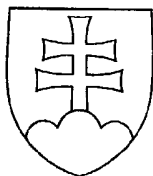


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

## PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

**280 664**

(21) Číslo prihlášky: **896-94**

(22) Dátum podania: **25.07.1994**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **A 1484/93**

(32) Dátum priority: **26.07.1993**

(33) Krajina priority: **AT**

(40) Dátum zverejnenia: **08.02.1995**

(45) Dátum zverejnenia udelenia  
vo Vestníku: **16.05.2000**

(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. 7:

**C 08L 51/06**

(73) Majiteľ patentu: **Borealis AG, Schwechat-Mannswörth, AT;**

(72) Pôvodca vynálezu: **Leistner Dirk, Dipl.Chem. Dr., Linz, AT;**  
**Rätzsch Manfred, Dr., Kirchsschlag, AT;**  
**Hesse Achim, Dipl.Chem. Dr., Dresden, DE;**  
**Hafner Norbert, Dipl.Ing. Dr., Linz, AT;**  
**Gahleitner Markus, Dipl.Ing. Dr., Neuhofen, AT;**  
**Bernreitner Klaus, Dipl.Ing., Linz, AT;**

(74) Zástupca: **Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov vynálezu: **Modifikované elastoméne polypropylény, ich použitie a zmes s ich obsahom**

(57) Anotácia:

Elastoméne polypropylény a ich zmesi s izotaktickými polypropylénmi so stereoregulovaným blokovým usporiadaním v štruktúre reťazca sú modifikované očkovacími monomérmi vybranými zo skupiny etylenicky nenасыtených alifatických alebo aromatických karboxylových kyselín, alebo ich derivátov v množstve od 0,1 do 30 % hmotn. Použitie modifikovaných polypropylénov ako prísad na zlepšenie prílipavosti do zmesí. Zmes z polyolefínov alebo neolefínových termoplastov obsahujúca uvedené polypropylény.

## Oblasť techniky

Vynález sa týka modifikovaných elastomérnych polypropylénov, ich zmesí s izotaktickými polypropylénmi, modifikovanými očkovacím, ako aj ich použitím ako prísad na zlepšenie kompatibility alebo prílipavosti.

## Doterajší stav techniky

Napríklad z EP-A-280.454, EP-A-317.358, WO 91/5008, US 3,868,433, US 4,260,690, DE-A-41 31 908 je známe, že izotaktické polypropylény (IPP) sa dajú chemicky modifikovať očkovacími monomérmi, ako napríklad styrén, anhydrid kyseliny maleínovej (MSA), kyselina akrylová a ich deriváty. Pri týchto očkovacích reakciách vznikajú očkovacie kopolyméry polypropylénu, ktoré majú v porovnaní s východiskovým polypropylénom zväčša vyššiu polaritu. Tieto produkty nachádzajú uplatnenie napríklad ako prísady na zlepšenie prílipavosti alebo kompatibility s polyolefinmi, ako polyetylén, polypropylén PP a kopolyméry polypropylénu alebo ako prísady na zlepšenie kompatibility v zmesiach z polyolefinov a polymérov, nemiešateľných s polyolefinmi, ako napríklad polyamidy, polyestery, polykarbonáty, polystyrény, polyakryláty a polyuretány. Prísada na zlepšenie prílipavosti alebo kompatibility sa v oboch oblastiach uplatnenia nachádza v medzivrstve medzi polyolefinom a kovom, prípadne zmesovým partnerom, a spôsobuje prostredníctvom chemickej a/alebo fyzikálnej kopulácie (napríklad rekryštalizácie) prílipavosť materiálov. V prípade zmesí PP s inými termoplastmi, napríklad polyamidom 6 (PA6), štruktúra vrstvy na rozhraní fáz významným spôsobom určuje mechanické vlastnosti, ako rázová húževnatosť, pevnosť a tuhosť (modul elasticity). Napríklad zmes PP/PA6, ktorá obsahuje prísadu na zlepšenie kompatibility na báze triblokových kopolymérov terol-etylén/butylén-styrén (SEBS), očkovaný MSA, má relatívne vysokú húževnatosť (rázovú húževnatosť, "Fallbolzentest"). Podobné vlastnosti majú zmesi z PP a PA6 s použitím etylénpropylénového kaučuku (EPR), očkovaného MSA ako prísady na zlepšenie kompatibility. Uvedené prísady na zlepšenie kompatibility, napríklad prísady typu SEBS, majú však nevýhodu zložitej a nákladnej syntézy, pretože kopolymerizácia prebieha v roztoku a potrebné je nasledujúce očkovanie s funkčnými monomérmi.

Očkovaný etylénpropylénový kaučuk má nevýhodu zlej rozlievateľnosti, pretože očkovanie v EPR je sprevádzané čiastočným zosietením etylénového podielu. To isté platí pre očkovaný etylénpropyléndiényový kaučuk EPDM. Prísady na zlepšenie kompatibility alebo prílipavosti na báze izotaktických polypropylénov majú predovšetkým tú nevýhodu, že v mnohých oblastiach použitia termoplastov, ako napríklad pri výrobe áut, náradia a prístrojov, nie sú dostatočné mechanické vlastnosti používaných zmesí, najmä húževnatosť.

Z týchto dôvodov bolo potrebné nájsť látky, ktoré pôsobia ako prísady na zlepšenie kompatibility alebo prílipavosti pre polyolefiny a ktoré spôsobujú zlepšené mechanické vlastnosti, predovšetkým vyššiu húževnatosť, prípadne nižšiu krehkosť, obzvlášť v zmesiach polyolefinov s neolefinovými termoplastmi.

## Podstata vynálezu

Podľa vynálezu je úloha vyriešená tým, že ako prísady na zlepšenie kompatibility alebo prílipavosti sa používajú

očkované kopolyméry elastomérneho polypropylénu (ELPP), prípadne ich zmesi s očkovanými polymérmi izotaktických polypropylénov (IPP).

Predmetom vynálezu sú preto elastoméne polypropylény (ELPP), modifikované etylenicky nenasýtenými očkovacími monomérmi, a ich zmesi s izotaktickými polypropylénmi (IPP), so stereoregulovaným blokovým usporiadaním v štruktúre reťazca, modifikovanými etylenicky nenasýtenými očkovacími monomérmi.

Elastické polypropylény, použité na očkovacie reakcie, sú najmä tie, ktoré sú opísané v US 4,335,225, US 4,522,982 a US 5,188,768. Pod tým treba rozumieť tak homopolyméry, ako aj kopolyméry. Majú v zásade stereopravidelné blokové usporiadanie štruktúrneho reťazca a pozostávajú napríklad z blokov izotaktických a ataktických propylénových sekvencií, ktoré sú striedavo usporiadané na polymérnom reťazci. Je možné tiež vloženie dodatočných komonomérov do polymérneho reťazca. Kopolyméry môžu obsahovať v molekule popri propylénových jednotkách aj iné olefinové jednotky, ako napríklad etylénové, buténové, penténové alebo hexénové jednotky. Ich výroba prebieha napríklad podľa US 4,335,225 polymerizáciou so špeciálnymi katalyzátormi, ktoré sa pripravujú reakciou alebo zmiešaním organických zlúčenín Ti, Zr alebo Hf s oxidom kovu, ako napríklad  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  alebo MgO. Okrem toho sa dajú pripravovať elastické polypropylény, používané na degradáciu, aj analogicky s US 4,522,982 pomocou metalocénových katalyzátorov v kombinácii s aluminoxánmi alebo analogicky s US 5,118,768 s katalyzátormi na báze magnéziumpalkoxidov a chloridu titaničitého v prostredí špeciálnych elektrónových donorov.

Elastické polypropylény (ELPP) sa môžu podľa vynálezu očkovať samotné alebo v zmesi s inými, najmä izotaktickými polymérmi (IPP). Ako iné polypropylény sa môžu použiť všetky známe homopolyméry polypropylénov, prípadne kopolyméry s inými olefinmi. Je však tiež možné oddelene očkovať ELPP a IPP a takto modifikované polypropylény zmiešať. Zmesi pozostávajú výhodne z elastických polypropylénov s obsahom až do 80 % hmotn., zvlášť výhodne 0,5 až 50 % hmotn., najmä z izotaktických polypropylénov.

Pri očkovaných polypropylénoch podľa vynálezu ide o polypropylény, ktoré majú pozdĺž polymérneho reťazca jednu alebo viacero chemicky viazaných (naočkovaných) funkčných skupín a/alebo polymérnych reťazcov z monomodulov s jednou alebo viacerými funkčnými skupinami. ELPP, prípadne IPP sa preto môžu očkovať nenasýtenými mono- a/alebo dikarboxylovými kyselinami, ich anhydridmi, ich esterami s alifatickými alkoholmi a dialkoholmi, ktoré obsahujú 1 až 10 atómov uhlíka, a glycidéstermi, vinylalkoholestermi, ako aj vinylarómátmi alebo zmesami týchto monomérov, ako aj zmesami z týchto monomérov a olefinov, ktoré obsahujú 2 až 10 atómov uhlíka.

Zvlášť výhodné sú pritom očkovacie monoméry skupiny etylenicky nenasýtených alifatických alebo aromatických karboxylových kyselín alebo ich derivátov, skupiny kyseliny maleínovej, akrylovej alebo metakrylovej, alebo ich derivátov, ako aj skupiny vinylarómátov. Ako možné deriváty sa rozumejú napríklad estery, anhydridy, halogenidy kyselín, amidy, imidy alebo oxazolony.

Takto môžu reagovať napríklad ELPP, IPP alebo zmesi ELPP a IPP v roztoku alebo tavenine postupom radikálovej očkovanej kopolymerizácie s kyselinou akrylovou, prípadne jej derivátmi, ako metylmetakrylát, butylakrylát, terc-butylakrylát, glycidylakrylát, glycidylmetakrylát, 2-hydroxyetylester kyseliny akrylovej, alebo s kyselinou maleínovou a jej derivátmi, ako anhydrid kyseliny maleí-

novej (MSA), mono- a diestermi kyseliny maleínovej s metanolom, etanolom, butanolom a hexanolom za vzniku ELPP, prípadne IPP, modifikovaných kyselinou, esterom kyseliny, hydroxyesterom a glycidyléterom. Rovnako je možná príprava očkovaných kopolymérov z ELPP a IPP a derivátov vinylalkoholov, hlavne esterov s alifatickými karboxylovými kyselinami, napríklad vinylacetátu. Ďalšiu skupinu tvoria očkované produkty s vinylaromátmi, napríklad styrénom. Ďalej je možná reakcia ELPP, prípadne IPP, so zmesami očkovacích monomérov ľubovoľného zloženia, ako napríklad zmesami rôznych derivátov kyseliny akrylovej, zmesami derivátov kyseliny akrylovej a maleínovej, zmesami derivátov kyseliny akrylovej s derivátmi vinylalkoholu, zmesami tak derivátov kyseliny akrylovej a/alebo derivátov kyseliny maleínovej, a/alebo vinylalkoholderivátov, ako aj vinylaromátov, ako napríklad styren, a/alebo alfa-olefinov, ktoré obsahujú 2 až 10 atómov uhlíka, za vzniku očkovaných kopolymérov ELPP, prípadne zmesí očkovaných kopolymérov ELPP/IPP.

Stupeň očkovania, teda obsah očkovacích monomérov v očkovaných polypropylénoch, je výhodný približne pri 0,1 až 30 % hmotn., výhodnejší pri 0,5 až 10 % hmotn. a najvýhodnejší pri 0,5 až 5 % hmotn..

Príprava očkovaných kopolymérov podľa vynálezu ELPP, prípadne ELPP/IPP, môže prebiehať podľa metód radikálovej očkovacej kopolymerizácie, ako sú opísané napríklad pre IPP vEP-A-280.454, EP-A-317.358, WO 91/5008, US 3,868,433, US 4,260,690, DE-A-41 31 908, očkovaním ELPP alebo zmesí ELPP a IPP s etylenicky nasýtenými očkovacími polymérm. Očkovacia reakcia prebieha napríklad v roztoku, výhodne v aromatických uhľovodíkoch pri teplotnom rozsahu od 50 do 200 °C, výhodne od 80 do 150 °C, alebo v tavenine, výhodne v extrúderi pri teplotnom rozsahu od 170 do 300 °C, výhodne od 200 do 250 °C. Pritom je výhodné iniciovať tvorbu polymérov radikálovými iniciátormi, ako napríklad peroxidmi alebo azolúčeninami a/alebo vysokoenergetickým žiarením, ako gama žiarenie a elektrónové žiarenie.

Ďalším predmetom vynálezu je použitie ELPP, modifikovaných podľa vynálezu, alebo ich zmesí s modifikovanými IPP ako prísad na zlepšenie kompaktnosti a prilipavosti pre olefiny, najmä v zmesiach s polyolefinmi s neolefinovými termoplastmi, prípadne ako prísad na zlepšenie prilipavosti na spojoch polyolefin - kov. Očkované kopolyméry ELPP, prípadne ELPP/PP podľa vynálezu sa môžu používať ako prísady na zlepšenie kompatibility zvlášť v zmesiach, ktoré pozostávajú tak z polyetylénov, IPP, prípadne jeho kopolymérov s etylénom a inými alfa-olefinmi, ako aj z neolefinových termoplastov, napríklad zo skupiny polyamidov, polyesterov, polykarbonátov, polystyrénov, polyakrylátov a polyuretánov.

Ďalším predmetom vynálezu sú zmesi z polyolefinov a neolefinových termoplastov, ktoré obsahujú ako prísady na zlepšenie kompatibility očkované kopolyméry ELPP a/alebo ELPP/IPP. Zmesi podľa vynálezu vykazujú lepšie mechanické vlastnosti, napríklad vyššie hodnoty húževnatosti (rázová húževnatosť "Doppel-V", "Fallbolzentest") a nižšie hodnoty tuhosti, než zmesi rovnakého zloženia s očkovaným IPP ako prísadou na zlepšenie kompatibility. Zmesi podľa vynálezu môžu ďalej obsahovať obvyklé prísady, ako napríklad technologické a dlhodobé stabilizátory, nukleizačné prísady, vystužovacie prísady a plnidlá, ako napríklad mastenec, krieda alebo kaolín. Tak sa dosiahnu napríklad výhody, keď zmesi podľa vynálezu obsahujú 2 až 50 % hmotn., výhodne 10 až 40 % hmotn. mastenca alebo 1 až 40 % hmotn. vystužovacích vlákien, napríklad sklenených vlákien alebo uhlíkových vlákien.

Zmesi podľa vynálezu obsahujú približne 0,1 až 30 % hmotn. prísady na zlepšenie kompatibility. Výhodné je použiť 1 až 15 % hmotn., zvlášť výhodne 2 až 10 % hmotn. prísady na zlepšenie kompatibility. Zmiešavací pomer polyolefinu k neolefinovým termoplastom siaha cez celkový možný zmesový rozsah a predstavuje približne 5 až 95 % hmotn., výhodne 30 až 80 % hmotn. polyolefinu a 5 až 95 % hmotn., výhodne 20 až 70 % hmotn. neolefinového termoplastu. Zmesi sa používajú napríklad v extrúzii alebo lišovaní na výrobu fólií alebo výliskov.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

V ďalšom sú ako príklady uvedené mimoriadne výhodné kombinácie prísad podľa vynálezu na zlepšenie kompatibility pre špeciálne zmesi:

- ELPP, očkované MSA, ELPP, očkované MSA-styrénom, a ELPP, očkované kyselinou akrylovou, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyamidmi, napríklad PA 6, PA 6,6 a ich kopolyméry s aromatickými modulmi, ako napríklad kyselina ftalová, kyselina tereftalová, kyselina izoftalová, p-, o- a m-fenyléndiamin, aromatické karboxylové aminokyseliny, ako napríklad kyselina p-, o-, a m-aminobenzoová a ďalšími aromatickými dikarboxylovými kyselinami, diamínmi a aminokarboxylovými kyselinami, ktoré obsahujú viac než 1 aromatický kruh,
- ELPP, očkované MSA, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyesterami, napríklad polyalkyltereftalát, ako napríklad polyetylentereftalát (PET) alebo polybutyltereftalát (PBT) a ich kopolyméry s ďalšími komonomérm, ako napríklad kyselina p-hydroxybenzoová, kyselina izoftalová a/alebo ďalšie alifatické dioly a difenoly, ako aj zmesi s plnoaromatickými esterami,
- ELPP, očkované MSA pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s termoplastickými polyuretánmi,
- ELPP, očkované glycidylmetakrylátom a glycidylakrylátom, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyesterami, napríklad polyalkyltereftalátmi (PET, PBT) a jeho kopolyméry s ďalšími komonomérm, ako sú napríklad v bode b, ako aj zmesi s úplne aromatickými polyesterami,
- ďalšie očkované kopolyméry ELPP s derivátmi kyseliny akrylovej, ako napríklad metylmetakrylát, butylakrylát, hydroxyester kyseliny akrylovej, kyselina akrylová, deriváty oxazolínu alebo kyseliny akrylovej a metakrylovej pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyesterami, napríklad polyalkyltereftalátmi, (PET, PBT), a ich kopolyméry s ďalšími komonomérm, ako sú napríklad v bode b, ako aj zmesi s plne aromatickými polyesterami,
- ELPP, očkované vinylacetátom, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyesterami, napríklad polyalkyltereftalátmi (PET, PBT) a ich kopolyméry s ďalšími komonomérm, ako sú napríklad v bode b, ako aj zmesi s plnoaromatickými polyesterami,
- ELPP, očkované glycidylmetakrylátom a glycidylakrylátom, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polykarbonátmi,
- ELPP, očkované styrenom, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polystyrénom a jeho kopolymérm,
- ELPP, očkované styrenom, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polykarbonátmi a jeho kopolymérm,
- ELPP, očkované glycidylmetakrylátom a glycidylakrylátom a ďalšie očkované kopolyméry ELPP s derivátmi kyseliny akrylovej, ako napríklad metylmetakrylát, butylakrylát, hydroxyester kyseliny akrylovej, kyselina akrylová, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyakrylátmi a poly(metylmetakrylátmi),

k) zmes z 50 až 99,5 % hmotn. ELPP, očkovaného MSA, a 0,5 až 50 % hmotn. očkovaného IPP, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyamidmi.

## I. Spôsob výroby elastoméreného polypropylénu

### Príklad A:

#### 1.1. Výroba katalyzátora

44,22 g tetracolefyzirkónu (TNZ;  $T_m = 66$  °C, Du Pont) sivohnedej farby sa rozpustil v atmosfére čistého dusíka v 620 ml n-hexánu, zbaveného kyslíka na medenom katalyzátore (katalyzátor BASF R 3-11 pri 70 °C) a zbaveného vody a polárnych nečistôt pri 20 °C v reakčnej nádobe pod atmosférou ochranného plynu na molekulovom site 4A, prípadne 10A. Získaná suspenzia sa po 15 minútach prefiltrovala po usadení prevažnej časti častíc nerozpustného zvyšku na sklenej fritě v sklenej reakčnej nádobe v atmosfére inertného plynu, vybavenej miešadlom, vychladenej na -40 °C (vyhriatej nad 150 °C a prepláchnutej čistým dusíkom (s obsahom  $O_2$  maximálne 2ppm)). Obsah reakčnej nádoby sa miešal ďalej po ukončení filtrácie (ktorá trvala približne 140 minút) ešte 15 minút pri 40 °C, aby TNZ vypadol pokiaľ možno kvantitatívne. Po usadení TNZ sa zvyšný roztok prefiltroval na filtračnej sviečke pri pretlaku dusíka do inej chladenej reakčnej nádoby s atmosférou inertného plynu. Zvyšný TNZ sa 15 minút rozpúšťal v ďalšom objeme 350 ml N-hexánu pri približne 5 až 10 °C a po ochladení na -34 °C sa znovu vyzrážal.

Po usadení zrazeniny TNZ sa roztok znovu prefiltroval pomocou pretlaku dusíka cez sklenú filtračnú sviečku do reakčnej nádoby s ochrannou atmosférou plynu s prvým materským lúhom. Potom sa TNZ vysušil pomocou vákuovej vývevy (pod 1 Pa) pri vyzrážaní za studena pomocou chladenia tekutým dusíkom. Prečistený TNZ mal teplotu tavenia 68 °C a bol biely až krémový. Spojené materské lúhy sa skoncentrovali na približne 200 ml a TNZ, ktorý bol ešte v roztoku, sa vyzrážal za chladu pri -40 °C. Po ďalšej tlakovej filtrácii cez filtračnú sviečku sa TNZ znovu rozpustil v 100 ml hexánu, znovu sa vyzrážal pri -40 °C, od-filtroval a vysušil pri vákuu podľa uvedeného postupu. Celkový výťažok tohto čistiaceho procesu bol 82,2 %. Všetky pochody sa robili pod čistým dusíkom.

Do 6-litrovej reakčnej nádoby so štyrmi hrdlami sa navázil kondicionovaný  $Al_2O_3$  (Alumina C, výrobok DE-GUSSA, kondicionovaný pri približne 800 až 1000 °C v prúde dusíka a po 16-hodinovom skladovaní pri relatívnej vzdušnej vlhkosti 50 % a teplote vzduchu 23 °C a po opakovanom sušení pri 400 °C pod prúdom dusíka na dosiahnutie optimálnej povrchovej hydroxylovej koncentrácie približne 1 mmól/g Alumina C) a doplnil 5035 ml n-hexánu, prečisteného na katalyzátore BASF R 3 - 11 a molekulovom site 4A, prípadne 10A. Suspenzia sa miešala približne 1 hodinu pri 400 otáčkach/min. Potom sa pri 20 °C rozpustilo 33,23 g uvedeného TNZ (bez produktu z rozpracovaného materského lúhu) v 465 ml n-hexánu (vyčisteného podľa uvedeného postupu) a tento roztok TNZ sa 50 minút prikľapával za stáleho miešania do suspenzie  $Al_2O_3$ , pričom po pridaní malého množstva roztoku TNZ nastalo výrazné zníženie viskozity suspenzie. Po pridaní roztoku TNZ sa znížil počet otáčok na približne 120 ot./min. a miešanie prebiehalo ďalej 12,5 hodiny bez prístupu svetla. Na urýchlenie filtrácie sa nechal získaný pevný katalyzátor 1 hodinu usadiť a napokon sa roztok prefiltraval tlakovou filtráciou cez sklenú fritu (3 hodiny). Nakoniec sa pevný katalyzátor sušil s použitím vákuu pri hodnote pod 1 Pa (difúzna olejová pumpa s dvoma prepojenými

mi vymrazovacími priestormi, chladenými tekutým dusíkom) za stáleho miešania až do konštantnej hmotnosti 292 g. Všetky operácie sa robili v atmosfére čistého dusíka. Získaný katalyzátor TNZ/ $Al_2O_3$  bol ľahko filtrovateľný prášok béžovej až svetlohnedej farby, ktorý mal tendenciu k tvorbe drobných guľičiek priemeru približne 1 mm. Obsah Zr bol 1,66 % hmotn..

#### b) Polymerizácia:

20-litrový reaktor s dvojitém plášťom, s lopatkovým miešadlom s lešteným povrchom, termostátovým plášťom, meraním teploty, otáčok a otáčacieho momentu, vyhriaty pri 160 °C a 10 Pa po troch vákuových preplachovacích cykloch s propénom sa naplnil 7,3 kg propénu pri 25 °C. Po zvýšení počtu otáčok na 400 ot./min. sa pomocou 300 ml kvapalného propénu (približne 20 °C) spláchno 10,02 g katalyzátora, pripraveného podľa 1.1., a po dvoch minútach sa počet otáčok znížil na 260 ot./min. V priebehu ďalších 10 minút sa teplota propénu zvyšovala až do 60 °C a táto teplota sa udržiavala 120 min. od prídania katalyzátora. Potom sa počet otáčok znížil na 200 ot./min. a pri pretlaku dusíka sa v priebehu 3 minút vnieslo do reaktora 1880 g acetónu, predhriateho na 50 °C. Po zvýšení počtu otáčok na 400 ot./min. na približne 2 minúty a nasledujúcom znížení na 100 ot./min. sa v priebehu 20 minút stiahol nespotrebovaný propén pri 60 až 46 °C. Zvyšná acetónová kaša elastoméreného polypropylénu ELPP bola miešateľná a dala sa vypustiť otvorom na dne reaktora.

Po prefiltrovaní ELPP a vysušení v prúde dusíka pri 50 °C sa získalo 1,88 kg zrnitopráškovitého, nelepivého ELPP a teplotou tavenia ( $T_m$ ) 148,1 °C (merané na diferenciálnom skenovacom kalorimetri firmy Du Pont 910/20 (Thermal Analyst 2100)), podľa vypočítaného obsahu Zr 89 ppm a obsahu  $Al_2O_3$  0,49 % hmotn.. ELPP mal ITT (melt flow index podľa ISO 1133/DIN 53735 pri 230 °C/2,16 kg) menší než 0,01 g/10 min..

### Príklad B:

Elastický polypropylén, pripravený podľa príkladu A, sa zomlel na drviči po ochladení pod 0 °C až na zrnitosť nižšiu než 3 mm. Potom sa primiešalo 0,2 % hmotn. bis(2(1,1-dimetyletyl)peroxoizopropyl)benzol (Perkadox 14SFI, Fa. Akzo), prepočítané na množstvo polypropylénu, zmes sa roztavila pri 190 °C na 18 mm jednozávitovom extrudéri typu Brabender a extrudovala rýchlosťou 1kg/h cez okrúhlu dýzu na pradenie priemeru 3 mm. Čas zdržania v extrudéri bola asi 1 minúta. Pradenie sa po stuhnutí vo vodnom kúpeli granulovalo. Pritom sa elastický polypropylén degradoval až na ITT 25 g/10 min.. ITT sa meral podľa ISO 1133/DIN 53735 pri 230 °C/2,16 kg.

## II. Spôsob výroby prísady na zlepšenie kompatibility:

### Príklad 1:

V 2-litrovom miešači, vyhrievanom olejovým kúpeľom, so spätným chladičom, prívodom dusíka, hermeticky tesniacim miešadlom a prikľapávacím lievikom sa rozpustilo 50 g elastoméreného PP podľa príkladu A (ITT:25) v 1250 ml xylolu (zmes izomérov) v atmosfére dusíka za stáleho miešania pri 120 °C, a potom sa pridalo 60 g anhydridu kyseliny maléinovej (MSA). Do roztoku sa počas 60 minút prikľapávalo pri 130 °C 40 g benzoylperoxidu, rozpusteného v 100 ml xylénu. Roztok sa miešal ďalších 60 minút a po ochladení na 80 °C sa pridalo do 2,5 l acetónu. Vyzrážaný očkovaný kopolymér sa odsal, premyl v 2,5 l acetónu, znovu sa odsal a sušil sa 8 hodín vo vákuu pri 80 °C.

Stupeň očkovania MSA, stanovený infračervenou

spektroskopiou, bol 1,2 % hmotn., prepočítané na celkové množstvo.

#### Porovnávací príklad V1:

Analogicky s príkladom 1 bola pripravená prísada na zlepšenie kompatibility, pričom však namiesto ELPP bolo na reakciu použité 100 g izotaktického PP (IPP, Daplen B-Pulver, reakčný produkt, polyméry PCD, ITT: malý 0,001) v 1250 ml xylénu so 60 g MSA a 40 g benzoylperoxidu. Stupeň očkovania, stanovený IČ spektroskopiou bol 1,3 % hmotn., prepočítané na celkové množstvo.

#### Príklad 2:

Analogicky s postupom, opísaným v príklade 1, sa na reakciu použilo 100 g elastoméneho polypropylénu (ELPP) podľa príkladu B s ITT: 25, rozpusteného v 650 ml xylénu, so 40 g MSA a 20 g benzoylperoxidu. Stupeň očkovania MSA bol 2,9 % hmotn., prepočítané na celkové množstvo.

#### Porovnávací príklad V2:

Analogicky s príkladom 1 bolo na reakciu použitých 100 g izotaktického polypropylénu (Daplen RT 551, polyméry PCD) s ITT: 28, rozpusteného v 650 ml xylénu, so 60 g MSA a 40 g benzoylperoxidu. Očkovací stupeň MSA bol 2,7 % hmotn., prepočítané na celkové množstvo.

#### Príklad 3

Analogicky s postupom, opísaným v príklade 1, sa na reakciu použilo 100 g elastoméneho polypropylénu podľa príkladu B s ITT: 25, rozpusteného v 650 ml xylénu, so 40 g glycidylmetakrylátu (GMA, firma Fluka Chemie) a 20 g benzoylperoxidu. Stupeň očkovania GMA, stanovený IČ spektroskopiou, bol 1,9 % hmotn., prepočítané na celkové množstvo.

#### Porovnávací príklad V3:

Analogicky s postupom, opísaným v príklade 1, bolo na reakciu použitých 100 g izotaktického PP (IPP, Daplen RT 551, polyméry PCD, ITT: 28) v 750 ml xylénu, so 40 g GMA a 20 g benzoylperoxidu. Stupeň očkovania GMA, stanovený IČ spektroskopiou, bol 2,0 % hmotn., prepočítané na celkové množstvo.

#### Príklad 4:

Analogicky s postupom, opísaným v príklade 1, sa na reakciu použilo 100 g elastoméneho polypropylénu podľa príkladu B s ITT:25, rozpusteného v 650 ml xylénu, so 40 g styrénu a 20 g benzoylperoxidu. Stupeň očkovania styrénu, stanovený gravimetricky, bol 10,4 % hmotn., prepočítané na celkové množstvo.

#### Porovnávací príklad V4:

Analogicky s príkladom 1 sa na reakciu použilo 100 g izotaktického polypropylénu (Daplen RT 551, polyméry PCD) s ITT: 28, rozpusteného v 650 ml xylénu, s 50 g styrénu a 20 g benzoylperoxidu. Očkovací stupeň styrénu, stanovený gravimetricky, bol 9,8 % hmotn., prepočítané na celkové množstvo.

### III. Priprava zmesi:

#### Príklad 5:

Zmes polypropylén/polyamid 6 spolu s očkovanými kopolymérami ELPP podľa príkladu 1 ako prísadou na zlepšenie kompatibility (VM), zloženie zmesi IPP/PA6/BM = = 60/35/5 % hmotn..

Zmes z 3000 g IPP (Daplen BE 50, polyméry PCD, ITT:0,3), 1750 g polyamidu 6 (SH3, firma Leuna Werke AG, viskozita podľa DIN 53727:140 ccm/g v 96 percentnej kyseline sírovej) a 250 g očkovaného kopolyméru ELPP podľa príkladu 1 sa extrudovala pri teplote masy 255 °C v dvojzvitovom extrudéri Berstorff ZE 25 (L/D=49,5) pri prietoku masy 5 kg/hod., vytvrdila sa vo vodnom kúpeli a granulovala. Po vysušení vo vákuu pri 80 °C (8 hodín) a granulát zmesi vstrekoval pri teplote masy 260 °C a teplote lisovania 40 °C na platničky 150x80x2 mm. Vzorky, vyfrézované z týchto platničiek, sa potom kondicionovali 10 dní pri 70 °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 60 %. Bolí vykonané tieto mechanické skúšky:

stanovenie E modulu v ohybe podľa DIN 53 457 (1987) na vzorkách 50x10x2mm pri 23 °C; stanovenie rázovej pevnosti v ohybe "Doppel-V" podľa DIN 53 753 (1981) na vzorkách 50x6x2mm pri 23 °C; stanovenie "Schadigungsarbeit" (Wmax) a "Durchstossarbeit" (Wges.) pri skúške priereznosti podľa DIN 53 443/2. časť (1984) na platničkách 150x80x2mm pri 23 °C. Mechanické vlastnosti sú zostavené do tabuľky 1.

#### Porovnávací príklad V5:

Analogicky s podmienkami a zmesovými pomermi, uvedenými v príklade 5, bola pripravená zmes IPP/PA 6 spolu s IPP, očkovaným MSA, ktorý nie je podľa vynálezu, opísaný v porovnávacom príklade V1: 3000 g IPP (60 % hmotn.), 1750 g PA 6 (35 % hmotn.) a 250 g IPP, očkovaného MSA (podľa porovnávacieho príkladu V1; 5 % hmotn.). Namerané hodnoty mechanických skúšok sú uvedené v tabuľke 1.

#### Príklad 6:

Analogicky s podmienkami, uvedenými v príklade 5, bola pripravená zmes IPP/PA 6 v zmiešavacom pomere (IPP/PA 6/VM) 75/20/5 % hmotn. spolu s ELPP, očkovaným MSA, opísaným v príklade 1, ako prísadou na zlepšenie kompatibility: 3750 g (75 % hmotn.) IPP, 1000 g (20 % hmotn.) polyamidu 6 a 2050 g (5 % hmotn.) očkovaného kopolyméru ELPP podľa príkladu 1.

Výsledky mechanických testov zmesi sú uvedené v tabuľke 1.

#### Porovnávací príklad V6:

Analogicky s podmienkami, uvedenými v príklade 6, bola pripravená zmes IPP/PA 6 podľa zmiešavacieho pomeru (IPP/PA 6/VM) 75/20/5 % hmotn. spolu s IPP, očkovaným MSA, opísaným v porovnávacom príklade V1, ako prísadou na zlepšenie kompatibility: 3750 g (75 % hmotn.) IPP, 1000 g (20 % hmotn.) polyamidu 6 a 250 g (5 % hmotn.) očkovaného kopolyméru IPP z porovnávacieho príkladu V1.

Výsledky mechanických testov zmesi sú uvedené v tabuľke 1.

#### Príklad 7:

Zmes IPP/polyamid 6 spolu s očkovanými kopolymérami ELPP z príkladu 2 ako prísadami na zlepšenie kompatibility, zloženie zmesi (IPP/PA 6/VM) 45/50/5.

Do zariadenia Brabender-Plasticorder s elektricky vyhrievateľnou 50 ml plastifikačnou komorou sa vložila zmes z 18 g (45 % hmotn.) IPP (Daplen BE 50, polyméry PCD, ITT: 0,3), 20 g (50 % hmotn.) polyamidu 6 (SH3, firma Leuna-Werke, viskozita podľa DIN 53 727: 150 ccm/g v 96%-nej kyseline sírovej) a 2 g (5 % hmotn.) očkovaného kopolyméru ELPP z príkladu 2 pri teplote komory 260 °C pri zapnutých plastifikátoroch (60 ot./min.), 5 minút sa

plastifikovala, a potom sa z plastifikačnej komory vybrala. Zmes sa spracovala pri 260 °C na platničku 200x80x2 mm, z ktorej boli vyfrézované skúšobné vzorky 50x10x2 mm na stanovenie modulu E v ohybe. Modul E v ohybe je uvedený v tabuľke 1.

#### Porovnávací príklad V7:

Analogicky s podmienkami, uvedenými v príklade 7, bola pripravená zmes IPP/polyamid 6 spolu s očkovaným kopolymérom IPP z porovnávacieho príkladu V2 ako prísadou na zlepšenie kompatibility. Zloženie zmesi (IPP/PA 6/VN) 45/50/5: 18 g (45 % hmotn.) IPP (ITT: 0,3), 20 g (50 % hmotn. %) polyamidu 6 a 2 g (5 % hmotn.) očkovaného kopolyméru IPP z porovnávacieho príkladu V2. Modul E v pevnosti je uvedený v tabuľke 1.

#### Príklad 8:

Zmes IPP/polyetyltereftalát (PET) spolu s očkovaným kopolymérom ELPP z príkladu 3 ako prísadou na zlepšenie kompatibility.

Analogicky s príkladom 7 bola pripravená zmes z 18 g (45 % hmotn.) IPP, 20 g (50 % hmotn.) PET (Polyclear F, firma Hoechst, MW: 60,000) a 2 g (5 % hmotn.) očkovaného kopolyméru ELPP z príkladu 3. Modul E v ohybe je uvedený v tabuľke 1.

#### Porovnávací príklad V8:

Analogicky s podmienkami, uvedenými v príklade 8, bola pripravená zmes IPP/polyetyltereftalát spolu s očkovaným kopolymérom IPP z porovnávacieho príkladu V3 ako prísadou na zlepšenie kompatibility.

Zloženie zmesi (IPP/PET/VM) 45/50/5: 18 g (45 % hmotn.) IPP (ITT:0,3), 20 g (50 % hmotn.) PET a 2 g (5 % hmotn.) očkovaného kopolyméru IPP z porovnávacieho príkladu V3.

Modul E v ohybe je uvedený v tabuľke 1.

#### Príklad 9:

Spôsob prípravy zmesi IPP/polykarbonát (PC) spolu s očkovaným kopolymérom ELPP z príkladu 3 ako prísadou na zlepšenie kompatibility.

Analogicky s príkladom 7 bola pripravená zmes z 18 g (45 % hmotn.) IPP, 20 g (50 % hmotn.) PC (Lexan PK 1340, firma General Electric, MVR (melt volume flow rate) podľa ISO 1133, 300 °C/1,2 kg): 6 ml/10 minút) a 2 g (5 % hmotn.) očkovaného kopolyméru ELPP z príkladu 3. Modul E v ohybe je uvedený v tabuľke 1.

#### Porovnávací príklad V9:

Analogicky s podmienkami, uvedenými v príklade 9, bola pripravená zmes IPP/polykarbonát spolu s očkovaným kopolymérom IPP z porovnávacieho príkladu V3 ako prísady na zlepšenie kompatibility.

Zloženie zmesi (IPP/PC/VM) 45/50/5: 18 g (45 % hmotn.) IPP (ITT: 0,3), 20 g (50 % hmotn.) PC a 2 g (5 % hmotn.) očkovaného kopolyméru IPP z porovnávacieho príkladu V3.

Modul E v ohybe je uvedený v tabuľke 1.

#### Príklad 10:

Spôsob prípravy zmesi IPP/Polystyrén (PS) spolu s očkovaným kopolymérom ELPP z príkladu 4 ako prísadou na zlepšenie kompatibility.

Analogicky s príkladom 7 bola pripravená zmes z 18 g (45 % hmotn.) IPP, 20 g (50 % hmotn.) PS (PSH 165, firma BASF, viskozita podľa ISO 1628/1 (1984) 119 ml/g) a 2 g (5 % hmotn.) očkovaného kopolyméru ELPP z príkladu 4.

Modul E v ohybe je uvedený v tabuľke 1.

Porovnávací príklad V10:

Analogicky s podmienkami, uvedenými v príklade 10, bola pripravená zmes IPP/polystyrén spolu s očkovaným kopolymérom IPP z porovnávacieho príkladu V4 ako prísadou na zlepšenie kompatibility.

Zloženie zmesi (IPP/PS/VM) 45/50/5: 18 g (45 % hmotn.) IPP (ITT: 0,3), 20 g (50 % hmotn.) PS a 2 g (5 % hmotn.) očkovaného kopolyméru IPP z porovnávacieho príkladu V4.

Modul E v ohybe je uvedený v tabuľke 1.

Z nameraných hodnôt, uvedených v tabuľke 1, je zrejmé, že zmesi, v ktorých boli použité prísady na zlepšenie kompatibility podľa vynálezu, majú oveľa nižšiu tuhosť (nižší modul E) a oveľa lepšiu húževnatosť ("Fallbolzentest" a rázová húževnatosť "Doppel V") ako pri použití známych prísad na zlepšenie kompatibility.

Tabuľka 1: Vlastnosti zmesi

Príkl.	Zmes	VM z príkl.	E modul (MPa)		FB (J)		DV (kJ/m <sup>2</sup> )	
			l	q	Wmax.	Wges.	l	q
5	PP/PA	1	985	1010	6	9	44,6	9
V5	PP/PA	V1	1405	1289	5,3	7,8	22,7	2,4
6	PP/PA	1	1134	1082	22	23	48,1	5,2
V6	PP/PA	V1	1298	1276	2,2	3,6	32,8	4,7
7	PP/PA	2	1552					
V7	PP/PA	V2	2061					
8	PP/PET	3	1795					
V8	PP/PET	V3	2277					
9	PP/PC	3	1442					
V9	PP/PC	V3	1580					
10	PP/PS	4	1683					
V10	PP/PS	V4	1953					

E modul	modul ohybovej pružnosti podľa DIN 53 457 (1987)
FB	"Fallbolzentest" podľa DIN 53 443 (1984), časť 2 (23 °C)
Wmax.	práca pri maximálnej sile
Wges	celková práca
DV	vrubová húževnatosť "Doppel-V" podľa DIN 53753 (1981)
(l)	skúška v smere spracovania
(q)	skúška v priečnom smere na smer spracovania
PP	polypropylén
PA	polyamid
PET	polyetyltereftalát
PC	polykarbonát
PS	polystyrén
VM	prísada na zlepšenie kompatibility

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Modifikované elastoméne polypropylény a ich zmesi s modifikovanými izotaktickými polypropylénmi, so stereoregulovaným blokovým usporiadaním v štruktúre reťazca, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že elastoméne polypropylény sú modifikované etylenicky nenasytenými očkovacími monomérmi a ich zmesi s izotaktickými polypropylénmi, ktoré sú modifikované etylenicky nenasytenými očkovacími monomérmi.

2. Modifikované elastoméne polypropylény a ich zmesi podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že

očkované monoméry patria do skupiny etylenicky nenasýtených alifatických alebo aromatických karboxylových kyselín alebo ich derivátov.

3. Modifikované elastoméne polypropylény a ich zmesi podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že očkované monoméry patria do skupiny kyseliny maleinovej alebo jej derivátov, kyseliny akrylovej alebo jej derivátov, metakrylovej alebo jej derivátov.

4. Modifikované elastoméne polypropylény a ich zmesi podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že očkované monoméry patria do skupiny vinylaromátov alebo vinylalkoholesterov.

5. Modifikované elastoméne polypropylény a ich zmesi podľa jedného z nárokov 1 až 4, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že obsah očkovacích monomérov je 0,1 až 30 % hmotn., výhodnejšie 0,5 až 10 % hmotn., zvlášť výhodne 0,5 až 5 % hmotn..

6. Modifikované elastoméne polypropylény a ich zmesi podľa jedného z nárokov 1 až 5, **v y z n a č u j ú c e s a t ý m**, že obsahujú až do 80 % hmotn., výhodnejšie 0,5 až 50 % hmotn. modifikovaných izotaktických polypropylénov.

7. Spôsob modifikácie elastomérnych polypropylénov so stereoregulovaným blokovým usporiadaním v štruktúre reťazca alebo ich zmesi s izotaktickými polypropylénmi, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa na očkovanie elastomérnych polypropylénov alebo zmesi elastomérnych polypropylénov a izotaktických polypropylénov použijú etylenicky nenasýtené očkované monoméry.

8. Použitie modifikovaných elastomérnych polypropylénov a/alebo ich zmesi s modifikovanými izotaktickými polypropylénmi podľa jedného z nárokov 1 až 7 ako prísady na zlepšenie kompatibility v zmesiach polyolefínov s neolefínovými termoplastmi.

9. Použitie modifikovaných elastomérnych polypropylénov a/alebo ich zmesi s modifikovanými izotaktickými polypropylénmi podľa jedného z nárokov 1 až 7 ako prísady na zlepšenie prilípagosti v zlúčeninách, prípadne laminátoch z polyolefínov a kovov.

10. Zmes z polyolefínov a neolefínových termoplastov, **v y z n a č u j ú c a s a t ý m**, že ako prísadu na zlepšenie kompatibility obsahuje modifikované elastoméne polypropylény a/alebo ich zmesi s modifikovanými izotaktickými polypropylénmi podľa jedného z nárokov 1 až 6.

---

**Koniec dokumentu**

---