

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 883825 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **883825**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F210/18
C08F210/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.12.1987**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **18.08.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.08.1988**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **16.12.1987** **PCT/US1987/003299**
Internationell ansökan - International
application

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

19.12.1986 US 944381

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Exxon Chemical Patents Inc., 1900 East Linden Avenue, Linden, NJ 07036, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Welborn, Howard Curtis, Jr., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Austin, Richard Graham, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Tyydyttämättömiä eteenipolymeerejä.

Omättade etenpolymerer.

Tyydyttymättömiä etyleenipolymeerejä

Tämä keksintö koskee tyydyttymättömiä etyleenipolymeerejä yleensä ja erityisesti sellaisia polymeerejä, joissa on jäljellä tyydyttymättömiä sidoksia ja jotka on valmistettu polymeroimalla etyleeniä ja jotakin sisäistä konjugoitumatonta alfadieeni(diolefiini-)komonomeeria. Valinnaisesti polyetyleenirakenteeseen on liitetty myös muita monomeerejä.

Polymeerit, jotka muodostuvat ensisijaisesti etyleenimonomeerista, tunnetaan laajalti materiaaleina, joita voidaan käyttää kovin eri tavoin monilla aloilla. Eräät muut polymeerit ovat epäedullisia joissakin sovellutuksissa polymeerin rakenteeseen liittyvien fysikaalisten ominaisuuksiensa vuoksi, jotka johtuvat joko jonkin komonomeerin liittymisestä tai polymeerin polymerointimenetelmästä. Suurinta osaa homopolymeereistä ja alfaolefiinien kopolymeereistä käytetään yleisesti, koska ne ovat huokeita ja niillä on erinomaisia fysikaalisia ominaisuuksia, joihin kuuluvat läpinäkyvyys, valettavuus, kemiallinen kestävyys ja muita seikkoja. Sellaiset polymeerit eivät kuitenkaan sovi yleisesti muihin substraatteihin, pintoihin ja materiaaleihin johtuen niiden ei-polaarisesta rakenteesta. Niinpä suurin osa sellaisista homopolymeereistä, kopolymeereistä ja korkeammista sekapolymeereistä ei yleensä sovikaan pinnoitteisiin, painantaan ja antistaattisiin sovellutuksiin. Erilaisia menetelmiä ja käsittelyjä on keksitty tällaisten polymeerien yleisen pulan torjumiseksi. Sellaisia ovat polymeerien käsitleminen hapetusaineilla, hajotusaineilla ja sellaisilla, mutta tällaiset toimenpiteet eivät ole aina osoittautuneet tyydyttäväiksi kaikissa sovellutuksissa.

Tämä keksintö koskee etyleenihomopolymeerejä, -kopolymeerejä, -terpolymeerejä ja korkeampia sekapolymeerejä, jotka on valmistettu etyleenistä ja muista kopolymeroituvista komonomeereista, jotka sisältävät tyydyttymättömiä sisäisiä konjugoitumattomia alfadieenejä. Sellaiset polymeerit sisältävät aina

jonkin komonomeeriosan, joka tekee polymeerin tyydyttymättömäksi, joka tyydyttymättömyys on tarkoitettu polymeerin myöhempää muuntoa varten tai sen käyttöä varten eri sovellutuksiin. Tarvitaan etyleenipolymeerejä, joissa ei ole ainoastaan jäljellä tyydyttymättömiä sidoksia, vaan joilla on myös erinomaisia fysikaalisia ominaisuuksia verrattuna niihin, joita tämän keksinnön edelläkävijöistä yleensä todetaan. Etyleeni ja muut alfaolefiinit on perinteisesti polymeroitu tai kopolymeroitu transitiometalliyhdisteiden ja aluminiumalkyylien seoksesta muodostuvien katalyyttisysteemien läsnäollessa. Tällaiset kompleksit tuottavat väistämättä polymeerejä ja sekapolymeerejä, joilla on fysikaalisia ominaisuuksia, jotka riippuvat katalyyttistä ja polymerointimenetelmästä.

Aikaisemmin tunnettuihin polymeereihin on liittynyt yksi tai useampia vaikeuksia, jotka vaikuttavat niiden fysikaalisiin ominaisuuksiin, erityisesti mitä tulee jäännöstyydyttymättömiin polymeereihin, joita tämä keksintö koskee, koska näitä polymeerejä ei useinkaan voida modifioida tai hajottaa vaikuttamatta jäännöstyydyttymättömyyssisältöön. Mainittuja vaikeuksia ovat leveämmät moolimassajakautumat, komonomeerin leveämpi seosjakautuma ja komonomeerin tehoton jakautuminen eli dispergoituminen kopolymerin polyetyleeniketjuun. Tietysti tiedetään, että keksinnön mukaisissa polymeereissä on jäännöstyydyttymättömiä sidoksia sivuketjuissa, jotka ovat substituentteina keksinnön mukaisessa polyetyleenipääketjussa.

Polymeerin leveämpi moolimassajakautuma vaikuttaa kovasti sen sulaominaisuuksiin ja sellaisilla polymeereillä on taipumus sisältää paljon suuren moolimassan omaavia molekyylejä, jotka aiheuttavat niiden orientoitumista. Tämän seurauksena tällaisilla hartseilla saadaan kovin erilaisia fysikaalisia ominaisuuksia valmistusprosessin konesuunnassa ja poikittaissuunnassa ja tällaiset ominaisuudet ovat haitallisia monissa loppusovellutuksissa.

Hartsit, joiden moolimassajakautuma on leveä, sisältävät usein myös merkittävän määrän materiaalia, jonka moolimassa on aivan

pieni. Nämä molekyylit sisältävät lähes aina suuria komonomeerikonsentraatioita ja sen vuoksi niillä on taipumus olla amorfisia tai vähän kiteisiä. Tästä johtuen nämä materiaalit tihkuvat tällaisista hartseista valmistettujen osien pintaan aiheuttaen tahmeutta siellä, missä sitä ei pitäisi olla, ja/tai vaikuttavat ristiriitaisesti erityissovellutusta varten tarkoitetun polymeerin muiden lisäaineiden kanssa. Eräs esimerkki tästä on pinta-aktiivinen ominaisuus, joka liittyy liukumista edistäviin aineisiin puhallus- tai valutekniikalla valmistetuissa kalvoissa.

Suurella osalla tunnetun tekniikan mukaisista kopolymeereistä on taipumus omata erittäin leveä komonomeerin seosjakautuma, s.o. komonomeeri ei ole jakautunut polymeerimolekyyliin tasaisesti, vaan joissakin molekyyleissä on suhteellisen suuri komonomeeripitoisuus, kun taas toisissa on suhteellisen pieni komonomeeripitoisuus. Tämä tunnetun tekniikan mukaisten polymeerien rakenneominaisuus mahdollistaa sen, että sillä osalla, jossa on pieni komonomeeripitoisuus, on korkea sulamispiste ja se vice versa johtaa siihen, että koko polymeeriseoksen sulamislue on leveä. Korkean sulamispisteen omaavan komponentin läsnäolo on tietysti epäedullista monissa sovellutuksissa, joissa halutaan pehmeyttä, ja se saattaa johtaa ei-toivottuun jäykkyyteen. Toisaalta suuren komonomeeripitoisuuden omaavien aineiden, joiden sulamispiste on alhainen, läsnäolo johtaa usein suureen uutettavien aineiden määrään.

Tunnetun tekniikan mukaiset materiaalit ovat yleensä tunnettuja siitä, että niissä komonomeeriosien käyttö polyetyleeniketjussa on suhteellisen tehotonta. Komonomeerin jakautuminen pitkin ketjua on erittäin tärkeä, kun määritetään komonomeerin käytön hyötysuhdetta ja polymeerin siitä saatavia ominaisuuksia, erityisesti polymeerin kiteisyyttä koskien. Tällaisissa tunnetun tekniikan mukaisissa polymeereissä komonomeeriosat pyrkivät kovasti asettumaan rypäleiksi pitkin polyetyleeniketjua. Toisin sanoen komonomeeriyksiköt ovat vierekkäin tai eristymättöminä polyetyleeniketjussa, jolloin komonomeerin käytön hyötysuhde on huono, koska syntyy vain yksi polyetylee-

niketjun keskeytymiskohta, kun useita komonomeeriyksikköjä asettuu vierekkäin. Tällä on erittäin merkittävä vaikutus komonomeerin kokonaismäärään, joka tarvitaan halutun kiteisyyden aikaansaamiseen. Usein on myös epäedullista käyttää ylimääriä komonomeeriä, erityisesti silloin kun käytetään heikommin saatavia tai kalliimpia dieenikomonomeerejä. Usein vaatimus käyttää suurempaa komonomeerimäärä tahtoo johtaa myös väistämättä siihen, että komonomeerin moolimassajakautumassa esiintyy pienen moolimassa/suuria komonomeeripitoisuuksia omaavia ketjunpäitä. Sen vuoksi tarvitaankin parempia etyleenikopolymeerejä, -terpolymeerejä ja -sekapolymeerejä koko alueella amorfisista polymeereistä erittäin kiteisiin polymeereihin asti.

Kuvio 1 on graafinen ja sanallinen kuvaus rypäleindeksistä; kuvio 2 on diagrammi rypäleindeksistä konomeerimooliprosentin funktiona useissa kaupallisissa hartseissa ja keksinnön mukaisessa tyydyttymättömässä hartsissa; kuvio 3 on diagrammi keksinnön mukaisen hartsin moolimassajakautumasta (M_w/M_n) verrattuna kaupallisen hartsin 3 moolimassajakautumaan, komonomeeripainoprosentin funktiona; kuvio 4 on diagrammisarja komonomeerijakautumasta painoprosentteina eluutiolämpötilan funktiona keksinnön mukaisessa hartsissa ja useissa kaupallisissa hartseissa; kuvio 5 on diagrammi, joka esittää eluutiolämpötilan ja polymeeriseoksen haaroina/1000 hiiliatomia (mooliprosenttia komonomeeria) korrelaatiota; kuvio 6 on kuvion 6A vertailudiagrammi, joka osoittaa sulamispisteen suhteellisen leveyden eräissä kaupallisissa polymeereissä; kuvio 6A on diagrammi kolmen keksinnön mukaisen kopolymeerin DSC-sulamispisteistä (esimerkit 1-2A).

Tämä keksintö koskee polymeerejä, jotka on valmistettu etyleenistä ja vähintään yhdestä komonomeerista ja joissa mainittu vähintään yksi komonomeeri on sisäinen konjugoitumaton alfa-diolefiini ja joilla polymeereillä on erinomaisia fysikaalisia ominaisuuksia, jotka ovat tulosta polymeerin rakenteesta, ja

ovat myös jäännöstyydyttymättömiä. Keksinnön mukaiset polymeerit sisältävät yleensä vähintään noin 50 prosenttia etyleeniä ja loppuosa on sisäistä konjugoitumatonta alfadiolefiinia ja valinnaisesti muuta polymeroituvaa komonomeeria. Tässä selityksessä termi kopolymeeri sisältää etyleenin terpolymeerit ja korkeammat sekapolymeerit samoin kuin etyleenin ja yhden diolefiinin tai tällaisten sisäisten konjugoitumattomien alfadiolefiinien seoksen yksinkertaisen kopolymeerin. Senvuoksi tämän keksinnön mukaisista polymeereistä puhuttaessa termi kopolymeeri sisältää terpolymeerit ja sekapolymeerit.

Tämän keksinnön mukaiset polymeerit voivat olla tiheydeltään kovin erilaisia ja senvuoksi ne soveltuvat erityistyyppisten kopolymeerien sovellutuksiin. Lisäksi kopolymeerin jäännöstyydyttymättömyys voi esiintyä kovin erilaisissa muodoissa keksinnön mukaan, niin että saadaan kopolymeeri, joka sopii erityisesti tiettyihin sovellutuksiin. Polymeerit voivat olla nestemäisiä tai kiinteitä.

Kopolymeeriseos, joka on saatu polymeroimalla etyleeniä ja vähintään yhtä polymeroituvaa komonomeeria, joka käsittää jonkin sisäisen konjugoitumattoman alfadieenin, ja jolla kopolymeerillä on seosjakautuma, jossa vähintään noin 55 painoprosentilla, mieluummin noin 65 painoprosentilla, vielä mieluummin noin 70 painoprosentilla kopolymeerimolekyyleistä on komonomeeripitoisuus, joka on noin 50 prosenttia mainitun kopolymeeriseoksen keskimääräisestä komonomeeripitoisuudesta mooliprosentteina.

Selitykseksi sanottakoon, että kopolymeerissä, jonka keskikomoneeripitoisuus on (saman verran suurempi tai pienempi kuin) 2,0 mooliprosenttia, on 55 painoprosentissa (mieluummin 65 painoprosentissa, vielä mieluummin 70 painoprosentissa) sen koostumuksesta komonomeeripitoisuus 1,0-3,0 mooliprosenttia.

Tämän keksinnön eräs toinen hyväksi todettu suoritusmuoto on kopolymeeriseos, joka on saatu polymeroimalla etyleeniä ja vähintään yhtä polymeroituvaa komonomeeria, joka käsittää jonkin

sisäisen konjugoitumattoman alfadieenin ja jonka kopolymerin moolimassajakautuma (M_w/M_n) on noin 3,0 tai pienempi, mieluummin 2,5 tai pienempi, mieluummin noin 2,0.

Tämän keksinnön eräs toinen hyväksi todettu suoritusmuoto on kopolymeriseos, joka on saatu polymeroimalla etyleeniä ja vähintään yhtä polymeroituvaa komonomeeria, joka käsittää jonkin sisäisen konjugoitumattoman alfadieenin ja jonka kopolymeriseoksen rakenteeseen on liittynyt vähintään 3 mooliprosenttia, mieluummin 5 mooliprosenttia, vielä mieluummin 10 mooliprosenttia mainittuja vähintään yhtä komonomeeria olevia yksikköjä, ja mainitun kopolymeriseoksen rypäleindeksi on noin 9 tai pienempi, mieluummin 5-0.

Keksinnön mukaisilla etyleenikopolymereilla on parempia ominaisuuksia, jotka johtuvat erityisesti dieenikomonomerin tehokkaammasta käytöstä polymerin kiteisyyden säätelyssä. Toisin sanoen dieenikomonomerin tehokkaampi käyttö tarkoittaa komonomerimolekyylien parempaa eristyneisyyttä polyetyleeniketjussa kuin mihin aikaisemmin on päästy tällaisten etyleenikopolymerien valmistuksessa. Tästä syystä tämän keksinnön mukaiset polymerit eivät ainoastaan sovellu erityisen hyvin käyttötarkoituksiin, joihin jäännöstyydyttymättömiä polymeerejä on aikaisemmin käytetty, vaan niillä on myös kaikenkaikkiaan erinomaiset fysikaaliset ominaisuudet, mikä merkitsee merkittävää parannusta aikaisemmin saatavissa olleisiin materiaaleihin verrattuna. Keksinnön mukaiset paremmat ominaisuudet ovat tulosta dieenikomonomerin ja muiden komonomerien eristetyistä jakautumisesta pitkin keksinnön mukaista polymerimolekyyli-sekvenssiä.

Keksinnön erään toisen hyväksi todetun suoritusmuodon mukaisella kopolymerilla on seosjakautuma, jossa yli 55 painoprosentilla kopolymerimolekyyleistä on komonomeripitoisuus, joka on 50 %:n rajoissa mainitun kopolymerin keskimääräisestä komonomeripitoisuudesta mooliprosentteina, mainitun kopolymerin ollessa valmistettu polymeroimalla käyttäen katalyyttisysteemiä, joka käsittää jonkin jaksottaisen järjestelmän ryh-

mään IVB, VB ja VIB kuuluvan metallin metalloseenin ja jonkin alumoksaanin tai niiden reaktiotuotteen.

Tämän keksinnön mukaiset tyydyttymättömät kopolymeerituotteet käsittävät eräpolymeraatiolla tai jatkuvalla menetelmällä tuotettuja möhkälepolymeeriseoksia, joilla on tässä kuvatut ominaisuudet ja tunnusmerkit. Tällaisia seoksia ei ole tähän mennessä keksitty. Toisin sanoen tällä koko/muuntamattomalla polymeraatiotuotteella on mainitut edulliset ominaisuudet.

Keksinnön mukaiset tyydyttymättömät kopolymeeriseokset voidaan valmistaa polymeroimalla etyleeniä ja vähintään yhtä komonomeeria. Tämä vähintään yksi komonomeeri käsittää, toisin sanoen sisältää aina jonkin verran (tai pelkästään) sisäisesti konjugoitumatonta alfadieeniä.

Keksinnön mukaiset sisäisesti konjugoitumattomat alfadieenikomoneerit voivat olla lineaarisia tai syklisiä, haarautuneita tai haarautumattomia, lyhyt- tai pitkäketjuisia.

Keksinnön mukaisiin tyydyttymättömiin polymeereihin liittyneiden dieenikomoneerien määrät voivat olla pieniä tai suuria suhteessa polymeerin sisältämän etyleenin määrään. Keksinnön eräessä suoritusmuodossa keksinnön mukaiset polymeerit sisältävät komonomeeria kaikkiaan vähintään vähintään noin 3 mooliprosenttia etyleeni- ja komonomeerimoolien kokonaismäärästä, jotta komonomeerit saadaan dispergoitumaan leveästi polymeeriseekseen. Tämä yleensä rajoittaa tiheyden alle $0,930 \text{ g/cm}^3$, mieluummin alle $0,920 \text{ g/cm}^3$, valituista kopolymeereistä ja liitosmenetelmästä riippuen. Niinpä kun valmistetaan ainoastaan kaksikomponenttinen polymeeriseos etyleenistä ja sisäisesti konjugoitumattomasta alfadieenistä, käytetään vähintään noin 3 mooliprosenttia dieeniyksikköjä ja enintään noin 97 mooliprosenttia etyleeniyksikköjä. Keksinnön mukaisissa terpolymeereissä ja korkeammissa sekapolymeereissä tarvitaan vain noin 0,01 mooliprosenttia tai enemmän, mieluummin noin 0,1 mooliprosenttia tai enemmän, vielä mieluummin 1 mooliprosentti tai enemmän dieeniä, kunhan koko komonomeeriosuus $\sqrt{\text{dieeni}}$ ja

muu(t) on vähintään noin 3 mooliprosenttia tässä suoritusmuodossa.

Vaikka eräässä keksinnön mukaisten polymeeriseosten suoritusmuodossa komonomeeriyksikköjä käytetään vähintään noin 3 mooliprosenttia, polymeereillä on kuitenkin pieni rypäleindeksi ja mieluiten muita tässä kuvattuja ominaisuuksia. Keksinnön mukaisten polymeerien kokonaiskomonomeeripitoisuus voi muodostaa polymeerin hallitsevan osan. Mieluummin, erityisesti kun kysymyksessä ovat kiinteät tyydyttymättömät polymeerit, etyleeniyksiköt muodostavat hallitsevan komponentin mooleina laskettuna.

Keksinnön eräässä hyväksi todetussa suoritusmuodossa keksinnön mukaisilla polymeereillä on parempia ominaisuuksia, jotka johtuvat dieenin ja muiden komonomeerien tasaisemmasta pitoisuudesta polymeerimolekyyleissä.

Päinvastoin kuin tunnetun tekniikan mukaisissa polymeereissä tämän keksinnön mukaisissa kopolymeereissä, terpolymeereissä ja muissa sekapolymeereissä on jäljellä tyydyttymättömiä sidosia ja niissä esiintyy hyvin vähän komonomeerimolekyylien rypäloitymistä polyetyleeniketjussa, kun kysymys on niin dieenikomonomeerista kuin mistä tahansa muusta polyetyleeniketjuun liitetystä polymeroituvasta komonomeerista. Sen tuloksena komonomeerien käyttö keksinnön mukaisten kopolymeerien muodostuksessa on erittäin tehokasta kiteisyyden säätelyssä, se estää korkeita monomeeripitoisuuksia/pienen moolimassan omaavien ketjunpäiden muodostumista, alentaa kustannuksia ja parantaa ominaisuuksia.

Keksinnön eräässä hyväksi todetussa suoritusmuodossa keksinnön mukaisilla kopolymeereillä on erittäin kapea komonomeerin seosjakautuma. Toisin sanoen kopolymeereissä komonomeeri on paljon tasaisemmin jakautunut molekyyleihin, jolloin voidaan välttää ongelma, joka esiintyy leveän seosjakautuman omaavissa hartseissa.

Keksinnön eräässä toisessa hyväksi todetussa suoritusmuodossa keksinnön mukaisilla kopolymeereillä on parempia ominaisuuksia, jotka johtuvat polymeerimolekyylien yhtenäisemmästä koosta, mihin ei ole päästy tunnetussa tekniikassa. Tästä hyväksi todetun suoritusmuodon tunnusmerkistä puhutaan yleensä polymeerien parempana moolimassajakautumana tai moolimassan painokeskiarvon ja moolimassan lukukeskiarvon suhteena.

Myös keksinnön tässä hyväksi todetussa suoritusmuodossa keksinnön mukaisilla kopolymeereillä on suhteellisen kapea moolimassajakautuma. Toisin sanoen niillä on suhteellisen pieni painokeskimääräisen moolimassan ja lukukeskimääräisen moolimassan suhde. Toisin sanoen erittäin suuren moolimassan omaavien molekyylien ja erittäin pienen moolimassan omaavien molekyylien pitoisuus on pienempi tunnetun tekniikan mukaisiin tyydyttymättömiin polymeereihin verrattuna. Suuren moolimassan omaavien molekyylien puuttuminen vähentää polymeerin taipumusta orientaatioon valmistusprosesseissa ja lisää erilaisen fysikaalisten ominaisuuksien esiintymistä prosessin konesuunnassa ja poikkisuunnassa. Pienen moolimassan omaavien molekyylien puuttuminen (vähän häntiä) keksinnön mukaisissa kopolymeereissä vähentää taipumusta tahmeiden pintojen muodostumiseen ja vaikuttamiseen muulla tavoin pinta-aktiivisten aineiden kanssa keksinnön mukaisten kopolymeerien tietyissä sovellutuksissa.

Tunnetun tekniikan mukaisilla tyydyttymättömillä polymeereillä ei ole tämän keksinnön mukaisten polymeerien rakennetta ja vastaavia ominaisuuksia. Toisin sanoen niillä ei ole pientä rypäleindeksiä kuten keksinnön mukaisilla etyleenikopolymeereillä (terpolymeerit ja korkeammat sekapolymeerit mukaanluettuina), joissa on vähintään noin 3 mooliprosenttia, mieluummin 5 mooliprosenttia, vielä mieluummin 10 mooliprosenttia komonomeeriyksikköjä. Tällaisen rakenteen puuttuminen yleensä heijastuu keksinnön mukaisissa helposti mitattavissa ominaisuuksissa kuten sulamispisteessä ja senkaltaisissa. Tunnetun tekniikan mukaisilla tyydyttymättömillä polymeereillä ei myöskään yleensä ole kapeaa moolimassajakautumaa ja kapeaa komonomeeri-

jakautumaa.

Tämän keksinnön mukaiset polymeerit voidaan työstää erittäin monenlaisiksi artikkeleiksi, kuten tiedetään etyleenin homopolymeereistä ja etyleenin ja korkeampien alfaolefiinien kopolymeereistä. Lisäksi tämän keksinnön mukaisissa polymeereissä on jäljellä tyydyttymättömiä sidoksia, mikä mahdollistaa niiden käyttämisen myös sellaisissa sovellutuksissa, joissa jäljellä olevia tyydyttymättömiä sidoksia voidaan käyttää silloittamiseen, painettavuuteen, ristikytkevyyteen ja senkaltaisiin.

Keksinnön mukaisten tyydyttymättömien polymeerien tiheys voi vaihdella laajoissa rajoissa jokseenkin amorfisista materiaaleista erittäin kiteisiin materiaaleihin. Ne voivat olla nestemäisiä (kuten tietyt kumit ja voiteluaineet ja vahat) tai kiinteitä.

Keksinnön mukaisten kopolymeerien moolimassa voi vaihdella laajoissa rajoissa. Mieluiten polymeerien moolimassan lukukeskiarvo on noin 500 tai suurempi, mieluummin 1000 tai suurempi, vielä mieluummin 10 000 tai suurempi. Yleensä materiaalit, joita käytetään elastomeerisovellutuksiin, ovat joko kopolymeerejä tai terpolymeerejä (usein niissä on mukana propyleenimonomeeri), joiden tiheys vaihtelee alueella noin $0,86-0,87 \text{ g/cm}^3$. Yleensä nämä polymeerit sisältävät 30 painoprosenttia tai enemmän komonomeereja ja loppuosa on etyleeniä. Usein keksinnön mukaisista tyydyttymättömistä polymeereistä valmistetuissa elastomeereissa on jopa 48 painoprosenttia komonomeeria.

Tämän keksinnön mukaisiin tyydyttymättömiin polymeereihin voivat kuulua myös plastomeerit, joiden tiheys vaihtelee alueella noin $0,87-0,900 \text{ g/cm}^3$ ja jotka sisältävät noin 20-30 painoprosenttia komonomeeria. Keksinnön mukaisista polymeereistä saadaan myös erittäin pienen tiheyden omaavia polyetyleenimate-

riaaleja, joiden tiheys vaihtelee alueella $0,900-0,915 \text{ g/cm}^3$ ja jotka sisältävät noin 10-20 painoprosenttia komonomeeria.

Keksinnön mukaiset tyydyttymättömät polymeerit voidaan valmistaa lineaarisina pienen tiheyden omaavina polyetyleenityyppisinä polymeereinä, joiden tiheys on alueella noin $0,915 \text{ g/cm}^3 - 0,940 \text{ g/cm}^3$ ja jotka sisältävät noin 5-10 painoprosenttia komonomeereja. Keksinnön mukaisia tyydyttymättömiä polymeerejä voidaan myös käyttää suuren tiheyden omaavina polyetyleneinä, joiden tiheys on noin $0,940 \text{ g/cm}^3$ ja suurempikin ja jotka sisältävät noin 5 painoprosenttia komonomeereja. Keksinnön mukaiset tyydyttymättömät polymeerit voivat myös muodostaa amorfisia materiaaleja, joiden tiheys on alle $0,86 \text{ g/cm}^3$ ja joihin kuuluvat tahmeuttavat hartsit.

Tämän keksinnön mukaisilla tyydyttymättömillä polymeereillä on erityisen edullisia ominaisuuksia niiden kapean moolimassajakautuman, kapean seosjakautuman ja niiden ketjun konfiguraation, jossa on eristettyjä komonomeeriyksikköjä, ansiosta.

Sekvenssijakautumat eli komonomeeriyksikköjen jakautuminen polymeeriketjuun esimerkiksi lineaarisissa pienitiheyksisissä polyetyleneissä on tekijä, joka vaikuttaa polymeerin hintaan, koska se vaikuttaa komonomeerin määrään, joka tarvitaan halutun polymeeritiheyden aikaansaamiseen. Jos komonomeeri on liittynyt tehokkaasti eli komonomeeriyksiköt ovat vähän rypälöityneinä lineaarisessa pienen tiheyden omaavassa polyetyleenissä, tarvitaan vähemmän komonomeeria alentamaan tiheyttä. Komonomeerijoukko siis toistuu jaksona kopolymeriketjussa ja kunkin jakson pituus on merkittävä polyetyleenimolekyylien rakenteessa ja vaikuttaa polymeerin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Tämän keksinnön mukaisille polymeereille on tunnusomaista suhteellisen suuri yksittäisten komonomeeriyksikköjen lukumäärä polymeeriketjussa suhteessa yksikköjen, jotka sisältävät enemmän kuin yhden komonomeerimolekyylin, lukumäärään tunnetun tekniikan mukaisesti tyydyttymättömiin polymeereihin verrattuna.

Keksinnön mukaisia tyydyttymättömiä etyleenipolymeerejä kuvataan seuraavassa niiden "rypäleindeksin" avulla. Tämä indeksi kuvaa sitä, missä määrin keksinnön mukaisissa polymeereissä on yksittäisiä komonomeeriyksiköjä dispergoituneina polyetyleeniketjuun, mieluummin siten, että yksittäiset yksiköt ovat erillään kuin kahden tai useamman yksikön ryhmissä. Annetulla komonomeerin minimitasolla tämän keksinnön mukaisille tyydyttymättömille etyleenipolymeereille on erityisen tunnusomaista niiden komonomeerimolekyylien tehokas käyttö, sillä niissä on polyetyleeniketjussa enemmän eristyneitä komonomeerimolekyyliä ja vähemmän komonomeerimolekyylien rypäleitä. Toisin sanoen tämän keksinnön mukaiset tyydyttymättömät polymeerit pyrkivät poikkeamaan satunnaisesta komonomeerijakautumasta harvempien vierekkäisten komonomeerisekvenssien suuntaan. Rypäleindeksillä voidaan siis arvioida kvantitatiivista poikkeamaa komonomeerin satunnaisjakautumasta polymeeriketjussa.

Tässä annetussa rypäleindeksin kuvauksessa on kaksi vertailulukua. Vertailuluku 0 kuvaa polymeeriä, jossa on vain eristettyjä komonomeeriliitoksia ilman että vierekkäisiä komonomeeriyksiköjä olisi rypäleenä; tämä kuvaa tietysti vain puhdaita homopolymeerejä. Toinen vertailuluku on 10, joka kuvaa etyleenikopolymeeriä, jossa komonomeerijakautuma on tarkoin satunnainen (Bernoullin malli) ja joka sisältää siten jonkin ennustettavan määrän vierekkäisiä komonomeeriyksiköjä. Jokainen polymeeri, jonka rypäleindeksi on suurempi kuin 10, sisältää suhteellisesti enemmän vierekkäisiä komonomeerisekvenssejä kuin mikä voitaisiin ennakoida satunnaisjakautuman perusteella. Polymeerissä, jonka rypäleindeksi on 0:n ja 10:n väliltä, on vähemmän vierekkäisiä komonomeerisekvenssejä kuin satunnaisjakautuman omaavassa polymeerissä (oletuksena on minimikomoneerimäärä). Nämä arvot liittyvät tyypillisesti polymeerin valmistusmenetelmään, käytetty katalyytti ja polymerointiolosuhteet mukaanluettuina.

Rypäleindeksivertailut suoritetaan parhaiten polymeereistä, joilla on vertailukelpoiset komonomeerimoolipitoisuudet tai tiheydet. Komonomeerin ryhmittymisen polyetyleeniketjuun jos-

sakin annetussa polymeerissä mittaus voidaan suorittaa tutkimuksella, jossa käytetään hiili-13-ydinmagneettista resonanssispektroskopiaa (^{13}C -NMR). Kun määrittelyyn käytetään tätä menetelmää, rypäleindeksi voidaan olettaa seuraavaksi:

$$\text{rypäleindeksi} = 10 \frac{[X] - (\text{EXE})}{[X]^2 - (X)^3}$$

jossa (X) on komonomeerimolekyylien kokonaismäärää osoittava mooliprosentti kopolymeerissä ja (EXE) on 3 monomeeriyksikön kolmikkosegmentti etyleeni-komonomeeri-etyleeni. Nämä konsentraatiot voidaan helposti mitata käyttämällä ^{13}C -NMR:a.

Rypäleindeksin perustetta selitetään ja esitetään esimerkein seuraavassa selityksessä ja viitaten piirustusten kuvioon 1.

Kuvioon 1 viitaten rypäleindeksi voidaan johtaa seuraavasti käyttäen referenssilukua 10 tarkoittamassa polymeraatiossa saatavaa ennakoitavaa satunnaisrypälöitymistä ja referenssilukua 0 tarkoittamassa ei lainkaan rypälöitymistä polymeerissä (ei yhtään yksikköä, jossa olisi enemmän kuin yksi komonomeerimolekyyli vierekkäin). Sen mukaisesti

$$\text{rypäleindeksi} = 10 - 10 \times \frac{(\text{EXE})_{\text{todettu}} - (\text{EXE})_{\text{satunnainen}}}{[X] - (\text{EXE})_{\text{satunnainen}}}$$

jossa "X" tarkoittaa komonomeerin mooliprosenttiosuutta etyleenikopolymeerissä ja EXE vastaavaa kolmikkokonfiguraatiota, jossa on yksi komonomeerimolekyyli ja kaksi etyleenimolekyyliä (yksikköä) sen vieressä.

Termi $(\text{EXE})_{\text{satunnainen}}$ toimii referenssipisteenä ja sen arvo voidaan laskea minkä tahansa sopivan tilastomallin mukaan. Tässä tapauksessa valittiin Bernoullin malli. Bernoullin mallin mukaan $(\text{EXE})_{\text{satunnainen}} = [1 - X]^2 [X]$.

Kun siis $(\text{EXE})_{\text{satunnainen}}$ korvataan tällä arvolla edellä olevassa rypäleindeksin kaavassa, saadaan

$$\text{rypäleindeksi} = 10 \left[(X) - (EXE)_{\text{todettu}} \sqrt{2(X)^2 - (X)^3} \right].$$

Tämän mukaan voidaan kuviosta 1 heti todeta, että polymeerit, joissa on enemmän komonomeerirypälöitymistä kuin satunnaisjakautumassa, näkyvät referenssipisteen 10 vasemmalla puolella ja ne, joissa on vähemmän komonomeerirypälöitymistä kuin satunnaisjakautumassa, näkyvät 0:n ja 10:n välillä.

Kuviossa 2 polymeerit on esitetty diagrammilla rypäleindeksinsä mukaan kuten kuvion 1 yhteydessä kuvattiin ja käyttäen vertikaaliakselia osoittamaan polymeerinäytteiden komonomeerin mooliprosenttiosuutta. Kuviosta 2 nähdään helposti, että keksinnön mukaisilla polymeereillä on pienempi rypäleindeksi (annetulla tiheydellä) kuin tunnetun tekniikan mukaisilla polymeereillä, kuten diagrammissa esitetyillä kaupallisilla polymeereillä, jotka näkyvät lähellä referenssipistettä 10 tai sen vasemmalla puolella (satunnaisrypälöityminen). ^{13}C -NMR:n käyttäminen rypäleindeksin toteamiseen on alan ammattilaiselle tunnettua.

Kuviossa 2 on myös esitetty vertailun vuoksi Dowlex 2088 okteeni-LLDPE-kopolymeerin (hartsin 9), Dowlex 2517 okteeni-LLDPE-kopolymeerin (hartsin 10) ja Union Carbide 7099 hekseeni-LLDPE-kopolymeerin (hartsin 11) rypäleindeksi.

Keksinnön mukaisten polymeerien rypäleindeksin parantuminen tunnetun tekniikan mukaisten polymeerien rypäleindeksiin verrattuna on todettavissa 3 mooliprosentin komonomeeripitoisuudella, helposti todettavissa 5 mooliprosentin pitoisuudella ja huomattava noin 10 mooliprosentin tai sitä suuremmalla pitoisuudella.

Edellä kuvatun rypäleindeksin voidaan katsoa olevan ensimmäisen asteen indeksi eli se perustuu komonomeeriyksikköjen kokonaislukumäärään vähennettynä erillisillä (EXE) komonomeeriyksiköillä. Korkeamman asteen rypäleindeksi voidaan myös mitata ja laskea ensisijaisesti todettujen dimeerisegmenttien (EXX) tai (XXE) esiintymisen perusteella. Tämä mittaustapa on jon-

kin verran diskriminoivampi pienillä komonomeerimooliprosenttipitoisuuksilla (noin 3). Siten EXX-indeksi voidaan samalla tavoin laskea seuraavasti

$$\text{EXX-indeksi} = 10 - 10 \frac{\overline{((\text{EXX})\text{todettu} - (\text{EXX})\text{Bernoullin malli})}}{(\text{EXX})\text{Bernoullin malli}}$$

Koska $(\text{EXX})\text{Bernoullin malli} = 2/E / X^2$ ja $(\text{EXX})\text{todettu}$ perustuu sekä (EXX) - että (XXE) -yksiköihin, jotka saadaan vaivatta mitatuksi $^{13}\text{C-NMR}$:lla, EXX-indeksi saadaan helposti. Tämän indeksin laskennassa täysin satunnainen polymeeri on 10, täysin dimeeriton polymeeri on 0 (ei vierekkäisiä XX) ja polymeeri, jossa on aina vain vähemmän yksittäisiä yksiköitä (EXE), lähenee arvoa 20.

EXX-indeksi on toinen polymeerirakenteen mitta, joka perustuu suoraan todettuihin vierekkäisiin dimeeri- tai korkeampiin X-yksiköihin (EXX ja XXE); sitä voidaan käyttää yksinään tai yhdessä rypäleindeksin (EXE) kanssa polymeerien erottamiseen toisistaan.

Kaupallisten hartsien 3, 5 ja 6, jotka on lueteltu alla olevassa taulukossa, EXX-indeksit ovat 7,3, 12,4 ja 15,0. Vertaa keksinnön esimerkin 2 terpolymeerihartsiin, jonka EXX-indeksi on vain 8,2 3,9 mooliprosentin kmonomeeripitoisuudella.

Tämän keksinnön mukaisille tyydyttymättömille etyleenipolymeereille on tunnusomaista niiden suhteellisen kapea moolimassajakautuma tunnetun tekniikan mukaisiin polymeereihin verrattuna. Moolimassat ja moolimassajakautumat määritettiin käyttäen Waters 1505 geelipermeaatiokromatografia-laitteistoa. Nämä laitteet oli varustettu valontaitekertoimen ilmaisimilla, jotka toimivat 145°C :ssa ja liuottimen virtausnopeudella 1 millilitra minuutissa. Käytetty liuotin oli puhtausasteeltaan ultrakorkeaa 1,2,4-triklooribentseeniä, jonka toimitti Burdick and Jackson Company. Ennen käyttöä liuotin suodatettiin 0,5 mikronin suodattimella ja stabiloitiin 120 ppm:lla BHT:a. Määrittelyssä käytettiin kolmea styragel-kolonnia, joiden ni-

mellishuokoisuudet olivat 500, 10 000 ja 1 000 000 ångströmiä. Kukin polymeerinäyte liuotettiin triklooribentseeniliuottimeen 145°C:ssa konsentraatioon, joka oli noin 0,1 painoprosenttia, ja suodatettiin sen jälkeen 0,5 mikronin huokoisella metallisuodattimella. Noin 300 mikrolitraa tätä liuosta ruiskutettiin sitten geelipermeaatiokromatografialaitteeseen. Analyysiaika oli tyypillisesti 45 minuuttia. Laitteiston kalibrointi moolimassamäärittystä varten suoritettiin käyttämällä kapean moolimassajakautuman omaavia polystyreenistandardeja, jotka toimitti Toyo Soda Manufacturing Company. Kuuttatoista standardia käytettiin moolimassa-alueen $526 - 5,2 \times 10^6$ määrittämiseen. Näiden standardien moolimassajakautumat listattiin 1,10-1,15 painokeskimääräisen moolimassan ja lukukeskimääräisen moolimassan suhteella mitattuna. Nämä polystyreenin moolimassatiedot muunnettiin sitten polyetyleeniperustaisiksi käyttämällä Mark-Houwinkin yhtälöä ja seuraavia vakioita:

polyetylenei $K = 5,17 \times 10^{-4}$, $a = 0,70$

polystyreeni $K = 2,78 \times 10^{-4}$, $a = 0,70$.

Jokainen näyte ajettiin sitten kahdesti ja lasketuista tuloksista laskettiin keskiarvot, jolloin saatiin raportoidut moolimassatiedot. Alla olevan esimerkin 1 hartsin moolimassajakautumasta laadittiin diagrammi verrattuna EXXON LL3001 lineaarisen pienitiheyksisen polyetyleenihartsin moolimassajakautumaan komonomeerin painoprosenttina muodossa log moolimassa vs. polymeerin painoprosentti moolimassa-alueella. Kuten kuvio 3 voidaan nähdä, keksinnön mukaisella tyydyttymättömällä polymeerillä on selvästi kapeampi moolimassajakautuma kuin kaupallisesti saatavalla lineaarisella pienitiheyksisellä polyetyleenillä.

Tämän keksinnön mukaisilla tyydyttymättömillä polymeereillä on edullisesti myös kapea komonomeerijakautuma polymeerin molekyyleissä tunnetun tekniikan mukaisesti polymeereihin verrattuna. Vertailuna piirustusten kuvio 4 esittää esimerkin 1 mukaisen tyydyttymättömän polymeerin kapeaa komonomeerijakautumaa tunnetun tekniikan mukaisten polymeerien suhtellisen le-

veään komonomeerijakautumaan verrattuna. Kuviossa 4 on kopolymerin (jolla on annettu komonomeeripitoisuus) painoprosentin diagrammi eluutiolämpötilasta riippuen, joka heijastaa suoraan komonomeeripitoisuutta. Tämän keksinnön mukaisten polymeerien tämä edullinen suoritustyyli ymmärretään paremmin tarkastelemalla kuviota 4 ja seuraavaa selitystä.

Kiteisiä kopolymeerejä voidaan fraktioida komonomeeripitoisuuden mukaan lämpötila-alueella $0-120^{\circ}\text{C}$ tetrakloorietyleeniliuotuksessa. Kopolymeerin fraktioiden koostumukset määritettiin ja saatujen tulosten perusteella laadittiin kalibraatiokäyrä joka esittää liuoksen lämpötilaa koostumuksen funktiona. Tätä kalibraatiokäyrää käyttäen voidaan liukoisuusjakautumakäyrän lämpötila-asteikko muuttaa koostumusasteikoksi ja näin saadaan kuviossa 4 esitetty seosjakautumakäyrä.

On koottu kone, jolla voidaan automaattisesti määrittää jonkin kiteisen kopolymeerin liukoisuusjakautumakäyrä. Mittauslaitteessa teräskolonneihin pakataan pienen meshin omaavia lasihelmiä ja se upotetaan öljyhauteeseen, jonka lämpötila voidaan ohjelmoida lämpötila-alueelle noin $0^{\circ}\text{C}-150^{\circ}\text{C}$. Tetrakloorietyleeniliuotin voidaan estää kiehumasta käyttämällä laitetta noin 3 atm:in paineessa automaattisäätimen avulla. Punnittu näytemäärä, tavallisesti noin 1,6 grammaa, pannaan näytteenvalmistuskammioon, joka suljetaan ja joka toistuvasti tyhjenetään argonista ja täytetään argonilla. Mitattu tilavuusmäärä liuotinta pumpataan sitten näytteenvalmistuskammioon, jossa sitä sekoitetaan ja kuumennetaan, jolloin saadaan väkevyydeltään noin 1-prosenttinen liuos. Mitattu tilavuusmäärä tätä liuosta, tavallisesti noin 100 cm^3 , pumpataan sitten pakattuun kolonneihin, jonka lämpötila on säädetty korkeaksi, tavallisesti vähintään 120°C .

Sitten polymeeriliuosnäyte kiteytetään jäähdyttämällä polymeeri kolonnissa 0°C :een ohjelmoidulla nopeudella $5^{\circ}\text{C}/\text{tunnissa}$. Kolonni pidetään sen jälkeen 0°C :n lämpötilassa vähintään tunnin ajan. Senjälkeen määrityksen eluutiovaihe aloitetaan

pumppaamalla puhdasta liuotinta kolonnin läpi nopeudella $6 \text{ cm}^3/\text{minuutti}$. Kolonnista ulosvirtaava aine ohjataan lämmittimen läpi, jossa se kuumennetaan 120°C :een ennen kuin se kulkee IR-detektorin kautta, jota käytetään mittaamaan ulos virtaavan aineen absorbanssi. Polymeerin infrapuna-absorptio hiilivetykaistoilla noin 2960 cm^{-1} :ssa toimii polymeerin suhteellisen konsentraation ulos virtaavassa fraktiossa jatkuvana mittana. Kun ulos virtaava aine on kulkenut infrapunadetektorin kautta, sen lämpötila alennetaan noin 110°C :een ja paine lasketaan 1 atm :iin, ennen kuin virta päästetään automaattiseen fraktionkokoajaan. Eluutiovaiheessa puhdasta liuotinta pumpataan kolonnin, jonka lämpötila on säädetty 0°C :een, läpi yhden tunnin ajan. Tällä tavoin saadaan huuhdelluksi polymeeri, joka ei ole kiteytynyt kiteytymisvaiheessa, ulos kolonnista, jolloin voidaan määrittää kiteytymättömän polymeerin suhteellinen prosentuaalinen osuus infrapunajuovasta. Sitten lämpötila ohjelmoidaan nousemaan nopeudella $10^\circ\text{C}/\text{tunti}$ 100°C :een ja nopeudella $20^\circ\text{C}/\text{tunti}$ 100°C :sta 120°C :een.

Eri polymeereistä saatujen fraktioiden koostumukset määritettiin infrapunaspektroskopialla. IR-koostumukset saadaan intensiteetistä 1378 cm^{-1} metyylikaistalla, näytteen paksuudesta ja kalibraatiokäyrästä, joka perustui näytteisiin, joiden koostumukset määritettiin itsenäisesti ^{13}C -NMR:lla. Mitään korjauksia metyylipolymeerin pääteryhmiin ei tehty määrittäessä koostumuksia infrapunatuloksista.

Kuvio 5 on käyrä, joka kuvaa eluutiolämpötilaa versus komonomeripitoisuus mooliprosenttina komonomeeria (haaroja/1000 hiiliatomia) näytteen fraktioissa. Käyrä "A" on piirretty pisteiden kautta. Sitä voidaan siis käyttää eluutiolämpötilan ja polymeerin koostumuksen korrelaationa lämpötiloissa, jotka ovat yli 0°C . Kalibraatiokäyrä on erittäin tarkka kun kysymyksessä ovat fraktiot, joiden lukukeskimääräinen moolimassa $M_n > 10\,000$ ekskluusiokromatografialla määritettynä.

Kuten kuviosta 4 näkyy, polymeerinäytteissä on taipumus esiin-

tyä huippu suunnilleen 0°C :n eluutiolämpötilassa. Tämä pieni huippu edustaa polymeerin kokonaismäärän sitä fraktiota, joka ei kiteydy kokeen alimmassa lämpötilassa (noin 0°C).

Yhteenvetona mainittakoon, että kuvatulla laitteella ja menetelytavalla saadaan käyrä polymeerin suhteellisesta painoprosentista eluutiolämpötilan funktiona, joka vuorostaan voidaan saattaa korreloimaan koostumuksen ja polymeeriketjussa olevan komonomeerimooliprosenttimäärän (haaroja/1000 hiiliatomia) kanssa. Sen mukaan kuvio 4 on hyvä vertailukuva keksinnön mukaisten polymeerien ja eräiden kaupallisten polymeerien komonomeerijakautumasta. Kuten siitä helposti nähdään, keksinnön mukaisen esimerkin polymeerin seosjakautuma on niihin verrattuna hyvin kapea.

Sisäisiin konjugoitumattomiin alfadieeneihin, jotka muodostavat keksinnön mukaisten kopolymerien (terpolymerit ja korkeammat sekapolymerit mukaanlukien) yksikköjä, kuuluu erilaisia tällaisia diolefiineja, joista rajoittamattomina esimerkeinä mainittakoon seuraavat: 1,4-heksadieeni, 1,4-heptadieeni, 1,5-heptadieeni, 1,4-oktadieeni, 1,5-oktadieeni, 1,6-oktadieeni, 4-metyyli-1,4-heksadieeni, 5-metyyli-1,4-heksadieeni, 4-etyyli-1,4-heksadieeni, 5-metyyli-1,4-heptadieeni, 5-etyyli-1,6-oktadieeni, 3-vinyylisyklohekseeni, 4-vinyylisyklohekseeni, 3-vinyylisyklopenteeni, cis- ja trans-1,5,9-dekatrieeni, 5-vinyylinorborneeni, 1,4-dodekadieeni.

Keksinnön mukaisia muita komonomeerejä kuin dieenit ovat sellaiset polymeroituvat komonomeerit, kuten hapot, esterit, muut olefiinit ja senkaltaiset. Sopivia olefiineja ovat sellaiset alfaolefiinit kuten propyleeni, buteeni, hekseeni, okteeni, 4-metyyli-1-penteeni ja muut.

Keksinnön mukaan tyydyttymättömien etyleenipolymerien (kopolymerien) alfaolefiinipitoisuus on pienempi kuin 15 painoprosenttia, mieluummin pienempi kuin 10 painoprosenttia.

Keksinnön mukaisia polymeerejä valmistettaessa saattaa olla

tarpeen puhdistaa tai eristää dieeni ja keksinnön mukaiset muut valinnaiset komonomeerit, jotta ne saadaan liitettyksi polymeroinnin aikana. Eräs tällainen suositeltava menetelmä on ohjata komonomeeri, erityisesti dieeni, alumiinidioksidin ylitse ylimääräisten aineiden poistamiseksi.

Kuviot 6 ja 6A esittävät keksinnön mukaisten hartsi-
differentiaalipyyhkäisykalorimetrialla (DSC) määritettyä sulamis-
pistettä verrattuna eräiden kaupallisten hartsi-
sulamispisteeseen. Sulamispistejakautumat määritettiin käyttäen Perkin
Elmer DSC-7 -laitetta, jota käytettiin seuraavasti: Noin 5-6
mg:n näyte kuumennettiin 160°C :een ja pidettiin tässä lämpöti-
lassa 5 minuuttia. Sitten näytettä jäähdytettiin nopeudella
 $10^{\circ}\text{C}/\text{minuutti}$ 0°C :n lämpötilaan ja kuumennettiin uudestaan no-
peudella $10^{\circ}\text{C}/\text{minuutti}$. Tässä raportoidut sulamispisteet ke-
rättiin tämän uudelleenkuumennuksen, joka suoritettiin nopeu-
della $10^{\circ}\text{C}/\text{minuutti}$, aikana.

Etyleeniperustaisten polymeerien tyydyttymättömien sidosten
määrät määritettiin vertaamalla brominoitujen polymeerinäyt-
teiden ja alkuperäisten polymeerinäytteiden IR-spektrejä käyt-
tämällä seuraavia kaistoja:

- vinylideeni - 965 cm^{-1}
- vinyyli - 909 cm^{-1}
- vinylideeni - 888 cm^{-1} .

Tämä keksintö ymmärretään paremmin seuraavien esimerkkien
avulla, jotka liittyvät piirustusten kuvioihin. Keksinnön pa-
ras suoritusmuoto on tässä kuvattu.

Tämän keksinnön mukaiset tyydyttymättömät polymeerit ovat sel-
laisia, joilla on pieni rypäleindeksi ja edullisesti niillä on
lisäksi edellä kuvattu moolimassajakautuma- ja komonomeerija-
kautumarakenne samoin kuin tässä kuvattuja ominaisuuksia.
Tällaiset polymeerit voidaan valmistaa millä tahansa tunnetul-
la polymerointimenetelmällä, joihin kuuluvat liuos-, korkea-
paine- ja kaasufaasipolymerointimenetelmät.

Keksinnön mukaiset polymeerit voidaan valmistaa käyttämällä metalloseenityyppisiä katalyyttisysteemejä. Toisin sanoen syklopentadienyylidikatalyyttisysteemit, joissa käytetään jotakin metalloseenikompleksia yhdessä jonkin alumoksaaniseuralaiskatalyytin kanssa tai sen reaktiotuotteen kanssa, ovat sopivia keksinnön mukaisten polymeerien valmistukseen. Metalloseenidikatalyytti voidaan esittää yleisellä kaavalla $(C_p)_m M R_n R'_p$, jossa C_p on substituoitu tai substituoitumaton syklopentadienyylirengas, M on jokin ryhmän IVB, VB tai VIB transitiometalli, R ja R' ovat muista riippumatta halogeeneja, hydrokarbyyliryhmiä tai hydrokarboksyyli-ryhmiä, joissa on 1-20 hiiliatomia, $m = 1-3$, $n = 0-3$, $p = 0-3$ ja $m + n + p = M:n$ hapetusaste. Tämän keksinnön mukaisten polymeerien polymerointiin voidaan käyttää erimuotoisia metalloseenityyppisiä katalyyttisysteemejä, homogeeniset tai heterogeeniset mukaanlukien, kantajalle kiinnitettyjä katalyyttityyppejä, joissa katalyytti ja alumoksaaniseuralaiskatalyytti on kiinnitetty kantajalle tai niiden on annettu reagoida yhdessä jollakin inertillä kantajalla kaasufaasi-, korkeapaine- tai liuospolymerointia varten.

Katalyytin syklopentadienyylit voivat olla substituoitumattomia tai substituoituja vedyllä tai hydrokarbyyliradikaaleilla. Hydrokarbyyliradikaaleina voivat olla alkyyli-, alkenyyli-, aryyli-, aryylialkyyli- ja senkaltaiset radikaalit, jotka sisältävät noin 1-20 hiiliatomia tai 2 toisiinsa liittynyttä hiiliatomia, jolloin muodostuu C_4 - C_6 -rengas. Esimerkkejä hydrokarbyyliradikaaleista ovat metyyli, etyyli, propyyli, butyyli, amyli, isoamyli, heksyyli, isobutyyli, heptyyli, oktyyli, nonyyli, desyyli, ketyyli, 2-etyyliheksyyli, fenyyli ja senkaltaiset. Esimerkkejä halogeenisubstituenteista ovat kloori, bromi, fluori ja jodi ja näistä halogeeniatomeista kloori on ensisijainen. Esimerkkejä hydrokarboksiradikaaleista ovat metoksi, etoksi, propoksi, butoksi, amyloksi ja senkaltaiset. Kuvaavia, mutta ei rajoittavia esimerkkejä metalloseenidikatalyyteistä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisten polymeerien valmistuksessa ovat bis(syklopentadienyli)titaanidimetyyli, bis(syklopentadienyli)titaanidifenyyli-

li, bis(syklopentadienyyli)zirkoniumdimetyyli, bis(syklopentadienyyli)zirkoniumdifenyli, bis(syklopentadienyyli)hafniumdimetyyli ja -difenyli, bis(syklopentadienyyli)titaanidineopentyyli, bis(syklopentadienyyli)zirkoniumdineopentyyli, bis(syklopentadienyyli)titaanidibentsyyli, bis(syklopentadienyyli)zirkoniumdibentsyyli, bis(syklopentadienyyli)vanadiumdimeetyli; monoalkyylimetalloseenit, kuten bis(syklopentadienyyli)titaanimetyyli-likloridi, bis(syklopentadienyyli)titaanietyyli-likloridi, bis(syklopentadienyyli)titaanifenyyli-likloridi, bis(syklopentadienyyli)zirkoniummetyyli-likloridi, bis(syklopentadienyyli)zirkoniumfenyyli-likloridi, bis(syklopentadienyyli)titaanimetyyli-bromidi, bis(syklopentadienyyli)metyylijodidi, bis(syklopentadienyyli)titaanietyyli-bromidi, bis(syklopentadienyyli)titaanietyyli-jodidi, bis(syklopentadienyyli)titaanifenyyli-bromidi, bis(syklopentadienyyli)titaanifenyyli-jodidi, bis(syklopentadienyyli)zirkoniummetyyli-bromidi, bis(syklopentadienyyli)zirkoniummetyyli-jodidi, bis(syklopentadienyyli)zirkoniumfenyyli-bromidi, bis(syklopentadienyyli)zirkoniumfenyyli-jodidi; trialkyylimetalloseenit, kuten syklopentadienyyli-titaanitrimetyyli, syklopentadienyyli-zirkoniumtrifenyyli ja syklopentadienyyli-zirkoniumtrineopentyyli, syklopentadienyyli-zirkoniumtrimetyyli, syklopentadienyyli-hafniumtrifenyyli, syklopentadienyyli-hafniumtrineopentyyli ja syklopentadienyyli-hafniumtrimetyyli.

Muita metalloseeneja, joita voidaan käyttää keksinnön mukaisen polymeerien valmistuksessa, ovat monosyklopentadienyyli-titanoseenit, kuten pentametyylisyklopentadienyyli-titaanitrikloridi, pentaetyylisyklopentadienyyli-titaanitrikloridi; bis(pentametyylisyklopentadienyyli)titaanidifenyli, karbeeni, jota edustaa kaava $\text{bis(syklopentadienyyli)titaani}=\text{CH}_2$ ja tämän reagenssin johdokset, kuten $\text{bis(syklopentadienyyli)Ti}=\text{CH}_2\cdot\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_2)_2$, $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, $\text{Cp}_2\text{Ti}-\text{CHCH}_2\text{CH}_2$; substituoidut bis(syklopentadienyyli)titaani(IV)yhdisteet, kuten bis(indenyyli)titaanidifenyli tai -dikloridi, bis(metyylisyklopentadienyyli)titaanidifenyli tai

-dihalidit; dialkyyli-, trialkyyli-, tetra-alkyyli- ja penta-alkyyylisyklopentadienyyli-titaaniyhdisteet, kuten bis(1,2-dimetyylisyklopentadienyyli)titaanidifenyyli tai -dikloridi, bis(1,2-dietyylisyklopentadienyyli)titaanidifenyyli tai -dikloridi ja muut -dihalidikompleksit; pii-, fosfiini-, amiini- tai hiilisilloittuneet syklopentadienikompleksit, kuten dimetyylisilylidisyklopentadienyyli-titaanidifenyyli tai -dikloridi, metyyli-fosfiinidisyklopentadienyyli-titaanidifenyyli tai -dikloridi, metyleenidisyklopentadienyyli-titaanidifenyyli tai -dikloridi ja muut -dihalidikompleksit ja senkaltaiset.

Muita zirkonoseenikatalyyttejä, joita tämän keksinnön mukaan voidaan käyttää, ovat bis(syklopentadienyyli)zirkoniumdimetyyli; bis(syklopentadienyyli)zirkoniumdikloridi, bis(syklopentadienyyli)zirkoniummetyylikloridi, pentametyylisyklopentadienyyli-zirkoniumtrikloridi, pentaetyylisyklopentadienyyli-zirkoniumtrikloridi, bis(pentametyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdifenyyli, alkyyli-substituoidut syklopentadienit, kuten bis(etyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdimetyyli, bis(β -fenyylipropyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdimetyyli, bis(metyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdimetyyli, bis(n-butyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdimetyyli, bis(sykloheksyylimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdimetyyli, bis(n-oktyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdimetyyli ja edellä mainittujen haloalkyyli- ja dihalidikompleksit; dialkyyli-, trialkyyli-, tetra-alkyyli- ja penta-alkyyylisyklopentadienit, kuten bis(pentametyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdimetyyli, bis(1,2-dimetyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdimetyyli ja edellä mainittujen dihalidikompleksiyhdisteet; pii-, fosfori- ja hiilisilloittuneet syklopentadienikompleksit, kuten dimetyylisilylidisyklopentadienyyli-zirkoniumdimetyyli tai -dihalidi ja metyleenidisyklopentadienyyli-zirkoniumdimetyyli tai -dihalidi ja metyleenidisyklopentadienyyli-zirkoniumdimetyyli tai -dihalidi, karbeenit, joita edustaa kaava -

$\text{Cp}_2\text{Zr}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ ja näiden yhdisteiden johdokset, kuten $\text{Cp}_2\text{Zr}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$.

Bis(syklopentadienyyli)hafniumdikloridi, bis(syklopentadienyyli-

li)hafniumdimetyyli, bis(syklopentadienyli)vanadiumdikloridi ja senkaltaiset ovat kuvaavia esimerkkejä muista metalloseeneista.

Erilaisia epäorgaanisia oksidikantajia voidaan käyttää kantalalle kiinnitetyissä katalyyttisysteemeissä tämän keksinnön mukaisten polymeerien valmistamiseksi. Polymeroinnit suoritetaan yleensä lämpötila-alueella noin 0°C - 160°C tai vielä korkeammassa lämpötilassa, mutta tämä alue ei ole tarkoitettu rajoittavaksi keksinnön mukaisten polymeerien valmistuksessa, jotka voidaan valmistaa millä tahansa menetelmällä, jolla saadaan tässä esitetty rakenne. Ilmakehänpainetta, ilmakehänpainetta alemmaa tai ilmakehänpainetta korkeampaa painetta voidaan käyttää polymeroinnissa, jossa käytetään edellä kuvattua metalloseenikatalyyttiä. Yleensä katsotaan parhaimmaksi käyttää katalyyttiseoksia sellaisena väkevyytenä, että monomeeri(e)n painosta on transitiometallia noin 1 ppm - noin 5000 ppm, mieluiten 10 ppm - 300 ppm, etyleenipolymeerejä polymeeroitaessa.

Suspensiopolymeroinnissa voidaan yleensä käyttää ilmakehänpainetta alempia tai korkeampia paineita ja lämpötiloja, jotka ovat alueella 40 - 110°C . Suspensiopolymeroinnissa muodostetaan kiinteän, partikkelimaisen polymeerin suspensio johonkin nestemäiseen polymeraatioväliaineeseen, johon sitten lisätään etyleeni ja komonomeerit ja usein vety yhdessä katalyytin kanssa. Neste, jota käytetään polymerointiväliaineena, voi olla jokin alkaani tai sykloalkaani tai jokin aromaattinen hiilivety, kuten tolueeni, etyylibentseeni tai ksyleeni. Käytettävän väliaineen tulisi olla nestemäinen polymerointiolosuhteissa ja suhteellisen inertti. Mieluiten käytetään heksaania tai tolueenia.

Muunnelmana keksinnön mukaisia polymeerejä voidaan valmistaa kaasufaasipolymeroinnilla. Kaasufaasipolymerointimenetelmässä käytetään ilmakehänpainetta korkeampaa painetta ja lämpötiloja, jotka ovat alueella noin 50 - 120°C . Kaasufaasipolymerointi voidaan suorittaa katalyytin ja tuotepartikkelien sekoitetussa

tai leijupetissä paineastiassa, joka on sovitettu sellaiseksi, että tuotepartikkelit pääsevät erottumaan reagoimattomista kaasuista. Lämpötilaltaan säädettyä etyleeniä, komonomeeria (dieeni mukaanlukien), vetyä ja jotakin inerttiä laimennuskasua, kuten typpeä, voidaan syöttää tai kierrättää partikkelien pitämiseksi 50-120°C:n lämpötilassa. Trietyylialumiinia voidaan tarpeen vaatiessa lisätä veden, hapen ja muiden satunnaisten epäpuhtauksien huuhtelemiseksi. Polymeerituotetta voidaan poistaa jatkuvatoimisesti tai puolijatkuvatoimisesti sellaisella nopeudella, että reaktorissa pysyy vakiomäärä tuotetta. Polymeraation ja katalyytin deaktivoinnin jälkeen polymeerituote voidaan ottaa talteen millä tahansa sopivalla tavalla. Kaupallisessa käytännössä polymeerituote voidaan ottaa talteen suoraan kaasufaasireaktorista, puhdistaa jäännösmonomeerista typpihuuhtelulla ja se voidaan käyttää ilman deaktivoimista tai katalyytin poistamista. Saatu polymeeri voidaan ekstrudoida veteen ja katkoa pelleteiksi tai muihin sopiviin pienennettyihin muotoihin. Polymeeriin voidaan lisätä pigmenttejä, antioksidantteja ja muita lisäaineita, kuten alalla tiedetään.

Tämän keksinnön mukaan valmistetun polymeerituotteen moolimassa voi vaihdella laajoissa rajoissa, niinkin pienestä kuin 500:sta aina 2 000 000:aan tai suuremmaksi ja mieluiten 1000:sta noin 500 000:een.

Sellaisen polymeerituotteen, jonka moolimassajakautuma on kapea, valmistamiseksi on suositeltavaa kiinnittää vain yksi metalloseeni inertille huokoiselle kantaja-aineelle ja käyttää mainittua kantajalle kiinnitettyä metalloseenia yhdessä alumoksaanin kanssa polymerointikatalyyttinä.

Monissa sovellutuksissa, kuten ekstruusio- ja valumenetelmissä, on erittäin toivottavaa, että käytettävissä on polyetylenejä, joilla on yksimuotoista ja/tai kaksimuotoista tyyppiä oleva leveä moolimassajakautuma. Sellaiset polyetyleenit ovat erinomaisesti työstettäviä, s.o. niitä voidaan prosessoida suuremmalla tuotantonopeudella pienemmällä energiantarpeella

ja samanaikaisesti tällaisissa polymeereissä esiintyy vähemmän sulajuoksuhäiriöitä. Tällaisia polyetylenejä voidaan valmistaa käyttämällä katalyyttikomponenttia, joka käsittää vähintään kaksi eri metalloseenia, joilla kummallakin on eri etenemis- ja päättymisnopeusvakiot etyleenin polymeraatiossa. Alan ammattilainen voi helposti määrittää nämä nopeusvakiot.

Metalloseenien moolisuhde, kuten esimerkiksi zirkonoseenin ja titanoseenin moolisuhde tällaisessa katalyytissä voi vaihdella laajoissa rajoissa ja tämän keksinnön mukaan ainoa moolisuhteita koskeva rajoitus on M_w -jakautuman leveys tai kaksimuotoisuuden aste, johon polymeerituotteessa halutaan päästä. Mieluiten metalloseeni:metalloseeni-moolisuhde on noin 1:100 - noin 100:1 ja mieluiten 1:10 - noin 10:1.

Esimerkit

Seuraavissa esimerkeissä käytetty alumoksaani valmistettiin lisäämällä 76,5 grammaa ferrosulfaattiheptahydraattia 4 tasavälein kasvavana eränä 2 tunnin kuluessa nopeasti sekoitettuun 2 litran vetoiseen pyöreäpohjaiseen kolviin, joka sisälsi 1 litran 13,1 painoprosenttista trimetyylialumiiniumin (TMA) liuosta tolueenissa. Kolvi pidettiin 50°C:n lämpötilassa ja typpiatmosfäärissä. Muodostunut metaani päästettiin jatkuva-toimisesti ulos. Kun ferrosulfaattiheptahydraatti oli lisätty, kolvia sekoitettiin jatkuvasti ja se pidettiin 50°C:n lämpötilassa 6 tuntia. Reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja sen annettiin asettua. Kirkas liuos, joka sisälsi alumoksaanin, erotettiin dekantoimalla liukenemattomista kiinteistä aineista.

Moolimassat määritettiin laitteella Water's Associates Model No. 150C GPC (geelipermeaatiokromatografia). Mittaukset suoritettiin liuottamalla polymeerinäytteet kuumaan triklooribentseeniin, minkä jälkeen ne suodatettiin. GPC-ajot suoritettiin 145°C:ssa triklooribentseenissä 1,0 ml/min virtauksella käyttäen styragel-kolonneja, jotka toimitti Perkin Elmer, Inc. 0,1 %:sia liuoksia (300 mikrolitraa triklooribentseeniliuosta) ruiskutettiin ja näytteet ajettiin duplikaatteina.

Integraatioparametrit saatiin Hewlett-Packard -tietokonemodulilla.

Esimerkki 1

1 litran vetoinen ruostumattomasta teräksestä valmistettu paineastia, joka oli varustettu kaltevalla melasekoittimella, ulkopuolisella vaipalla lämpötilan säätelyä varten, väliseinäsyöttöaukolla ja poistoputkella ja säädellyllä kuivan etyleenin ja typen syötöllä, kuivattiin ja tehtiin hapettomaksi typpivirralla. 500 cm^3 kuivaa, kaasutonta heksaania ruiskutettiin suoraan paineastiaan. Sitten astiaan syötettiin 100 cm^3 puhdistettua 1,4-heksadieeniä kaasutiiviillä ruiskulla. $10,0\text{ cm}^3$ 0,785 moolista (alumiinin kokonaismäärässä) metyylialumoksaania ruiskutettiin astiaan kaasutiiviillä ruiskulla väliseinäaukosta ja seosta sekoitettiin nopeudella 1 200 kierrosta/min ja 60°C :n lämpötilassa 5 minuutin ajan 0 naulan neliötuumalle typpipaineessa. Bis(n-butyli-syklopentadienyli)zirkoniumdikloridia (1 mg) liuotettuna 1,0 ml:aan kuivaa tislattua tolueenia ruiskutettiin väliseinäaukosta astiaan. 1 minuutin kuluttua syötettiin etyleeniä 60 naulan neliötuumalle paineella, samalla kun reaktioastia pidettiin 60°C :n lämpötilassa. Etyleeniä syötettiin astiaan 30 minuutin ajan, jonka jälkeen reaktio keskeytettiin nopeasti purkamalla ja jäädyttämällä. 24,5 grammaa etyleeni/heksadieenikopolymeeriä otettiin talteen, kun nestemäinen komponentti oli haihdutettu typpi-ilmakehässä.

Esimerkki 1A

1 litran vetoinen ruostumattomasta teräksestä valmistettu paineastia, joka oli varustettu kaltevalla melasekoittimella, ulkopuolisella vaipalla lämpötilan säätelyä varten, väliseinäsyöttöaukolla ja poistoputkella ja säädellyllä kuivan etyleenin ja typen syötöllä, kuivattiin ja tehtiin hapettomaksi typpivirralla. 500 cm^3 kuivaa, kaasutonta tolueenia. 100 cm^3 kuivaa, kaasuttomaksi tehtyä 1,4-heksadieeniä ruiskutettiin suoraan paineastiaan. $10,0\text{ cm}^3$ 0,785 moolista (alumiinin kokonaismäärässä) metyylialumoksaania tolueenissa ruiskutettiin astiaan kaasutiiviillä ruiskulla väliseinäaukosta ja seosta

sekoitettiin nopeudella 1 200 kierrosta/min ja 70°C:n lämpötilassa 5 minuutin ajan 0 naulan neliötuumalle typpipaineessa. Bis(n-butyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridia (0,10 mg) liuotettuna 1,0 ml:aan kuivaa tislattua tolueenia ruiskutettiin väliseinäaukosta astiaan. 1 minuutin kuluttua syötettiin etyleeniä 50 naulan neliötuumalle paineella, samalla pitäen reaktioastian 70°C:n lämpötilassa. Etyleeniä syötettiin astiaan 30 minuutin ajan, jonka jälkeen reaktio keskeytettiin nopeasti purkamalla ja jäädyttämällä. 9,6 grammaa etyleeni/1,4-heksadieenikopolymeeriä otettiin talteen, kun nestemäiset komponentit oli haihdutettu typpi-ilmakehässä.

Esimerkki 2

1 litran vetoinen ruostumattomasta teräksestä valmistettu paineastia, joka oli varustettu kaltevalla melasekoittimella, ulkopuolisella vaipalla lämpötilan säätelyä varten, väliseinäsyöttöaukolla ja poistoputkella ja säädellyllä kuivan etyleenin ja typen syötöllä, kuivattiin ja tehtiin hapettomaksi typpivirralla. 500 cm³ kuivaa, kaasutonta tolueenia, 50 cm³ puhdistettua 1-hekseeniä ja 50 cm³ kuivaa, kaasuttomaksi tehtyä 1,4-heksadieeniä ruiskutettiin suoraan paineastiaan. 10,0 cm³ 0,785 moolista (alumiinin kokonaismäärässä) metyylialumoksaania tolueenissa ruiskutettiin astiaan kaasutiiviillä ruiskulla väliseinäaukosta ja seosta sekoitettiin nopeudella 1 200 kierrosta/min ja 70°C:n lämpötilassa 5 minuutin ajan 0 naulan neliötuumalle typpipaineessa. Bis(n-butyylisyklopentadienyyli)zirkoniumdikloridia (0,10 mg) liuotettuna 0,10 ml:aan kuivaa tislattua tolueenia ruiskutettiin väliseinäaukosta astiaan. 1 minuutin kuluttua syötettiin etyleeniä 50 naulan neliötuumalle paineella, samalla pitäen reaktioastian 70°C:n lämpötilassa. Etyleeniä syötettiin astiaan 30 minuutin ajan, jonka jälkeen reaktio keskeytettiin nopeasti purkamalla ja jäädyttämällä. 5,1 grammaa etyleeni/1-hekseeni/1,4-heksadieeniterpolyymeeriä otettiin talteen, kun nestemäiset komponentit oli haihdutettu typpi-ilmakehässä.

Esimerkki 2A

1 litran vetoinen ruostumattomasta teräksestä valmistettu pai-

neastia, joka oli varustettu kaltevilla melasekoittimella, ulkopuolisella vaipalla lämpötilan säätelyä varten, väliseinäsyöttöaukolla ja poistoputkella ja säädellyllä kuivan etyleenin ja typen syötöllä, kuivattiin ja tehtiin hapettomaksi typ-pivirralla. 500 cm^3 kuivaa, kaasutonta heksaania ruiskutettiin suoraan paineastiaan. 100 cm^3 puhdistettua 4-vinyylisyklohekseniä syötettiin sitten astiaan kaasutiiviillä ruiskulla. $10,0\text{ cm}^3$ 0,785 moolista (alumiinin kokonaismäärässä) metyylialumoksaaniliuosta tolueenissa ruiskutettiin astiaan kaasutiiviillä ruiskulla väliseinäaukosta ja seosta sekoitettiin 1 200 kierrosta/min ja 70°C :n lämpötilassa 5 minuutin ajan 0 naulan neliötuumalle typpipaineessa. Bis(n-butyylisyklopentadienyli)zirkoniumdikloridia (0,1 mg) liuotettuna 1,0 ml:aan kuivaa tislattua tolueenia ruiskutettiin väliseinäaukosta astiaan. 1 minuutin kuluttua syötettiin etyleeniä 62 naulan neliötuumalle paineella, samalla pitäen reaktioastian pidettiin 60°C :n lämpötilassa. Etyleeniä syötettiin astiaan 10 minuutin ajan, jonka jälkeen reaktio keskeytettiin nopeasti purkamalla ja jäädyttämällä. 25,6 grammaa etyleeni/4-vinyylisykloheksenikopolymeeriä otettiin talteen, kun nestemäiset komponentit oli haihdutettu typpi-ilmakehässä.

Esimerkki 2B

1 litran vetoinen ruostumattomasta teräksestä valmistettu paineastia, joka oli varustettu kaltevilla melasekoittimella, ulkopuolisella vaipalla lämpötilan säätelyä varten, väliseinäsyöttöaukolla ja poistoputkella ja säädellyllä kuivan etyleenin ja typen syötöllä, kuivattiin ja tehtiin hapettomaksi typ-pivirralla. 250 cm^3 kuivaa, kaasutonta tolueenia ja 200 cm^3 puhdistettua 4-vinyylisyklohekseniä ruiskutettiin suoraan paineastiaan. $10,0\text{ cm}^3$ 0,785 moolista (alumiinin kokonaismäärässä) metyylialumoksaania tolueeniin liuotettuna ruiskutettiin astiaan kaasutiiviillä ruiskulla väliseinäaukosta ja seosta sekoitettiin 1 200 kierrosta/min ja 70°C :n lämpötilassa 5 minuutin ajan 0 naulan neliötuumalle typpipaineessa. Bis(n-butyylisyklopentadienyli)zirkoniumdikloridia (0,05 mg) liuotettuna 0,050 ml:aan kuivaa tislattua tolueenia ruiskutettiin väliseinäaukosta astiaan. 1 minuutin kuluttua syötettiin ety-

leenä 25 naulan neliötuumalle paineella, pitäen samalla reaktioastian 70°C :n lämpötilassa. Etyleenä syötettiin astiaan 3 minuutin ajan, jonka jälkeen reaktio keskeytettiin nopeasti purkamalla ja jäähdyttämällä. 7,3 grammaa etyleeni/4-vinyylisykloheksenikopolymeeriä otettiin talteen kun nestemäiset komponentit oli haihdutettu typpi-ilmakehässä.

Esimerkkien mukaisten polymeerien rakenneominaisuudet heijastuvat piirustuksissa ja ne on esitetty seuraavassa taulukossa. Vertailun vuoksi taulukossa on annettu tiedot kaupallisista polymeereistä ja ne on esitetty piirustusten kuvioissa.

Taulukko

Kononomeeri-
pitoisuus
(mooli-%)

Harts	Tyyppi	Määrä	Tyyppi	Määrä	Mw ($\times 10^3$)	Seosja- Mw/Mn kautuma	Rypäle- indeksi	Sulakäyttätyminen Jakautuma Huippu M.P. ($^{\circ}\text{C}$)
Esimerkki 1	1,4-heksadieeni	2,3	-	-	70,5	1,75 Kapea	5,0	Kapea 111,9
Esimerkki 2	1,4-heksadieeni	2,0	1-hekseeni	1,9	62,6	1,80 -	- ¹	Kapea 101,0
Esimerkki 2A	4-vinyylisyklo- hekseeni	0,4	-	-	95,3	1,87 Kapea	-	Kapea 120,5
3 - Exxon LL 3001	1-hekseeni	3,7	-	-	103,1	3,30 Leveä	12,1	Leveä 124,6
4 - Dowlax 2045	1-okteeni	2,8	-	-	114,6	3,67 Leveä	9,5	Leveä 124,3
5 - Exxon LL 1001	1-buteeni	4,4	-	-	118,0	3,33 Leveä	11,7	Leveä 121,6
6 - DuPont Sclair 11D	1-buteeni	3,3	-	-	115,7	3,79 Leveä	5,0	Leveä 118,7
7 - Mitsui 2020L	4-metyyli- 1-penteeni	3,5	-	-	92,3	2,6 Leveä	-	Leveä 124,5
8 - LLDPE ²	1-buteeni	5,2	-	-	96,1	1,78 Kapea	9,6	Kapea 94,0

1. Analysoitu, mutta saatu vain huonolaatuinen spektri - epätarkka tulos.
2. Laboratoriovalmistus käyttäen liukoista vanadiumoksidikloridi/etyyli-alumiinumseskvikloridi-katalyyttiä.

Patenttivaatimukset

1. Kopolymeeriseos, joka on saatu polymeroimalla etyleeniä ja vähintään yhtä komonomeeria, joka käsittää jonkin sisäisen konjugoitumattoman alfadieenin, t u n n e t t u siitä, että mainitun kopolymerin rakenteessa on vähintään noin 3 mooliprosenttia mainittua vähintään yhtä komonomeeria olevia yksiköjä ja että sen rypäleindeksi on noin 9 tai pienempi, ja että mainittu kopolymeri sisältää alfaolefiinia vähemmän kuin 15 painoprosenttia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n n e t t u siitä, että sen moolimassajakautuma on noin 3,0 tai pienempi.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen kopolymeeriseos, t u n n e t t u siitä, että sen moolimassajakautuma on noin 2,5 tai pienempi.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen kopolymeeriseos, t u n n e t t u siitä, että sen moolimassajakautuma on noin 2,0.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n n e t t u siitä, että sillä on seosjakautuma, jossa yli 55 painoprosentilla kopolymeristä on komonomeeripitoisuus, joka on 50 prosentin rajoissa mainitun seoksen keskimääräisestä komonomeeripitoisuudesta mooliprosentteina.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen kopolymeeriseos, t u n n e t t u siitä, että yli 65 painoprosentilla kopolymeristä on komonomeeripitoisuus, joka on 50 prosentin rajoissa keskimääräisestä komonomeeripitoisuudesta mooliprosentteina.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n n e t t u siitä, että sen rypäleluku on noin 7 tai pienempi.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen kopolymeeriseos, t u n n e t t u siitä, että sen rypäleluku on noin 5 tai pienempi.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että sen monomeeriseos sisältää noin 0,1-25
mooliprosenttia mainittua dieeniä.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että sen monomeeriseos sisältää noin 0,1-10
mooliprosenttia mainittua dieeniä.
11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että sen monomeeriseos sisältää noin 0,1-2
mooliprosenttia mainittua dieeniä.
12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu kopolymeeri on jokin sekapoly-
meeri, joka sisältää etyleeniä, mainittua dieeniä ja vähintään
yhtä muuta polymeroituvaa tyydyttymätöntä komonomeeria.
13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu vähintään yksi muu polymeroi-
tuva tyydyttymätön komonomeeri on jokin alfaolefiini.
14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu alfaolefiini on propyleeni,
1-buteeni tai 1-hekseeni.
15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että sen tiheys on noin 0,85-1,0.
16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että sen tiheys on noin 0,87-0,90.
17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että sen tiheys on noin 0,90-0,915.
18. Patenttivaatimuksen 15 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että sen tiheys on noin 0,915-0,940.
19. Patenttivaatimuksen 15 mukainen kopolymeeriseos, t u n -

n e t t u siitä, että sen tiheys on noin 0,940-0,960.

20. Patenttivaatimuksen 2 mukainen kopolymeeriseos, t u n - n e t t u siitä, että sillä on komonomeeriseosjakautuma, jossa yli 50 painoprosentilla kopolymeeristä on komonomeeripitoisuus, joka on 50 prosentin rajoissa keskimääräisestä komonomeeripitoisuudesta mooliprosentteina.

21. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n - n e t t u siitä, että mainitun kopolymeerin rakenteeseen on liittynyt vähintään 5 mooliprosenttia mainittua vähintään yhtä komonomeeria olevia yksikköjä.

22. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n - n e t t u siitä, että mainittu vähintään 5 mooliprosenttia mainittua vähintään yhtä komonomeeria olevia yksikköjä sisältää vähintään noin 0,01 mooliprosenttia mainittua dieeniä olevia yksikköjä.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen kopolymeeriseos, t u n - n e t t u siitä, että se sisältää vähintään noin 0,1 mooliprosenttia mainittua dieeniä olevia yksikköjä.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen kopolymeeriseos, t u n - n e t t u siitä, että se sisältää vähintään noin 1 mooliprosentti mainittua dieeniä olevia yksikköjä.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen kopolymeeriseos, t u n - n e t t u siitä, että se sisältää vähintään noin 3 mooliprosenttia mainittua dieeniä olevia yksikköjä.

26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen kopolymeeriseos, t u n - n e t t u siitä, että se sisältää vähintään 5 mooliprosenttia mainittua dieeniä olevia yksikköjä.

27. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n - n e t t u siitä, että mainittu vähintään 3 mooliprosenttia mainittuja vähintään yhtä komonomeeria olevia yksikköjä muo-

dostuu olennaisesti mainitusta dieenistä.

28. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu dieeni on jokin lineaarinen
dieeni.

29. Patenttivaatimuksen 28 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu lineaarinen dieeni on jokin
substituoitu tai substituoitumaton 1,4-heksadieeni.

30. Patenttivaatimuksen 29 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu dieeni on 1,4-heksadieeni.

31. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu dieeni on jokin syklinen diee-
ni.

32. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu syklinen dieeni on 4-vinyyli-
syklohekseeni.

33. Patenttivaatimuksen 27 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
n e t t u siitä, että mainittu dieeni on 1,4-heksadieeni.

34. Kopolymeeriseos, joka on valmistettu etyleenistä ja jos-
takin sisäisestä konjugoitumattomasta alfadieenistä (diolefiin-
nista), t u n n e t t u siitä, että sen rypäleindeksi on
noin 9 tai pienempi, sen moolimassajakautuma on noin 3,0 tai
pienempi, sillä on komonomeeriseosjakautuma, jossa yli 55 pai-
noprosentilla kopolymeeristä on komonomeeripitoisuus, joka on
50 prosentin rajoissa keskimääräisestä komonomeeripitoisuudes-
ta mooliprosentteina, ja että mainittu kopolymeeri on saatu
polymeroimalla käyttäen jotakin katalyyttisysteemiä, joka kä-
sittää jonkin jaksollisen järjestelmän ryhmiin IVB, VB ja VIB
kuuluvan metallin metalloseenin ja jonkin alumoksaanin tai
niiden reaktiotuotteen, ja että mainittu kopolymeeriseos si-
sältää alfaolefiinia vähemmän kuin 15 painoprosenttia.

35. Patenttivaatimuksen 34 mukainen kopolymeeriseos, t u n -
 n e t t u siitä, että katalyyttisysteemin metalloseenia edus-
 taa kaava $(Cp)_m M R_n R'_p$, jossa Cp tarkoittaa jotakin substituoi-
 tua tai substituoitumatonta syklopentaanirengasta, M on jokin
 ryhmiin IVB, VB tai VIB kuuluva transitiometalli, R ja R' tar-
 koittavat toisistaan riippumatta halogeenia, hydrokarbyyliryh-
 mää tai hydrokarboksyyli ryhmää, joka sisältää 1-20 hiiliato-
 mia, $m = 1-3$, $n = 0-3$, $p = 0-3$ ja summa $m + n + p = M:n$ hape-
 tusaste.

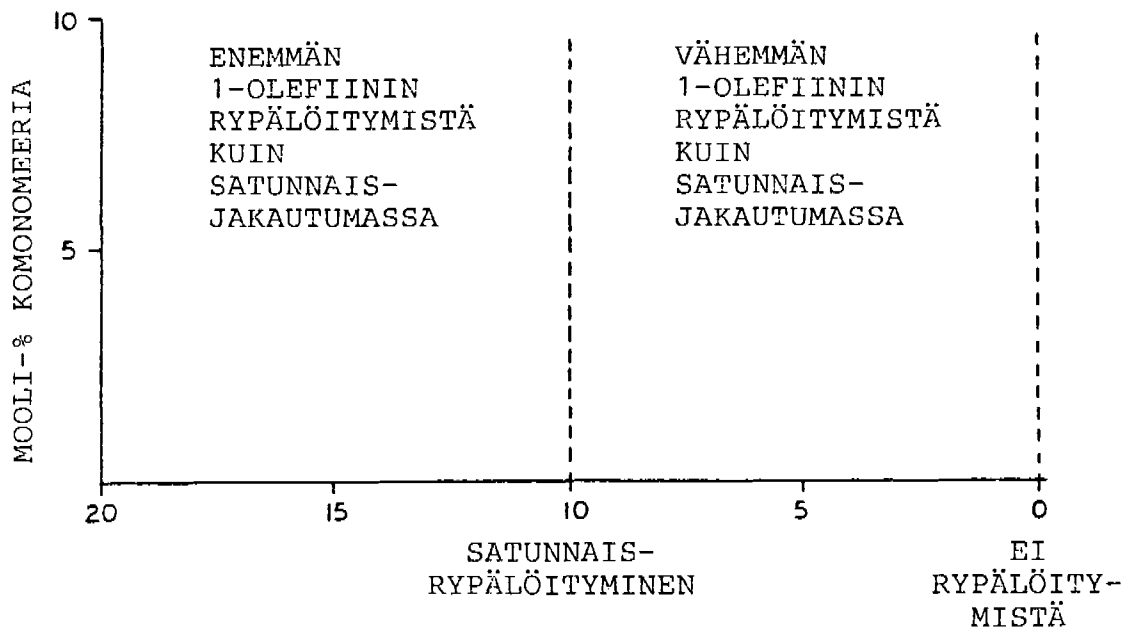


FIG.1

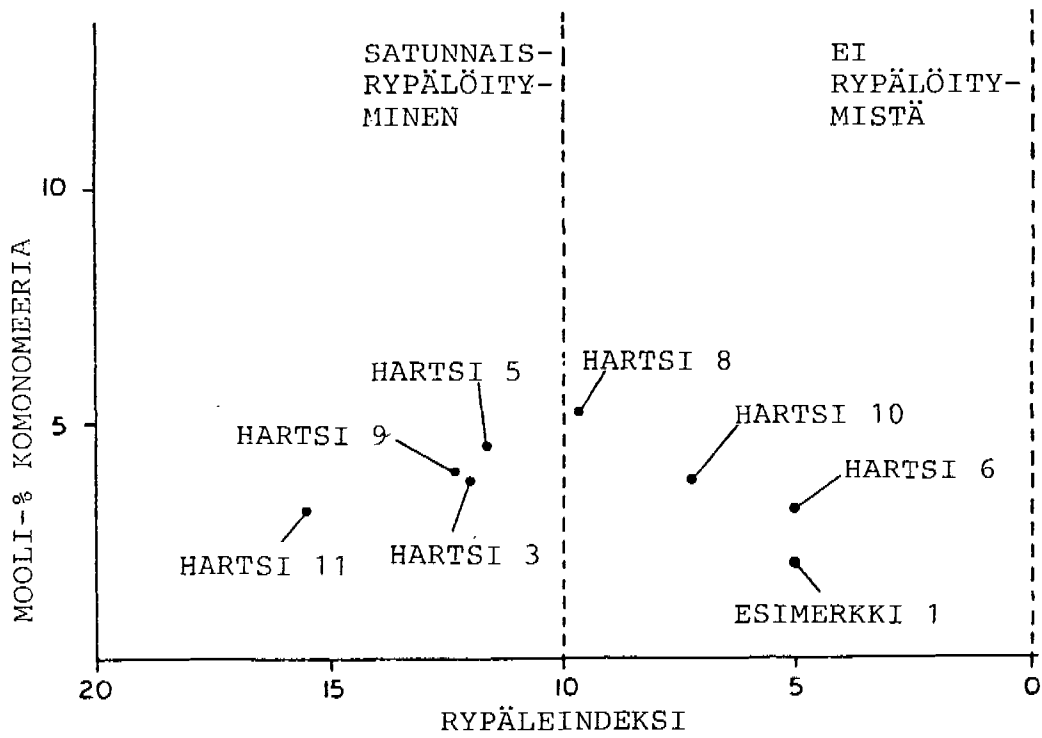


FIG.2

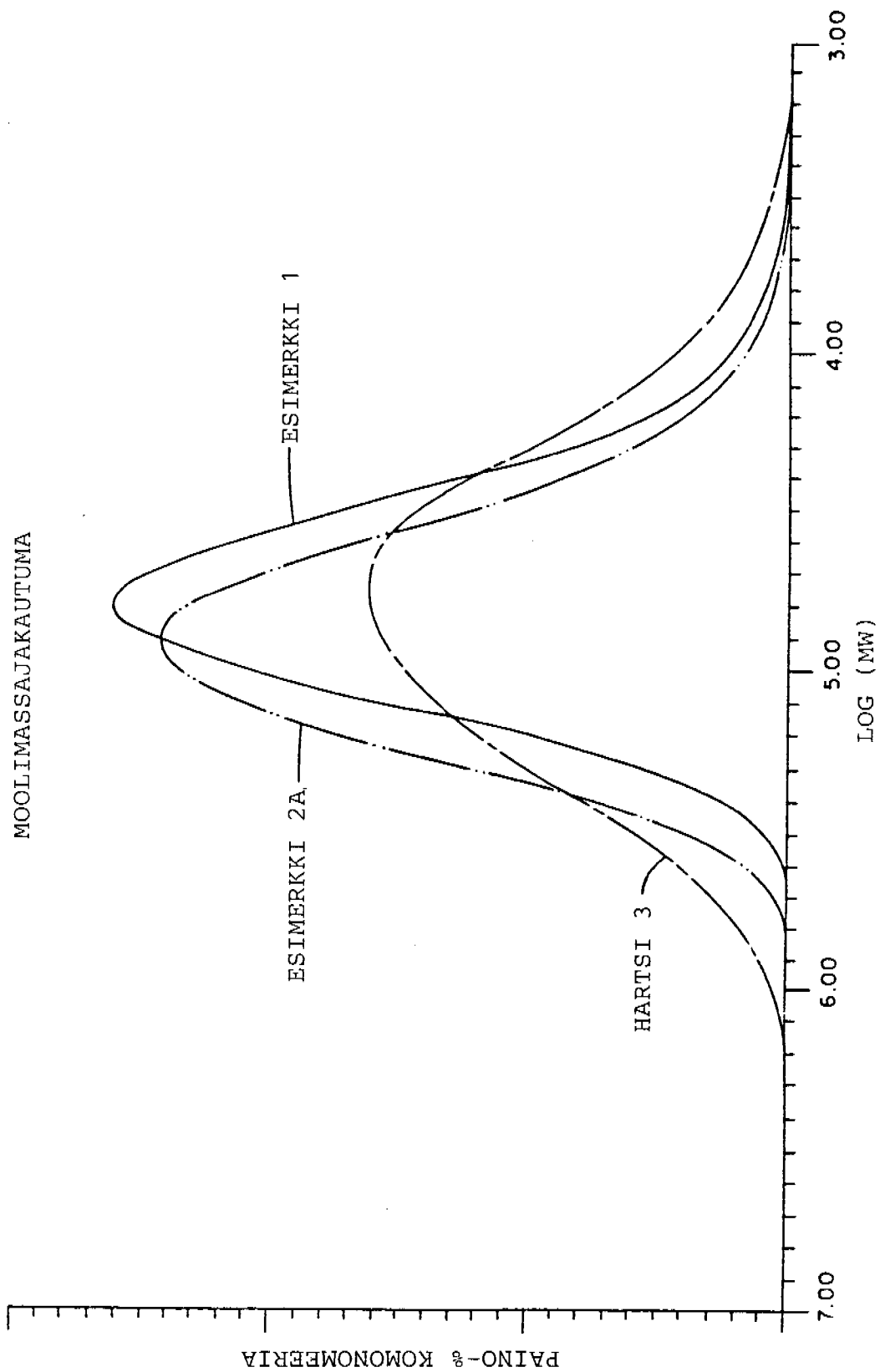


FIG.3

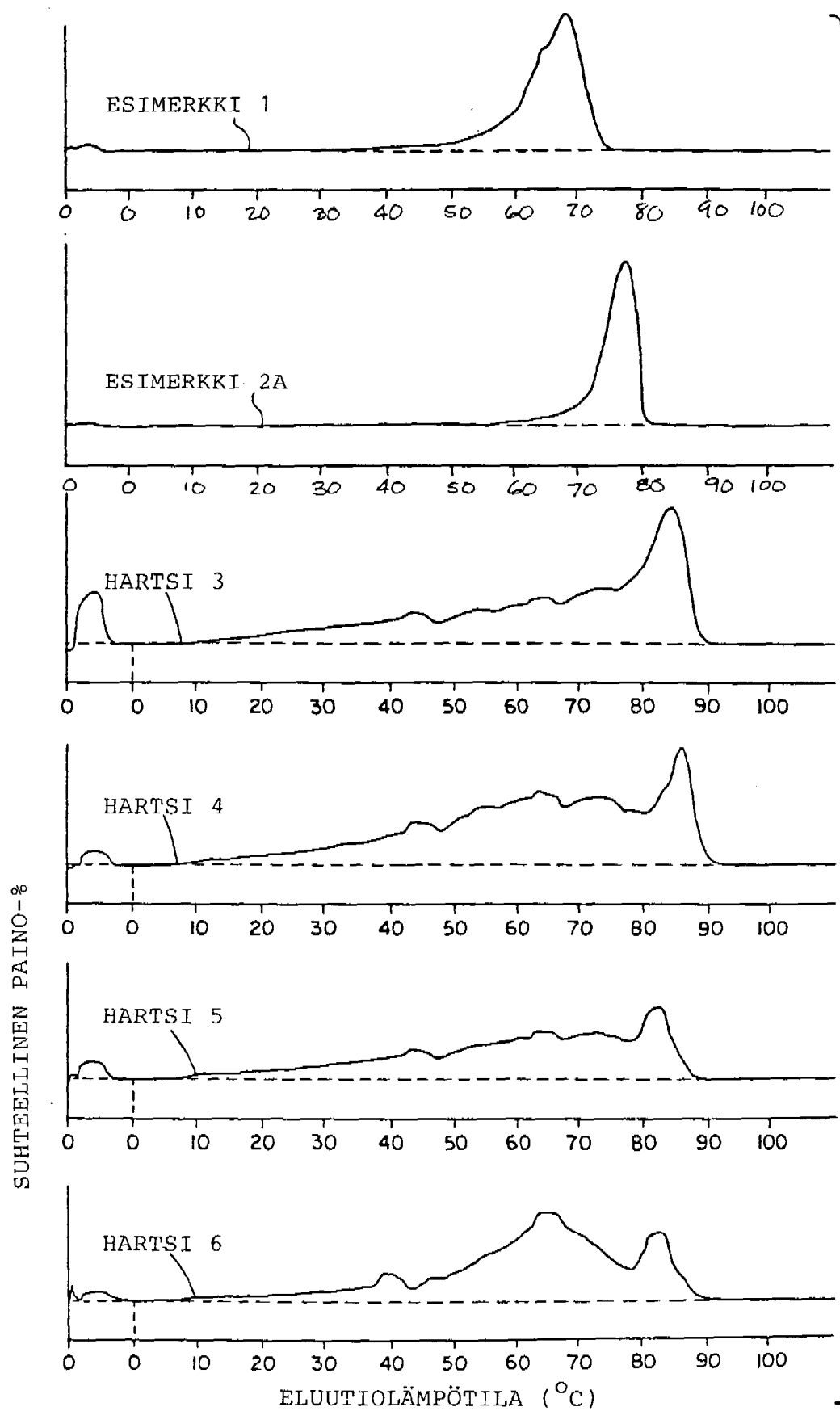


FIG.4

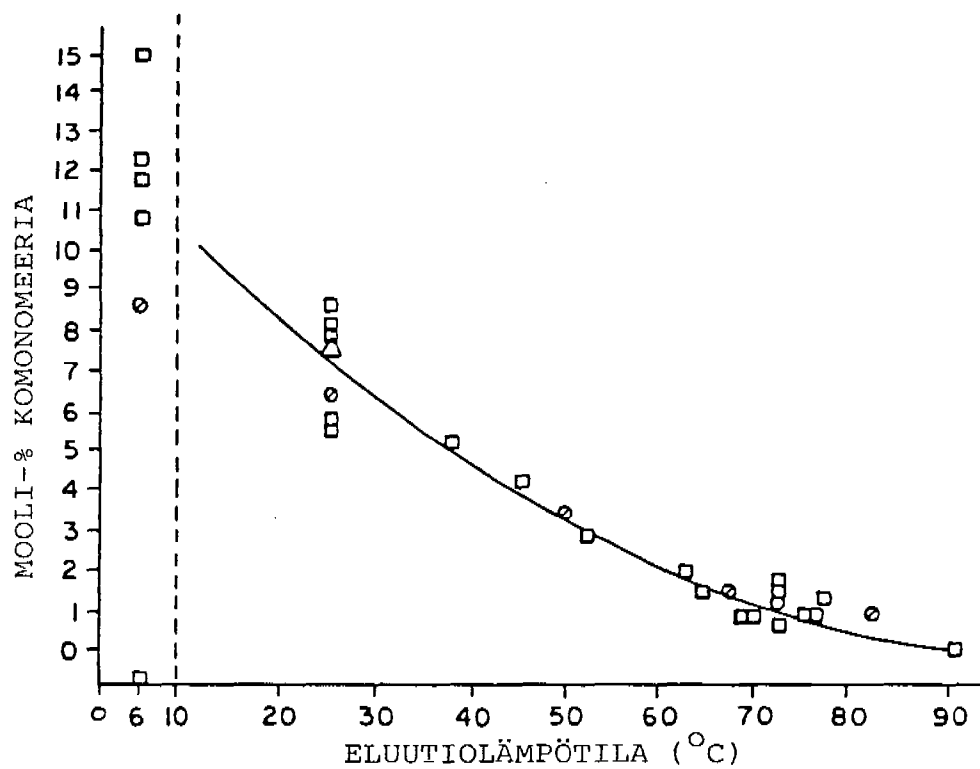


FIG.5

BUTEENIKOMONOMEERI	○
HEKSEENIKOMONOMEERI	□
OKTEENIKOMONOMEERI	△

DIFFERENTIAALI-
PYYHKÄISY-
KALORIMETRI

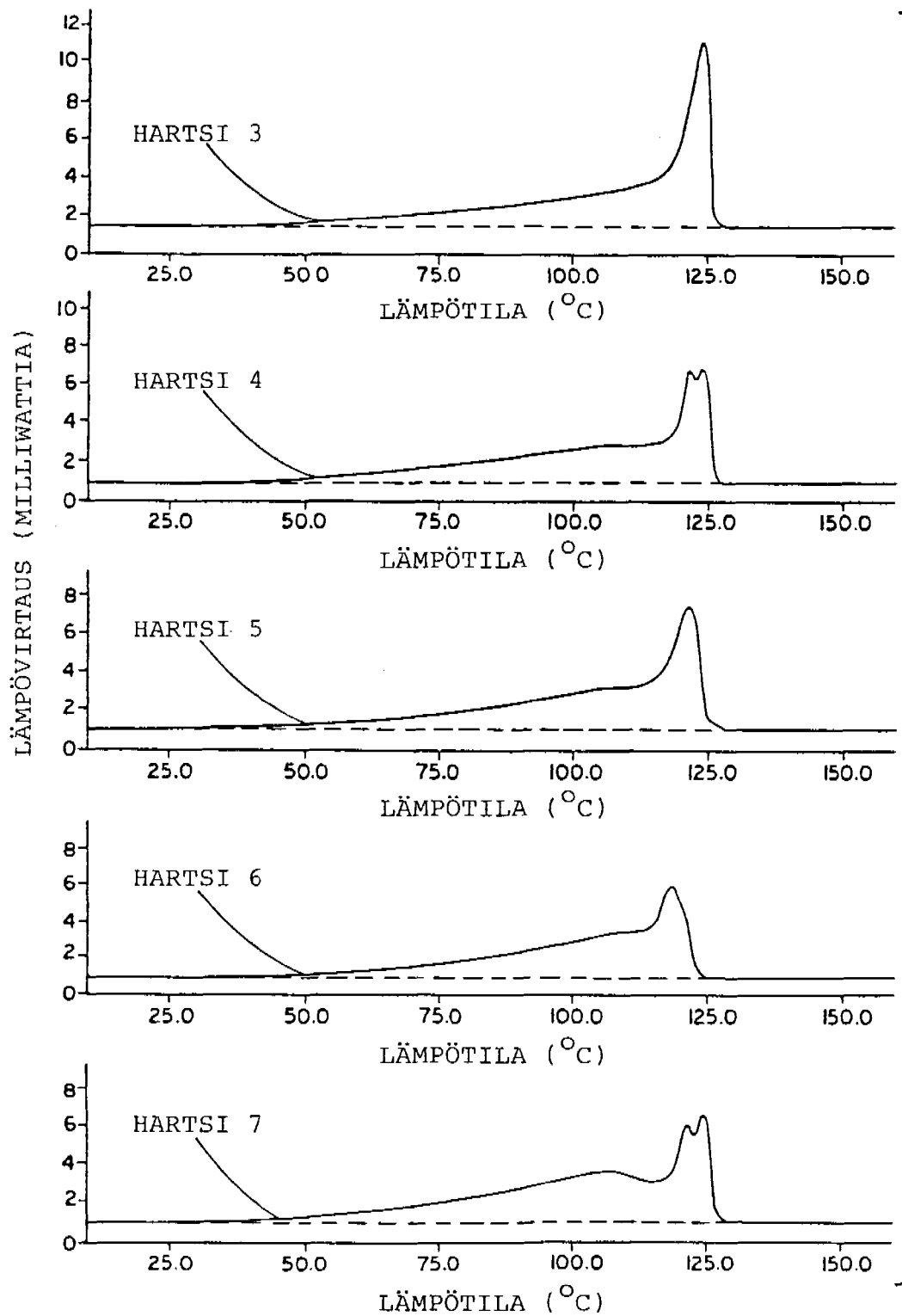


FIG.6

DIFFERENTIAALI-
PYYHKÄISY-
KALORIMETRI

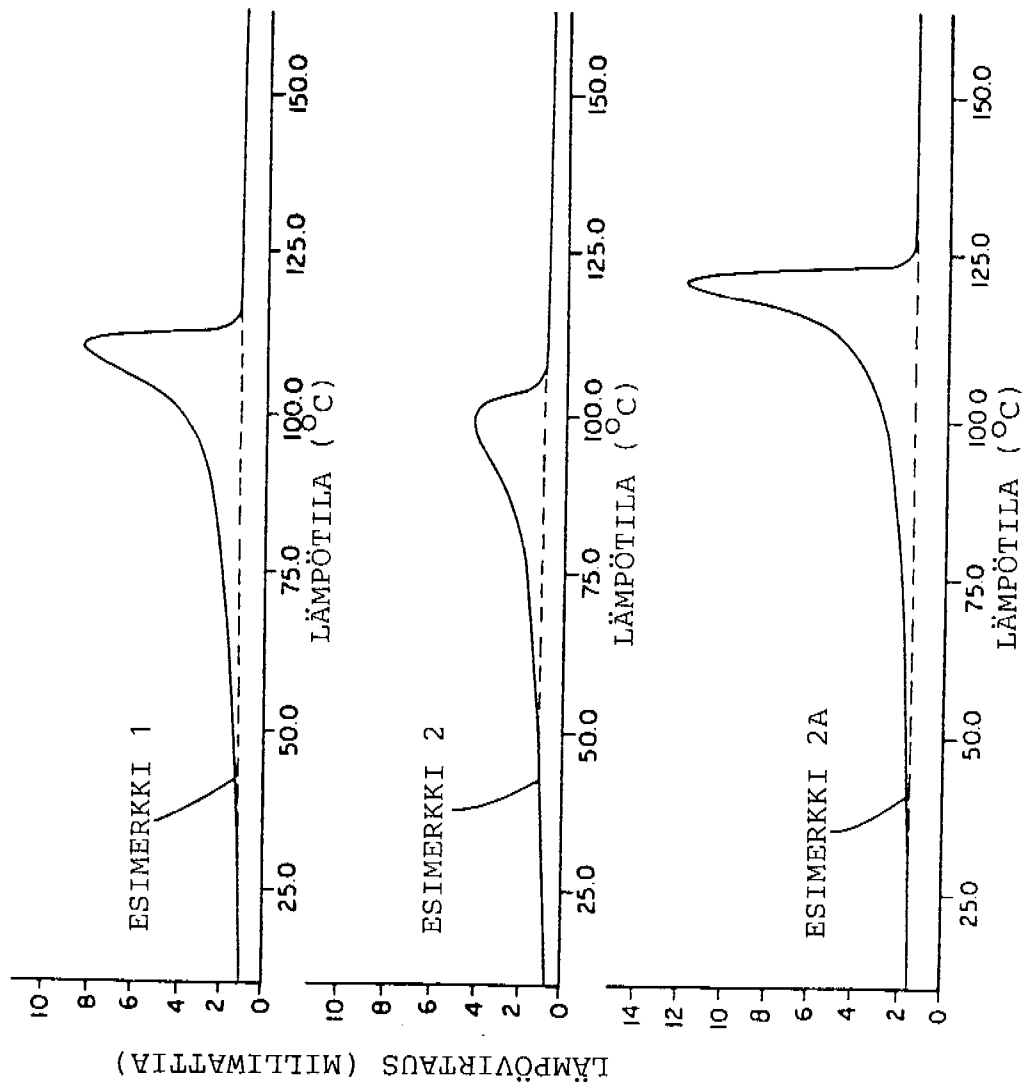


FIG.6A