeteeni) tai ne voivat olla eteenin kopolymeerejä ainakin yhden C_{3-20}-α-olefiinisen ja/tai C_{2-20}-asetyleenisen yhdisteen ja/tai C_{4-18}-diolefiinin ja/tai muiden tyydyttymättömien komonomeerien kanssa. Käyttökelpoisia komonomeerejä ovat etyleenisesti tyydyttyneet monomeerit, konjugoidut tai konjugoimattomat dieenit, polyeenit. Edullisia monomeerejä ovat C_{3-10}-α-olefiinit, erityisesti 1-propeeni, isobuteeni, 1-buteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni sekä 1-okteeni. Muita käyttökelpoisia komonomeerejä ovat styreeni, halogeeni- tai alkyylisubstituoidut styreenit, tetrafluorieteeni, vinyylibentsosyklobutaani, 1,4-heksadieeni sekä nafteenit (esimerkiksi syklopenteeni, sykloheksseeni ja syklo-okteeni).

Termi "olennaiselta osin lineaariset polymeerit" tarkoittaa sitä että polymeerin runko on substituoitu 0,01 pitkällä ketjuhaaralla/1 000 hiiltä - 3 pitkällä ketjuhaaralla/1 000 hiiltä, edullisemmin 0,01 pitkällä ketjuhaaralla/1 000 hiiltä - 1 pitkällä ketjuhaaralla/1 000 hiiltä ja erityisesti 0,05 pitkällä ketjuhaaralla/1 000 hiiltä - 1 pitkällä ketjuhaaralla/1000 hiiltä.

Termi "lineaariset etyleeniset polymeerit" tarkoittaa, että etyleenisessä polymeerissä ei ole pitkäketjuisia sivuhaaroja. Toisin sanoen lineaarisesta eteenipolymeeristä puuttuvat pitkäketjuiset haarat, kuten esimerkiksi tavanomaisista lineaarisista matalan tiheyden polyeteenipolymeereistä tai lineaarisesta korkean tiheyden polyeteenipolymeereistä, jotka on valmistettu käyttäen Ziegler-polymerointimenetelmiä (esimerkiksi US-patentti 4 076 698 tai 3 645 992). Termi "lineaariset eteenipolymeerit" ei viittaa haaroittuneeseen korkeapainepolyeteeniin, eteeni/vinyyliasetaattikopolymeereihin tai eteeni/vinyylialkoholikopolymeereihin, joiden alan tuntijat tietävät sisältävän lukuisia pitkäketjuisia haaroja.

Pitkäketjuinen haaroittuminen määritellään tässä vähintään noin 6 hiilen ketjunpituudeksi, jota pitempiä ketjuja ei voida erottaa käyttäen ^{13}C-ydinmagneettista resonanssispektroskopiaa (NMR). Pitkäketjuinen haara voi olla jopa yhtä pitkä kuin polymeerirungon pituus.

Pitkäketjuhaaroittuminen määritetään käyttäen ^{13}C-NMR-spektroskopiaa ja se kvantifioidaan käyttäen Randallin menetelmää (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), s. 285 - 297).

Erinomainen kuvaus, joka koskee olennaiselta osin lineaarisia etyleenisiä polymeerejä sekä menetelmiä niiden valmistamiseksi, löytyy US-hakemuksista sarjanumerot 07/939 281, päivätty 2. syyskuuta 1992, sekä 07/776 130, päivätty 15. lokakuuta 1991.

"Sulajännitys" on mitattu erityisesti suunnitellulla hihnapyörävälittimellä sulaindeksilaitteen yhteydessä. Sulajännitys on se kuormitus, jolla ekstrudaatti tai filamentti tulee ulos kulkiessaan hihnapyörän yli standardinopeudella 30 rpm. Sulajännitysmittaus on samanlainen kuin Toyoseikin valmistama "Melt Tension Tester", ja sitä on kuvannut John Dealy teoksessa Rheometers for Molten Plastics, julkaisija Van Nostrand Reinhold Co. (1982) sivuilla 250 - 251.

SCBDI-luku (lyhytketjuhaarajakautumaindeksi) tai CDBI-luku (koostumusjakautuman haaraindeksi) määritellään sinä painoprosenttiosuutena polymeerimolekyyleistä, jossa komonomeeripitoisuus on 50 %:n sisällä molaarisen kokonaiskomonomeeripitoisuuden mediaanista. Polymeerin CDBI-luku on helppo laskea tuloksista, jotka saadaan alalla tunnetuilla tekniikoilla, kuten esimerkiksi eluointifraktioinnilla lämpötilaa nostamalla (tässä lyhennetty "TREF"), kuten ovat kuvanneet esim. Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol 20, s. 441 (1982), tai US-patentissa 4 798 081. SCBDI-luku tai CDBI-luku tämän keksinnön mukaisilla olennaiselta osin lineaarisilla etyleenisillä polymeereillä on edullisesti suurempi kuin noin 30 %, erityisesti suurempi kuin noin 50 %. Täten nämä olennaiselta osin lineaariset polymeerit ovat homogeenisesti haaroittuneita.

Tässä patentoitavien polymeerien ainutlaatuinen ominaisuus on erittäin odottamaton virtausominaisuus, jossa arvo I_{10}/I_2 on olennaiselta osin riippumaton polydispersiteettiluvusta (eli luvusta M_w/M_n). Tämä on päinvastoin kuin tavanomaisilla polyeteenihartseilla, joilla on sellaiset reologiaominaisuudet, että polydispersiteettiluvun kasvaessa I_{10}/I_2-luku kasvaa myös.

Olennaiselta osin lineaaristen eteeni- tai eteeni/α-olefiinipolymeerien tiheys mitataan standardin ASTM D-

792 mukaan, ja se on yleensä välillä 0,85 g/cm^3 - 0,97 g/cm^3 ja edullisesti välillä 0,87 g/cm^3 - 0,95 g/cm^3.

Olennaiselta osin lineaaristen eteeni- tai eteeni/α-olefiinipolymeerien moolimassa tässä keksinnössä on mukavinta ilmaista käyttäen sulaindeksimittausta standardin ASTM D-1238, tapaus 190 °C/2,16 kg, mukaisesti (muodollisesti tunnetaan "Tapaus (E)":nä sekä I_2:na). Sulaindeksi on kääntäen verrannollinen polymeerin moolimassaan. Siis, mitä korkeampi moolimassa, sitä pienempi sulaindeksi, vaikka suhde ei olekaan lineaarinen. Tässä käytettyjen olennaiselta osin lineaaristen eteeni- tai eteeni/α-olefiinipolymeerien sulaindeksi on yleisesti välillä 0,01 g/10 min - 1 000 g/10 min, edullisesti välillä 0,05 g/10 min - 100 g/10 min ja erityisesti 0,1 g/10 min - 20 g/10 min.

Sellaisia lisäaineita kuten antioksidantteja (esimerkiksi estettyjä fenoliyhdisteitä (esimerkiksi Irganox^R 1010), fosfiitteja (esimerkiksi Irgafos^R 168)), pigmenttejä voidaan myös lisätä näihin polyeteenikoostumuksiin siinä määrin, että ne eivät haittaa tämän patentin hakijoiden löytämiä parannettuja ominaisuuksia.

Etyleeniset polymeeriset materiaalit, jotka ovat seoksia olennaisesti lineaarisesta etyleenisestä polymeeristä ja sopivasta erilaisesta etyleenisestä polymeeristä tai muista luonnollisista tai synteettisistä polymeereistä, ovat mahdollisia. Sopivia erilaisia etyleenisiä polymeerejä ovat matalan (LDPE), keskinkertaisen (MDPE) ja korkean (HDPE) tiheyden polyeteenit (esimerkiksi sellaiset, jotka on valmistettu käyttäen Ziegler-katalyyttejä kuten US-patentissa 4 076 698), eteeni/esterikopolymeerit, eteeni/vinyyliasetaattikopolymeerit, kopolymeerit eteenistä ja etyleenisesti tyydyttymättömästä karboksyylihaposta, α-etyleeniyhdisteiden homo- ja kopolymeerit. Muita sopivia polymeerejä ovat polystyreeni (mukaan lukien iskunkestävän polystyreenin, styreeni-butadieeni-lohkokopolymeerit, po-

lyisopreenin, sekä muut kumit. Seokset, jotka sisältävät suuremman osuuden hartsia, jolla on korkeampi sulamispiste, ovat edullisia. Koostumuksesta riippumatta etyleeninen polymeerimateriaali muodostaa edullisesti yli 50 paino-% ja edullisemmin yli 70 paino-% eteenimonomeeriyksiköitä. Etyleeninen polymeerimateriaali voi koostua kokonaan tai pelkästään eteenimonomeeriyksiköistä. Edullisia seoksia ovat ne, joissa on olennaiselta osin lineaarista eteenipolymeeriä ja muita tavanomaisia eteenipolymeerejä, kuten LDPE:tä, HDPE:tä, eteeni/akryylihappokopolymeeriä (EAA), tai LLDPE:tä.

Tämän keksinnön mukaisten olennaiselta osin lineaaristen polymeerien parantuneen sulaelastisuuden ja työstettävyyden uskotaan olevan tulosta niiden valmistusmenetelmästä. Nämä polymeerit voidaan valmistaa jatkuvatoimisella (vastakohtana panosmenetelmälle) kontrolloidulla polymerointimenetelmällä käyttäen ainakin yhtä reaktoria, mutta ne voidaan valmistaa myös käyttäen useita reaktoreita (esimerkiksi käyttäen monireaktorijärjestelmää, joka on kuvattu US-patentissa 3 914 342) polymerointilämpötilassa ja -paineessa, jotka ovat riittävät tuottamaan polymeerejä, joilla on halutut ominaisuudet. Erään tämän menetelmän suoritusmuodon mukaan polymeerit valmistetaan jatkuvatoimisessa menetelmässä, vastakohtana panosmenetelmälle. Polymerointilämpötila on edullisesti välillä 20 - 250 °C käyttäen pakotetun geometrian katalyyttiteknologiaa. Haluttaessa kapean moolimassajakautuman polymeeriä (M_w/M_n välillä 1,5 - 2,5), jolla on korkeampi I_{10}/I_2-suhde (esimerkiksi I_{10}/I_2 7 tai suurempi, edullisesti 8 tai suurempi, edullisemmin 9 tai suurempi), on eteenipitoisuus reaktorissa edullisesti korkeintaan 8 paino-% reaktorin sisällöstä, erityisesti korkeintaan 4 paino-% reaktorin sisällöstä. Polymerointi suoritetaan edullisesti liuospolymerointimenetelmällä. Yleisesti suhteen I_{10}/I_2 muuttaminen samalla pitäen M_w/M_n suhteellisen matalana tuotettaessa

tässä kuvattuja uusia polymeerejä on funktio reaktorin lämpötilasta ja/tai eteenipitoisuudesta. Matalampi eteenipitoisuus ja korkeampi lämpötila tuottavat yleensä korkeamman I_{10}/I_2-suhteen.

Erillisten polymeerinäytteiden moolimassajakautuma (M_w/M_n) analysoitiin geelipermeaatiokromatografialla (GPC) Waters 150 °C korkean lämpötilan kromatografialaitteistossa, joka oli varustettu kolmella sekahuokoisella kolonnilla (Polymer Laboratories 10^3, 10^4, 10^5 ja 10^6) toimien järjestelmän lämpötilassa 140 °C. Liuotin oli 1,2,4-trikloori-bentseeni, johon valmistettiin 0,3-painoprosenttisia liuoksia näytteistä injektointia varten. Virtausnopeus oli 1,0 ml/min ja injektointitilavuus oli 200 mikrolitraa.

Moolimassan määrittäminen suoritettiin käyttäen kapean moolimassajakautuman polystyreenistandardeja (Polymer Laboratoriesilta) ottaen huomioon niiden eluointitilavuudet. Polyeteenin ekvivalenttimoolimassat määritettiin käyttäen vastaavia Mark-Houwinkin kertoimia polyeteenille ja polystyreenille (kuten Williams ja Word ovat kuvanneet julkaisussa Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol 6, (621) 1968) seuraavan yhtälön johtamiseksi: $M_{polyeteeni} = a * (M_{polystyreeni})^b$. Tässä yhtälössä a = 0,4316 ja b = 1,0. Painokeskimääräinen moolimassa, M_w, laskettiin tavalliseen tapaan käyttäen seuraavaa kaavaa: $M_w = \Sigma w_i * M_i$, jossa w_i ja M_i ovat vastaavasti GPC-kolonnista eluoituvan i:nnen fraktion paino-osuus ja moolimassa.

Reologinen työstöindeksi (PI) mitattiin kaasuekstruusioreometrillä (GER). GER:ä ovat kuvanneet M. Shida, R. N. Shroff ja L. V. Cancio julkaisuissa Polym. Eng. Sci., Vol 17, nro 11, s. 770 (1977) ja John Dealy teoksessa Rheometers for Molten Plastics, julkaisija Van Nostrand Reinhold Co. (1982) sivuilla 97 - 99. Työstöindeksi mitattiin lämpötilassa 190 °C, typpipaineessa 17,2 MPa (2 500 psig) käyttäen 0,75 mm:n halkaisijaa (0,0296"), 20/1 L/D

suutinta, jonka saapumiskulma oli 180 °C. GER-työstöindeksi laskettiin millipoise-yksiköissä seuraavasta yhtälöstä:

$$PI = 2{,}15 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2/(1\,000 \times \text{leikkausnopeus}),$$

jossa

$2{,}15 \times 10^6$ dyn/cm^2 on leikkausnopeus 2 500 psi:n paineessa, ja leikkausnopeus on leikkausnopeus seinämällä esitettynä seuraavalla yhtälöllä:

$$32\,Q'/(60 \text{ sek/min})(0{,}745)(\text{halkaisija} \times 2{,}54 \text{ cm/in})^3,$$

jossa

Q' on ekstruusionopeus (g/min),

0,745 on polyeteenin sulatiheys (g/cm^3) ja

halkaisija on kapillaarin aukon halkaisija (tuumina).

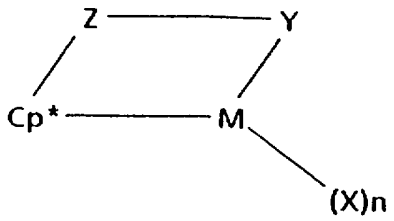
PI-arvo on materiaalin näennäinen viskositeetti mitattuna näennäisellä leikkausjännityksellä 2,15 x 10^6 dyn/cm^2.

Tässä kuvatuilla olennaiselta osin lineaarisilla eteenipolymeereillä PI-arvo on pienempi tai yhtä suuri kuin 70 % vastaavan lineaarisen eteenipolymeerin, jolla on noin sama I_2-arvo ja M_w/M_n, arvosta.

Sopivat pakotetun geometrian katalyytit tässä käytettäviksi sisältävät edullisesti ne pakotetun geometrian katalyytit, jotka on kuvattu US-hakemuksissa sarjanumerot 545 403, päivätty 3. heinäkuuta 1990, 758 654, päivätty 12. syyskuuta 1991, 758 660, päivätty 12. syyskuuta 1991 ja 720 041, päivätty 24. kesäkuuta 1991. US-patentissa 5 026 798 kuvatut monosyklopentadienyyli-siirtymämetalliset etyleenisten yhdisteiden polymerointikatalyytit ovat myös sopivia käytettäviksi tämän keksinnön mukaisten polymeerien valmistuksessa.

Pakotetun geometrian katalyytit, jotka ovat käyttökelpoisia olennaiselta osin lineaarisen etyleenisen polymeerin valmistuksessa, käsittävät metallikompleksin ja kokatalyytin.

Metallikompleksit vastaavat kaavaa (I):



(I)

jossa

M on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmät 3 - 10 tai lantanidisarja;

Cp* on valittu ryhmästä, johon kuuluvat indenyyli, tetrahydroindenyyli, fluorenyyli, oktahydrofluorenyyli, tetrahydrofluorenyyli, tetrahydrofluorenyyli, syklopentadienyyli ja R-substituoitu syklopentadienyyli sitoutuneena η^5-sidosmuodolla M:iin;

X on, erikseen kullakin esiintymiskerralla, anioninen ligandiryhmä, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hydridi, halogenidi, korkeintaan 30 hiiliatomin alkyyli, alkoksi, jossa on yhteensä korkeintaan 30 hiili- ja happiatomia, syanidi, atsidi, asetyyliasetonaatti, korkeintaan 30 hiiliatomin aryyli, aryloksi, jossa on yhteensä korkeintaan 30 hiili- ja happiatomia, norbornyyli ja bentsyyli;

n on 0, 1, 2, 3 tai 4 ja se on 2 pienempi kuin M:n valenssi;

Y on NR", PR", O tai S;

Z CR_2*, CR_2*CR_2, SiR_2*SiR_2*;

R on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyylit, joissa on 1 - 20 hiiliatomia, syaani, norbornyyli, bentsyyli, korkeintaan 20 hiiliatomin aryylit, $(R')_3Si$ ja $(R')_3Ge$;

R' on valittu ryhmästä, johon kuuluvat C_{1-20}-alkyylit ja aryylit, joissa on korkeintaan 20 hiiliatomia;

R" on valittu ryhmästä, johon kuuluvat C_{1-20}-alkyylit ja aryylit, joissa on korkeintaan 20 hiiliatomia, bentsyyli, halogeeniaryylit, joissa on korkeintaan 20 hiili- ja halogeeniatomia, 2-metoksifenyyli, 4-metoksifenyyli ja norbornyyli; ja

R* on valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety, C_{1-20}-alkyylit, halogeenialkyylit, joissa on yhteensä korkeintaan 20 hiili- ja halogeeniatomia, korkeintaan 20 hiiliatomin aryylit ja halogeeniaryylit, joissa on yhteensä korkeintaan 20 hiili- ja halogeeniatomia.

Edulliset metallikompleksit ovat sellaisia kaavan (I) mukaisia, joissa

M on titaani, zirkonium tai hafnium;

X on erikseen jokaisella esiintymiskerrallaan valittu ryhmästä, johon kuuluvat halogenidi, korkeintaan 30 hiiliatomin alkyylit, korkeintaan 30 hiiliatomin aryylit ja bentsyyli;

n on 1 tai 2;

Y on NR";

Z on CR_2*CR_2* tai SiR_2*;

R on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkyylit, joissa on 1 - 20 hiiliatomia, bentsyyli, korkeintaan 20 hiiliatomin aryylit sekä $(R')_3Si$;

R' on valittu ryhmästä, johon kuuluvat C_{1-20}-alkyylit ja aryylit, joissa on korkeintaan 20 hiiliatomia;

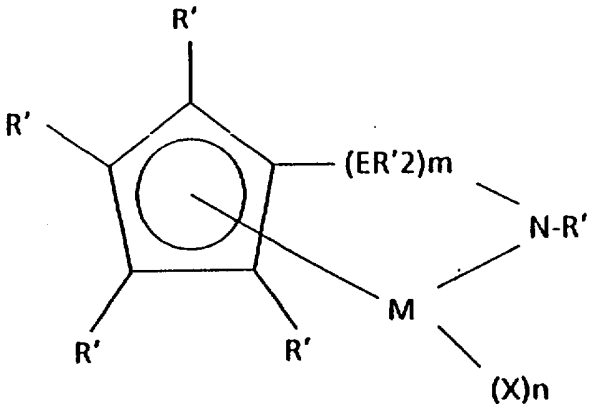
R" on valittu ryhmästä, johon kuuluvat C_{1-20}-alkyylit ja aryylit, joissa on korkeintaan 20 hiiliatomia, sekä bentsyyli; ja

R* on valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety, C_{1-20}-alkyylit sekä korkeintaan 20 hiiliatomin aryylit.

On huomattava, että kompleksi voi esiintyä dimeerinä tai korkeampana oligomeerinä. Edelleen edullisesti ainakin yksi R, Z tai R* on elektroneja luovuttava ryhmä.

Täten erittäin edullisesti Y on typpi- tai fosforipitoinen ryhmä, joka vastaa kaavaa -NR"- tai -PR"-, joissa R" on C_{1-20}-alkyyli, eli alkyyliamido- tai alkyylifosfidoryhmä.

Kaikkein edullisimpia kompleksiyhdisteitä ovat amidosilaani- tai amidoalkaanidiyyliyhdisteet, jotka vastaavat kaavaa (II):



(II)

jossa

M on titaani, zirkonium tai hafnium, sitoutuneena η^5-sidosmuodolla syklopentadienyyliryhmään;

R' on erikseen kullakin esiintymiskerrallaan valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety, silyyli, alkyyli, aryyli ja näiden yhdistelmät, mainitun R':n sisältäessä korkeintaan 10 hiili- tai piiatomia;

E on pii tai hiili;

X on erikseen kullakin esiintymiskerrallaan hydridi, halogeeni, alkyyli, aryyli, aryloksi tai alkoksi, mainitun X:n sisältäessä korkeintaan 10 hiiltä;

m on 1 tai 2; ja

n on 1 tai 2.

Esimerkkejä edellä esitetyistä kaikkein edullisimmista metallikoordinatioyhdisteistä ovat yhdisteet, joissa amidoryhmän R' on metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, pentyyli, heksyyli, (mukaan lukien isomeerit), norbornyyli, bentsyyli tai fenyyli; syklopentadienyyliryhmä on syklopentadienyyli, indenyyli, tetrahydroindenyyli, fluorenyyli tai oktahydrofluorenyyli; R' edellä esitetyissä syklopen-

tadienyyliryhmissä on kullakin esiintymiskerrallaan vety, metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, pentyyli, heksyyli, (mukaan lukien isomeerit), norbornyyli, bentsyyli tai fenyyli; ja X on kloori, bromi, jodi, metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, pentyyli, heksyyli, (mukaan lukien isomeerit), norbornyyli, bentsyyli tai fenyyli.

Erityisiä yhdisteitä ovat: (tert-butyyliamido)(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylizirkoniumdikloridi, (tert-butyyliamido)(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylititaanidikloridi, (metyyliamido)(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylizirkoniumdikloridi, (metyyliamido)(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylititaanidikloridi, (etyyliamido)(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)silaanizirkoniumdikloridi, (tert-butyyliamido)dibentsyyli(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)silaanizirkoniumdibentsyyli, (bentsyyliamido)dimetyyli(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)silaanititaanidikloridi, (fenyylifosfido)dimetyyli(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)silaanizirkoniumdibentsyyli sekä (tert-butyyliamido)dimetyyli(tetrametyyli-η^5-syklopentadineyyli)silaanititaanidimetyyli.

Kompleksit voidaan valmistaa kontaktoimalla metallin M johdannaista sekä syklopentadienyyliyhdisteen Grignard-johdannaisen ryhmän I metallijohdannaista liuottimessa ja erottamalla suolasivutuote. Sopivia liuottimia käytettäviksi metallikompleksien valmistuksessa ovat alifaattiset tai aromaattiset nesteet, kuten sykloheksaani, metyylisykloheksaani, pentaani, heksaani, heptaani, tetrahydrofuraani, dietyylieetteri, bentseeni, tolueeni, ksyleeni, etyylibentseeni, tai näiden seokset.

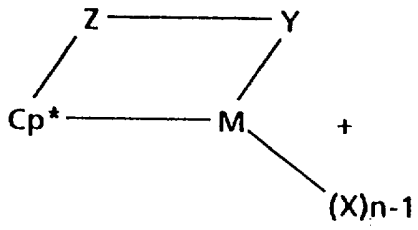
Edullisessa suoritusmuodossa metalliyhdiste on MX_{n+1}, eli M on alemmassa hapetustilassa kuin vastaavassa yhdisteessä, MX_{n+2} ja M:n hapetustila halutussa lopullisessa kompleksissa. Tämän jälkeen voidaan käyttää häiritsemätöntä hapettavaa ainetta kohottamaan metallin hapetustilaa.

Hapettaminen suoritetaan pelkästään kontaktoimalla reagenssejä käyttäen hyväksi liuottimia ja reaktio-olosuhteita, jotka ovat käytössä itse kompleksin valmistuksessa. Termillä "häiritsemätön hapettava aine" tarkoitetaan yhdistettä, jolla on riittävä hapetuspotentiaali kohottamaan metallin hapetustilaa häiritsemättä haluttua kompleksinmuodostusta tai myöhempiä polymerointimenetelmiä. Erityisen sopiva häiritsemätön hapettava aine on AgCl tai orgaaninen halogenidi, kuten metyleenikloridi. Edellä esitettyjä tekniikoita on kuvattu US-hakemuksissa sarjanumerot 545 403, päivätty 3. heinäkuuta 1990, ja 702 475, päivätty 20. toukokuuta 1991.

Lisäksi kompleksit voidaan valmistaa rinnakkaisen US-hakemuksen sarjanumero 778 433, otsikolla "Preparation of Metal Coordination Complex (I)", päivätty Peter Nickiasin ja David Wilsonin nimille 15. lokakuuta 1991, ja rinnakkaisen US-hakemuksen sarjanumero 778 432, otsikolla "Preparation of Metal Coordination Complex (II)", päivätty Peter Nickiasin ja David Wilsonin nimille 15. lokakuuta 1991, mukaisesti.

Sopivia kokatalyyttejä tässä käytettäviksi ovat polymeeriset tai oligomeeriset aluminoksaanit, erityisesti metyylialuminoksaani, samoin kuin inertit, yhteensopivat, koordinoimattomat, ioneja muodostavat yhdisteet. Niin kutsuttu modifioitu metyylialuminoksaani (MMAO) on myös sopiva kokatalyyttinä käytettäväksi. Eräs tekniikka tällaisen modifioidun aluminoksaanin valmistamiseksi on kuvattu US-patentissa 5 041 584. Aluminoksaaneja voidaan myös valmistaa kuten on kuvattu US-patenteissa 5 542 199, 4 544 762, 5 015 749 ja 5 041 585. Edullisia kokatalyyttejä ovat inertit, koordinoimattomat booriyhdisteet.

Ioninen aktiivinen katalyyttilaji, jota voidaan käyttää polymeroitaessa tässä kuvattuja polymeerejä, vastaa kaavaa (III):



(III)

jossa

M, Cp*, X, Y ja Z on määritelty kuten edellä kaavassa (I);

n on 1, 2, 3 tai 4 ja se on 2 pienempi kuin M:n hapetustila; ja

A- on koordinoimaton, yhteensopiva anioni.

Tässä käytettynä nimitys "koordinoimaton, yhteensopiva anioni" tarkoittaa anionia, joka joko ei koordinoi monosyklopentadienyyli- tai substituoidun monosyklopentadienyyliryhmän sisältävää kationia tai joka on ainoastaan heikosti koordinoitunut mainittuun kationiin siten säilyen riittävän labiilina, jotta se voidaan korvata neutraalilla Lewis-emäksellä. Koordinoimaton yhteensopiva anioni viittaa erityisesti sellaiseen yhteensopivaan anioniin, joka toimiessaan varausta tasapainottavana anionina tämän keksinnön mukaisessa katalyyttijärjestelmässä ei siirrä anionista substituenttia tai sen osaa mainittuun kationiin siten muodostaen neutraalin neljästi koordinoidun metalloseenin ja neutraalin metallisivutuotteen. "Yhteensopivat anionit" ovat anioneja, jotka eivät hajoa neutraaleiksi aluksi muodostetun kompleksin hajotessa, eivätkä ne häiritse haluttua myöhempää polymeroitumista tai muita kompleksin käyttötarkoituksia.

Eräs menetelmä sellaisten ionisten katalyyttilajien valmistamiseksi, joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisten polymeerien valmistuksessa käsittää seuraavien ainesten yhdistämisen: a) ainakin yksi ensimmäinen komponentti, joka on mono(syklopentadienyyli)johdannainen alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien 3 - 10 tai lantanidisarjan metallista, sisältäen ainakin yhden subs-

tituentin, joka yhdistyy toisen komponentin kationin kanssa (kuvattu jäljempänä), joka ensimmäinen komponentti kykenee muodostamaan kationin, jolla on muodollisesti koordinaatioluku, joka on yhden vähemmän kuin sen valenssi; ja b) ainakin yksi toinen komponentti, joka on Bronsted-hapon ja koordinoimattoman yhteensopivan anionin suola.

Erityisemmin koordinoimaton, yhteensopiva Bronsted-happosuolan anioni voi muodostaa yhden koordinaatiokompleksin, joka koostuu varausta kantavasta metalli- tai puolimetalliytimestä, joka anioni on sekä kookas että ei-nukleofiilinen. Ilmaisu "puolimetalli", tässä käytettynä, käsittää epämetallit, kuten boorin, fosforin ja vastaavat, joilla on puolimetallisia ominaisuuksia.

Kuvaavia, mutta ei rajoittavia esimerkkejä monosyklopentadienyylimetallikomponenteista (ensimmäisistä komponenteista), joita voidaan käyttää kationisten kompleksien valmistuksessa, ovat titaanin, zirkoniumin, vanadiinin, hafniumin, kromin ja lantaanin johdannaisia. Edullisia komponentteja ovat titaani- tai zirkoniumyhdisteet. Esimerkkejä sopivista monosyklopentadienyylimetalliyhdisteistä ovat hiilivetysubstituoidut monosyklopentadienyylimetalliyhdisteet, kuten (tert-butyyliamido)(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylizirkoniumdimetyyli, (tert-butyyliamido)(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylititaanidimetyyli, (metyyliamido)(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylizirkoniumdibentsyyli, (metyyliamido)(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)-1,2-etaanidiyylititaanidimetyyli, (etyyliamido)(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)metyleenititaanidimetyyli, (tert-butyyliamido)dibentsyyli(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)silaanizirkoniumdibentsyyli, (bentsyyliamido)-dimetyyli(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)silaanititaanidifenyyli ja (fenyylifosfido)dimetyyli(tetrametyyli-η^5-syklopentadienyyli)silaanizirkoniumdibentsyyli.

Tällaiset yhdisteet on helppo valmistaa yhdistämällä vastaava metallikloridisubstituoidun syklopentadienyyliryhmän dilitiumsuolan kanssa, kuten syklopentadienyylialkaanidiyyli-, syklopentadienyyli-silaaniamidi- tai syklopentadienyyli-fosfidiyhdisteen kanssa. Reaktio suoritetaan inertissä nesteessä, kuten tetrahydrofuraanissa, C_{5-10}-alkaaneissa, tolueenissa jne., käyttäen tavanomaisia synteesiolosuhteita. Lisäksi ensimmäiset komponentit voivat olla valmistettuja syklopentadienyyliyhdisteen ryhmän II johdannaisen reaktiolla liuottimessa ja erottamalla suolasivutuote. Syklopentadienyyliyhdisteiden magnesiumjohdannaiset ovat edullisia. Reaktio voidaan suorittaa inertissä liuottimessa, kuten sykloheksaanissa, pentaanissa, tetrahydrofuraanissa, dietyylieetterissä, bentseenissä, tolueenissa tai vastaavien seoksissa. Tuloksena saatavat metallisyklopentadienyylihalogenidikompleksit voidaan alkyloida käyttäen erilaisia tekniikoita. Yleisesti metallisyklopentadienyylialkyyli- tai -aryylikompleksit voidaan valmistaa alkyloimalla metallisyklopentadienyylihalogenidikompleksit alkyyli- tai aryylijohdannaisilla ryhmän I tai ryhmän II metalleista. Edullisia alkyloivia aineita ovat alkyylilitium ja Grignard-johdannaiset käyttäen tavanomaisia synteesitekniikoita. Reaktio voidaan suorittaa inertissä liuottimessa, kuten sykloheksaanissa, pentaanissa, tetrahydrofuraanissa, dietyylieetterissä, bentseenissä, tolueenissa tai vastaavien seoksissa. Edullinen liuotin on seos tolueenista ja tetrahydrofuraanista.

Yhdisteet, jotka ovat käyttökelpoisia toisena komponenttina valmistettaessa ionisia katalyyttejä, jotka ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä, käsittävät kationin, joka on Bronsted-happo, joka kykenee luovuttamaan protonin, sekä yhteensopivan koordinoimattoman anionin. Edullisia anioneja ovat ne, jotka sisältävät yhden koordinaatiokompleksin, joka käsittää varausta kantavan metalli- tai puolimetalliytimen, joka anioni on suhteellisen suuri

(kookas), kyeten stabiloimaan aktiivisen katalyyttilajin (ryhmän 3 - 10 tai lantanidisarjan kationin), joka muodostuu, kun nämä kaksi komponenttia yhdistetään, sekä riittävän labiili, jotta se voidaan korvata etyleenisesti, dietyleenisesti ja asetyleenisesti tyydyttymättömillä aineilla tai muilla neutraaleilla Lewis-emäksillä, kuten eettereillä, nitriileillä ja vastaavilla. Sopivia metalleja ovat silloin, mutta ei näihin rajoittuen, alumiini, kulta, platina ja vastaavat. Sopivia puolimetalleja ovat, mutta ei näihin rajoittuen, boori, fosfori, pii ja vastaavat. Yhdisteet, jotka sisältävät anioneja, jotka sisältävät koordinaatiokomplekseja, jotka sisältävät yhden metalli- tai puolimetalliatomin, ovat luonnollisesti hyvin tunnettuja ja monia niistä, erityisesti sellaisia yhdisteitä, jotka sisältävät yhden booriatomin anioniosassa, on saatavissa kaupallisesti. Tässä valossa suolat, jotka sisältävät anioneja, jotka muodostuvat koordinaatiokompleksista, joka sisältää yhden booriatomin, ovat edullisia.

Erittäin edullisesti toinen komponentti, joka on käyttökelpoinen tämän keksinnön mukaisten katalyyttien valmistuksessa, voidaan esittää seuraavalla yleisellä kaavalla:

$$(L\text{-}H)^+ \ [A]^-$$

jossa

L on neutraali Lewis-emäs;

$(L\text{-}H)^+$ on Bronsted-happo; ja

$[A]^-$ on yhteensopiva, koordinoimaton anioni.

Edullisemmin $[A]^-$ vastaa kaavaa

$$[M'Q_q]^-$$

jossa

M' on metalli tai puolimetalli, joka on valittu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmistä 5 - 15;

Q on erikseen jokaisella esiintymiskerrallaan valittu ryhmästä, johon kuuluvat hydridi-, dialkyyliamido-, halogenidi-, alkoksidi-, aryloksidi-, hiilivety- ja substituoidut hiilivetyradikaalit, joissa on korkeintaan 20 hiiltä, sillä varauksella että Q ei ole useammalla kuin yhdellä esiintymiskerrallaan halogenidi; ja

q on yhden suurempi kuin M':n valenssi.

Booria sisältävät toiset komponentit, jotka ovat erityisen edullisia tämän keksinnön mukaisten katalyyttien valmistuksessa, voidaan esittää seuraavalla yleisellä kaavalla:

$$[L\text{-}H]^+ [BQ_4]^-$$

jossa

L on neutraali Lewis-emäs;

$[L\text{-}H]^+$ on Bronsted-happo;

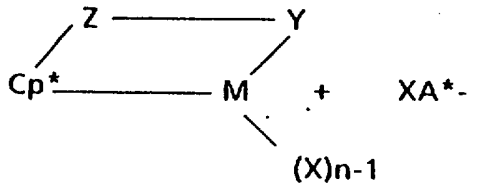
B on boori valenssitilassa 3; ja

Q on kuten edellä määriteltiin.

Kuvaavia, mutta eivät rajoittavia esimerkkejä booriyhdisteistä, joita voidaan käyttää toisena komponenttina valmistettaessa tämän keksinnön mukaisia parannettuja katalyyttejä, ovat trialkyylisubstituoidut ammoniumsuolat, kuten trietyyliammoniumtetrafenyyliboraatti, tripropyyliammoniumtetrafenyyliboraatti, tris(n-butyyli)ammoniumtetrafenyyliboraatti, trimetyyliammoniumtetrakis(p-tolyyli)boraatti, tributyyliammoniumtetrakis(pentafluorifenyyli)boraatti, tripropyyliammoniumtetrakis(2,4-dimetyylifenyyli)boraatti, tributyyliammoniumtetrakis(3,5-dimetyylifenyyli)boraatti, trietyyliammoniumtetrakis(3,5-di-trifluorimetyylifenyyli)boraatti ja vastaavat. Sopivia ovat myös N,N-dialkyylianiliinisuolat, kuten N,N-dimetyylianiliinitetrafenyyliboraatti, N,N-dietyylianiliinitetra-

fenyyliboraatti, N,N-dimetyyli-2,4,6-trimetyylianiliinitetrafenyyliboraatti ja vastaavat; dialkyyliamminiumsuolat, kuten di(i-propyyli)ammoniumtetrakis(pentafluorifenyyli)boraatti,disykloheksyyliammoniumtetrafenyyliboraatti ja vastaavat; sekä triaryylifosfoniumsuolat kuten trifenyylifosfoniumtetrafenyyliboraatti, tri(etyylifenyyli)-fosfoniumtetrakis-pentafluorifenyyliboraatti ja tri(dimetyylifenyyli)fosfoniumtetrafenyyliboraatti.

Edullisia tällä tavoin muodostettuja ionisia katalyyttejä ovat ne, joilla on rajoittava varauksen erottama rakenne, joka vastaa kaavaa (IV):



(IV)

jossa

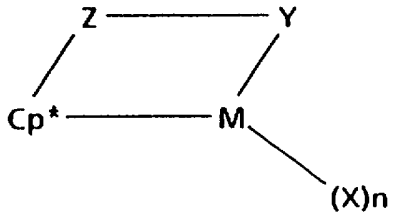
M on titaani, zirkonium tai hafnium;

Cp*, X ja Z on määritelty kuten kaavassa (I);

n on 1, 2, 3 tai 4 ja se on 2 vähemmän kuin M:n hapetustila; ja

XA*- on $-XB(C_6F_5)_3$.

Tämä kationisten kompleksien luokka voidaan helpoiten valmistaa kontaktoimalla metalliyhdistettä, joka vastaa kaavaa (V):



(V)

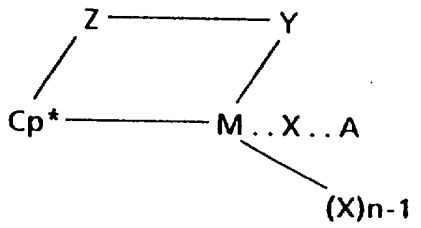
jossa

Cp*, M ja n ovat kuten edellä määriteltiin kaavalle (IV), tris(pentafluorifenyyli)boraanikokatalyytillä olo-

suhteissa, jotka aiheuttavat X:n poistumisen ja anionin $-XB(C_6F_5)_3$ muodostumisen.

Edellä esitetyssä ionisessa katalyytissä X on edullisesti C_{1-10}-hiilivety, edullisimmin metyyli.

Kaavasta (V) käytetään nimitystä rajoittava varauksen erottama rakenne. Edellytetään kuitenkin, että erityisesti kiinteässä muodossa katalyytti ei mahdollisesti ole täysin varauksen erottama. Toisin sanoen ryhmä X saattaa säilyttää osittaisen kovalenttisen sidoksen metalliatomiin M. Täten nämä katalyytit voidaan vaihtoehtoisesti kuvata niin että niillä on kaava (VI):



(VI)

Nämä katalyytit on edullista valmistaa kontaktoimalla ryhmän 4 tai lantanidimetallin johdannaista tris(pentafluorifenyyli)boraanilla inertissä liuottimessa kuten orgaanisessa nesteessä. Tris(pentafluorifenyyli)boraani on yleisesti saatavissa oleva Lewis-happo, jota voidaan helposti valmistaa tunnetuilla tekniikoilla. Tätä yhdistettä ovat kuvanneet Marks et al. julkaisussa J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 3623 - 3625, käytettäväksi zirkonoseenien alkyylien poistamiseen.

Kaikki viittaukset alkuaineiden jaksolliseen järjestelmään tässä teksissä viittaavat CRC Press, Inc.:n 1989 julkaisemaan ja kopiointioikeuksien suojaamaan alkuaineiden jaksolliseen järjestelmään. Myös kaikki viittaukset ryhmään tai ryhmiin tarkoittavat ryhmää tai ryhmiä, jotka esiintyvät tässä alkuaineiden jaksollisessa järjestelmässä, käyttäen IUPAC:n järjestelmää ryhmien numeroinnissa.

Muut yhdisteet, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisissa katalyyttikoostumuksissa, erityisesti yhdisteet, jotka sisältävät muita ryhmän 4 tai lantanidimetalleja, ovat luonnollisesti alan tuntijoille ilmeisiä.

Polymerointiolosuhteet tämän keksinnön mukaisten polymeerien valmistamiseksi ovat yleisesti niitä, jotka ovat käyttökelpoisia liuospolymerointimenetelmässä, vaikka tämän keksinnön soveltaminen ei rajoitu niihin. Slurry- ja kaasufaasipolymerointimenetelmien uskotaan myös olevan käyttökelpoisia, edellyttäen että käytetään oikeita katalyyttejä ja polymerointiolosuhteita.

Useamman reaktorin polymerointimenetelmät ovat myös käyttökelpoisia tässä keksinnössä, kuten ne, joita on kuvattu US-patentissa 3 914 342. Useampia reaktoreita voidaan käyttää sarjassa tai rinnakkain käyttäen ainakin yhtä pakotetun geometrian katalyyttiä ainakin yhdessä reaktoreista.

Yleisesti tämän keksinnön mukaista jatkuvatoimista polymerointia voidaan suorittaa olosuhteissa, jotka ovat alalla aiemmin tunnettuja Ziegler-Natta- tai Kaminsky-Sinn-tyyppisille polymerointireaktioille, eli lämpötiloissa välillä 0 - 250 °C ja paineissa ilmakehän paineesta 1 000 kertaa ilmakehän paineeseen (100 MPa). Suspensiota, liuosta, slurryä, kaasufaasia tai muita prosessiolosuhteita voidaan käyttää haluttaessa. Kantaja-ainetta voidaan käyttää, mutta edullisesti näitä katalyyttejä käytetään homogeenisella (eli liukoisella) tavalla. On luonnollisesti otettava huomioon, että aktiivinen katalyyttijärjestelmä muodostuu in situ, jos sen katalyytti- ja kokatalyyttikomponentit lisätään suoraan polymerointiprosessiin ja mainitussa polymerointiprosessissa käytetään sopivaa liuotinta tai laimennusainetta, mukaan lukien kondensoituneen monomeerin. On kuitenkin edullista muodostaa aktiivinen katalyytti erillisessä vaiheessa sopivassa liuottimessa ennen sen lisäämistä polymerointiseokseen.

Erinomainen kuvaus menetelmistä eteenipolymeerivaahtorakenteiden valmistamiseksi ja niiden työstämisestä löytyy C. P. Parkin kirjoituksesta "Polyolefin Foam", luku 9, Handbook of Polymer Foams and Technology, toimittaneet D. Klempner ja K. C. Frisch, Hanser Publishers, München, Wien, New York, Barcelona (1991).

Tämä vaahtorakenne voidaan valmistaa tavanomaisella ekstruusiovaahdotusmenetelmällä. Rakenne valmistetaan yleensä lämmittämällä etyleenistä polymeerimateriaalia plastisoidun tai sulan polymeerimateriaalin muodostamiseksi lisäämällä siihen vaahdotusainetta vaahdottuvan geelin muodostamiseksi ja ekstrudoimalla tämä geeli läpi suuttimesta vaahtotuotteen muodostamiseksi. Ennen sekoittamista vaahdotusaineen kanssa polymeeri lämmitetään lämpötilaan, joka on sen lasiutumislämpötila tai sulamispiste tai näiden yläpuolella. Vaahdotusaine voidaan sisällyttää tai sekoittaa sulaan polymeerimateriaaliin millä tahansa alalla tunnetulla keinolla, kuten ekstruuderilla, sekoittajalla, blenderillä tai vastaavalla. Vaahdotusaine sekoitetaan sulaan polymeerimateriaaliin kohotetussa paineessa, joka on riittävä estämään sulan polymeerimateriaalin merkittävän paisumisen ja yleisesti dispergoimaan vaahdotusaineen tasaisesti polymeeriin. Valinnaisesti voidaan ydintämisainetta sekoittaa polymeerisulaan tai kuivasekoittaa polymeerimateriaaliin ennen plastisointia tai sulatusta. Vaahdottuva geeli jäähdytetään tyypillisesti alempaan lämpötilaan vaahtorakenteen fysikaalisten ominaisuuksien optimoimiseksi. Sitten geeli ekstrudoidaan tai kuljetetaan läpi halutun muotoisesta suuttimesta vyöhykkeeseen, jossa on alennettu tai matalampi paine vaahtorakenteen muodostamiseksi. Alemman paineen vyöhyke on paineessa, joka on alempi kuin se, jossa vaahdottuvaa geeliä pidetään ennen ekstrudointia suuttimen läpi. Tämä alempi paine voi olla ilmakehän painetta korkeampi tai alempi (alipaine), mutta se on edullisesti ilmakehän paineen tasolla.

Tämän keksinnön mukainen vaahtorakenne voidaan muodostaa yhteenliittyneiden nauhojen muodossa ekstrudoimalla etyleeninen polymeeri läpi moniaukkoisesta suuttimesta. Nämä aukot on järjestetty siten että kontakti sulan ekstrudaatin vierekkäisten virtojen välillä tapahtuu vaahdottumisprosessin aikana ja kosketukseen joutuvat pinnat kiinnittyvät toisiinsa riittävällä adheesiolla, jotta tämä johtaa yhtenäiseen vaahtorakenteeseen. Suuttimesta ulos tulevat sulan ekstrudaatin virrat ottavat nauhojen tai profiilien muodon, ja ne vaahdottuvat, koskettavat toisiinsa ja liittyvät yhteen halutulla tavalla muodostaen yhtenäisen rakenteen. Yhteen liittyneiden yksittäisten nauhojen tai profiilien tulisi mielellään pysyä kiinnittyneinä yhtenäiseen rakenteeseen nauhojen delaminoitumisen estämiseksi vaahdon valmistuksessa, muotoilussa ja käytössä kohdattavien rasitusten alaisena. Laitteistoja ja menetelmiä vaahtorakenteiden muodostamiseksi yhteen liittyneiden nauhojen muodossa on esitetty US-patenteissa 3 573 152 ja 4 824 720.

Tämä vaahtorakenne voidaan muodostaa myös vaiheittaisella ekstruusiomenetelmällä jollainen on esitetty US-patentissa 4 323 528. Tässä menetelmässä valmistetaan matalan tiheyden vaahtorakenteita, joilla on suuri lateraalinen poikkileikkauspinta-ala: 1) muodostamalla paineenalaisena geeli eteenipolymeerimateriaalista ja vaahdotusaineesta lämpötilassa, jossa geelin viskositeetti on riittävä pitämään vaahdotusaineen geelissä, kun geelin annetaan paisua; 2) ekstrudoimalla tämä geeli pitovyöhykkeeseen, joka pidetään lämpötilassa ja paineessa, jotka eivät salli geelin vaahdottumista, tämän pitovyöhykkeen käsittäessä ulostulosuuttimen, joka rajaa aukon alemman paineen vyöhykkeeseen, jossa geeli vaahdottuu, sekä avattavan portin, joka sulkee tämän suutinaukon; 3) avaamalla aukko jaksottaisesti; 4) olennaisesti samanaikaisesti kohdistamalla mekaanista painetta liikkuvan puskurin avulla gee-

liin sen työntämiseksi pitovyöhykkeeltä läpi suutinaukosta alemman paineen vyöhykkeeseen nopeudella, joka on suurempi kuin nopeus, jolla tapahtuu merkittävää vaahdottumista suutinaukossa ja pienempi kuin se, jolla muodostuu merkittäviä epäsäännöllisyyksiä poikkileikkauspinta-alassa tai muodossa; ja 5) sallimalla ulos työnnetyn geelin paisuminen rajoittamatta ainakin yhdessä suunnassa vaahtorakenteen muodostamiseksi.

Tämä vaahtorakenne voidaan muodostaa myös silloittumattomina vaahtohelminä, jotka sopivat kappaleiden muovaamiseen. Näiden vaahtohelmien valmistamiseksi erillisiä hartsipartikkeleita, kuten granuloituja hartsipartikkeleita, suspendoidaan nestemäiseen väliaineeseen, johon ne ovat olennaiselta osin liukenemattomia, kuten veteen; impregnoidaan vaahdotusaineella lisäämällä vaahdotusaine nestemäiseen väliaineeseen kohotetussa paineessa ja lämpötilassa autoklaavissa tai muussa paineastiassa; ja puretaan nopeasti ilmakehään tai alennetun paineen alueeseen paisuttamiseksi vaahtohelmien muodostamiseksi. Tämä menetelmä on kuvattu hyvin US-patenteissa 4 379 859 ja 4 464 484.

Edellä mainitun menetelmän johdannaisessa voidaan suspendoituihin pelletteihin imeyttää styreenimonomeeriä ennen impregnointia vaahdotusaineella oksasinterpolymeerin muodostamiseksi etyleenisen polymeerimateriaalin kanssa. Polyeteeni/polystyreeni-interpolymeerihelmet jäähdytetään ja puretaan astiasta olennaisesti paisuttamattomina. Sitten nämä helmet paisutetaan ja muovataan tavanomaisella paisutettujen polystyreenihelmien muovausmenetelmällä. Menetelmää polyeteeni/polystyreeni-interpolymeerihelmien valmistamiseksi on kuvattu US-patentissa 4 168 353.

Sitten vaahtohelmet voidaan muovata millä tahansa alalla tunnetulla keinolla, kuten panostamalla vaahtohelmet muottiin, puristamalla muottia helmien puristamiseksi kokoon ja lämmittämällä helmiä esimerkiksi höyryllä hel-

mien yhteensulautumisen ja -hitsautumisen aiheuttamiseksi kappaleen muodostamiseksi. Valinnaisesti helmet voidaan impregnoida ilmalla tai muulla vaahdotusaineella kohotetussa paineessa ja lämpötilassa ennen panostusta muottiin. Lisäksi helmiä voidaan lämmittää ennen panostusta. Sitten vaahtohelmet voidaan muovata blokeiksi tai muotokappaleiksi sopivalla alalla tunnetulla muovausmenetelmällä. (Eräitä näistä menetelmistä on kuvattu US-patenteissa 3 504 068 ja 3 953 558.) Erinomaisia kuvauksia edellä esitetyistä menetelmistä ja muovausmenetelmistä on esitetty C. P. Parkin edellä mainitussa julkaisussa sivulla 191, sivuilla 197 - 198 ja sivuilla 227 - 229.

Vaahdotusaineet, jotka ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön mukaisen vaahtorakenteen valmistuksessa, käsittävät epäorgaanisia aineita, orgaanisia vaahdotusaineita ja hajoavia kemiallisia vaahdotusaineita. Sopivia epäorgaanisia vaahdotusaineita ovat hiilidioksidi, typpi, argon, vesi, ilma, typpi ja helium. Orgaanisia vaahdotusaineita ovat alifaattiset hiilivedyt, joissa on 1 - 6 hiiliatomia, alifaattiset alkoholit, joissa on 1 - 3 hiiliatomia, sekä kokonaan tai osittain halogenoidut alifaattiset hiilivedyt, joissa on 1 - 4 hiiliatomia. Alifaattisia hiilivetyjä ovat metaani, etaani, propaani, n-butaani, isobutaani, n-pentaani, isopentaani ja neopentaani. Alifaattisia alkoholeja ovat metanoli, etanoli, n-propanoli ja isopropanoli. Kokonaan ja osittain halogenoituja alifaattisia hiilivetyjä ovat fluorihiilet, kloorihiilet ja kloorifluorihiilet. Esimerkkejä fluorihiilistä ovat metyylifluoridi, perfluorimetaani, etyylifluoridi, 1,1-difluorietaani (HFC-152a), 1,1,1-trifluorietaani (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluorietaani (HFC-134a), pentafluorietaani, difluorimetaani, perfluorietaani, 2,2-difluoripropaani, 1,1,1-trifluoripropaani, perfluoripropaani, diklooripropaani, difluoripropaani, perfluoributaani, perfluorisyklobutaani. Osittain halogenoituja kloorihiiliä ja kloori-

fluorihiiliä tässä keksinnössä käytettäviksi ovat metyylikloridi, metyleenikloridi, etyylikloridi, 1,1,1-trikloorietaani, 1,1-dikloori-1-fluorietaani (HCFC-141b), 1-kloori-1,1-difluorietaani (HCFC-142b), 1,1-dikloori-2,2,2-trifluorietaani (HCFC-123) ja 1-kloori-1,2,2,2-tetrafluorietaani (HCFC-124). Kokonaan halogenoituja kloorifluorihiiliä ovat trikloorimonofluorimetaani (CFC-11), diklooridifluorimetaani (CFC-12), triklooritrifluorietaani (CFC-113), 1,1,1-trifluorietaani, pentafluorietaani, dikloori-tetrafluorietaani (CFC-114), klooriheptafluoripropaani ja diklooriheksafluoripropaani. Kemiallisia vaahdotusaineita ovat atsodikarbonamidi, atsodi-isobutyronitriili, bentseenisulfonhydratsidi, 4,4-oksibentseenisulfonyylisemikarbatsidi, p-tolueenisulfonyylisemikarbatsidi, bariumatsodikarboksylaatti, N,N'-dimetyyli-N,N'-dinitrosotereftalamidi sekä trihydratsiinitriatsiini. Edullisia vaahdotusaineita ovat isobutaani, HFC-152a sekä edellä mainittujen seokset.

Polymeerisulamateriaaliin vaahtoa muodostavan polymeerigeelin valmistamiseksi lisättävä vaahdotusaineen määrä on välillä 0,2 - 5,0, edullisesti välillä 0,5 - 3,0 ja kaikkein edullisimmin välillä 1,0 - 2,50 grammamoolia polymeerikiloa kohti.

Tähän vaahtorakenteeseen voidaan lisätä erilaisia lisäaineita, kuten stabiilisuuden kontrollointiaineita, ydintämisaineita, epäorgaanisia täyteaineita, pigmenttejä, antioksidantteja, happokaappaajia, ultraviolettivaloa absorboivia aineita, palamista hidastavia aineita, työstöapuaineita ja ekstruusioapuaineita.

Tähän vaahtoon voidaan lisätä stabiilisuuden kontrollointiainetta parantamaan sen mittastabiilisuutta. Edullisia aineita ovat C_{10-24}-rasvahappojen amidit ja esterit. Tällaisia aineita on esitetty US-patenteissa 3 644 230 ja 4 214 054. Edullisimpia aineita ovat stearyylistearamidi, glyserolimonostearaatti, glyserolimonobehenaatti ja sorbitolimonostearaatti. Tällaisia stabiili-

suuden hallinta-aineita käytetään tyypillisesti määränä noin 0,1 - noin 10 osaa 100 osaa polymeeriä kohti.

Tällä vaahtorakenteella on erinomainen mittastabiilisuus. Edulliset vaahdot palauttavat 80 % tai enemmän alkuperäisestä tilavuudestaan kuukauden ajan alkuperäisen tilavuuden ollessa mitattu 30 sekunnin sisällä vaahdon paisutuksen jälkeen. Tilavuus mitataan sopivalla menetelmällä kuten syrjäytetyn veden tilavuudella.

Lisäksi voidaan lisätä ydintämisainetta vaahtosolujen koon säätämiseksi. Edullisia ydintämisaineita ovat epäorgaaniset aineet, kuten kalsiumkarbonaatti, talkki, savi, titaanioksidi, piidioksidi, bariumsulfaatti, piimaa, sitruunahapon ja natriumbikarbonaatin seokset ja vastaavat. Käytettävä ydintämisaineen määrä voi olla alueella noin 0,01 - noin 5 paino-osaa 100 osaa polymeerihartsia kohti.

Tämä vaahtorakenne on olennaiselta osin silloittumaton tai silloittamaton. Vaahtorakenteen muodostava alkenyyliaromaattinen polymeerimateriaali on olennaiselta osin silloittumatonta. Vaahtorakenne sisältää 5 paino-% tai enemmän geeliä mitattuna ASTM-menetelmällä D-2765-84, menetelmä A. Kevyt silloittumisen aste, joka esiintyy ilman silloitusaineen tai säteilytyksen käyttöä, on sallittu.

Tämän vaahtorakenteen tiheys on alle 250, edullisesti alle 100 ja edullisimmin 10 - 70 kg/m^3. Vaahdon keskimääräinen solukoko on välillä 0,05 - 5,0, edullisemmin 0,2 - 2,0 ja edullisimmin 0,3 - 1,8 mm standardin ASTM D3576 mukaan.

Tämä vaahtorakenne voi olla missä tahansa alalla tunnetussa fysikaalisessa muodossa, kuten ekstrudoituna levynä, tankona, lankkuna tai profiileina. Vaahtorakenne voi olla muodostettu myös muovaamalla paisuuntuvia helmiä mihin tahansa edellä esitetyistä muodoista tai mihin tahansa muuhun muotoon.

Tämä vaahtorakenne voi olla umpisoluista tai avosoluista. Vaahto sisältää edullisesti 80 % tai enemmän umpinaisia soluja standardin ASTM D2856-A mukaan.

Seuraavat ovat esimerkkejä tästä keksinnöstä, eikä niitä tule käsittää rajoittaviksi. Ellei toisin ole esitetty, kaikki prosenttiosuudet, osat tai osuudet ovat painon mukaan suhteessa kokonaispainoon.

Taulukko A esittää fysikaaliset ominaisuudet tietyistä olennaiselta osin lineaarisista matalan tiheyden polyeteenihartseista (CGCT-hartsit), tavanomaisesta LLDPE-hartsista sekä tavanomaisesta lineaarisesta ultramatalan tiheyden (ULLDPE) hartsista. CGCT-hartsit valmistettiin jatkuvatoimisella polymerointimenetelmällä pakotetun geometrian katalyytillä, kuten on esitetty US-hakemuksessa sarjanro 07/776 130. CGCT-hartsit on esitetty "CG":llä ja LLDPE- ja ULLDPE-hartsit on esitetty "ZN"-etuliitteillä hartsin määrittelyssä. Seuraavissa esimerkeissä ja vertailuesimerkeissä valmistettiin CGCT-hartseista ja ULLDPE- ja LLDPE-hartseista vaahtoja.

Taulukko A

CGCT-hartsien ja LLDPE-hartsin fysikaaliset ominaisuudet

Hartsin määrittely	M.I. (dg/min)[1]	M_w/M_n	Tiheys (g/cm^3)[2]	I_{10}/I_2	T_m (°C)[3]	Sulajännitys (g)[4]
CG1	1,06	2,090	0,9018	7,61	95,3	1,46
CG2	0,87	1,884	0,9394	8,55	126,6	1,88
CG3	0,57	1,903	0,8730	7,22	55,5	3,17
CG4	2,00	1,793	0,9014	6,45	95,6	0,71
CG5	5,17	1,900	0,8732	7,65	60,6	0,35
CG6	0,98	2,190	0,9016	8,80	95,3	1,90
ZN1[5]	0,80	4,25	0,9050	8,70	121,3	1,32
ZN2[6]	1,00	--	0,9350	--	128,0	--

[1]Hartsin sulaindeksi desigrammoina minuutissa määritettynä menetelmällä ASTM 1238, osa E

[2]Hartsin tiheys grammoina kuutiosenttimetriä kohti.

[3]Hartsin sulamispiste celsiusasteina määritettynä DSC:llä (differentiaalipyyhkäisykalorimetri) (endotermihuippu lämmitettäessä nopeudella 10 °C/min)

[4]Hartsin sulajännitys grammoina

[5]ZN1 on ULLDPE (Attane 4203 Dow Chemical Companylta)

[6]ZN2 on LLDPE (Dowlex 2038 Dow Chemical Companylta)

106866

Esimerkki 1 ja vertailuesimerkki 1

Valmistettiin tämän keksinnön mukaiset etyleeniset polymeerivaahdot hartseista CG1 ja CG2. Niiden ekstruusiovaahdotettavuutta ja fysikaalisia ominaisuuksia verrattiin etyleenisiin polymeerivaahtoihin, jotka oli valmistettu tavanomaisista LLDPE-hartseista (ZN1 ja ZN2).

Tässä esimerkissä käytetty laitteisto oli 25 mm:n (1 tuuma) ruuvityyppinen ekstruuderi, jossa oli lisävyöhykkeet sekoitusta ja jäähdytystä varten tavallisten peräkkäisten syöttö-, mittaus- ja sekoitusvyöhykkeiden jälkeen. Ekstruuderin putkeen oli tehty aukko vaahdotusainetta varten mittaus- ja sekoitusvyöhykkeiden väliin. Jäähdytysvyöhykkeen päähän oli kiinnitetty suutinaukko, jonka ulostulo oli muodoltaan suorakulmainen. Tämän aukon korkeus, jota jäljempänä kutsutaan suutinväliksi, oli säädettävä, kun taas sen leveys oli kiinteästi 3,68 mm (0,145 tuumaa).

Raemaiset hartsit syötettiin ekstruuderin suppiloon ja niitä ekstrudoitiin tasaisella nopeudella 1,8 kg/h (4 lb/h) säätämällä ruuvin pyörimisnopeutta. Kokeessa 1.1, jossa käytettiin alemman tiheyden hartsia, lisättiin kaksi osaa stearyylistearamidia sataa osaa polymeeriä kohti mittastabiilisuuden parantamiseksi. Stearyylistearamidi oli Witco Corporationin Kemamide S-180. Stearyylistearamidi esisekoitettiin hartsirakeisiin. Ekstruuderin vyöhykkeissä ylläpidetyt lämpötilat olivat 175 °C syöttövyöhykkeessä, 180 °C sulatusvyöhykkeessä, 190 °C mittausvyöhykkeessa ja 210 °C sekoitusvyöhykkeessä. Ruiskutusporttiin ruiskutettiin HCFC-142b-vaahdotusainetta ennalta määrätyllä nopeudella. Jäähdytysvyöhykkeen lämpötila ja aukon suutin säädettiin kussakin kokeessa siten että saatiin paras vaahto.

Kuten taulukossa B on esitetty, tuottivat CGCT-hartsit hyvälaatuisia vaahtoja, joilla oli suhteellisen suuri solukoko ja poikkileikkauskoko. Nämä hartsit voitiin

vaahdottaa suhteellisen matalassa lämpötilassa näille polymeerien tiheyksille.

CGCT-hartsivaahdoilla oli hyvä mittastabiilisuus. Kokeen 1.1 vaahdolla oli suhteellisen vähäinen avointen solujen pitoisuus (24 %), ja se kutistui aluksi jossain määrin, mutta se palautti yli 90 % alkuperäisestä tilavuudestaan vanhentamisen aikana.

Tätä vastoin vaahdot, jotka valmistettiin kokeissa 1.3 ja 1.4 tavanomaisista LLDPE-hartseista eivät olleet tyydyttäviä johtuen pienemmästä solukoosta ja poikkileikkauskoosta. Kokeen 1.3 vaahto painui osittain kokoon, ja siinä oli suuri määrä avoimia soluja (70 %). Hartsin suhteellisen korkea vaahdotuslämpötila (115 °C) haittasi sen vaahdottuvuutta. Korkeamman tiheyden LLDPE-hartsi kokeessa 1.4 paisui vaahdoksi, jolla oli suhteellisen matala avoimien solujen pitoisuus, mutta sillä esiintyi virtauksen epästabiilisuutta mikä johti epätasaisiin vaahdon kuoriin.

Taulukko B

CGCT-hartsien ja LLDPE-hartsien vaahdot

Koe nro	Käytetty hartsi[1]	BA-taso[2]	Vaahdon lpt[3]	Vaahdon koko[4]	Vaahdon tiheys[5]	Solu-koko[6]	Avo-soluja[7]	Vaahdon laatu[8]
1.1	CG1	1,9	98	0,84	41	0,74	24	H
1.2	CG2	1,7	120	0,48	38	0,34	55	H
1.3*	ZN1	1,9	115	0,14	46	0,15	70	OL
1.4*	ZN2	1,7	123	0,36	32	0,15	20	SM

* Ei tämän keksinnön mukainen esimerkki

[1]Viittaavat hartsien ominaisuuksien osalta taulukkoon A

[2]Grammamoolia vaahdotusainetta sekoitettu kilogrammaan polymeeriä (mpk)

[3]Sulalämpötilan optimi, joka tuotti parhaan vaahdon, celsiusasteina

[4]Vaahtokappaleen poikkileikkauspinta-ala neliösenttimetreinä

[5]Kuukauden vanhan vaahtokappaleen tiheys kilogrammoina kuutiosenttimetriä kohti

[6]Solukoko millimetreinä määritettynä menetelmällä ASTM D3576

[7]Avointen solujen pitoisuus prosenttiosuutena määritettynä menetelmällä ASTM 2856-A

[8]Vaahtokappaleen laatu: H = hyvä; E = erinomainen; T = tyydyttävä; Hu = huonolaatuinen vaahto, jossa oli kovia kuoria, jotka johtuivat pintasolujen luhistumisesta; OL = osittain luhistunut vaahto; SM = sulan murtumisesta johtuva epäsäännöllinen vaahtonauha

106866

Esimerkki 2

Valmistettiin tämän keksinnön mukainen etyleeninen polymeerinen vaahto käyttäen hartsia CG3.

Käytetty laitteisto ja koemenettely olivat olennaiselta osin samat kuin esimerkissä 1, lukuun ottamatta stabiilisuuden säätöainetta, ekstruuderin vyöhykkeiden lämpötiloja ja vaahdotusaineen määrää. Stabiilisuuden säätöaineena käytettiin 2 osaa glyserolimonostearaattia (GMS) 100 osaa hartsia kohti (pph). Ekstruuderin vyöhykkeissä pidetyt lämpötilat olivat 120 °C syöttövyöhykkeessä, 160 °C sulatusvyöhykkeessä, 180 °C mittausvyöhykkeessä ja 195 °C sekoitusvyöhykkeessä. Ruiskutusporttiin ruiskutettiin tasaisesti HCFC-142b-vaahdotusainetta nopeudella 2,2 grammamoolia kiloa hartsia kohti (mpk). Sula jäähdytettiin noin 66 °C:seen ennen ekstruusiota suuttimen läpi.

Saatiin aikaan tyydyttävä vaahto, jonka poikkileikkaus oli 1,4 cm^2, tiheys 45 kg/m^3, solukoko 1,2 mm ja avointen solujen pitoisuus 49 %. Vaahto oli mittastabiili, erittäin pehmeä ja kimmoisa.

Esimerkki 3

Valmistettiin tämän keksinnön mukainen etyleeninen polymeerinen vaahto käyttäen hartsia CG4.

Laitteisto ja koemenettely olivat olennaiselta osin samat kuin esimerkissä 1, lukuun ottamatta stabiilisuuden säätöainetta, ekstruuderin vyöhykkeiden lämpötiloja ja vaahdotusaineen määrää. Ekstruuderin vyöhykkeissä pidetyt lämpötilat olivat 120 °C syöttövyöhykkeessä, 165 °C sulatusvyöhykkeessä, 190 °C mittausvyöhykkeessä ja 195 °C sekoitusvyöhykkeessä. Glyserolimonostearaattia (GMS) käytettiin stabiilisuuden säätöaineena määränä 2 pph. Tämän esimerkin kokeissa käytettiin kahta vaahdotusainetyyppiä: HCFC-142b ja 80/20-mooliseosta HFC-152a:sta ja etanolista (EtOH).

Tuotettiin laadultaan erinomaisia vaahtoja, kun sula jäähdytettiin noin 93 °C:seen ennen ekstrudointia

suuttimen läpi. Kuten taulukosta C nähdään, molemmat vaahdotusaineet paisuttivat hartsin matalan tiheyden vaahdoiksi, joilla oli suuret poikkileikkaukset ja pienet avointen solujen pitoisuudet. Vaahtojen mittastabiilisuus oli erinomainen. Vaahtojen avointen solujen pitoisuudet ovat vertailukelpoisia sellaisiin vaahtoihin nähden, jotka on valmistettu tavanomaisesta matalan tiheyden voimakkaasti haaroituneesta polyeteenistä (LDPE) samalla vaahtoekstruusiolaitteistolla.

Taulukko C

CGCT-hartsien vaahdot

Koe nro	VA-tyyppi[1]	VA-taso[2]	Vaahdon lpt[3]	Vaahdon koko[4]	Vaahdon tiheys[5]	Solukoko[6]	Avosoluja[7]	Vaahdon laatu[8]
3.1	HCFC-142b	1,7	93	1,40	25	1,16	10	E
3.2	HFC-152a/ EtOH	1,7	93	1,35	27	0,44	7	E

[1]Käytettyjen vaahdotusaineiden tyypit. HFC-152a:n ja EtOH:n moolisuhde oli 80/20

[2-8]Samat kuin taulukossa B

106866

Esimerkki 4 ja vertailuesimerkki 4

Valmistettiin tämän keksinnön mukaisia etyleenisiä polymeerivaahtoja seoksesta CGCT-hartsia ja tavanomaista voimakkaasti haaroittunutta matalan tiheyden polyeteenihartsia (LDPE). Tätä vaahtoa verrattiin vaahtoon, joka oli valmistettu tavanomaisen LLDPE-hartsin (ZN1) ja LDPE-hartsin seoksesta.

Hartseihin CG1 ja ZN1 sekoitettiin kumpaankin LDPE-hartsia painosuhteessa 50/50. LDPE-hartsi oli korkeapainemenetelmällä valmistettua tyyppiä, ja sen sulaindeksi oli 1,8 ja tiheys 0,923 g/cm^3. Vaahdon stabiilisuuden vuoksi lisättiin 2 pph stearyylistearamidia.

Laitteisto ja toimintatapa olivat olennaiselta osin samat kuin esimerkissä 1. Vaahdotusaineena käytettiin HCFC-142b:tä määränä 1,5 mpk. Kokeessa 4.1 lisättiin pieni määrä talkkia (0,05 pph) valmistettavan vaahdon solukoon pienentämiseksi. Kokeessa 4.2 ei talkkia tarvittu, koska solukoko oli halutun pieni ilman sitä.

Kuten taulukosta D havaitaan, tuotti CG1/LDPE-seos olennaiselta osin umpisoluisen vaahdon, jonka laatu oli tyydyttävä. Seos vaahdottui lämpötilassa, jossa vaahdot, jotka koostuvat pelkästään LDPE:stä tyypillisesti vaahdottuvat (106 °C). ZN1/LDPE-seos vaahdottui samassa lämpötilassa kuin ZN1-hartsi vaahdottui (115 °C). ZN1/LDPE-seos tuotti vaahdon, jolla oli täysin ei-toivotut ominaisuudet: pienempi poikkileikkauskoko, suurempi tiheys, pienempi solukoko ilman ydintämisainetta sekä enemmän avoimia soluja.

Taulukko D

Hartsiseosten vaahdot

Koe nro	Hartsi-tyyppi[1]	Seos-suhde[2]	Vaahdon lpt[3]	Vaahdon koko[4]	Vaahdon tiheys[5]	Solu-koko[6]	Avo-soluja[7]	Vaahdon laatu[8]
4.1	CG1/LDPE	50/50	106	0,85	56	0,68	15	T
4.2*	ZN1/LDPE	50/50	115	0,46	61	0,36	51	Hu

*Ei esimerkki tästä keksinnöstä

[1]Viittaa taulukkoon A hartsien ominaisuuksien osalta

[2]Kahden polymeerin painosuhde

[3-8]Samat kuin taulukossa B

106866

Esimerkki 5

Valmistettiin tämän keksinnön mukaisia etyleenisiä polymeerivaahtoja CGCT:n ja LDPE:n seoksesta sekä CGCT-hartsin (hartsi CG1) ja eteeniakryylihappohartsista (EAA). Näitä verrattiin tavanomaisen LLDPE-hartsin (ZN1) ja sekä CG1- että EAA-hartsien seoksiin.

Laitteisto ja menettelytavat olivat olennaiselta osin samat kuin esimerkissä 4. Käytetty LDPE-hartsi oli sama kuin esimerkissä 4, ja EAA-hartsi oli PRIMACOR^R 1410-hartsia (The Dow Chemical Company). EAA-hartsissa oli kopolymeroituna 9 paino-% akryylihappoa ja sen sulaindeksi oli 1,4. Käytettiin erilaisia seossuhteita kuin esimerkissä 4. Isobutaania käytettiin vaahdotusaineena määränä 1,5 mpk, ja solukoon säätämiseksi lisättiin 0,1 pph talkkia. Mittastabiilisuutta varten lisättiin 2 pph:ta stearyylistearamidia. Tulokset on koottu taulukkoon E.

CGCT-hartsin (CG1) seokset muodostivat parempia vaahtoja kuin vastaavat seokset tavanomaisilla LLDPE-hartseilla (ZN1). CG1/EAA-vaahto oli pehmeää ja joustavaa. CG1/EAA-vaahtoa voidaan käyttää urheilu- ja vapaa-ajan varusteissa samoin kuin pakkauspehmusteissa.

Taulukko E

Hartsiseosten vaahdot

Koe nro	Hartsi-tyyppi[1]	Seos-suhde[2]	Vaahdon lpt[3]	Vaahdon koko[4]	Vaahdon tiheys[5]	Solu-koko[6]	Avo-soluja[7]	Vaahdon laatu[8]
5.1	CG1/LDPE	20/80	107	0,77	39	1,08	13	T
5.2	CG1/EAA	20/80	99	0,61	66	0,85	32	T
5.3*	ZN1/LDPE	20/80	112	0,62	49	0,68	22	Hu
5.4*	ZN1/EAA	20/80	107	0,60	80	0,45	71	Hu

*Ei esimerkki tästä keksinnöstä

[1]Viittaa taulukkoon A hartsien ominaisuuksien osalta

[2]Kahden polymeerin painosuhde

[3-8]Samat kuin taulukossa B

106866

Esimerkki 6

Valmistettiin tämän keksinnön mukaisia etyleenisiä polymeerivaahtoja 20/80-painosuhteella CGCT-hartsista (CG2) ja keskitiheyksisestä polyeteenihartsista (IDPE), joka oli valmistettu korkeapainemenetelmällä.

Laitteisto ja toimintamenettely olivat olennaiselta osin samat kuin esimerkissä 1. IDPE-hartsin sulaindeksi oli 6,0, tiheys 0,930 g/cm^3 ja se vaahdottui 112 °C:ssa ekstruusiolaitteistossa. GMS:a (2 pph) ja talkkia (0,1 pph) lisättiin vastaavasti mittastabiilisuuden ja solukoon säätämiseksi. Seos paisutettiin 1,5 mpk:lla isobutaania.

Seos vaahdottui hyvin 114 °C:ssa, mikä on alempi lämpötila kuin pelkän CG2-hartsin yksinään (120 °C). Vaahto oli laadultaan tyydyttävää poikkileikkauksen ollessa 0,89 cm^2, tiheyden 35 kg/m^3 ja avointen solujen pitoisuuden 21 %.

Esimerkki 7

Valmistettiin tämän keksinnön mukaisia etyleenisiä polymeerivaahtoja vielä kahdesta CGCT-hartsista, CG5 ja CG6.

Vaahdotuslaitteisto ja menettelytapa olivat olennaiselta osin samat kuin esimerkissä 1. Lisättiin 1,8 pph GMS:a vaahdon mittastabiilisuuden vuoksi, ja 0,05 pph talkkia lisättiin solukoon säätämiseksi. Vaahdotusaineena käytettiin 75/25-mooliseosta isobutaanista/n-butaanista. Ekstruuderin vyöhykkeissä mittausvyöhykkeeseen saakka pidetyt lämpötilat olivat samat molemmissa kokeissa; 150 °C syöttövyöhykkeessä, 160 °C sulatusvyöhykkeessä ja 180 °C mittausvyöhykkeessä. Saatiin hyviä vaahtoja, kun sulat jäähdytettiin optimilämpötiloihin molemmissa kokeissa.

Kuten taulukossa F on esitetty, vaahdot olivat kooltaan suhteellisen suuria ja laadultaan hyviä. Vaahdot kutistuivat aluksi jonkin verran, mutta ne palautuivat

hyvin. Kokeessa 7.2 tehdyllä vaahdolla oli erinomainen laatu ja tyydyttävä mittastabiilisuus. Vaahto palautti 89 % alkuperäisestä tilavuudestaan kahden viikon aikana ekstruusion jälkeen.

Taulukko F

Koe nro	Käytetty hartsi[1]	VA-taso[2]	Vaahdon lpt[3]	Vaahdon koko[4]	Vaahdon tiheys[5]	Solu-koko[6]	Avo-soluja[7]	Vaahdon laatu[8]
7.1	CG5	1,7	54	1,01	53	1,35	43	H
7.2	CG6	1,7	96	0,89	36	0,65	17	E

[1-8]Samat kuin taulukossa B

106866

Esimerkki 8

Valmistettiin tämän keksinnön mukaisia etyleenisiä polymeerivaahtoja CGCT-hartsista (CG6) ja seoksesta LDPE-hartsin kanssa.

Laitteistona oli 45 mm:n (1 3/4") ruuvityyppinen ekstruuderi, jolla oli olennaiselta osin sama rakenne kuin esimerkissä 1. Tässä suuremmassa ekstruuderissa oli yksi lisävyöhyke syöttö- ja sulatusvyöhykkeiden välissä, kuten siirtymävyöhyke, ja se oli varustettu säädettävävälisellä suuttimella, jonka leveys oli 12,7 mm (0,5"). Toimintamenettely oli olennaiselta osin sama kuin esimerkissä 1.

CG6-hartsia vaahdotettiin yksinään kokeessa 8.1 ja 80/20-painoseoksena CG6/LDPE kokeessa 8.2. Vaahdotusaine oli 75/25-moolin seos isobutaanista ja normaalibutaanista. LDPE-hartsi oli samaa kuin esimerkissä 4. Vertailun vuoksi vaahdotettiin kokeessa 8.3 myös LDPE-hartsia. Vaahdotusaineen määrä oli 1,7 mpk kokeessa 8.1 ja 1,5 mpk molemmissa kokeissa 8.2 ja 8.3. GMS:a käytettiin 1,8 pph vaahdon mittastabiilisuuden säätämiseen. Kokeessa 8.1 käytettiin 0,4 pph ja kokeissa 8.2 ja 8.3 0,3 pph HYDROCEROL (Boehlinger Ingelheim KG:n, Saksa, tavaramerkki) CF-20-laadun sitruunahappo/natriumbikarbonaatti-tyyppistä ydintämisainetta solukoon hallitsemiseksi. Ekstruuderin vyöhykkeissä koko kokeissa pidetyt lämpötilat olivat 100 °C syöttövyöhykkeessä, 135 °C siirtymävyöhykkeessä, 165 °C sulatusvyöhykkeessä ja 185 °C mittausvyöhykkeessä. Lämpötiloja sekoitus- ja jäähdytysvyöhykkeissä vaihdeltiin kokeesta toiseen vaahdon optimaalisen paisumisen aikaan saamiseksi. Sekoitusvyöhykkeessä pidetty lämpötila oli 180 °C kokeessa 8.1 ja 165 °C sekä kokeessa 8.2 että 8.3.

Erinomaisia vaahtoja saatiin aikaan sekä CGCT-hartsista että 80/20-seoksesta LDPE/CG6. Kaikilla vaahdoilla oli erinomainen mittastabiilisuus. Tässä esimerkissä tuotettujen vaahtojen ominaisuudet on esitetty taulukossa G.

Kokeen 8.1 vaahto oli erittäin pehmeää johtuen sen suuresta avosolujen määrästä. Vaahtoa oli helppo puristaa johtuen sen erittäin matalasta puristuslujuudesta. Vaahto palautti puristuspoikkeaman hieman hitaasti. Tämäntyyppinen vaahto voi olla käyttökelpoista tietyissä sovelluksissa, kuten korvatulpissa. Tulokset osoittavat, että CGCT-hartsin vaahto voidaan helposti valmistaa avosoluiseksi vaahdoksi yhtä hyvin kuin umpisoluvaahdoksi, kuten esimerkin 7 kokeessa 7.2. Sekä kokeessa 8.2 että 8.3 saatiin aikaan olennaiselta osin umpisoluisia vaahtoja, joilla oli hyvä solujen yhtenäisyys.

LDPE/CG6-seoksesta valmistetulla vaahdolla oli etuja sekä pinnan laadussa että ominaisuuksissa verrattuna vaahtoon, joka oli valmistettu LDPE-hartsista, mikä ilmenee taulukosta G. 20 %:n CGCT-LLDPE-hartsia lisääminen LDPE-hartsiin tuotti tuloksena vaahdon, joka oli noin 3 kertaa lujempaa kuin vaahto 100 %:sta LDPE-hartsia, ja se myös paransi vaahdon pinnan laatua. Tällaisen lujan vaahdon voidaan odottaa leikkautuvan paremmin suuttimessa ja olevan kestävää toistuvassa käytössä pakkausmateriaalina.

Taulukko G

Koe nro	Vaahdon lpt[3]	Vaahdon koko[4]	Vaahdon tiheys[5]	Solu-koko[6]	Avo-soluja[7]	Pinnan laatu[8]	Purist. lujuus	Veto-lujuus	Veto-venymä
8.1	98	13,6	28	1,98	78	E	7,6	121	261
8.2	107	6,1	24	1,22	8	E	62,7	231	182
8.3*	112	5,6	25	1,32	10	K	71,0	210	66

* Ei esimerkki tästä keksinnöstä

[1]Optimaalinen sulalämpötila, joka tuotti parhaan vaahdon, celsiusasteina

[2]Vaahtokappaleen poikkileikkauspinta-ala neliösenttimetreinä

[3]kuukauden vanhan kappaleen tiheys kiloina kuutiometriä kohti

[4]Solukoko millimetreinä määritettynä menetelmällä ASTM D3576

[5]Avoimien solujen pitoisuus prosenttiosuutena määritettynä menetelmällä ASTM 2856-A

[6]Vaahdon pintakuoren laatu: E = erinomainen, K = karvamainen, jossa suuttimen jälkiä (ei-toivottu)

[7]Keskiarvo 3 suunnan puristuslujuudesta 25 %:n poikkeamalla kilopascaleina määritettynä menetelmällä ASTM D3575

[8]Vetolujuus murtorajalla kilopascaleina määritettynä menetelmällä ASTM D412

[9]Vetovenymä prosenttiosuutena määritettynä menetelmällä ASTM D412.

106866

Vaikka tämän keksinnön mukaisen vaahdon ja menetelmän sen valmistamiseksi suoritusmuotoja on esitetty suhteessa erityisiin yksityiskohtiin, edellytetään että riippuen valmistusmenetelmästä ja valmistajan toivomuksista voidaan tätä keksintöä modifioida erilaisilla muutoksilla pysyen silti selkeästi tämän uuden esityksen ja tässä esitettyjen periaatteiden suojapiirissä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä etyleenisen polymeerivaahdon valmistamiseksi, käsittäen:

a) etyleenisen polymeerimateriaalin lämmittämisen sulan polymeerimateriaalin muodostamiseksi;

b) vaahdotusaineen lisäämisen sulaan polymeerimateriaaliin kohotetussa paineessa; ja

c) vaahdottuvan geelin paisuttamisen alennetussa paineessa vaahtorakenteen muodostamiseksi, tämän menetelmän ollessa t u n n e t t u siitä, että etyleeninen polymeerimateriaali sisältää olennaiselta osin lineaarista etyleenistä polymeeriä, jolla on:

i) sulavirtaussuhde, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$;

ii) moolimassajakautuma, M_w/M_n, määriteltynä yhtälöllä: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$; ja

iii) kriittinen leikkausnopeus pinnan sulan murtumisen alussa vähintään 50 % suurempi kuin kriittinen leikkausnopeus pintasulan repeämisen alussa lineaarisella olefiinipolymeerillä, jolla on noin sama I_2 ja M_w/M_n.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että M_w/M_n on 3,5 tai pienempi.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että M_w/M_n on välillä 1,5 - 2,5.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olennaiselta osin lineaarisessa etyleenisessä polymeerissä on 0,01 - 3 pitkää ketjuhaaraa/1 000 hiiltä polymeerirungossa.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaahtorakenteessa on 0,01 - 1 pitkää ketjuhaaraa/1 000 hiiltä polymeerirungossa.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaahtorakenteessa on 0,05 - 1 pitkää ketjuhaaraa/1 000 hiiltä polymeerirungossa.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olennaiselta osin lineaarinen etyleeninen polymeeri on etyleeni/alfa-olefiinikopolymeeri.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olennaiselta osin lineaarinen etyleeninen polymeeri on kopolymeeri eteenimonomeeristä ja komonomeeristä, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-okteeni, 1-buteeni, 1-hekseeni ja 4-metyyli-1-penteeni.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että I_{10}/I_2 on 8 tai suurempi.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että I_{10}/I_2 on 9 tai suurempi.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reologinen työstöindeksi on pienempi tai yhtä suuri kuin 70 % sellaisen lineaarisen eteenipolymeerin arvosta, josta puuttuu pitkäketjuhaarautuminen noin samoilla I_2:n ja M_w/M_n:n arvoilla.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteenipolymeerimateriaali sisältää lisäksi polymeeriä, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat matalan tiheyden polyeteeni, lineaarinen matalan tiheyden polyeteeni sekä eteeni/akryylihappokopolymeeri.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaahdotusaine on valittu ryhmästä, johon kuuluvat isobutaani, 1,1-difluorietaani sekä edellä mainittujen seokset.

14. Menetelmä etyleenisen polymeerivaahtorakenteen valmistamiseksi vaahtohelmen muodossa, käsittäen:

a) suspension muodostamisen erillisistä etyleenisen polymeerimateriaalin, joka käsittää olennaiselta osin lineaarista etyleenistä polymeeriä, partikkeleista nesteeseen, johon ne ovat olennaiselta osin liukenemattomia, kohotetussa lämpötilassa ja paineessa;

b) vaahdotusaineen impregnoimisen näihin erillisiin partikkeleihin kohotetussa lämpötilassa ja paineessa; ja

c) erillisten partikkeleiden purkamisen alennetun paineen ympäristöön vaahtohelmien muodostamiseksi; tämän menetelmän ollessa t u n n e t t u siitä, että olennaiselta osin lineaarisella etyleenisellä polymeerillä on:

i) sulavirtaussuhde, $I_{10}/I_2 \geq 5,63$;

ii) moolimassajakautuma, M_w/M_n, määriteltynä yhtälöllä: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$; ja

iii) kriittinen leikkausnopeus pinnan sulan murtumisen alussa vähintään 50 % suurempi kuin kriittinen leikkausnopeus pintasulan repeämisen alussa lineaarisella olefiinipolymeerillä, jolla on noin sama I_2 ja M_w/M_n.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en etenpolymerskumprodukt, innefattande:

a) upphettning av ett etenpolymermaterial till bildning av ett smält polymermaterial;

b) införlivande i det smälta polymermaterialet vid ett förhöjt tryck av ett jäsmedel; och

c) expandering av den skumbara gelen vid ett reducerat tryck till bildning av skumprodukten, varvid förfarandet är k ä n n e t e c k n a t av att etenpolymermaterialet innehåller en väsentligen linjär etenpolymer med:

i) ett smältflytförhållande, I_{10}/I_2, $\geq 5,63$;

ii) en molekylviktfördelning, M_w/M_n, definierad med ekvationen: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$; och

iii) en kritisk skuvningshastighet vid begynnande ytsmältbrott av minst 50 % högre än den kritiska skuvningshastigheten vid begynnande ytsmältbrott hos en linjär olefinpolymer med väsentligen samma I_2 och M_w/M_n.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att M_w/M_n är 3,5 eller lägre.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att M_w/M_n är från 1,5 till 2,5.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att i den väsentligen linjärä etenpolymeren är 0,01 - 3 grenar med lång kedja/1000 kolatomer längs polymerhuvudkedjan.

5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t av att i skumprodukten är 0,01 till 1 grenar med lång kedja/1000 kolatomer längs polymerhuvudkedjan.

6. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t av att i skumprodukten är 0,05 till 1 gren med lång kedja/1000 kolatomer längs polymerhuvudkedjan.

7. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att den väsentligen linjära etenpolymeren är en eten/alfa-olefinsampolymer.

8. Förfarande enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a t av att den väsentligen linjära etenpolymeren är en sampolymer av etenmonomer och en sammonomer vald från 1-okten, 1-buten, 1-hexen och 4-metyl-1-penten.

9. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att I_{10}/I_2 är 8 eller högre.

10. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att I_{10}/I_2 är 9 eller högre.

11. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att reologisk bearbetningsindex är lägre än eller lika med 70 % av bearbetningsindex för en sådan linjär etenpolymer vari fattas lång kedjaförgrening vid circa samma I_2 och M_w/M_n.

12. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att etenpolymermaterialet dessutom innefattar en polymer vald från lågdensitetpolyeten, linjär lågdensitetpolyeten och eten/akrylsyrasampolymer.

13. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att jäsmedlet är valt från gruppen som innefattar isobutan, 1,1-difluoretan och blandningar av dessa.

14. Förfarande för framställning av en etenpolymerskumprodukt i form av skumpärla, innefattande:

a) beredning av en suspension av separata partiklar av ett etenpolymermaterial innehållande en väsentligen linjär etenpolymer i en vätska i vilken den är väsentligen olöslig och vid förhöjd temperatur och förhöjt tryck,

b) impregnering av ett jäsmedel in i de separata partiklarna vid förhöjd temperatur och förhöjt tryck, och

c) utmatning av de separata partiklarna i en atmosfär vid reducerat tryck för bildning av skumpärlor, varvid

förfarandet är k ä n n e t e c k n a t av att den väsentligen linjära etenpolymer har:

i) ett smältflytförhållande, I_{10}/I_2, $\geq$ 5,63;

ii) en molekylviktfördelning, M_w/M_n, definierad med ekvationen: $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4,63$; och

iii) en kritisk skuvningshastighet vid begynnande ytsmältbrott av minst 50 % högre än den kritiska skuvningshastigheten vid begynnande ytsmältbrott hos en linjär olefinpolymer med väsentligen samma I_2 och M_w/M_n.