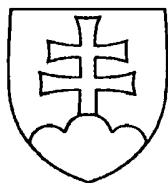


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

896-94

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁵:

C 08 L 23/26

- (22) Dátum podania: 25.07.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 25.07.94
(32) Dátum priority: 26.07.93
(33) Krajina priority: AT
(43) Dátum zverejnenia: 08.02.95
(86) Číslo PCT:

(71) Prihlasovateľ: PCD Polymere Gesellschaft m.b.H., 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., Linz, AT;
Gahleitner Markus Dipl.-Ing. Dr., Neuhofen, AT;
Bernreitner Klaus Dipl.-Ing., Linz, AT;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Modifikované elastomérne polypropylény**

(57) Anotácia:
Elastomérne polypropylény, modifikované očkovaním, a ich zmesi s izotaktickými polypropylénmi tiež modifikovanými očkovaním, sú vhodné ako prísady na zlepšenie kompatibility a priľnavosti v zmesiach polyolefinov s neolefinovými termoplastami, prípadne v laminátoch z polyolefinov a kovov.

Modifikované elastomérne polypropylény

Oblasť techniky

Vynález sa týka modifikovaných elastomérnych polypropylénov, ich zmesí s izotaktickými polypropylénmi, modifikovanými očkovaním, ako aj ich použitia ako prísad na zlepšenie kompatibility alebo priľnavosti.

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 styrol, anhydrid kyseliny maleínovej (MSA), kyselina akrylová a ich deriváty. Pri týchto očkovacích reakciách vznikajú očkovacie kopolyméry PP, ktoré majú v porovnaní s východiskovým PP zväčša vyššiu polaritu. Tieto produkty nachádzajú uplatnenie napríklad ako prísady na zlepšenie priľnavosti pri pokovovaní s polyolefínmi, ako polyetylén, PP a kopolyméry PP alebo ako prísady na zlepšenie kompatibility v zmesiach z polyolefínov a polymérov, nemiešateľných s polyolefínmi, ako napríklad polyamidy, polyester, polykarbonáty, polystyrol, polyakrylát a polyuretány. Prísada na zlepšenie priľnavosti alebo kompatibility sa v oboch oblastiach uplatnenia nachádza v medzivrstve medzi polyolefínom a kovom, prípadne zmesným partnerom, a spôsobuje prostredníctvom chemickej a/alebo fyzikálnej kopulácie (napríklad kokryštalizácie) priľnavosť 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 sterol-etylén/butylén-styrol (SEBS), očkovanú MSA, vykazuje relatívne vysokú húževnatosť (rázovú húževnatosť, "Fallbolzentest"). Podobné vlastnosti

majú zmesi z PP a PA6 pri použití 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 následné 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 EPDM.

Prísady na zlepšenie kompatibility alebo priľnavosti 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 priľnavosti pre polyolefíny, a ktoré spôsobujú zlepšené mechanické vlastnosti, predovšetkým vyššiu húževnatosť, prípadne nižšiu krehkosť, obzvlášť v zmesiach polyolefínov s neolefínovými termoplastmi.

Podstata vynálezu

Podľa vynálezu je úloha vyriešená tým, že ako prísady na zlepšenie kompatibility alebo priľnavosti sa používajú očkované kopolyméry elastoméneho PP (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), modifikovanými etylenicky nenasýtenými očkovacími monomérmi.

Elastické polypropylény, použité pre 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 olefínové 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 alumínoxánmi alebo analogicky s US 5,118,768 s katalyzátormi na báze magnéziumalkoxidov 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 olefínmi. Je však tiež možné oddelene očkovať ELPP a IPP a takto modifikované polypropylény zmiešať. Zmesi pozostávajú výhodne z elastických polypropylénov s obsahom 0 až 80 % hmot., zvlášť výhodne 0,5 až 50 % hmot., najmä z izotaktických polypropylénov.

U očkovaných polypropylénov podľa vynálezu sa jedná 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 dikarboxylový-

mi kyselinami, ich anhydridmi, ich esterami s alifatickými alkoholmi a dialkoholmi, ktoré obsahujú 1 až 10 atómov uhlíka, a glycidétermi, vinylalkoholestermi, ako aj vinylarómami alebo zmesami týchto monomérov, ako aj zmesami z týchto monomérov a olefínov, 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 oxazolíny.

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-hydroxyetyléster kyseliny akrylovej, alebo s kyselinou maleínovou a jej derivátmi, ako anhydrid kyseliny maleínovej (MSA), mono- a diesterami 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 vinylarómami, napríklad styrolom. 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 vinylalkohol-derivátov, ako aj vinylarómátov, ako napríklad styrol, a/alebo alfa-olefínov, ktoré obsahujú 2 až 10 atómov uhlíka,

za vzniku očkovaných kopolymérov ELPP, prípadne zmesí očkovaných kopolymérov ELPP/IPP.

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

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 nenasýtenými očkovacími polymérmi. 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 azozlúčeninami 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 priľnavosti pre olefíny, najmä v zmesiach s polyolefínmi s neolefínovými termoplastmi, prípadne ako prísad na zlepšenie priľnavosti na spojoch polyolefín - 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-olefínmi, ako aj z neolefínových termoplastov, napríklad zo skupiny polyamidov, polyesterov, polykarbonátov, polystyrénov, polyakrylátov a polyuretánov.

Ďalším predmetom vynálezu sú zmesi z polyolefínov a ne-

olefínových 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 % hmot., výhodne 10 až 40 % hmot. mastenca alebo 1 až 40 % hmot. vystužovacích vlákien, napríklad sklenených vlákien alebo uhlíkových vlákien.

Zmesi podľa vynálezu obsahujú približne 0,1 až 30 % hmot. prísady na zlepšenie kompatibility. Výhodné je použiť 1 až 15 % hmot., zvlášť výhodne 2 až 10 % hmot. prísady na zlepšenie kompatibility. Zmiešavací pomer polyolefínu k neolefínovým termoplastom siaha cez celkový možný zmesný rozsah a predstavuje približne 5 až 95 % hmot., výhodne 30 až 80 % hmot. polyolefínu a 5 až 95 % hmot., výhodne 20 až 70 % hmot. neolefínového termoplastu. Zmesi sa používajú napríklad v extrúzii alebo lisovaní 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:

a) 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-fenyléndiamín, 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,

b) ELPP, očkované MSA, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyestermi, napríklad polyalkyléntereftalát, ako napríklad polyetyléntereftalát (PET) alebo polybutyléntereftalát (PBT) a ich kopolyméry s ďalšími komonomérmi, ako napríklad kyselina p-hydroxybenzoová, kyselina izoftalová a/alebo ďalšie alifatické dioly a difenoly, ako aj zmesi s plnoaromatickými esterami,

c) ELPP, očkované MSA pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s termoplastickými polyuretánmi,

d) ELPP, očkované glycidylmetakrylátom a glycidyl-akrylátom, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyestermi, napríklad polyalkyléntereftalátmi (PET, PBT) a jeho kopolyméry s ďalšími komonomérmi, ako sú napríklad v bode b, ako aj zmesi s plne aromatickými polyestermi,

e) 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 polyestermi, napríklad polyalkyléntereftalátmi, (PET, PBT), a ich kopolyméry s ďalšími komonomérmi, ako sú napríklad v bode b, ako aj zmesi s plne aromatickými polyestermi,

f) ELPP, očkované vinylacetátom, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyestermi, napríklad polyalkyléntereftalátmi (PET, PBT) a ich kopolyméry s ďalšími komonomérmi, ako sú napríklad v bode b, ako aj zmesi s plnoaromatickými polyestermi,

g) ELPP, očkované glycidylmetakrylátom a glycidylakrylátom, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polykarbonátmi,

h) ELPP, očkované styrénom, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polystyrénom a jeho kopolymérmi,

i) ELPP, očkované styrénom, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polykarbonátmi a jeho kopolymérmi,

j) 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 polymetylmetakrylátmi,

k) zmes z 50 až 99.5 % hmot. ELPP, očkovaného MSA, a 0,5 až 50 % hmot. očkovaného IPP, pre zmesi z IPP a jeho kopolymérov s polyamidmi.

I. Spôsob výroby elastoméneho polypropylénu

Príklad A:

1.1. Výroba katalyzátora

44,22 g tetraneolfylzirkónu (TNZ; $T_m = 66\text{ }^\circ\text{C}$, 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 $70\text{ }^\circ\text{C}$) a zbaveného vody a polárnych nečistôt pri $20\text{ }^\circ\text{C}$ 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 frite v sklenej reakčnej nádobe v atmosfére inertného plynu, vybavenej miešadlom, vychladenej na $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (vyhriatej nad $150\text{ }^\circ\text{C}$ 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 matečným lúhom. Následne sa TNZ vysušil pomocou vákuovej vývevy (pod 1 Pa) pri vyzrážaní za studena pomocou chladenia tekutým dusíkom. Prečistený TNZ mal bod tavenia 68 °C a bol biely až krémový. Spojené matečné 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, odfiltroval a vysušil pri vákuu podľa vyššie uvedeného postupu. Celkový výťažok tohoto čistiaceho procesu bol 82,2 %. Všetky pochody sa robili pod čistým dusíkom.

Do 6-litrovej reakčnej nádoby so štyrmi hrdlami sa navážil kondicionovaný Al_2O_3 (Alumina C, výrobok DEGUSSA, 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 vyššie uvedeného TNZ (bez produktu z rozpracovaného matečného lúhu) v 465 ml n-hexánu (vyčisteného podľa vyššie uvedeného postupu) a tento roztok TNZ sa 50 minút prikvapával 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 prefiltroval tlakovou filtráciou cez sklenú fritu (3 hodiny). Následne sa pevný katalyzátor sušil za použitia vákua pri hodnote pod 1 Pa (difúzna olejová pumpa s dvoma prepojenými 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/Al₂O₃ bol ľahko filtrovateľný prášok béžovej až svetlohnedej farby, ktorý mal tendenciu k tvorbe drobných guľčiek priemeru približne 1 mm. Obsah Zr bol 1,66 % hmot..

b) Polymérisácia:

20-litrový reaktor s dvojitým plášťom, s lopatkovým miešadlom s lešteným povrchom, termostatovým 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) spláchlo 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 pridania 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 následnom znížení na 100 ot./min. sa v priebehu 20 minút stiahol nespotrebovaný propén pri 60 až 46 °C. Zvyšná acetónová kaša elastoméneho 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 bodom tavenia (Tm) 148,1 °C (merané na diferenciálnom sca-

novacom kalorimetri firmy Du Pont 910/20 (Thermal Analyst 2100)), podľa vypočítaného obsahu Zr 89 ppm a obsahu Al_2O_3 0,49 % hmot.. ELPP mal MFI (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 % hmot. bis(2(1,1dimetylyl)peroxoizopropyl)benzol (Perkadox 14SFI, Fa. Akzo), prepočítané na množstvo polypropylénu, zmes sa roztavila pri 190°C na 18 mm jednošnekovom extrúderi typu Brabender a extrudovala rýchlosťou 1kg/h cez okrúhlu dýzu na pradenie priemeru 3 mm. Doba zdržania v extrúderi bola asi 1 minúta. Pradenie sa po stuhnutí vo vodnom kúpeli granulovalo. Pritom sa elastický polypropylén degradoval až na MFI 25 g/10 min.. MFI 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 prikvapkávacím lievikom sa rozpustilo 50g elastoméneho PP podľa príkladu A (MFI:25) v 1250 ml xylolu (zmes izomérov) v atmosfére dusíka za stáleho miešania pri 120 °C a potom sa pridalo 60g anhydridu kyseliny maleínovej (MSA). Do roztoku sa počas 60 minút prikvapkávalo 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 spektro-

skopiou, bol 1,2 % hmot., 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, MFI: malý 0,001) v 1250 ml xylénu so 60 g MSA a 40 g benzoylperoxidu. Stupeň očkovania, stanovený IČ spektroskopiou bol 1,3 % hmot., 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 MFI: 25, rozpusteného v 650 ml xylénu, so 40 g MSA a 20 g benzoylperoxidu. Stupeň očkovania MSA bol 2,9 % hmot., prepočítané na celkové množstvo.

Porovnávací príklad V2:

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

Porovnávací príklad V3:

Analogicky s postupom, opísaným v príklade 1, bolo na reakciu použité 100 g izotaktického PP (IPP, Daplen RT 551, polyméry PCD, MFI: 28) v 750 ml xylénu, so 40 g GMA a 20 g benzoylperoxidu. Stupeň očkovania GMA, stanovený IČ spektroskopiou, bol 2,0 % hmot., 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 MFI:25, rozpusteného v 650 ml xylénu, so 40 g styrénu a 20 g benzoylperoxidu. Stupeň očkovania styrénu, stanovený gravimetricky, bol 10,4 % hmot., 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 MFI: 28, rozpusteného v 650 ml xylénu, s 50 g styrénu a 20 g benzoylperoxidu. Očkovací stupeň styrénu, stanovený gravimetricky, bol 9,8 % hmot., prepočítané na celkové množstvo.

III. Príprava zmesí:

Príklad 5:

Zmes polypropylén/polyamid 6 spolu s očkovanými kopolymérmi ELPP podľa príkladu 1 ako prísadou na zlepšenie kompatibility (VM), zloženie zmesi IPP/PA6/BM = 60/35/5 % hmot.. Zmes z 3000 g IPP (Daplen BE 50, polyméry PCD, MFI: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 dvojšnekovom extrúderi 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) sa granulát zmesi vstrekoval pri teplote masy 260 °C a teplote lisovania 40 °C na platničky 150x80x2 mm. Vzorky, vyfrézované z týchto platničiek, sa následne kondicionovali 10 dní pri 70 °C a relatívnej vlhkosti vzduchu 60 %. Boli 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" (W_{max}) a "Durchstossarbeit" (W_{ges.}) pri skúške prieraznosti 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 zmesnými 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 % hmot.), 1750 g PA 6 (35 % hmot.) a 250 g IPP, očkovaného MSA (podľa porovnávacieho príkladu V1; 5 % hmot.). 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 % hmot. spolu s ELPP, očkovaným MSA, opísaným v príklade 1, ako prísadou na zlepšenie kompatibility: 3750 g (75 % hmot.) IPP, 1000 g (20 % hmot.) polyamidu 6 a 2050 g (5 % hmot.) 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 % hmot. spolu s IPP, očkovaným MSA, opísaným v porovnávacom príklade V1, ako prísadou na zlepšenie kompatibility: 3750 g (75 % hmot.) IPP, 1000 g (20 % hmot.) polyamid 6 a 250 g (5 % hmot.) 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 kopolymérmi 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 % hmot.) IPP (Daplen BE 50, polyméry PCD, MFI: 0,3), 20 g (50 % hmot.) polyamid 6 (SH3, firma Leuna-Werke, viskozita podľa DIN 53 727: 150 ccm/g v 96%-nej kyseline sírovej) a 2 g (5 % hmot.) 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 % hmot.) IPP (MFI: 0,3), 20 g (50 hmotn. %) polyamid

6 a 2 g (5 % hmot. očkovaného kopolyméru IPP z porovnávacieho príkladu V2.

Modul E v pevnosti je uvedený v tabuľke 1.

Príklad 8:

Zmes IPP/polyetyléntereftalát (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 % hmot.) IPP, 20 g (50 % hmot.) PET (Polyclear F, firma Hoechst, MW: 60,000) a 2 g (5 % hmot.) 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/polyetyléntereftalát 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 % hmot.) IPP (MFI:0,3), 20 g (50 % hmot.) PET a 2 g (5 % hmot.) 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 % hmot.) IPP, 20 g (50 % hmot.) 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 % hmot.) očkovaného kopolyméru ELPP z príkladu 3. Modul E v ohybe je uve-

dený 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 % hmot.) IPP (MFI: 0,3), 20 g (50 % hmot.) PC a 2 g (5 % hmot.) 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 % hmot.) IPP, 20 g (50 % hmot.) PS (PSH 165, firma BASF, viskozita podľa ISO 1628/1 (1984) 119 ml/g) a 2 g (5 % hmot.) 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 % hmot.) IPP (MFI: 0,3), 20 g (50 % hmot.) PS a 2 g (5 % hmot.) 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 mo-

dul E) a oveľa lepšiu húževnatosť ("Fallbolzentest" a rázová húževnatosť "Doppel V") ako pri použití známych prísad na zlepšenie kompatibility.

Tabuľka 1: Vlastnosti zmesí

Príkl.	Zmes	VM z príkl.	E modul (MPa)		FB (J)		DV (kJ/m ²)	
			l	q	Vmax.	Vges.	l	q
			5	PP/PA	1	985	1010	6
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)
- Vmax práca pri maximálnej sile
- Vges 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 polyetyléntereftalát
- PC polykarbonát
- PS polystyrol
- VM prísada na zlepšenie kompatibility

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Modifikované elastomérne polypropylény (ELPP) a ich zmesi s modifikovanými izotaktickými polypropylénmi (IPP), v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že elastomérne polypropylény (ELPP) sú modifikované etylenicky nenasýtenými očkovacími monómérmi a ich zmesi s izotaktickými polypropylénmi (IPP), ktoré sú modifikované etylenicky nenasýtenými očkovacími monómérmi.

2. Modifikované ELPP a ich zmesi podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že očkovacie monoméry patria do skupiny etylenicky nenasýtených alifatických alebo aromatických karboxylových kyselín alebo ich derivátov.

3. Modifikované ELPP a ich zmesi podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že očkovacie monoméry patria do skupiny kyseliny maleínovej alebo jej derivátov, kyseliny akrylovej alebo jej derivátov, metakrylovej alebo jej derivátov.

4. Modifikované ELPP a ich zmesi podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že očkovacie monoméry patria do skupiny vinylaromátov alebo vinylalkoholesterov.

5. Modifikované ELPP 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 ich obsah vo očkovacích monoméroch (očkovací stupeň) je 0,1 až 30 % hmot., výhodnejšie 0,5 až 10 % hmot., zvlášť výhodne 0,5 až 5 % hmot..

6. Modifikované ELPP 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 0 až 80 % hmot., výhodnejšie 0,5 až 50 % hmot. modifikovaných IPP.

7. Spôsob modifikácie elastomérených polypropylénov (ELPP) alebo ich zmesí s izotaktickými polypropylénmi (IPP), v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ELPP alebo zmesi ELPP a IPP sú očkované etylenicky nenasýtenými očkovacími monomérmí.

8. Použitie modifikovaných ELPP a/alebo ich zmesí s modifikovanými IPP podľa jedného z nárokov 1 až 7 ako prísady na zlepšenie kompatibility v zmesiach polyolefínov s neolefínovými termoplastmi.

9. Použitie modifikovaných ELPP a/alebo ich zmesí s modifikovanými IPP podľa jedného z nárokov 1 až 7 ako prísady na zlepšenie priľnavosti 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 e s a t ý m, že ako prísadu na zlepšenie kompatibility obsahuje modifikované ELPP a/alebo ich zmesi s modifikovanými IPP podľa jedného z nárokov 1 až 9.