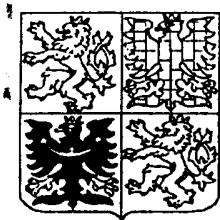


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA
VYNÁLEZU (12)

(22) 26.07.94

(32) 26.07.93

(31) 93/1484

(33) AT

(40) 15.02.95

(21) 1792-94

(13) A3

6(51)

C 08 L 23/10

C 08 F 255/02

C 08 L 23/00

// (C 08 L 23/10, C 08 L 23:12)

- (71) PCD Polymere Gesellschaft m. b. H.,
Schwechat-Mannswörth, AT;
- (72) Leistner Dirk dr. dipl.-chem., Linz, AT;
Rätzsch Manfred dr., Kirchsschlag, AT;
Hesse Achim dr. dipl.-chem., Dresden, DE;
Hafner Norbert dr. dipl.-ing., Linz, AT;
Gahleitner Markus dr. dipl.-ing., Neuhofen, AT;
Bernreitner Klaus dipl.-ing., Linz, AT;
- (54) **Modifikované elastomerní polypropyleny**
- (57) Roubováním modifikované elastomerní polypropyleny a jejich směsi s roubováním modifikovanými isotaktickými polypropyleny, jakož i jejich použití jako činidel, zprostředkujících kompatibilitu nebo přilnavost ve směsích a spojení kovů.

Modifikované elastomerní polypropyleny

Oblast techniky

Vynález se týká roubování modifikovaných polypropylenů, jejich směsí s roubováním modifikovanými isotaktickými polypropyleny, jakož i jejich použití jako činidel, zprostředkujících kompatibilitu a přilnavost.

Dosavadní stav techniky

Například je z EP-A-280454, EP-A-317358, WO 91/5008, US 3868433, US 4260690, DE-A-4131908 známá chemická modifikace isotaktického polypropylenu (IPP) roubovanými monomery jako např. styrenem, anhydridem kyseliny maleinové (MSA), kyselinou akrylovou a jejich deriváty. Při této roubovací reakci vznikají roubované kopolymery PP, které proti výchozímu PP vykazují zvýšenou polaritu. Tyto produkty nacházejí použití například jako činidla zprostředkující soudržnost při povrstvování kovů polyolefiny jako je polyethylen, PP a PP-kopolymery nebo jako činidla zprostředkující kompatibilitu ve směsích z polyolefinů a polymerů nemísitelných s polyolefiny jako jsou např. polyamidy, polykarbonáty, polystyren, polyakryláty a polyurethany. Činidlo zprostředkující přilnavost nebo kompatibilitu se nachází v obou oblastech použití v mezivrstvě mezi polyolefinem a kovem, popř. partnerem ve směsi a působí chemickou a/nebo fyzikální kopulací (např. kokrytalizací) soudržnost mezi materiály. V případě směsi PP s jinými termoplasty, např. polyamidem 6 (PA6) budou mechanické vlastnosti jako je rázová houževnatost, pevnost a tuhost (modul elasticity) rozhodujícím způsobem závislé na struktuře hraniční vrstvy mezi fázemi. Například směs

PP/PA6, obsahující činidlo pro zprostředkování kompatibility na bázi MSA - roubovaný styren-ethylen, butylen-styren triblokových kopolymerů (SEBS), vykazuje relativně vysokou houževnatost (rázovou houževnatost, test v ohýbání). Podobné chování vykazují směsi z PP a PA6 po přidavku MSA-roubovaného ethylenpropylenkaučuku (EPR) jako činidla, zprostředkujícího kompatibilitu. Uvedená činidla, zprostředkovávající kompatibilitu, například typu SEBS, mají tu nevýhodu, že je nutná pracná a nákladná syntéza, protože se kopolymerace provádí v roztoku a následující roubování funkčními monomery je nezbytné.

Roubovaný ethylenpropylenkaučuk je nevýhodný pro špatnou schopnost toku, protože roubování je doprovázeno částečným zesílením ethylenového podílu v EPR. Stejně platí i pro roubovaný EPDM.

Činidla, zprostředkující kompatibilitu nebo přilnavost na bázi roubovaných isotaktických polypropylenů mají především nevýhodu v tom, že v mnoha oblastech použití termoplastů jako např. při výrobě automobilů nebo přístrojů, nejsou mechanické vlastnosti použitých směsí, zejména houževnatost, dostatečně vysoké.

Vyvstává proto nutnost řešení úlohy, nalézt substance, které působí jako činidla, zprostředkující kompatibilitu nebo přilnavost pro olefiny a která zejména ve směsích polyolefinů s neolefinickými termoplasty působí zlepšené mechanické vlastnosti, zejména zvýšenou houževnatost popř. sníženou křehkost.

Podstata vynálezu

Podle vynálezu je úloha řešena tak, že se jako činidlo pro zprostředkování přilnavosti nebo kompatibility elastomerních PP (ELPP) popř. jejich směsí s roubovanými polymery používá isotaktický polypropylen (IPP).

Podstatou vynálezu je tedy ethylenicky nenasycenými roubovanými monomery modifikovaný elastomerní polypropylen (ELPP) a jeho směsí s ethylenicky nenasycenými roubovanými monomery modifikovanými isotaktickými polypropyleny (IPP).

Zejména se pro reakci roubování používají elastické polypropyleny, které jsou popsány v US 4335225, US 4522982 a US 5188768. Jsou jimi míněny jak homopolymery, tak také kopolymery. V podstatě obsahují stereoprávidelné blokové uspořádání v řetězci a vznikají například z bloků isotaktických a taktických propylenových sekvencí, které jsou v polymerním řetězci uspořádány střídavě. Je také možné zabudování přídatných komonomerů do polymerního řetězce. Kopolymery mohou vedle propylenových jednotek obsahovat také jiné olefinové jednotky jako například ethylenové, butenové, pentenové nebo hexenové jednotky v molekule. Jejich výroba se provádí například podle US 4335225 polymerací se speciálními katalyzátory, které mohou být získány reakcí nebo smísením organických Ti, Zr nebo Hf - sloučenin s oxidem kovu jako je např. Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 nebo MgO . Dále mohou být pro degradaci použité elastické propyleny vyrobeny například analogicky US 4522982 za pomoci metalocenových katalyzátorů v kombinaci s aluminoxany nebo analogicky US 5118768 s katalyzátory na bázi magnesiumpalkoxidů a chloridu titaničitého za přítomnosti speciálních elektrodonorů.

Elastické polypropyleny (ELPP) mohou být podle vynálezu samy o sobě roubovány nebo ve směsi s jinými, zejména isotaktickými polypropyleny (EPP). Jako jiné polypropyleny mohou být použity všechny známé polypropylen-homopolymery popř. kopolymery s jinými olefiny. Je však také možné každý ELPP a IPP roubovat odděleně a takto modifikované polypropyleny smísit. Směsi výhodně jsou tvořeny elastickými polypropyleny s obsahem 0 až 80 % hmotn., zvláště výhodně 0,5 až 50 % hmotn. jiných, zvláště isotaktických polypropylenů.

U polypropylenů roubovaných podle vynálezu se jedná o polypropyleny, které podél polymerního řetězce mají jednu nebo více chemicky vázaných (naroubovaných) funkčních skupin a/nebo obsahují polymerní řetězce z monomerních stavebních jednotek s nebo bez funkčních skupin. ELPP popř. IPP může být proto roubován s nenasycenými mono - a/nebo dikarboxylenovými kyselinami, jejich anhydridy, jejich estery s alifatickými alkoholy a dialkoholy s jedním až 10 C - atomy a glycidylethery, vinylalkaholestery jakož i vinylaromáty nebo jejich směsmi z těchto monomerů, jakož i směsmi těchto monomerů a ofelinů se 2 až 10 C-atomy.

Zvláště výhodné přitom jsou roubované monomery ze skupiny ethylenicky nenasycených alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin nebo jejich derivátů ze skupiny, zahrnující kyselinu maleinovou, akrylovou nebo methakrylovou nebo jejich deriváty, jakož i ze skupiny, zahrnující vinylaromáty. Možnými deriváty jsou například estery, anhydridy, halogenidy kyselin, amidy, imidy nebo oxazoliny.

Je tak možno například ELPP, IPP nebo směsi ELPP a IPP

nechat reagovat v roztoku nebo tavenině radikálovou roubovací polymerací s kyselinou akrylovou popř. jejími deriváty jako je methylnmethakrylát, butylakrylát, terc. butylakrylát, glycidylakrylát, 2-hydroxyethylester kyseliny akrylové, nebo s kyselinou maleinovou a jejími deriváty jako je anhydrid kyseliny maleinové (MSA), mono-a diestery kyseliny maleinové s methanolem, ethanolem, butanolem a hexanolem na kyselinou, anhydridem kyseliny, esterem kyseliny hydroxyesterem a glycidyletherem modifikovaný ELPP popř. IPP. Rovněž je možná výroba roubovaných kopolymerů z ELPP a IPP a derivátů vinylalkoholů, výhodně esteru s alifatickými karboxylovými kyselinami, např. vinylacetátem. Další skupinu tvoří roubované produkty s vinylaromáty, např. styrenem. Dále je možné nechat reagovat ELPP popř. IPP se směsmi roubovaných monomerů v libovolném složení, jako např. směsmi různých derivátů akrylové kyseliny, směsmi derivátů akrylové kyseliny a derivátů maleinové kyseliny, směsmi derivátů kyseliny akrylové a derivátů vinylalkoholu, směsmi jednak derivátů kyseliny akrylové a/nebo derivátů kyseliny maleinové a/nebo derivátů vinylalkoholu a jednak vinylaromátů jako je např. styren a/nebo alfa-olefiny se 2 až 10 C-atomy, na ELPP-roubované kopolymery popř. směsi ELPP/IPP-roubovaných kopolymerů.

Stupeň roubování, to jest obsah naroubovaného polymeru na roubované monomery činí výhodně asi 0,1 až 30 hmotn. %, výhodněji 0,5 až 10 % hmotn. a zvláště výhodně 0,5 až 5 % hmotn.

Výroba ELPP-popř. ELPP/IPP roubovaných kopolymerů se může provádět způsoby, popsány pro radikálovou kopolymeraci roubováním například pro IPP v EP-A-280454, EP-A-317358, WO

91/5008, US 3868433, US 4260690, DE-A-4131908, roubováním ELPP nebo směsí ELPP a IPP s ethylenicky nenasycenými roubovanými polymery. Reakce roubování se provádí například v roztoku, výhodně v aromatických uhlovodících při teplotě v rozmezí od 50 do 200 ° C, výhodně mezi 80 až 150 ° C, nebo v tavenině, výhodně v extruzních strojích v teplotním rozsahu 170 až 300 ° C, výhodně mezi 200 až 250 ° C. Je přitom výhodné iniciovat vznik radikálů na polymeru iniciátory radikálů, jako je např. peroxid nebo azosloučeniny a/nebo ozařováním paprsky, bohatými na energii jako je gama a elektronové záření.

Další podstatou vynálezu je použití způsobem podle vynálezu modifikovaného ELPP nebo jeho směsí s modifikovaným IPP jako činidel zprostředkujících kompatibilitu nebo přilnavost pro polyolefiny, zejména ve směsích polyolefinů s neolefinickými termoplasty popř. jako činidel, zprostředkujících přilnavost při spojení polyolefin-kov, ELPP-popř. ELPP/IPP-roubované kopolymery mohou být zejména použity ve směsích jednak z polyethylenu, IPP, popř. jeho kopolymerů s ethylenem a jinými alfa-olefiny a jednak z neolefinických termoplastů, například ze skupiny, zahrnující polyamidy, polyester, polykarbonát, polystyren, polyakrylát a polyurethan, jako činidlo zprostředkující kompatibilitu.

Další podstatou vynálezu jsou směsi z polyolefinů a neolefinických termoplastů, které obsahují ELPP podle vynálezu a/nebo ELPP/IPP-roubované kopolymery jako činidlo, zprostředkující kompatibilitu. Směsi podle vynálezu vykazují lepší mechanické vlastnosti, například vyšší houževnatost (dvojitá-V-rázová houževnatost, test ohýbání) a nižší hodnoty křehkosti než směsi stejného složení s roubovanými IPP jako

čínidlem, zprostředkujícím kompatibilitu. Směsi podle vynálezu mohou dále obsahovat další potřebná aditiva jako např. stabilizátory pro zpracování a dlouhodobé stabilizátory, nukleační čínidlo, zesilující látky a plniva jako např. talek, křidu nebo kaolin. Získají se například výhody, jestliže směsi podle vynálezu obsahují 2 až 50 % hmotn., výhodně 10 až 40 % hmotn. talku nebo 1 až 40 % hmotn. vyztužujících vláken, například skelných vláken nebo uhlikatých vláken.

Směsi podle vynálezu obsahují asi 0,1 až 30 % hmotn. čínidla podle vynálezu, zprostředkujícího kompatibilitu. Výhodně směsi podle vynálezu obsahují 1 až 15 % hmotn., zvláště výhodně 2 až 10 % hmotn. čínidla, zprostředkujícího kompatibilitu. Ve směsi je poměr polyolefinu k neolefinickým termoplastům v celé možné oblasti směsi a leží např. od asi 5 do 95 % hmotn., výhodně 30 až 80 % hmotn. polyolefinu a 5 až 95 % hmotn., výhodně 20 až 70 % hmotn. neolefinického termoplastu. Směsi se používají například v extruzi nebo bicím vstřikování pro fólie nebo tvarovaná tělesa.

Dále budou uvedeny zvláště výhodné kombinace čínidel, zprostředkujících kompatibilitu, podle vynálezu, pro speciální směsi:

a) MSA-roubovaný ELPP, MSA-ko-styrenem roubovaný ELPP a akrylovou kyselinou roubovaný ELPP pro směsi IPP a jeho kopolymerů s polyamidy, např. PA 6, PA 6,6 a jejich kopolymerů s aromatickými stavebními jednotkami, jako je např. kyselina ftalová, kyselina tereftalová, kyselina isoftalová, p-, o- a m- fenylendiamin, aromatické karboxylové kyseliny jako např. p-, o-am-aminobenzoová kyselina a další

aromatické dikyseliny, diaminy a aminokarboxylové kyseliny s více než jedním aromatickým kruhem,

b) MSA-roubované ELPP pro směsi z IPP a jeho kopolymerů s polyestery, například polyalkyltereftaláty jako je polyethylen-tereftalát (PET) nebo polybutyltereftalát (PBT) a jejich kopolymerů s přídatnými komonomery jako např. je kyselina p-hydroxybenzoová, kyselina isoftalová a/nebo dalšími alifatickými dioly a difenoly, jakož i směsi s plně aromatickými polyestery,

c) MSA-roubovaný ELPP pro směsi z IPP a jeho kopolymerů s termoplastickými polyurethany,

d) glycidylmethakrylát - glycidylakrylátem roubované ELPP pro směsi z IPP a jeho kopolymerů s polyestery, například polyalkyltereftalátem (PET, PBT) a jeho kopolymerů s přídatnými komonomery jako pod b), jakož i směsi s plně aromatickými polyestery,

e) další ELPP-roubované kopolymerů s deriváty kyseliny akrylové, jako je např. methylmethakrylát, butylakrylát, hydroxyester kyseliny akrylové, kyselina akrylová, oxazolinové deriváty akrylové a methakrylové kyseliny pro směsi z IPP a jeho kopolymerů s polyestery, např. polyalkyltereftaláty (PET, PBT) a jejich kopolymerů s dalšími komonomery jak jsou uvedeny pod b) jakož i směsi s plně aromatickými polyestery,

f) vinylacetátem roubovaný ELPP pro směsi z IPP a jeho kopolymerů s polyestery, například polyalkyltereftaláty (PET, PBT) a jejich kopolymerů s dalšími komonomery jak jsou

uvedeny pod b), jakož i směsi s plně aromatickými polyestery,

g) glycidylakrylátem a glycidylakrylátem roubovaný ELPP pro směsi z IPP a jeho kopolymerů s polykarbonáty,

h) styrenem roubované ELPP pro směsi z IPP a jeho kopolymerů,

i) styrenem roubované ELPP pro směsi s IPP a jeho kopolymerů s polykarbonáty

j) glycidylmethakrylátem a glycidylakrylátem roubované ELPP a další ELPP-roubované kopolymery s deriváty kyseliny akrylové jako např. methylmethakrylát, hubylakrylát, hydroxyester kyseliny akrylové, akrylová kyselina pro směsi z IPP a jeho kopolymerů s polyakryláty a polymethylmethakryláty,

k) směsi z 50 až 99,5 % hmotn. MSA-roubovaného ELPP a 0,5 až 50 % hmotn. roubovaného IPP pro směsi z IPP a jeho kopolymerů s polyamidy.

Příklady provedení vynálezu

I. Výroba elastomerních polypropylenů

Příklad A

a) Výroba katalyzátoru

44,22 g šedohnědého tetraneofylzirkonu (TN2, t.t.=66°C Du Pont) se rozpustí pod atmosférou čistého dusíku v 620 ml n-hexanu, čistěného pomocí Cu-katalyzátorů (BASF-katalyzátor, R 3-11 při 70°C) pro odstranění kyslíku a 4 - popř. 10A-molekulovým sítem pro odstranění vody a polárních

nečistot při 20°C v baňce s ochrannou atmosférou. Získaná suspenze se po usazení většiny nerozpustného zbytku po 15 min filtruje přes skleněnou fritu do baňky s ochrannou atmosférou, ochlazené na - 40°C, opatřené mícháním (vytopena nad 150°C a vypláchnutá čistým dusíkem (pod 2 ppm O₂)). Baňka se po ukončení filtrace (doba asi 140 min) ještě 15 min. udržuje zamícháním při 40°C, aby se TNZ vyloučil co možná nejkvantitativněji. Po usazení TNZ se pernatant odfiltruje pomocí svíčkového filtru pod přetlakem N₂ do další vychlazené baňky s ochrannou atmosférou. Zbylý TNZ se rozpustí v dalších 350 ml n-hexanu při asi 5-10°C během 15 minut a po ochlazení na -34°C se opět vyloučí.

Po usazení TNZ-sraženiny se roztok opět pomocí N₂-přetlaku přefiltruje přes svíčkový skleněný filtr do ochlazené baňky s ochrannou atmosférou s prvním matečným louhem. Potom se TNZ suší pomocí vakua olejové pumpy (pod 1.10⁻² mbar) přes zařazený chlazený odlučovač za chlazení kapalným dusíkem. Vyčistěný TNZ vykazuje teplotu tání 68 °C a je zbarven bíle až krémově. Shromážděné matečné louhy se odpaří na asi 200 ml a dosud rozpuštěný TNZ se vyloučí ochlazením na - 40°C. Po další tlakové filtraci přes svíčkový filtr se TNZ znovu rozpustí ve 100 ml hexanu, znovu se vyloučí při - 40°C, odfiltruje se a suší za pomoci vakua, jak je uvedeno výše. Celkový výtěžek čistícího procesu činí 82,2 %. Všechny operace se provádějí pod čistým dusíkem.

Do 6 l 4-hrdlé baňky s ochranným plynem se vloží 266,7 g kondicionovaného Al₂O₃ (Alumina C, Degussa, kondiciován při asi 800 - 1000° C v proudu N₂ a po uložení při relativní vzdušné vlhkosti 50 % a při 23°C po 16 hod. a novém sušení pro nastavení optimální koncentrace hydroxylů na povrchu od

asi 1 mmol/g aluminy C při 400°C v proudu dusíku) a smísí se s 5035 ml n-hexanu, čistěného pomocí BASF katalyzátoru R 3 - 11 a 4 - popř. 10A molekulovým sítem. Suspenze se míchá asi 1 hod. při 300 ot/min. Potom se výše vyrobených 33,23 g TNZ (bez produktu ze zpracovaných matečných louhů) rozpustí ve 465 ml n-hexanu (čistěno jako výše) při 20°C a tento TNZ-roztok se za nepřerušného míchání přikape během 50 min. k Al₂O₃-suspenzi. Po přidavku několika málo ml roztoku TNZ dojde k významnému snížení viskozity suspenze. Po přidavku TNZ-roztoku se počet otáček sníží na asi 120 min⁻¹ a míchá se dalších 12,5 hod. za chránění před světlem. Pro urychlení filtrace se získaná pevná katalyzátorová látka nechá 1 hod. usadit a potom se roztok oddělí pomocí tlakové filtrace přes skleněnou fritu (doba 3 hod.). Potom se katalyzátorová pevná látka suší zapojením vakua pod 1.10⁻² mbar (olejová difuzní pumpa se dvěma zařazenými, kapalným dusíkem chlazenými vylučovači) za míchání do hmotnosti 292 g (doba asi 5 hod.). Všechny operace se provádějí pod čistým dusíkem. Získaný TNZ/Al₂O₃ katalyzátor byl béžový až světlehnědý a byl prostý volně tekoucího prášku, který vykazuje sklon ke tvorbě malých kuliček o průměru asi 1 mm. Obsah Zr činí 1,66 % hmotn.

b) Polymerace

Na 160°C a 0,1 mbar vyhřátý 20 l reaktor s dvojitým pláštěm s míchadlem s leštěným povrchem, procházejícím stěnou, s termostatovaným pláštěm, měřidly teploty, otáček a tlaku se po třech cyklech promývání propen/vakuum naplní 7,3 kg propenu při 25°C. Po zvýšení otáček míchadla na 400 min⁻¹ se 10,02 g podle a) vyrobeného katalyzátoru propláchne 300 ml kapalného propenu (asi 20°C) a počet otáček se sníží po 2 min. na 260 ot/min. Potom se během asi 10 min. zvýší teplota propenu na 60°C a tato teplota se udržuje 120 min. od

přídavku katalyzátoru. Potom se počet otáček sníží na 200 min^{-1} a 1880 g na asi 50°C předehrátého acetonu se zavede do reaktoru pomocí přetlaku vodíku během 3 min. Po zvýšení počtu otáček na 400 min^{-1} po asi 2 min. a potom poklesu na 400 min^{-1} se během asi 20 min. odežene nespotřebovaný propen při 60 až 46°C. Zbylá ELPP (elastomerní polypropylen)-acetonová kaše je míchatelná a je možno ji vypustit jednocestnou spodní výpustí reaktoru.

Po filtraci ELPP a sušení v proudu dusíku při 50°C se získá 1,88 kg práškovitě krupičkového, nelepivého ELPP s teplotou tání (t.t.) 148,1°C (měřeno na Du Pont Differential Scanning Calorimeteru 910/20 (Thermal Analyst 2100)), odpovídající vypočtenému Zr-obsahu 89 ppm a Al_2O_3 - obsahu 0,49 % hmotn. ELPP vykazuje MFI (melt flow index - index toku taveniny podle ISO 1133/DIN 53735 při 230°C/2,16 kg menší než 0,01 g/10 min.)

Příklad B

Elastický polypropylen, získaný podle příkladu A se mele na drtičovém mlýnu po ochlazení pod 0°C až do velikosti zrna pod 3 mm. Potom se přimísí 0,2 % hmotn. bis (2(1,1-dimethylethyl/peroxyisopropyl)benzenu (Perkadox 14SFI, fa Akzo) vztaženo na množství polypropylenu, směs se nataví na 18 mm jednošnekovém extrudéru Brabender při 190°C a extruduje se výstupní rychlostí 1 kg/hod. kulatou tryskou na pruh o průměru 3 mm. Doba zdržení v extrudéru činí asi 1 min. Pruh se po zestárnutí ve vodní lázni granuluje. Elastický polypropylen přitom degraduje až na MFI 25g/10 min. Měření MFI se provádí podle ISO 1133/DIN 537 35 při 230°C/2,16 kg.

II. Výroba činidla, zprostředkujícího kompatibilitu

Příklad 1

Ve 2 l - míchané nádobě se zpětným chladičem, přívodem dusíku, neprodyšným míchadlem a kapací nálevkou se rozpustí 50 g elastomerního PP podle příkladu A (MFI: pod 0,01) ve 1250 ml xylenu (směs isomerů a potom se smísí se 60 g anhydridu kyseliny maleinové (MSA). Do roztoku se při 130°C během 60 min. přikape 40 g benzoylperoxidu, rozpuštěného ve 100 ml xylenu. Roztok se dále míchá 60 min. a po ochlazení na 80°C se nalije do 2,5 l acetonu. Vyloučený roubovaný kopolymer se odsaje, promyje ve 2,5 l acetonu, znovu odsaje a suší ve vakuu 8 hodin při 80°C.

IR-spektroskopicky stanovený stupeň MSA-roubování činí 1,2 % hmotn. vztaženo na celkové množství.

Srovnávací příklad V1.

Analogicky příkladu 1 se vyrobí činidlo, zprostředkující kompatibilitu, přičemž se však místo ELPP nechá reagovat 100 g isotaktického PP (IPP, Daplen B-prášek, reaktorový produkt, PCD polymer, MFI :menší než 0,01) ve 1250 ml xylenu se 60 g MSA a 40 g benzoylperoxidu. IR - spektroskopicky stanovený stupeň MSA - roubování činí 1,3 % hmotn. vztaženo na celkové množství.

Příklad 2

Analogicky se způsobem popsaným v příkladu 1 rozpustí 100 g elastomerního polypropylenu (ELPP) podle příkladu B, s MF1:25, v 650 ml xylenu nechá reagovat se 40 g MSA a 20 g benzoylperoxidu. Stupeň MSA - roubování činí 2,9 % hmotn. vztaženo na celkové množství.

Srovnávací příklad V2:

Analogicky příkladu 1 se 100 g isotaktického polypropylenu (Daplen RT 551, PCD polymer) s MFI:28, rozpuštěného v 650 ml xylenu, nechá reagovat se 60 g MSA a 40 g benzoylperoxidu. Stupeň MSA-roubování činí 2,7 % hmotn. vztaženo na celkové množství.

Příklad 3

Analogicky způsobu podle příkladu 1 se 100 g elastomerního polypropylenu podle příkladu B s MFI 25 rozpustí v 650 ml xylenu a nechá se reagovat se 40 g glycidylmethakrylátu (GMA, fa.Fluka Chemie) a 20 g benzoylperoxidu. IR-spektrometricky stanovený stupeň GMA-roubování činí 1,9 % hmotn. vztaženo na celkové množství.

Srovnávací příklad V3

Analogicky způsobu popsanému v příkladu 1 se 100 g isotaktického PP (IPP, Daplen RT 551, PCD polymer, MFI:28) nechá reagovat se 40 g GMA a 20 g benzoylperoxidu. IR-spektrometricky stanovený stupeň GMA-roubování činí 2,0 % hmotn. vztaženo na celkové množství.

Příklad 4

Analogicky způsobu popsanému v příkladu 1 se 100 g elastomerního polypropylenu podle příkladu B s MFI:25, rozpuštěného v 650 ml xylenu nechá reagovat se 40 g styrenu a 20 g benzoylperoxidu. Gravimetricky stanovený stupeň styren-roubování činí 10,4 % hmotn. vztaženo na celkové množství.

Srovnávací příklad V4

Analogicky způsobu popsanému v příkladu 1 se 100 g

isotaktického polypropylenu (Daplen RT 551, PCD polymer) s MFI:28, rozpustí v 650 ml xylenu a nechá se reagovat s 50 g styrenu a 20 g benzoylperoxidu. Gravimetricky stanovený stupeň styren-roubování činí 9,8 % hmotn. vztaženo na celkové množství.

III. Výroba směsi

Příklad 5

Směs polypropylen/polyamid 6 za použití ELPP-roubovaného kopolymeru podle příkladu 1 jako látky, zprostředkující kompatibilitu (VM), složení směsi IPP/PA 6/VM=60/35/5 % hmotn.

Směs 3000 g IPP/Daplen BE 50, PCD polymer, MFI:0,3) 1750 g polyamidu 6 (SH3, fa Leuna Werke AG, viskozitní číslo podle DIN 53727:140 cm³/g v. 96 % kyselině sírové) a 250 g ELPP-roubovaného kopolymeru podle příkladu 1 se extruduje při teplotě hmoty 255°C v Bernstorff ZE-25 extrudéru s dvojitým šnekem (L/D=49,5) při průchodu hmoty 5 kg/h, rychle se ochladí ve vodní lázni a granuluje. Po sušení ve vakuu při 80°C (8 hodin) se granulát směsi při teplotě hmoty 260°C a teplotě formy 40°C tvaruje vstřikováním na desky 150x80x2 mm. Zkušební vzorky odfrézované z těchto desek byly potom kondicionovány 10 dní při 70°C a 60 % relativní vzdušné vlhkosti. Byly prováděny následující mechanické zkoušky.

Stanovené Biege-E modulu podle DIN 53457 (1987) na 50x10x2 mm zkušebních vzorcích při 23°C, stanovení dvojitá - V - rázová houževnatost podle DIN 53753 (1981) na 50x6x2 mm vzorcích při 23°C, stanovení nadbytečné práce (W max) a práce na protlačení (Wges) při pokusu protlačení podle DIN

53443/díl 2 (1984) na desky 150x80x2 mm při 23°C. Mechanické vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 1.

Srovnávací příklad V5

Analogicky podmínkám a poměrům ve směsi uvedeným v příkladu 5 se připraví směs IPP/PA 6 za použití ve srovnávacím příkladu V1 popsaného, ne podle vynálezu vyrobeného MSA-roubovaného IPP:3000 g IPP (60 % hmotn.), 1750 g PA 6 (35 % hmotn.) a 250 g MSA-roubovaného IPP (podle srovnávacího příkladu V1, 5 % hmotn.). Zjištěné hodnoty mechanických vlastností jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 6

Analogicky podmínkám uvedeným v příkladu 5 se vyrobí směs IPP/PA 6 v poměru (IPP/PA - 6/VM) 75/20/5 % hmotn. za použití v příkladu 1 popsaného MSA-roubovaného ELPP jako činidla, zprostředkujícího kompatibilitu, 3750 g (75 % hmotn.) IPP, 1000 g (20 % hmotn.) polyamidu 6 a 250 g (5 % hmotn.) IPP-roubovaného kopolymeru ze srovnávacího příkladu V1. Hodnoty mechanických vlastností směsi jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 7

Směs IPP (polyamid 6 za použití ELPP-roubovaných kopolymerů z příkladu 2 jako činidel zprostředkujících kompatibilitu, složení směsi (IPP/PA 6/VM) 45/50/5.

Do zařízení Brabender-Plasticorder s elektricky vyhřívanou 50 ml hnětoucí komorou se zavede směs 18 g (45 % hmotn.) IPP (Daplen BE 50, PCD polymer, MFI:0,3), 20 g (50 % hmotn.) polyamidu 6 (SH3, fa Leuna-Werke, viskozitní číslo podle DIN 53727:150 cm³/g v 96 % kyselině sírové) a 2 g (5 %

hmotn.) ELPP -roubovaného kopolymeru z příkladu 2 při teplotě hnětací komory 260°C při běžícím hnětači (60 ot/min), pět minut se hněte a potom se odstraní z hnětací komory. Směs se zpracuje při 260°C na 200x80x2 mm lisovanou desku, ze které se vyfrézují zkušební tyčky 50x10x2 mm pro stanovení Biege-E-modulu. Biege-E-modul je uveden v tabulce 1.

Srovnávací příklad V7

Analogicky podmínkám uvedeným v příkladu 7 se vyrobí směs IPP/polyamid za použití IPP-roubovaných kopolymerů ze srovnávacího příkladu V2 jako činidla, zprostředkujícího kompatibilitu. Složení směsi (IPP/PA 6/VM) 45/50/5, 18 g (45 % hmotn.) IPP (MFI:0,3), 20 g (50 % hmotn.) polyamidu 6 a 2 g (5 % hmotn.) IPP-roubovaného kopolymeru ze srovnávacího příkladu V2.

Biege-E-modul je uveden v tabulce 1.

Příklad 8

Směs IPP/polyethyltereftalát (PET) za použití ELPP-roubovaných kopolymerů z příkladu 3 jako činidla zprostředkujícího kompatibilitu.

Analogicky příkladu 7 se vyrobí směs z 18 g (45 % hmotn.) IPP, 20 g (50 % hmotn.) PET (Polyclear F, fa Hoechst, M hm:60000) a 2 g (5 % hmotn.) ELPP-roubovaného kopolymeru z příkladu 3. Biege-E-modul je uveden v tabulce 1.

Srovnávací příklad V8

Analogicky podmínkám uvedeným v příkladu 8 se vyrobí směs IPP/polyethyltereftalátu za použití IPP-roubovaných kopolymerů ze srovnávacího příkladu V3 jako činidla, zprostředkujícího kompatibilitu.

Složení směsi (IPP/PET/VM) 45/50/15:18 g (45 % hmotn.)

PET a 2 g (5 % hmotn.) IPP-roubovaného kopolymeru ze srovnávacího příkladu V3.

Biege-E-modul je uveden v tabulce 1.

Příklad 9

Výroba směsi IPP/polykarbonát (PC) za použití ELPP-roubovaného kopolymeru z příkladu 3 jako činidla zprostředkujícího kompatibilitu. Analogicky příkladu 7 se vyrobí směs z 18 g (45 % hmotn.) IPP, 20 g (50 % hmotn.) PC (Lexan PK 1340, fa General Electric, MVR (objemová rychlost toku taveniny podle ISO 1133, 300°C/1,2 kg): 6 ml/10 min) a 2 g (5 % hmotn.) ELPP-roubovaného kopolymeru z příkladu 3.

Biege-E-modul je uveden v tabulce 1.

Srovnávací příklad V9

Analogicky podmínkám uvedeným v příkladu 9 se vyrobí směs IPP/polykarbonát za použití IPP-roubovaných kopolymerů ze srovnávacího příkladu V3 jako činidla, zprostředkujícího kompatibilitu. Složení směsi (IPP/PC/VM) 45/50/5:18 g (45 % hmotn.) IPP(MFI:0,3) 20 g (50 % hmotn.) PC a 2 g (5 % hmotn.) IPP-roubovaného kopolymeru ze srovnávacího příkladu V3.

Biege-E-modul je uveden v tabulce 1.

Příklad 10

Výroba směsi IPP/polystyren (PS) za použití ELPP-roubovaných kopolymerů z příkladu 4 jako činidla, zprostředkujícího kompatibilitu.

Analogicky příkladu 7 se vyrobí směs 18 g (45 % hmotn.) IPP, 20 g (50 % hmotn.) PS (PSH 165, fa BASF, viskozitní číslo podle ISO 1628/1 (1984) 119 ml/g) a 2 g (5 % hmotn.) ELPP-roubovaného kopolymeru z příkladu 4.

Biege-E-modul je uveden v tabulce 1.

Srovnávací příklad V10

Analogicky podmínkám uvedeným v příkladu 10 se vyrobí směs IPP/polystyren za použití IPP-roubovaného kopolymeru ze srovnávacího příkladu V4 jako činidla, zprostředkujícího kompatibilitu. Složení směsi (IPP/PS/VM) 45/50/5:18 g (45 % hmotn.) IPP (MFI:0,3), 20 g (50 % hmotn.) PS a 2 g (5 % hmotn.) IPP-roubovaného kopolymeru ze srovnávacího příkladu V4.

Biege-E-modul je uveden v tabulce 1.

Z hodnot, uvedených v tabulce 1, je zřejmé, že směsi při použití činidel podle vynálezu, zprostředkujících kompatibilitu, mají nižší křehkost (nižší E-modul) a mnohem lepší tažné vlastnosti (test ohýbání a dvojitě-V-vrubovou houževnatost) než při použití známých činidel, zprostředkujících kompatibilitu.

Tabulka 1: Vlastnosti směsi

Př.	Směs	VM z př.	E-Modul (MPa)		FB (J)		DV (kJ/m ²)	
			I	q	Wmax.	Wges	I	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 Biege-modul elasticity podle DIN 53 457 (1987)
 FB test v ohýbání podle DIN 53 443 (1984) Tei 2 (23°C)
 Wmax práce při max. síle
 Wges celková práce
 DV dvojitá-V-rázová houževnatost podle DIN 53 753(1981)
 (I) zkouška ve směru zpracování
 (q) zkouška napříč směru zpracování

PP polypropylen
 PA polyamid
 PET polyethylentereftalát
 PC polykarbonát
 PS polystyren
 VM činidlo zprostředkující kompatibilitu

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Ethylenicky nenasycenými roubovanými monomery modifikované elastomerní polypropyleny (ELPP) a jejich směsi s isotaktickými polypropyleny (IPP), které jsou modifikovány ethylenicky nenasycenými roubovanými monomery.
2. Modifikované ELPP a jejich směsi podle nároku 1, vyznačující se tím, že roubované monomery náleží do skupiny ethylenicky nenasycených alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin nebo jejich derivátů.
3. Modifikované ELPP a jejich směsi podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že roubované monomery náleží do skupiny kyseliny maleinové nebo jejich derivátů, kyseliny akrylové nebo jejich derivátů, kyseliny methakrylové nebo jejich derivátů.
4. Modifikovaný ELPP a jeho směsi podle nároku 1, vyznačující se tím, že roubované monomery náleží do skupiny vinylaromátů nebo vinylalkoholesterů.
5. Modifikovaný ELPP a jeho směsi podle některého z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že jeho obsah roubovaných monomerů (stupeň roubování) činí 0,1 až 30 % hmotn., výhodně 0,5 až 10 % hmotn., zvláště výhodně 0,5 až 5 % hmotn.
6. Modifikovaný ELPP a jejich směsi podle některého z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že obsahují 0 až 80 % hmotn., výhodně 0,5 až 50 % hmotn. modifikovaného IPP.
7. Způsob modifikace elastomerních polypropylenů (ELPP) nebo jejich směsi s isotaktickými polypropyleny (IPP), vyznačující

se tím, že ELPP nebo směsi ELPP a IPP jsou roubovány ethylenicky nenasycenými roubovacími monomery.

8. Použití modifikovaných ELPP a/nebo jejich směsi s modifikovanými IPP podle některého z nároků 1 až 7 jako činidla, zprostředkujícího kompatibilitu ve směsi z polyolefinů s neolefinickými termoplasty.

9. Použití modifikovaných ELPP a/nebo jejich směsi s modifikovanými IPP podle některého z nároků 1 až 7 jako činidla, zprostředkujícího přilnavost ve spojení např. laminátů z polyolefinů a kovů.

10. Směs z polyolefinů a neolefinických termoplastů, vyznačující se tím, že jako činidlo, zprostředkující kompatibilitu, obsahuje modifikované ELPP a/nebo jejich směsi s modifikovanými IPP podle některého z nároků 1 až 9.