(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 904452 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 904452

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08F210/18
C08F 4/68
C08F 4/02

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.09.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.09.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.03.1991**

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

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

11.09.1989 US 405204

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Union Carbide Chemical & Plastics,** 39 Old Ridgebury Road Danbury, Conn. 06817-0001, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Rifi, Mahmoud Rashad,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Lee, Kiu Hee,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • **Kriss, Mark John,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
4 • **Liu, Han-Tai,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Etyleeni/propyleeni/etylideeni/norborneeni-kumit

Etylen/propylen/etyliden/norbornen-gummin

Etyleeni/propyleeni/etylideeninorborneeni-kumit
Etylen/propylen/etylidennorbornen-gummin

Keksinnön kohteena ovat etyleeni/propyleeni/etylideeninorborneeni-terpolymeeria olevat kumit (EPDM) sekä menetelmä sen valmistamiseksi.

EPDM on elastomeerinen terpolymeeri, jota käytetään esimerkiksi sellaisissa sovellutuksissa kuten letkuissa ja putkissa, johdoissa ja kaapeleissa, tiivisteissä sekä yksikerroksisissa katteissa. Sitä käytetään yleensä yhdessä täyteaineiden, öljyjen, käsittelyä helpottavien aineiden sekä stabiloivien aineiden kanssa, ja terpolymeeri kovetetaan saattamalla se reagoimaan rikin kanssa kiihdyttimien läsnäollessa tai sekä rikin että orgaanisen peroksidin kuten dikumyyliperoksidin kanssa.

EPDM-polymeeria tuotetaan kaupallisesti panoksittain liuos- tai suspensioprosessilla, jossa monimutkainen ja kallis liuottimen talteenotto, erotus ja tuhkanpoisto ovat välttämättömiä vaiheita. Näihin välttämättömiin vaiheisiin tarvitaan runsaasti energiaa ja työtä, mikä johtaa suuriin käyttö- ja investointikustannuksiin. Alalla on ehdotettu näiden kustannusten vähentämiseksi EPDM:n tuotantoa kaasufaasiin perustuvassa leijupetireaktorissa, mutta tämä edellyttää asianmukaisen katalyyttiseoksen sekä sopivien toimintaolosuhteiden valintaa sellaisen EPDM:n saamiseksi, joka vastaa fysikaalisilta ominaisuuksiltaan tällä hetkellä saatavia EPDM-polymeereja.

Näin ollen oheisen keksinnön tavoitteena on saada aikaan kaasufaasiin perustuva leijupetiprosessi sellaisen EPDM:n valmistamiseksi, jonka EPDM:n fysikaaliset ominaisuudet ovat yhtä hyvät tai paremmat kuin kaupallisesti saatavilla EPDM-polymeereilla.

Keksinnön mukaisesti aikaan on saatu sellainen menetelmä EPDM:n tuottamiseksi kaasufaasissa ja leijupetissä, jolla

menetelmällä ei saada ainoastaan kaupallisesti saatavia EPDM-polymeereja vastaavaa EPDM:ää, vaan sillä saadaan rakenteellisesti erilaista, fysikaalisilta ominaisuuksiltaan erinomaista EPDM:ää. Tässä menetelmässä etyleeni, propyleeni, etylideeni-norborneeni (ENB) ja vety saatetaan reagoimaan keskenään kaasufaasina leijupetissä polymerointiin johtavissa olosuhteissa sellaisen katalyyttijärjestelmän läsnäollessa, joka järjestelmä käsittää:

(a) vanadiiniyhdisteen ja elektroninluovuttajan välisen reaktiotuotteen;

(b) vähintään yhtä muokkaajaa, jolla on kaava BX_3 tai $AlR_{(3-a)}X_a$, missä
kukin R on alkyyli tai aryyli ja samanlainen tai erilainen; kukin X on muista riippumatta kloori, bromi tai jodi; ja a on 0, 1 tai 2;

jotka komponentit (a) ja (b) on kyllästetty epäorgaaniseen kantajaan;

(c) halogeenihiilijoudutinta; sekä

(d) oheiskatalyyttinä hiilivetyalumiinia.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään seuraavia edullisia olosuhteita:

(i) etyleenin osapaine on noin alueella 50-200 psi (noin 3,4-13,8 bar);
(ii) propyleenin ja etyleenin välinen moolisuhde on noin 0,2:1 - 2:1;
(iii) vedyn ja etyleenin välinen moolisuhde on noin 0,0001:1 - 0,01:1; ja
(iv) ENB-määrä on noin 1,5-15 paino-% leijupetin painosta laskien.

Käytettävä vanadiiniyhdiste voi kuulua mihin tahansa sellaisten vanadiiniyhdisteiden ryhmään, joiden jäseniä voidaan käyttää hyvin tunnetulla tavalla olefiinien polymerointiprosesseissa katalyyttien esiasteina käyttökelpoisten kompleksien muodostamiseen. Esimerkkeinä voidaan mainita vanadiinitrihalogenidit, vanadiinitetrahalogenidit sekä vanadiinioksihalogenidit. Nämä halogenidit ovat yleensä klorideja, bromideja tai jodideja tai niiden seoksia. Näistä yhdisteistä voidaan mainita VCl_3, VCl_4 sekä $VOCl_3$. Käyttökelpoisia ovat myös vanadiiniasetyyliasetonaatit kuten vanadyylitriasetyyliasetonaatti.

Katalyytissä käytettävä elektroninluovuttaja on orgaaninen Lewis:in happo, joka on nestemäistä noin alueella 0-200 °C olevissa lämpötiloissa, ja johon mainittu vanadiiniyhdiste liukenee.

Elektroninluovuttaja voi olla alifaattisen tai aromaattisen karboksyylihapon alkyyliesteri, alifaattinen ketoni, alifaattinen amiini, alifaattinen alkoholi, alkyyli- tai sykloalkyylieetteri tai niiden seokset, kunkin elektroninluovuttajan käsittäessä 2-20 hiiliatomia. Näistä elektroninluovuttajista edullisia ovat alkyyli- ja sykloalkyylieetterit, joissa on 2-20 hiiliatomia; dialkyyli-, diaryyli- ja alkyyliaryyliketonit, joissa on 3-20 hiiliatomia; sekä alkyyli- ja aryylikarboksyylihappojen alkyyli-, alkoksi- ja alkyylialkoksiesterit, joissa on 2-20 hiiliatomia. Kaikkein edullisin elektroninluovuttaja on tetrahydrofuraani. Muina esimerkkeinä sopivista elektroninluovuttajista voidaan mainita metyyliformaatti, etyyliasetaatti, butyyliasetaatti, etyylieetteri, dioksaani, di-n-propyylieetteri, dibutyylieetteri, etyyliformaatti, metyyliasetaatti, etyylianisaatti, etyleenikarbonaatti, tetrahydropyraani ja etyylipropionaatti.

Elektroninluovuttajaa käytetään alunperin ylimäärin vanadiiniyhdisteen ja elektroninluovuttajan välisen reaktiotuotteen aikaansaamiseksi, joten lopullinen reaktiotuote sisältää noin 1-20 moolia elektroninluovuttajaa vanadiiniyhdisteen yhtä

moolia kohden, edullisesti noin 1-10 moolia elektroninluovuttajaa vanadiiniyhdisteen yhtä moolia kohden. Kaikkein edullisimmaksi on todettu tuote, joka sisältää noin 3 moolia elektroninluovuttajaa vanadiiniyhdisteen yhtä moolia kohden.

Muokkaajalla on kaava BX_3 tai $AlR_{(3-a)}X_a$, missä kukin R on samanlainen tai erilainen, 1-14 hiiliatomia käsittävä alkyyliradikaali; kukin X on samanlainen tai erilainen ja on kloori, bromi tai jodi; ja a on 0, 1 tai 2. Vaikka menetelmässä voidaankin käyttää yhtä tai useampaa muokkaajaa, niin siinä käytetään kuitenkin edullisesti kahta erilaista muokkaajaa. Edullisista muokkaajista voidaan mainita alkyylialumiinimono- ja -dikloridit, joiden jokaisessa alkyyliradikaalissa on 1-6 hiiliatomia, booritrikloridi sekä trialkyylialumiinit. Erityisen edullinen muokkaajien yhdistelmä koostuu dietyylialumiinikloridista ja tri-n-heksyylialumiinista. Muokkaajaa (muokkaajia) käytetään noin 0,1-10 moolia, edullisesti noin 0,2-2,5 moolia elektroninluovuttajan yhtä moolia kohden. Muokkaajan ja vanadiinin välinen moolisuhde on noin alueella 1:1-10:1, sen ollessa edullisesti noin 2:1-5:1.

Käyttökelpoisilla halogeenihiilijouduttimilla on seuraava kaava:

$$R_yCX_{(4-y)}$$

missä:

R = vety tai substituoitumaton tai halogeenilla substituoitunut alkyyliradikaali, jossa on 1-6 hiiliatomia;

X = halogeeni; ja

y = 0, 1 tai 2.

Edullisista jouduttimista voidaan mainita fluorilla, kloorilla ja bromilla substituoitunut metaani ja etaani, missä X on vähintään 2, esimerkiksi metyleenidikloridi, 1,1,1-trikloorietaani, kloroformi, CBr_4, $CFCl_3$, heksakloorietaani, CH_3CCl_3 ja CF_2ClCCl_3. Kolme ensiksi mainittua joudutinta ovat erityisen edullisia. Joudutinta voidaan käyttää noin 0,1-10 moolia,

edullisesti noin 0,2-2 moolia oheiskatalyytin yhtä moolia kohden.

Oheiskatalyyttinä käytettävä hiilivetyalumiini voidaan esittää kaavalla R_3Al, missä kukin R on muista riippumatta alkyyli, sykloalkyyli, aryyli tai vety; vähintään yksi R on hiilivety; ja kaksi tai kolme R-radikaalia on voinut liittyä heterosykliseksi rakenteeksi. Jokainen R, joka on hiilivetyradikaali, voi käsittää 1-20 hiiliatomia, sen käsittäessä edullisesti 1-10 hiiliatomia.

Esimerkkeinä hiilivetyalumiiniyhdisteistä voidaan mainita seuraavat: tri-isobutyylialumiini, triheksyylialumiini, di-isobutyylialumiinihydridi, diheksyylialumiinidihydridi, di-isobutyyliheksyylialumiini, isobutyylidiheksyylialumiini, trimetyylialumiini, trietyylialumiini, tripropyylialumiini, tri-isopropyylialumiini, tri-n-butyylialumiini, trioktyylialumiini, tridekyylialumiini, tridodekyylialumiini, tribentsyylialumiini, trifenyylialumiini, trinaftyylialumiini ja tritolyylialumiini. Edullisia oheiskatalyyttejä ovat trietyylialumiini, tri-isobutyylialumiini, triheksyylialumiini, di-isobutyylialumiinihydridi ja diheksyylialumiinihydridi. Trialkyylialumiiniyhdisteet voivat myös toimia muokkaajina.

Edullinen kantaja on piidioksidi (silika) ja muita edullisia kantajia ovat epäorgaaniset oksidit kuten alumiinifosfaatti, alumiinioksidi, piidioksidi/alumiinioksidi-seokset, orgaanisella alumiiniyhdisteellä kuten trietyylialumiinilla muokattu piidioksidi sekä dietyylisinkillä muokattu piidioksidi. Tyypillinen kantaja on kiinteätä, hiukkasmaista, huokoista materiaalia, joka on olennaisesti inerttiä polymeroinnissa. Sitä käytetään kuivana jauheena, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on noin 10-250 mikronia, edullisesti noin 30-100 mikronia; jonka pinta-ala on vähintään noin 200 m^2/g, edullisesti vähintään noin 250 m^2/g; ja jonka huokoskoko on vähintään noin 100 Ångströmiä, edullisesti vähintään noin 200 Ångströmiä. Kantajaa käytetään yleensä sellaisena määränä, että vanadiinia saadaan

noin 0,1-0,6 millimoolia/gramma kantajaa ja edullisesti noin 0,2-0,5 millimoolia vanadiinia/gramma kantajaa. Edellä mainitun katalyytin kyllästäminen silikakantajaan toteutetaan sekoittamalla kompleksi ja silikageeli liuottimena toimivassa elektroninluovuttajassa, minkä jälkeen liuotin poistetaan alennetussa paineessa.

Muokkaajat liuotetaan tavallisesti epäorgaaniseen liuottimeen kuten isopentaaniin, ja ne kyllästetään kantajaan vanadiiniin perustuvan kompleksin kyllästämisen jälkeen, minkä jälkeen katalyytti kuivataan. Oheiskatalyytti lisätään polymerointireaktioon edullisesti erikseen puhtaana tai inerttiin liuottimeen kuten isopentaaniin liuotettuna samanaikaisesti etyleenivirtauksen käynnistyessä.

Polymerointi toteutetaan kaasufaasina EPDM-hiukkasista muodostuvassa leijupetissä. Leijupetireaktoria voidaan käyttää noin alueella 0-60 °C olevassa lämpötilassa, ja sitä käytetään edullisesti noin alueella 10-50 °C olevassa lämpötilassa. Leijupetissä käytettävä pintanopeus voi olla noin alueella 1-4,5 jalkaa sekunnissa (noin 0,30-1,37 m/s), sen ollessa edullisesti noin 1,5-3,5 ft/s (noin 0,46-1,07 m/s). Reaktorissa vallitseva kokonaispaine voi olla noin 150-450 psia (noin 10,3-31,0 bar absol.), sen ollessa edullisesti noin alueella 250-350 psia (17,2-24,1 bar absol.). Etyleenin osapaine voi olla noin alueella 50-200 psi (noin 3,4-13,8 bar), sen ollessa edullisesti noin 80-150 psi (noin 5,5-10,3 bar). Etyleenin, propyleenin ja vedyn kaasumaiset syöttövirrat johdetaan edullisesti reaktorin kierrätyslinjaan, kun taas nestemäinen etylideeninorborneeni ja oheiskatalyytin liuos johdetaan edullisesti suoraan leijupetireaktoriin sekoittumisen ja dispergoitumisen parantamiseksi. Nestemäisten virtojen syöttäminen reaktorin kierrätyslinjaan saattaa johtaa likakerroksen nopeaan muodostumiseen hyvin huonosti toimivan reaktorin tapauksessa. Katalyytti injektoidaan leijupetiin kiinteänä tai mineraaliöljyyn lietettynä. EPDM:n koostumusta voidaan vaihdella muuttamalla propyleenin ja etyleenin välistä moolisuhdetta kaasu-

faasissa ja dieenipitoisuutta leijupetissä. Tuotetta poistetaan jatkuvasti reaktorista sitä mukaa kun petin pinnankorkeus kasvaa polymeroinnin edetessä. Tuotannon suuruutta säädetään muuttamalla katalyytin syöttönopeutta.

Propyleenin ja etyleenin välinen moolisuhde on noin alueella 0,2:1 - 1,5:1, sen ollessa edullisesti noin alueella 0,35:1 - 0,8:1. Tätä propyleenin ja etyleenin välistä moolisuhdetta muutetaan terpolymeeriin sisältyvän polymeeriosuuden säätämiseksi. Vedyn ja etyleenin välinen moolisuhde on noin alueella 0,0001:1 - 0,01:1, sen ollessa edullisesti noin alueella 0,0005:1 - 0,008:1. Vedyn ja etyleenin välistä moolisuhdetta muutetaan keskimääräisten molekyylipainojen säätämiseksi. Petin käsittämä etylideeninorborneenin määrä on noin alueella 1,5-15 paino-% petin painosta laskien, sen ollessa edullisesti noin alueella 2-10 paino-%.

Lämpötilan säätämisen lisäksi voidaan toteuttaa useita muita toimenpiteitä elastomeeripolymeerin kokkaroitumisen estämiseksi. Lohkareet tukkivat usein reaktorin ja tuotesäiliön välisen tuotelinjan tuotepisaroiden välillä. Tämä tukkeutumisongelma vältetään huuhtomalla tuotelinjaa jatkuvasti typpivirralla. Samoin ollaan todettu, että reaktorin pinnan pinnoittaminen materiaalilla, jolla on pieni pintaenergia, hidastaa edullisella tavalla likakerroksen muodostumisnopeutta. Lisäksi petin sähköstaattisen tason säätäminen estää hiukkasten kokkaroitumisen staattisuuden seurauksena. Staattisuus voidaan asettaa tyydyttävälle tasolle reaktionopeuden säädetyllä käytöllä, kaasun koostumuksen nopealla muutoksella, staattisuutta neutraloivien kemikaalien valikoivalla käytöllä sekä passivoimalla pinnat alumiinialkyyleillä.

On edullista säätää staattisuutta reaktorijärjestelmässä käynnistyksen aikana. Mikäli staattisuutta ei säädetä, niin reaktorin pinnoille voi muodostua staattisuuden seurauksena runsaasti katalyyttiä sisältäviä hiukkaskerroksia. Nämä hiukkaset saattavat puolestaan aiheuttaa paikallisia kuumia pisteitä ja

lohkareiden muodostumista. Reaktorin pinnan passivointi alumiinialkyylillä minimoi hiukkaskerrosten muodostumista. Se voidaan toteuttaa nostamalla ensin alumiinialkyylin pitoisuus käynnistettävässä petissä noin alueelle 300-1000 ppm petin painosta laskien, ja leijuttamalla sitten peti puhdistetulla typellä tai etyleenillä useiksi tunneiksi. Tämän passivointijakson päätyttyä reaktoria huuhdotaan kierrätystä ylläpitäen, reaktio-olosuhteiden annetaan vakiintua ja reaktio käynnistetään johtamalla järjestelmään katalyyttiä. Mikäli staattisuutta esiintyy edelleen, niin reaktorin huuhtomista on ehkä jatkettava tai staattisuutta neutraloivia kemikaaleja on käytettävä staattisuuden poistamiseksi olennaisen täydellisesti.

Hartsista, katalyytistä ja nesteestä muodostuvan seoksen viiveaika leijupetissä voi olla noin alueella 1,5-8 tuntia, sen ollessa edullisesti noin 3-6 tuntia. Lopullinen EPDM-tuote sisältää reagoineita komonomeereja seuraavina määrinä: noin 50-80 paino-% etyleeniä; noin 18-50 paino-% propyleeniä; sekä noin 2-10 paino-% etylideeninorborneenia. Kiteisyys, laskettuna samoin painoprosentteina EPDM:n kokonaispainosta, voi olla nollasta (olennaisesti amorfinen tuote) noin 15 paino-%:iin, kiteisyyden ollessa edullisesti noin alueella 0-10 paino-%. Mooney-viskositeetti voi olla noin alueella 20-150, sen ollessa edullisesti noin 30-100. Mooney-viskositeetti mitataan laittamalla EPDM:ää astiaan, jossa on suuri roottori, esikuumentamalla minuutin ajan 100 °C:ssa ja sekoittamalla sitten neljä minuuttia tässä samassa lämpötilassa. Viskositeetti mitataan 100 °C:ssa tavalliseen tapaan.

Keksinnön mukainen EPDM on edellä kuvatun prosessin tuote, jossa noin 20-50 paino-% EPDM:n kaikista terpolymeeriketuista sisältää vähemmän kuin noin 15 paino-% kaikista ENB:stä saaduista ryhmistä. Terpolymeeriketjujen tämä mainittu osuus sisältää edullisesti vähemmän kuin noin 12 paino-% ENB-ryhmistä. Edullisessa EPDM:ssä on terpolymeeriketjuja, joista noin 20-30 paino-% sisältää vähemmän kuin noin 15, tai jopa 12 paino-% kaikista ENB:stä saaduista ryhmistä. EPDM:n tunnus-

omaisena piirteenä on edelleen se, että kun EPDM-terpolymeeri on kovetettu rikillä, niin se liukenee osittain kun sitä palautusjäähdytetään ksyleenissä, tämän liuenneen osuuden ollessa noin 20-50 paino-% terpolymeerin kokonaispainosta laskien. Keksinnön mukaisesta EPDM:stä liuennut suuri prosenttinen osuus erottaa tämän EPDM:n selvästi kaupallisista EPDM-tuotteista, joista yli 90 paino-% pysyy liukenematta, kun ne on kovetettu rikillä ja kun niitä palautusjäähdytetään ksyleenissä. Edullisen EPDM-terpolymeerin tapauksessa liuennut osuus on noin alueella 20-30 paino-%.

Tämän kaasufaasina toteutettavan leijupetiprosessin edut liuoksena tai suspensiona toteutettaviin prosesseihin tai muihin kaasufaasiprosesseihin nähden ovat: (i) yksinkertaisuus; (ii) liuottimen tai laimentimen jääminen pois; (iii) tuotteen paremmat ominaisuudet; (iv) katalyytin suuri tuottavuus; (v) katalyyttijäämien poistovaiheen jääminen pois; (vi) se, että rakeiset EPDM-tuotteet voidaan siirtää suoraan joko pelletointiin tai talteenottoon sen jälkeen, kun monomeerikaasun jäännökset on huuhdottu pois; (vii) prosessi voidaan toteuttaa alemmissa lämpötiloissa katalyytin tuottavuuden säilyessä kuitenkin kohtuullisena; sekä (viii) se, että prosessilla voidaan valmistaa tuotteita, joiden molekyylipaino vaihtelee laajalla alueella, erityisesti joiden molekyylipaino on suuri.

Käytetty katalyytti on samankaltainen kuin patenttijulkaisussa US 4 508 842 kuvattu katalyytti. Tyypillinen leijupetireaktori on kuvattu patenttijulkaisussa US 4 428 687. Näiden molempien patenttijulkaisujen selitykset sisällytetään tähän tällä viittauksella.

Esimerkit 1 ja 2

Katalyytin esiaste valmistettiin kyllästämällä vanadiinitrikloridia silikaan, jota oli kuivattu 600 °C:ssa veden ja pinnalla olevien silanolien suurimman osan poistamiseksi. Kyllästäminen toteutettiin sekoittamalla tätä kuivattua silikaa

esiasteen liuokseen, jota oli saatu liuottamalla vanadiini-trikloridia tetrahydrofuraaniin 70-80 °C:ssa, ja kuivaamalla suurin osa tetrahydrofuraanista typpi-ilmakehässä.

Sitten esiastetta muokattiin dietyylialumiinikloridilla (DEAC) isopentaaniliuoksessa siten, että DEAC/V-moolisuhteeksi saatiin noin 4,5. Muokkausvaihe toteutettiin liettämällä esiaste isopentaaniliuokseen ja kuivaamalla typpi-ilmakehässä, jolloin saatiin vapaasti juoksevaa lopullista katalyyttiä.

Polymerointi toteutettiin jatkuvana kaasufaasiprosessina leijupetireaktorissa. Leijupeti koostui EPDM-hiukkasista. Etyleenin, propyleenin ja vedyn kaasumaiset syöttövirrat syötettiin reaktorin kierrätyslinjaan. Nestemäinen norborneeni (ENB) ja oheiskatalyyttiliuokset syötettiin suoraan leijupetireaktoriin sekoittumisen ja dispergoitumisen parantamiseksi. Oheiskatalyyttinä käytettiin tri-isobutyylialumiinia (TiBA). Katalyytti laitettiin leijupetiin kiinteinä hiukkasina käyttäen kantokaasuna puhdistettua typpeä. Tuotelinjaa huuhdottiin jatkuvasti typpivirralla. Staattisuusanturi asennettiin reaktoriin staattisuustason seuraamiseksi.

Reaktio-olosuhteet, katalyytin analyysitulokset ja EPDM:n ominaisuudet on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Reaktio-olosuhteet	Esimerkki 1	Esimerkki 2
Lämpötila, °C	40	30
Reaktorin kokonaispaine, psia	315	315
(bar absol.	21,7	21,7)
Etyleenin osapaine, psi	123	132
(bar	8,5	9,1)
ENB, paino-% petissä	6,3	7,8
C_3/C_2, moolisuhde	0,37	0,48
H_2/C_2, moolisuhde	0,002	0,0006
Muokkaaja	DEAC	DEAC
Oheiskatalyytti	TiBA	TiBA
Joudutin	kloroformi	kloro-formi
Oheiskatalyytin pitoisuus, ppm	300	325
Joudutin/oheiskatalyytti, moolisuhde	0,8	0,8
Pintanopeus, ft/s	2,0	2,0
(m/s	0,61	0,61)
Reaktoripetin halkaisija, in.	13,25	13,25
(cm	33,7	33,7)
Petin korkeus, ft.	5	5
(m	1,5	1,5)
Petin paino, lbs.	80	65
(kg	36,3	29,5)

Katalyytin analyysi, paino-%

Vanadiini	1,15	1,15
Alumiini	3,04	3,04
Kloridi	6,0	6,0
THF	6,5	6,5
Silika	83,3	83,3
	100,00	100,00

EPDM:n ominaisuudet kovettamattomana

C_3, paino-%	30	36
ENB, paino-%	4,9	2,4
Katalyyttituhka, paino-%	0,28	0,32
Jäännösvanadiini, ppm	41	50
Mooney-viskositeetti	110	94
Kiteisyys, paino-%	11,0	2,4
Vetokerroin, psi	1120	775
(bar	77,2	53,4)
Vetomurtolujuus, psi	1470	1020
(bar	101,4	70,3)
Venymä, %	1650	830

Esimerkki 3

Kun keksinnön kohteena olevalla menetelmällä valmistettu EPDM oli kovetettu, niin se sisälsi huomattavan määrän polymeeria, joka voitiin uuttaa kuumalla ksyleenillä. Ydinmagneettisen resonanssin avulla todettiin, että uuttunut fraktio sisälsi hyvin vähän sisällytettyä etylideeninorborneenia. EPDM:n tässä osassa ei tapahtunut kovettumista, vaan se toimii EPDM:n kovettuvan loppuosan pehmittimenä, EPDM:n mekaanisia ominaisuuksia merkittävästi parantaen. Voidaan todeta, että tuotteena olevan EPDM:n sitkeys (vetomurtolujuus), venymä sekä kimmoisuus (puristuspainuma) ovat paremmat kuin kaupallisilla EPDM-tuotteilla, joilla on verrattavissa oleva koostumus.

Samoin todettiin, että keksinnön kohteena olevalla menetelmällä tuotetusta EPDM:stä tehtyjen EPDM-tuotteiden käsittelyssä tarvitaan paljon vähemmän energiaa. Täten seostettaessa keksinnön kohteena olevalla menetelmällä tuotettuun EPDM:ään noin 20-30 paino-% täyteaineita EPDM:ää voidaan käsitellä helposti noin 130 °C:n lämpötilassa, kun taas analogisten, kaupallisten EPDM-tuotteiden asianmukaiseen sekoittamiseen tarvitaan noin 170 °C:n lämpötilaa.

Seuraavassa taulukossa II kolmea erilaista, tarkasteltavalla menetelmällä valmistettua EPDM-tuotetta (A, B ja C) on verrattu kahteen kaupalliseen EPDM-tuoteeseen eli tuotteisiin Royalene 539 (D) ja Royalene 552 (E) (Royalene on yhtiön Uniroyal tavaramerkki). Taulukossa on esitetty mekaaniset ominaisuudet ennen kovettamista ja kovettamisen jälkeen. Ominaisuudet kovettamisen jälkeen on esitetty suluissa.

Seuraavaa seosta kovetettiin 160 °C:ssa 20 minuutin ajan:

Komponentit	Paino-osuus
EPDM	150
Sinkkioksidi	7,5
Steariinihappo	1,5
Tetrametyylitiurammonosulfidi (TMTM)	2,25
Merkaptobentsotiatsoli (MBT)	0,75
Rikki	2,25

Taulukko II

	A	B	C	D	E
Mooney-viskositeetti	74	48	45	110	83
ENB, paino-%	5,6	3,2	4,7	4,1	4,6
C_3, paino-%	33,8	25,2	30,5	21	24
Kiteisyys, paino-%	8,4	16,4	8,3	11	13
Vetokerroin, psi	740	2000	1450	1480	1200
	(1300)	(2600)	(2000)	(1630)	(1300)
[bar	51,0	137,9	100,0	102,0	82,7
	(89,6)	(179,3)	(137,9)	(112,4)	(89,6)]
Vetokerroin,					
100 %, psi	160	260	200	300	270
	(310)	(415)	(350)	(320)	(400)
[bar	11,6	17,9	13,8	20,7	18,6
	(21,4)	(28,6)	(24,1)	(22,1)	(27,6)]
Vetomurtolujuus, psi	750	950	670	900	850
	(1150)	(2870)	(1950)	(1370)	(1100)
[bar	51,7	65,5	46,2	62,1	58,6
	(79,3)	(197,3)	(134,5)	(94,5)	(75,8)]
Venymä, %	1850	1850	1900	850	1215
	(570)	(980)	(1100)	(470)	(430)

Esimerkki 4

Kovettaminen tapahtuu tietyssä lämpötilassa tietynpituisen ajanjakson aikana. Tämä aika ja lämpötila muodostavat kovettamisjakson olosuhteet. Valmistetun ja kovetetun EPDM:n ominaisuudet riippuvat EPDM-valmisteessa läsnäolevien komponenttien luonteesta ja pitoisuudesta sekä kovettamisjaksosta.

Tarkastelun kohteena olleella menetelmällä (A) valmistetusta EPDM-tuotteesta sekä Royalene 539 EPDM-tuotteesta (B) valmistettiin seuraava seos, joka kovetettiin:

Seoksen koostumus	Paino-osia
1. EPDM	200
Mooney-viskositeetti = 110	
Kiteisyys (p-%) = 11	
2. Sinkkioksidi	10
3. Steariinihappo	2
4. Talkki	60
5. Dikumyyliperoksidi	5,4
6. Rikki	0,6

Valmistaminen:
Komponentit 1-4 sekoitettiin Brabender- tai Banbury-sekoittimessa 120-130 °C:n lämpötilassa. Kun seos oli saatu hyvin juoksevaksi, mikä todettiin siitä, ettei siinä enää ollut läsnä sekoittumatonta talkkia, siihen lisättiin peroksidi ja rikki, ja sekoittamista jatkettiin vielä 2-5 minuuttia. Havaittiin, että valmistuksen aikana tuotteen EPDM A lämpötila kohosi noin arvoon 150 °C; kuitenkin, tuotteen EPDM B valmistuksen aikana lämpötila kohosi noin arvoon 170 °C. Yli 170 °C olevissa lämpötiloissa voi tapahtua kärventymistä. Tuote poistettiin sekoittimesta, sitä kovetettiin 180 °C:n lämpötilassa 20 minuuttia ja se arvosteltiin. Ominaisuudet on esitetty taulukossa III.

Taulukko III

Ominaisuudet:	A	B
1. Vetokerroin, psi	2760	1900
(bar	190,3	131,0)
2. Vetomurtolujuus, psi	1750	1200
(bar	120,7	82,7)
3. Venymä, %	450	250
4. Puristuspainuma	31	49

Esimerkki 5

Seoksen koostumus:	Paino-osia:
1. Tarkasteltava EPDM Mooney-viskositeetti = 74 Kiteisyys (p-%) = 8,5	150
2. Hiilimusta	75
3. Öljy	23
4. Sinkkioksidi	7,4
5. Steariinihappo	1,5
6. TMTM	2,5
7. MBT	0,75
8. Rikki	2,3

Valmistaminen:
Komponentteja 1-7 sekoitettiin Brabender-sekoitinpäällä 130 °C:ssa 20-30 minuuttia. Tänä aikana lämpötila kohosi arvoon 150 °C. Tuote poistettiin sekoittimesta, litistettiin puristimessa, laitettiin uudestaan sekoituspäähän ja tehtiin juoksevaksi 130 °C:n lämpötilassa. Rikki lisättiin ja sekoittamista jatkettiin 2-3 minuutin ajan. Sitten tuote poistettiin sekoittimesta, puristusmuovattiin 160 °C:ssa 20 minuutin ajan ja arvosteltiin. Tulokset on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV

Ominaisuudet:	
Vetokerroin, psi (bar)	2500 (172,4)
Vetokerroin, 100 %, psi (bar)	600 (41,4)
Vetokerroin, 300 %, psi (bar)	2000 (137,9)
Vetomurtolujuus, psi (bar)	3600 (248,2)
Venymä, %	550
Shore-kovuus (D-asteikko)	80
Puristuspainuma, %	18

Esimerkki 6

Seoksen koostumus:		Paino-osia:
1. EPDM, joka sisältää 4,5 paino-% ENB:tä		150
2. Sinkkioksidi		7,5
3. Steariinihappo		1,5
4. MBT 5. TMTM	nopeuttimina	2,25
6. Rikki		2,2

Komponentit sekoitettiin Brabender-sekoituspäällä ja tuloksena saatu seos puristusmuovattiin ja kovetettiin 160 °C:n lämpötilassa 20 minuutin ajan. Osa saadusta kalvosta (11,7 paino-osaa) leikattiin pieniksi paloiksi (0,5x0,5 tuumaa; 12,7x12,7 mm) ja laitettiin pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu mekaanisella sekoittajalla ja lauhduttimella. Pulloon laitettiin noin 500 ml ksyleeniä, minkä jälkeen pullo kuumennettiin lämpötilaan, jossa ksyleeniä voitiin palautusjäähdyttää. EPDM-tuotetta ja palautusjäähdytettyä ksyleeniä sekoitettiin 24 tuntia, jäähdytettiin huoneen lämpötilassa ja suodatettiin. Ksyleenisuodos väkevöitiin tislaamalla vakuumissa ja siitä eristettiin noin 5 paino-osaa kumimaista polymeerimateriaalia (noin 40 paino-% alkuperäisestä EPDM:stä). Tämän tuotteen ydinmagneettiseen resonanssiin perustuva analyysi paljasti, että se sisältää vähemmän kuin 0,5 paino-% ENB:tä alkuperäisen EPDM:n kokonaispainosta laskien. Suodatetun EPDM:n, eli liukenemattoman EPDM:n, ydinmagneettiseen resonanssiin perustuva analyysi on vaikeata, koska se ei liukene sopiviin liuottimiin.

Kun edellä mainittu koe toistettiin tuotteella Royalene 539 EPDM, niin ksyleeniin liukeneva osuus oli alle 10 paino-% verrattuna 40 paino-%:iin keksinnön mukaisen EPDM:n tapauksessa.

Tämän perusteella pääteltiin, että noin 40 paino-% alkuperäisen tarkasteltavan EPDM:n polymeeriketjuista sisälsi vähemmän kuin 0,5 paino-% ENB:tä alkuperäisen EPDM:n kokonaispainosta laskien, eikä tästä syystä kovettunut rikin vaikutuksesta, joten se voitiin uuttaa ksyleenillä, ja että noin 60 paino-% alkuperäisen, tarkasteltavan EPDM:n polymeeriketjuista sisälsi enemmän kuin 4 paino-% ENB:tä, kovettui rikin vaikutuksesta ja muuttui ksyleeniin liukenemattomaksi.

Huomautuksia taulukkoihin:

1. ENB:n osuus painoprosentteina petissä on laskettu petin kokonaispainosta.
2. Oheiskatalyytin pitoisuus miljoonasosina (ppm) on laskettu petin kokonaispainosta.
3. Pintanopeus on kaasuseoksen nopeus.
4. C_3:n, EPDM:ään sisältyneen ENB:n ja katalyyttituhkan osuudet painoprosentteina sekä jäännöstitaanin pitoisuus yksikössä ppm on laskettu EPDM:n painosta.
5. Mooney-viskositeetti on kuvattu edellä.
6. Kiteisyys (paino-%) on kiteisen EPDM:n paino EPDM:n kokonaispainosta laskien. Se määritetään yhtiön DuPont differentiaalisella skannaavalla kalorimetrillä.
7. ENB:n osuus painoprosentteina on EPDM:ään sisältyneen etylideeni-norborneenin paino EPDM:n painosta laskien.
8. Vetokerroin yksikössä psi on määritetty menetelmän ASTM 412, D, mukaisesti.
9. Vetokerroin, 100 %, yksikössä psi on määritetty menetelmän ASTM 412, D, mukaisesti.
10. Vetomurtolujuus yksikössä psi on määritetty menetelmän ASTM 412, D, mukaisesti.
11. Venymä prosentteina on määritetty menetelmän ASTM D-638 mukaisesti.
12. Puristuspainuma määritetään menetelmän ASTM 395 mukaisesti 25 %:n rasituksella 25 °C:ssa 24 tunnin aikana. Sillä tarkoitetaan sitä prosentuaalista määrää, jonka verran tavanomainen EPDM-koekappale jää palautumatta alkuperäi-

seen paksuuteensa sen jälkeen, kun siihen on kohdistettu standardikuormitus tietyn pituisen ajanjakson ajan. Mitä pienempi tämä prosentuaalinen määrä on, sitä kimmoisampi on näyte.

13. Vetokerroin, 300 %, yksikössä psi on määritetty menetelmän ASTM 412, D, mukaisesti.
14. Shore-kovuus (D-asteikko) on määritetty menetelmän ASTM D-2240 mukaisesti.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä etyleeni/propyleeni/etylideeninorborneenin (EPDM) tuottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että etyleeni, propyleeni, etylideeninorborneeni ja vety saatetaan reagoimaan keskenään kaasufaasina leijupetissä polymerointiin johtavissa olosuhteissa sellaisen katalyyttijärjestelmän läsnäollessa, joka järjestelmä käsittää:

(a) vanadiiniyhdisteen ja elektroninluovuttajan välisen reaktiotuotteen;

(b) vähintään yhtä muokkaajaa, jolla on kaava BX_3 tai $AlR_{(3-a)}X_a$, missä
kukin R on alkyyli tai aryyli ja samanlainen tai erilainen; kukin X on muista riippumatta kloori, bromi tai jodi; ja a on 0, 1 tai 2;

jotka komponentit (a) ja (b) on kyllästetty epäorgaaniseen kantajaan;

(c) halogeenihiilijoudutinta; sekä

(d) oheiskatalyyttinä hiilivetyalumiinia,

edellyttäen, että

(i) etyleenin osapaine on noin alueella 25-200 psi (noin 1,7-13,8 bar);
(ii) propyleenin ja etyleenin välinen moolisuhde on noin 0,2:1 - 2:1;
(iii) vedyn ja etyleenin välinen moolisuhde on noin 0,0001:1 - 0,01:1; ja
(iv) etylideeninorborneenin määrä on noin 1,5-15 paino-% leijupetin painosta laskien.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenin osapaine on noin alueella 80-150 psi (noin 5,5-10,3 bar).

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että propyleenin ja etyleenin välinen moolisuhde on noin alueella 0,35:1 - 0,8:1.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vedyn ja etyleenin välinen moolisuhde on noin alueella 0,0005:1 - 0,008:1..

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etylideeninorborneenin määrä on noin 2-10 paino-% leijupetin painosta laskien.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä tuotettu EPDM, t u n n e t t u siitä, että noin 20-50 paino-% terpolymeeriketjuista sisältää vähemmän kuin noin 15 paino-% kaikista, etylideeninorborneeniin perustuvista ryhmistä.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä tuotettu EPDM, t u n n e t t u siitä, että noin 20-30 paino-% terpolymeeriketjuista sisältää vähemmän kuin noin 15 paino-% kaikista, etylideeninorborneeniin perustuvista ryhmistä.

8. EPDM, t u n n e t t u siitä, että sen käsittämistä terpolymeeriketjuista noin 20-50 paino-% sisältää vähemmän kuin noin 15 paino-% kaikista, etylideeninorborneeniin perustuvista ryhmistä.

9. EPDM, t u n n e t t u siitä, että sen käsittämistä terpolymeeriketjuista noin 20-30 paino-% sisältää vähemmän kuin noin 15 paino-% kaikista, etylideeninorborneeniin perustuvista ryhmistä.

10. EPDM, t u n n e t t u siitä, että rikillä kovetettuna se liukenee osittain sitä ksyleenissä palautusjäähdytettäessä, tämän liuenneen osan ollessa noin 20-50 paino-% terpolymeerin kokonaispainosta laskien.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen EPDM, t u n n e t t u siitä, että liuennut osa on noin 20-30 paino-%.

12. Patenttivaatimuksen 6 mukainen EPDM kovetettuna.

13. Patenttivaatimuksen 6 mukainen EPDM, t u n n e t t u siitä, että se sisältää noin 50-80 paino-% etyleeniryhmiä; noin 18-50 paino-% propyleeniryhmiä; ja noin 2-10 paino-% etylideeninorborneeniryhmiä.

14. Patenttivaatimuksen 8 mukainen EPDM kovetettuna.

15. Patenttivaatimuksen 10 mukainen EPDM kovetettuna.