



H U 0 0 0 2 2 0 6 4 0 B 1

(19) Országkód

HU**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG****MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL****SZABADALMI
LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

220 640 B1

(21) A bejelentés ügyszáma: P 94 02190

(22) A bejelentés napja: 1994. 07. 25.

(30) Elsőbbségi adatok:

1484/93 1993. 07. 26. AT

(51) Int. Cl.⁷**C 08 F 10/06**

C 08 F 110/06

C 08 F 210/06

C 08 L 23/10

C 08 L 23/12

C 08 L 23/14

C 08 L 23/16

(40) A közzététel napja: 1995. 08. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2002. 03. 28.

(72) Feltalálók:

Bernreitner, Klaus, Linz (AT)

dr. Gahleitner, Markus, Neuhofen (AT)

dr. Hafner, Norbert, Linz (AT)

dr. Hesse, Achim, Drezda (DE)

dr. Leistner, Dirk, Linz (AT)

dr. Rätzsch, Manfred, Kirchsschlag (AT)

(73) Szabadalmas:

PCD Polymere GmbH,

Schwechat-Mannswörth (AT)

(74) Képviseelő:

S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54)

**Módosított elasztomer polipropilének és ezek keverékei,
eljárás előállításukra és alkalmazásuk****KIVONAT**

A találmány tárgyát etilénesen telítetlen, 2–24 szénatomot tartalmazó ojtómonomerekkel módosított, 0,1–30 tömeg% ojtási fokú polipropilének vagy ezek keverékei képezik, melyekre jellemző, hogy láncfelépítésükben térbelileg szabályos blokkrendezésű és 0,01–100 g/10 min. folyási számú (230 °C/2,16 kg) elasztomer polipropilénből (ELPP), vagy ilyen ELPP-k és

legfeljebb 80 tömeg%-ban 0,01–100 g/10 min. folyási számú (230 °C/1,26 kg) izotaktikus polipropilének (IPP) keverékéből állnak.

A találmány továbbá a módosított polipropilének és keverékeik előállítási eljárására és alkalmazására is vonatkozik összeférhetőség- és tapadásközvetítőként.

HU 220 640 B1

A találmány tárgyát ojtással módosított elasztomer polipropilének, ezek ojtással módosított izotaktikus polipropilénnel képzett keverékei, eljárás propilének módosítására, valamint eljárás poliolefinet és nem olefin hőre lágyuló műanyagokat tartalmazó keverékek összeférhetőségének javítására, és tapadás javítására poliolefinből és fémekből álló társított anyagokban, képezi.

Ismert például az A-280 454 és az A-317 358 számú európai szabadalmi leírásból a WO 91/5008 számú nemzetközi szabadalmi bejelentésből, a 3 868 433, a 4 260 990 számú amerikai egyesült államokbeli, és az A-41 31 908 számú német szabadalmi leírásból az izotaktikus polipropilén (IPP) kémiai módosítása ojtómonomerek, így sztirol, maleinsavanhidrid (MSA), akril-sav és ennek származékai ráójtásával. Ezeknél az ojtásos reakciónál a PP ojtásos polimerei képződnek, amelyek a kiindulási PP-ekhez képest nagyobb polaritásúak. Ezeket a termékeket tapadasközvetítőként használják fémek poliolefinekkel, így polietilénnel, PP-vel PP-kopolimerekkel történő bevonásánál vagy poliolefin és poliolefinekkel nem elegyedő polimerek, például poliamidok, poliészterek, polikarbonátok, polisztirol, poliakrilátok és poliuretánok keverékeiben (blendjeiben) kompatibilitást növelő szerként. A tapadást vagy kompatibilitást (összeférhetőséget) növelő szerek mindkét felhasználási területen a poliolefin és a fém, illetve a keverék-partner közötti köztirétegben foglalnak helyet és kémiai és/vagy fizikai kapcsolódás (például együttkristályosodás) révén idéznek elő tapadást az anyagok között. Egyéb hőre lágyuló műanyagokkal, például poliamid 6-tal (PA6) képzett PP-blendek esetében a mechanikai tulajdonságokat, mint az ütő-hajlító szilárdságot, szilárdságot és merevséget (rugalmassági modulus) mértékadó módon a fázisok közötti határreteg szerkezete szabja meg. Így például egy olyan PP/PA6 blendnek, amely egy MSA-ra ojtott sztirol-etilén/butilén-sztiroltriblokk-kopolimer (SEBS) alapú kompatibilitásnövelő szert tartalmaz, viszonylag nagy a szívóssága (ütő-hajlító szilárdsága, ejtőtömeg-szilárdsága). Hasonló viselkedést mutatnak azok a PP és PA6 blendek is, amelyek kompatibilitást (összeférhetőséget) növelő szerként MSA-val ojtott etilén-propilén kaucsukot tartalmaznak. Az említett összeférhetőséget javító, például SEBS típusú szereknek mindenesetre megvan az a hátránya, hogy szintézisük munkáigényes és költséges, mert a kopolimerizáció oldatban történik, és ezután funkcionális monomerekkel végzett ojtásra van szükség.

Az ojtott etilén-propilén kaucsuknak megvan az a hátránya, hogy rossz a folyóképessége, mert az ojtást az EPR-ben lévő etilénnek részleges térhálósodása követi. Ugyanez érvényes az ojtott EPDM-re is.

Az ojtott izotaktikus polipropilénbázisú tapadást és kompatibilitást növelő szereknek mindenekelőtt az a hátránya, hogy a hőre lágyuló műanyagok számos alkalmazási területén, mint például a jármű- és műszerépítésnél a használt blend mechanikai tulajdonságai, különösen ütő-hajlító szilárdsága nem elég nagy.

Ezért a találmányi feladat olyan anyagok előállítása volt, amelyek poliolefin kompatibilitást és tapadást

növelő szereként hatnak, és amelyek különösen poliolefin nem olefin hőre lágyuló műanyagokkal képzett blendjeinek javított mechanikai tulajdonságokat, különösen javított ütő-hajlító szilárdságot, illetve csökkentett ridegséget kölcsönöznek.

A találmány szerint a feladatot úgy oldottuk meg, hogy tapadást és kompatibilitást közvetítő szerként az elasztomer polipropilén (ELPP) ojtásos kopolimereit vagy ezeknek az izotaktikus polipropilén (IPP) ojtásos polimereivel képzett keverékeit használjuk.

Az ojtási reakcióra különösen olyan elasztikus polipropiléneket használunk fel, amelyeket a 4 335 225, a 4 522 982 és az 5 118 768 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások írnak le. Ezek alatt úgy homopolimerek, mint kopolimerek értendők. Lánccélesztésüknek térbelileg szabályos blokkrendezése van és például olyan izotaktikus és ataktikus propilén-szekvenciablokkokból állnak, melyek felváltva vannak a polimerláncban elrendezve. További komonomerek polimerláncba építése is lehetséges. A kopolimerek propilénegységeken kívül egyéb olefin egységeket, mint például etilén-, butén-, pentén- vagy hexénegységeket is tartalmazhatnak a molekuláikban. Előállításuk például a 4 335 225 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint úgy történhet, hogy polimerizációjukat olyan speciális katalizátorokkal végezzük, amelyeket szerves titán-, cirkónium- vagy hafniumvegyületek fém-oxiddal, mint például alumínium-oxiddal, titán-dioxiddal, szilícium-dioxiddal vagy magnézium-oxiddal végzett reakciója vagy összekeverése útján állítottuk elő. A lebontáshoz használt polipropilének továbbá a 4 522 982 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint aluminoxánokkal kombinált metallocén katalizátorokkal vagy az 5 118 768 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírással analóg módon magnézium-alkoxid és négyvegyértékű titán-klorid-bázisú katalizátorokkal, speciális elektrondonorok jelenlétében is történhet.

Az elasztikus polipropilének (ELPP) a találmány szerint magukban vagy pedig egyéb, különösen izotaktikus polipropilénekkel (IPP) képzett keverékeik alakjában ojthatók. Egyéb polipropilénként valamennyi ismert polipropilén-homopolimer, illetve egyéb olefinekkel képzett kopolimer felhasználható. Az is lehetséges, hogy az ELPP-t és IPP-t külön-külön ojtjuk és az így módosított polipropiléneket keverjük össze. A keverékek előnyösen legfeljebb 80 tömeg%, különösen 0,5–50 tömeg% egyéb, különösen izotaktikus polipropilént tartalmazó elasztikus polipropilénből állnak.

A találmány szerinti ojtott polipropilénknél olyan polipropilénről van szó, amelyek polimerláncuk mentén egy vagy több kémiaileg kötött (ráojtott) funkcionális csoportokat és/vagy funkcionális csoportokat tartalmazó vagy nem tartalmazó polimerláncokat tartalmaznak. Az ELPP, illetve IPP ezért telítetlen mono- és/vagy dikarbonsavakkal, ezek anhidridjeivel, ezek 10-ig terjedő szénatomszámú alifás alkoholokkal és dialkoholokkal képzett észterekkel és glicidil-éterekkel, vinil-alkohol-észterekkel, valamint vinilaromás vegyületekkel vagy e monomerek keverékeivel, valamint ezeknek

a monomereknek és 2–10 szénatomos olefineknek a keverékeivel ojtathatók.

Különösen előnyösek az etilénesen telítetlen alifás vagy aromás karbonsavakból vagy származékaik csoportjából, a maleinsav, akrilsav vagy metakrilsav vagy származékaik csoportjából, valamint a vinilaromás vegyületek csoportjából származó ojtómonomerek. Lehetséges származékok alatt például az észterek, anhidridek, savhalogenidek, amidok, imidek vagy oxazolinok értendők.

Így például az ELPP, IPP vagy ELPP-IPP keverékek oldatban vagy olvadékban akrilsavval vagy ennek származékaival, mint metil-metakriláttal, butil-akriláttal, terc-butil-akriláttal, glicidil-akriláttal, glicidil-metakriláttal, akrilsav-2-hidroxi-etil-észterrel vagy maleinsavval és származékaival, mint maleinsavanhidriddel (MSA), maleinsav metanollal, etanollal, butanollal és hexanollal képzett mono- és diésztereivel, savval, sav-anhidriddel, savészterrel, hidroxi-észterrel és glicidil-éterrel módosított ELPP-vé, illetve IPP-vé reagáltatható. Ugyanúgy lehetséges ojtásos kopolimerek előállítása ELPP-ből és IPP-ből és a vinil-alkohol származékaiból, előnyösen alifás karbonsavak észtereiből, például vinil-acetáttól. Egy további csoportot képeznek a vinilaromás vegyületekkel, például sztírollal képzett ojtási termékek. Lehetséges továbbá az ELPP-t, illetve IPP-t tetszőlegesen összetételű ojtásos monomerkeverékekkel, mint például különböző akrilsavszármazék-keverékekkel, akrilsav- és maleinsavszármazék-keverékekkel, akrilsav- és vinil-alkohol-származék keverékekkel, egyrészt akrilsavszármazékból és/vagy metakrilsavszármazékból és/vagy vinil-alkohol-származékból, másrészt vinilaromás vegyületekből, mint például sztírolból és/vagy 2–10 szénatomos α -olefinekből álló keverékekből ELPP-ojtásos kopolimerekké, illetve ELPP/IPP ojtásos kopolimerekké reagáltatni.

Az ojtási fok, vagyis az ojtott polipropilén ojtómonomer-tartalma előnyösen körülbelül 0,1–30 tömeg%, előnyösebben 0,5–10 tömeg% és különösen előnyösen 0,5–5 tömeg%.

A találmány szerinti ELPP-, illetve ELPP/IPP ojtásos kopolimerek előállítása történhet gyökös ojtásos kopolimerizációval, amint ezt IPP esetében az A-280 454, az A-317 358 számú európai, a WO 91/5008 számú nemzetközi, a 3 868 433, a 4 260 690 számú amerikai egyesült államokbeli, az A-41 31 908 számú német szabadalmi leírások leírják, ELPP vagy ELPP-IPP keverékek etilénesen telítetlen ojtásos polimerekkel végzett ojtása útján. Az ojtási reakció például oldatban, előnyösen aromás szénhidrogénekben, 50–200 °C közötti, előnyösen 80 és 150 °C közötti hőmérsékleten vagy olvadékban, előnyösen extruderekben 170 és 300 °C közötti, előnyösen 200 és 250 °C közötti hőmérsékleten kivitelezhető. Előnyös ilyenkor a polimer gyökképzését gyökös iniciátorokkal, mint például peroxidokkal vagy azovegyületekkel és/vagy nagy energiájú sugárzással, mint gamma- vagy elektronsugárzással iniciálni.

A találmány egy további tárgya a találmány szerint módosított ELPP vagy módosított IPP-vel képzett keverékeinek előállítása, amelyek poliolefinek kompatibili-

tás- vagy tapadásközvetítő szereiként alkalmazhatók, különösen poliolefinek nem olefines hőre lágyuló műanyagokkal képzett blendjei esetében, illetve poliolefin-fém kötések tapadást közvetítő (elősegítő) szereiként. A találmány szerinti ELPP-, illetve ELPP/IPP ojtásos kopolimerek különösen egyrészt polietilénből, IPP-ből, illetve ennek etilénnel és más α -olefinekkel képzett kopolimerjeiből, és másrészt nem olefines hőre lágyuló műanyagokból, például poliamidokból, poliészterekből, polikarbonátokból, polisztirolból, poliakrilátokból és polimetánokból képzett blendékben használhatók fel.

Végül a találmány tárgyát olyan poliolefinekből és nem olefines hőre lágyuló műanyagokból álló blendék képezik, amelyek a találmány szerinti ELPP-t és/vagy ELPP/IPP ojtásos kopolimereket összeférhetőséget (kompatibilitást) növelő szerként tartalmazzák. A találmány szerinti blendéknek jobb a mechanikai tulajdonságai, például szívósabbak (nagyobb a kettősen hornyolt próbatesten mért ütő-hajlító szilárdsága, ejtdarab szilárdsága) és kisebb a merevsége, mint az azonos összetételű, de kompatibilitást elősegítő szerként ojtott IPP-t tartalmazó blendéké. A találmány szerinti blendék továbbá szokásos adalék anyagokat, mint például feldolgozási segédanyagokat és stabilizátorokat, gőcképző szereket, erősítő- és töltőanyagokat, mint például talkumot, krétát vagy kaolint tartalmazhatnak. Így előnyök adódnak például, ha a találmány szerinti blendék 2–50 tömeg%, előnyösen 10–40 tömeg% talkumot vagy 1–10 tömeg% erősítő szálanyagot, például üveg- vagy szénszálat tartalmaznak.

A találmány szerinti blendék körülbelül 0,1–30 tömeg% találmány szerinti kompatibilitást növelő szert tartalmaznak. Előnyösen 1–15 tömeg%, különösen előnyösen 2–10 tömeg% kompatibilitást növelő szert használunk. A poliolefin – nem olefines hőre lágyuló műanyag keverési arány a teljes lehetséges tartományra terjed ki, körülbelül 5 és 95 tömeg% közötti, előnyösen 30–80 tömeg% poliolefin és 5 és 95 tömeg% közötti, előnyösen 20–70 tömeg% nem olefines hőre lágyuló műanyag. A blendéket például fóliák vagy formatestek extrudálására vagy fröccsöntésére használjuk.

A következőkben speciális blendék céljára használható, különösen előnyös találmány szerinti kompatibilitásnövelő kombinációkat állítottunk össze:

- MSA-val ojtott ELPP, MSA-val és sztírollal ojtott ELPP, és akrilsavval ojtott ELPP olyan blendék céljára, amelyek IPP-ből és poliamidokból, például PL6-ból, PA6,6-ból és ezek aromás vegyületekkel, mint például ftálsavval, tereftálsavval, izoftálsavval, p-, o- és m-fenilén-diaminnal, aromás aminoszármazékokkal, mint például p-, o- és m-amino-benzoéssavval és további aromás disavakkal, diaminokkal és egynél több aromás gyűrűt tartalmazó aminoszármazékokkal képzett kopolimerjeiből állnak,
- MSA-val ojtott ELPP, IPP-ből és annak poliészterekkel, például poli(alkilén-tereftalát)-tal, mint például poli(etilén-tereftalát)-tal (PET) vagy poli(butilén-tereftalát)-tal (PBT) és ezek további monomerekkel, mint például p-hidroxi-benzoéssavval,

- izoftálsavval és/vagy további alifás diollokkal és difenollokkal képzett kopolimerjeiből képzett blendjei, valamint teljesen aromás poliészterekkel képzett blendjei céljára,
- c) MSA-val ojtott ELPP, IPP-ből és hőre lágyuló poliuretánokkal képzett kopolimerjeiből álló blendék céljára,
- d) glicidil-metakriláttal és glicidil-akriláttal ojtott ELPP, IPP-ből és poliészterekkel, például poli(alkilén-tereftalát)-tal (PET, PBT) és ezek további, mint a b) alatti komonomerekkel képzett kopolimerjeiből álló blendjei céljára, valamint teljesen aromás poliészterekkel képzett blendjei céljára,
- e) további, akrilsavszármazékokkal, mint például metil-metakriláttal, butil-akriláttal, az akrilsav hidroxizsztatereivel, akrilsavval, az akril- és metakrilsavak oxazolinszármazékaival képzett ELPP ojtásos kopolimerek, IPP-ből és poliészterekkel, például poli(alkilén-tereftalát)-tal (PET, PBT) és ezek további, mint a b) alatti komonomerekkel képzett kopolimerjeiből álló blendjei, valamint teljesen aromás poliészterekkel képzett blendjei céljára,
- f) vinilacetáttal ojtott ELPP, IPP-ből és poliészterekkel, például poli(alkilén-tereftalát)-tal (PET, PBT) képzett kopolimerjeiből, valamint ezek további, mint a b) alatti komonomerekkel képzett kopolimerjeiből álló blendék, valamint teljesen aromás poliészterekkel képzett blendjei céljára,
- g) glicidil-metakriláttal és glicidil-akriláttal ojtott ELPP, IPP-ből és polikarbonátokkal képzett kopolimereiből álló blendék céljára,
- h) sztirollal ojtott ELPP, IPP-ből és polisztirollal, valamint ennek kopolimerjeivel képzett kopolimerjeiből álló blendék céljára,
- i) sztirollal ojtott ELPP, IPP-ből és polikarbonátokkal, valamint ezek kopolimerjeivel képzett kopolimereiből álló blendék céljára,
- j) glicidil-metakriláttal és glicidil-akriláttal ojtott ELPP és további, akrilsavszármazékokkal, mint például metil-metakriláttal, butil-akriláttal, akrilsav-hidroxizsztatereivel, akrilsavval ojtott ELPP-kopolimerek, IPP-ből és annak poliakrilátokkal és polimetakrilátokkal képzett kopolimereiből álló blendék céljára,
- k) 50–99,5 tömeg% MSA-val ojtott ELPP és 0,5–50 tömeg% ojtott IPP, IPP-ből és poliamidokkal képzett kopolimerjeiből álló blendék céljára.

I. Az elasztomer polipropilén előállítása

A) példa

a) A katalizátor előállítása

44,22 g szürkésbarna színű tetraneofil-cirkóniumot (TNZ; $T_m = 66$ °C, DuPont gyártmány) tiszta nitrogénatmoszférában 620 ml olyan hexánban oldottunk, amelyet előzőleg az oxigén eltávolítása céljából egy rézkatalizátorral (R 3–11 jelű BASF katalizátorral 70 °C-on) a víz, és a poláros vegyületek eltávolítása céljából 4-, illetve 10×10^{-10} m-es molekulaszitán tisztítottunk 20 °C-on. A kapott szuszpenziót a nem oldódó maradék legnagyobb részének 15 perc múlva bekövetkezett leülepedé-

se után zsugorított üvegszűrőn keresztül -40 °C-ra hűtött, keverővel ellátott, védőgázzal töltött lombikba szűrjük, a lombikot 150 °C feletti hőmérsékleten kimelegített és 2 milliomod résznél kevesebb mennyiségű oxigént tartalmazó tiszta nitrogénnel öblítettük át. A szűrés befejezése után (körülbelül 140 perc időtartam) még 15 percig -40 °C-on tartottuk, hogy a TNZ-t lehetőleg kvantitatívan kicsapjuk. A TNZ leülepedése után a fölötte álló oldatot egy szűrőgyertya segítségével nitrogéntúlnyomás alatt egy további védőgázzal töltött lombikba szűrjük át. A maradék TNZ-t további 350 ml n-hexánban körülbelül 5–10 °C hőmérsékleten 15 perc alatt oldottuk és 34 °C-ra történt lehűtés után ismét kicsaptuk.

A TNZ-csapadék leülepedése után az oldatot nitrogéntúlnyomással egy szűrőgyertyán keresztül az első anyalúgot tartalmazó hűtött, védőgázos lombikba szűrjük. Ezután a TNZ-t egy olajos vákuumszivattyú (1.10^{-2} mbar nyomás alatt) beiktatásával, folyékony nitrogénnel hűtött, közbekapcsolt hűtőcsapdáknak megszáritottuk. A tisztított TNZ olvadáspontja 68 °C volt, színe fehér krémszínű. Az összegyűjtött anyalúgot körülbelül 200 ml-re pároltuk be, és a még oldott TNZ-t -40 °C-ra végzett hűtéssel kicsaptuk. Szűrőgyertyán végzett ismételt nyomószűrés után a TNZ-t ismét oldottuk 100 ml hexánban, -40 °C-on ismét kicsaptuk, leszűrjük és a fentiek szerint vákuumban megszáritottuk. Ennek a tisztítási eljárásnak az összkitermelése 82,2% volt. Valamennyi műveletet tiszta nitrogénben végeztük.

6 literes, 4 nyakú, védőgázos lombikban 266,7 g kondicionált alumínium-oxidot mértünk be (a DEGUSSA cég Alumina C termékét) körülbelül 800–1000 °C hőmérsékleten nitrogénáramban végzett kondicionálás és 50% relatív légnedvesség és 23 °C mellett végzett 16 órás tárolás és ismételt szárítás után 1 mol/g Alumina C optimális felületi hidroxilkoncentrációra állítottuk be 400 °C hőmérsékleten nitrogénáramban és ahhoz 5035 ml (R 3–11 BASF katalizátorral és 10×10^{-10} m-es molekulaszitával tisztított) n-hexánt adtunk. A szuszpenziót 1 órán át 300 fordulat/perc sebességgel kevertük. Ezután a fentiek szerint előállított 33,23 g TNZ-t (az anyalug-feldolgozásból származó termék nélkül) 465 ml (fentiek szerint tisztított) n-hexánban 20 °C-on oldottuk, és a TNZ-oldatot állandó keverés közben 50 perc alatt az alumínium-oxid-suszpenzióhoz csepegtettük, amikor is néhány ml TNZ-oldat hozzáadása után a szuszpenzió viszkozitása számottevően csökken. A TNZ-oldat hozzáadása után a fordulatszámot körülbelül 120 fordulat/percre csökkentettük és sötétben további 12,5 órán át kevertük az elegyet. A szűrés meggyorsítása érdekében a kapott szilárd katalizátoranyagot 1 órán át ülepedni hagytuk és végül az oldatot zsugorított üvegszűrőn végzett nyomószűréssel (3 óra időtartam) elválasztottuk. Ezt követően a szilárd katalizátoranyagot 1.10^{-2} mbar alatti vákuum alkalmazásával (olajdiffúziós szivattyú, két közbekapcsolt, cseppfolyós nitrogénnel hűtött csapdával) keverés közben 292 g tömegállandóságig szárítottuk (időtartam körülbelül 5 óra). Valamennyi műveletet tiszta nitrogén alatt hajtottuk végre. A kapott TNZ/ Al_2O_3 katalizátor

vaj-világosbarna színű, jól szóródó por volt, amely hajlamos volt arra, hogy körülbelül 1 mm átmérőjű kis gömböket képezzen. A Zr-tartalom 1,66 tömeg% volt.

b) Polimerizáció

Egy 160 °C-on és 0,1 mbar nyomáson kimelegített 20 literes duplafalú reaktorba, amely a fal mellett elmozduló, polírozott felületű keverővel, termosztált köpennyel, hőmérővel, fordulatszám-mérővel és forgatónyomaték-mérővel volt ellátva, három propiléntöltési, majd kivákuozási ciklust követően 25 °C-on 7,3 kg propilént töltöttünk. A keverő 400 fordulat/perc fordulatszámra történt felpörgetése után 10,02 g a) szerint előállított katalizátort töltöttünk hozzá 300 ml folyékony propilénrel (körülbelül 20 °C-on), és a fordulatszámot 2 perc múlva 260 fordulat/percre csökkentettük. Ezután a propilén hőmérsékletét 10 percen belül 60 °C-ra emeltük és ezen a hőmérsékleten tartottuk a katalizátor hozzáadását követő 120 percig. Ezután a keverő fordulatszámát 200 fordulat/percre csökkentettük és a reaktorba nitrogéntúlnyomás segítségével 1880 g körülbelül 50 °C-ra előmelegített acetont töltöttünk 3 percen belül. A fordulatszám körülbelül 2 percre 400 fordulat/percre növelése, majd ezt követően 20 percen belül 100 fordulat/percre csökkentése után a fel nem használt propilént 60–46 °C-on ledesztilláltuk. A visszamaradt ELPP (elasztomer polipropilén)-acetonszuszpenzió keverhető volt és a reaktor 25,4 mm-es fenék-leürítónyílásán leengedhető volt.

Az ELPP leszűrése és nitrogénáramban 50 °C-on végzett szárítása után 1,88 kg poros-darabos, nem ragadós ELPP-t kaptunk, melynek olvadáspontja (Du Pont gyártmányú 910/20 típusú differenciál scanning calorimeterrel; Thermal Analyst 2100 mérve) 148,1 °C volt, ami 89 milliomod rész cirkóniumtartalomnak és 0,49 tömeg% Al₂O₃-tartalomnak felelt meg. Az ELPP ISO 1133/DIN 53735 szerinti, 230 °C-on, 2,16 kg terhelésnél mért folyási száma (MFI-értéke) kisebb volt, mint 0,01 g/10 perc.

B) példa

Az A) példa szerint kapott elasztikus polipropilént 0 °C alatti hőmérsékletre történt hűtés után 3 mm alatti szemcseméretre őröltük őrlőmalomban. Ezután a polipropilén mennyiségére számítva 0,2 tömeg% bis[2-(1,1-dimetil-etil)-peroxi-izopropil]-benzolt (az AKZO cég Perkadox 14 SFI nevű terméke) keverünk bele, a keveréket 18 mm-es egycsigás, Barbender extruderen 190 °C hőmérsékleten megolvasztottuk és 1 kg/óra teljesítménnyel 3 mm átmérőjű huzallá extrudáltuk hengeres fűvókán át. A tartózkodási idő az extruderben körülbelül 1 perc volt. A huzalt megdermedés után vízfürdőben granuláltuk. Ennek következtében az elasztikus polipropilén 25 g/10 perc MFI-értékre degradálódott. Az MFI mérést az ISO 1133/DIN 53735 szerint 230 °C hőmérsékleten 2,16 kg terheléssel mértük.

II. A kompatibilitásnövelő szer előállítása

1. példa

Olajfürdővel melegített, visszafolyatós hűtővel, nitrogénbevezetéssel, tömített keverővel és csepegtető-

tölcsérrel ellátott 2 literes keverős készülékbe 50 g A) példa szerinti elasztomer PP-t (MFI kisebb, mint 0,01) oldottunk 1250 ml xilolban (izomer keverék) nitrogénáramoltatás és keverés közben 120 °C-on, majd 60 g maleinsavanhidridet (MSA) adtunk hozzá. Az oldatba 130 °C-on 60 perc alatt 40 g, 100 ml xilolban oldott benzoil-peroxidot csepegtettünk. Az oldatot további 60 percig kevertük és 80 °C-ra történt hűtés után 2,5 l acetonszuszpenzióba öntöttük. A kicsapódott ojtott kopolimert leszivattuk, 2,5 l acetonszuszpenzióban mostuk, ismét leszivattuk és 80 °C-on 8 órán át vákuumban szárítottuk.

Az IR-spektroszkópiával meghatározott MSA-ojtásfok az összmennyiségre számított 1,2 tömeg% volt.

15 VI. összehasonlító példa

Az 1. példával analóg módon egy kompatibilitásközvetítő anyagot állítottunk elő, de azzal a különbséggel, hogy ELPP helyett 100 g izotaktikus PP-t (IPP, Daplen B-por, reaktortermék; PCD Polymere gyártmány, MFI: kisebb, mint 0,01) alkalmaztunk 1250 ml xilolban 60 g MSA-val és 40 g benzoil-peroxiddal. Az IR-spektroszkópián meghatározott MSA ojtási fok 1,3 tömeg% volt, az összmennyiségre számítva.

20 2. példa

Az 1. példában leírtakkal analóg módon jártunk el, 100 g MFI=25 folyási számú) elasztomer polipropilént (ELPP) a B) példa szerint 650 ml xilolban oldott állapotban 40 g MSA-val és 20 g benzoil-peroxiddal reagáltattunk. Az MSA ojtási fok 2,9 tömeg% volt az összmennyiségre számítva.

30 V2. összehasonlító példa

Az 1. példával analóg módon 100 g MFI=28 folyási számú izotaktikus polipropilént (Daplen RT 551-et, PCD Polymere gyártmány) 650 ml xilolban oldottunk és 60 g MSA-val és 40 g benzoil-peroxiddal reagáltattuk. Az MSA ojtási fok az összmennyiségre számított 2,7 tömeg% volt.

40 3. példa

Az 1. példában leírt eljárás szerint jártunk el, 100 g B) példa szerinti, MFI=25 folyási számú, 650 ml xilolban oldott elasztomer polipropilént 40 g glicidil-metakriláttal (GMA, a Fluka Chemie cég terméke) és 20 g benzoil-peroxiddal reagáltattunk. Az IR-spektroszkópián meghatározott GMA ojtási fok az összmennyiségre számított 1,9 tömeg% volt.

50 V3. összehasonlító példa

Az 1. példában leírttal analóg módon jártunk el, 100 g izotaktikus PP-t (IPP, Daplen RT 551, a PCD Polymere cég MFI=28 folyásszámú terméke) 750 ml xilolban 40 g GMA-val és 20 g benzoil-peroxiddal reagáltattuk. Az IR-spektroszkópiával meghatározott GMA ojtási fok az összmennyiségre számítva 2,0 tömeg% volt.

55 4. példa

Az 1. példában leírttal analóg módon jártunk el, 100 g MFI=25 folyási számú elasztomer polipropilént

a B) példában leírtak szerint 650 ml xilolban oldva 40 g sztirollal és 20 g benzoil-peroxidral reagáltattunk. A gravimetriásan meghatározott sztírol ojtási fok az összmennyiségre számított 10,4 tömeg% volt.

V4. összehasonlító példa

Az 1. példában leírt eljárással analóg módon 100 g MFI=28 folyási számú izotaktikus polipropilént (Daplen RT 551, a PCD Polymere cég terméke) 650 ml xilolban oldott állapotban 50 g sztirollal és 20 g benzoil-peroxidral reagáltattunk. A gravimetriásan meghatározott sztírol ojtások fok az összmennyiségre számítva 9,8 tömeg% volt.

III. A blend (keverék) előállítása

5. példa

Polipropilén/poliamid 6 blend, az 1. példa szerinti ELPP ojtásos kopolimer, mint kompatibilitásközvetítő szer (VM) felhasználásával. A blend összetétele: IPP/PA6/VM=60/35/5 tömeg%.

3000 g IPP-ből (Daplen BE 50, a PCD Polymere cég terméke; MFI=0,3), 1750 g poliamid 6-ból (SH3, a Leuna Werke AG terméke; viszkozitásszám DIN 53727 szerint: 140 cm³/g 96 tömeg%-os kénsavban) és 250 g 1. példa szerinti ELPP ojtásos kopolimerből álló keveréket 255 °C keverék-hőmérséklet mellett egy ZE 25 típusú, Berstorff gyártmányú kétcsigás extruderben (L/D=49,5) 5 kg/óra teljesítménnyel extrudáltunk, az anyagot vízfürdőben lehűtöttük, majd granuláltuk. Vákuumban, 80 °C-on 8 órán át végzett szárítás után a blendgranulátumot 260 °C anyaghőmérsékleten, 40 °C-os szerszámban 150×80×2 mm méretű lemezekké fröccsöntöttük. A lemezből kimart próbatesteket ezután 10 napon át 70 °C hőmérsékleten és 60% levegőnedvesség mellett kondicionáltuk. A következő mechanikai vizsgálatokat végeztük el.

A hajlító rugalmassági modulus mérése DIN 53457 (1987) szerint 50×10×2 mm méretű próbatesteken 23 °C-on; a hornyolt ütő-hajlító szilárdság mérése DIN 53753 szerint (1981) 60×6×2 mm méretű próbatesteken 23 °C-on; a károsodási munka (W_{max}) és átütési munka (W_{ges}) meghatározása DIN 53443/2. rész (1984) szerint 150×80×2 mm méretű próbatesteken 23 °C hőmérsékleten. A mechanikai tulajdonságok mérőszámait az I. táblázatban állítottuk össze.

V5. összehasonlító példa

Az 5. példával analóg körülmények és keverési viszonyok mellett a V1. összehasonlító példában leírt, nem a jelen táblázat szerinti MSA-val ojtott IPP felhasználásával egy IPP/PA6 blendet állítottunk elő 3000 g IPP-ből (60 tömeg%), 1750 g PA6-ból (35 tömeg%) és 250 g MSA-val ojtott IPP-ből (a V1. összehasonlító példa szerint; 5 tömeg%). A mért mechanikai tulajdonság-értékeket az I. táblázat tünteti fel.

6. példa

Az 5. példában leírt körülmények között, az 1. példában leírt MSA-val ojtott ELPP mint kompatibilitást

javító szer felhasználásával egy 75/20/5 tömeg% IPP/PA6/VM keverési arányú IPP/PA6 blendet állítottunk elő 3750 g (75 tömeg%) IPP-ből, 1000 g (20 tömeg%) poliamid 6-ból és 250 g (5 tömeg%) 1. példa szerinti ELPP ojtásos kopolimerből.

A blend mechanikai tulajdonságait az I. táblázat tünteti fel.

V6. összehasonlító példa

A 6. példában leírt körülmények között 75/20/5 tömeg% IPP/PA6/VM keverési arányú IPP/PA-6 blendet állítottunk elő a V1. összehasonlító példában leírt MSA-val ojtott IPP mint kompatibilitást javító szer felhasználásával: 3750 g (75 tömeg%) IPP-ből, 1000 g (20 tömeg%) poliamid 6-ból és 250 g (5 tömeg%) V1. összehasonlító példa szerinti IPP ojtásos kopolimerből.

7. példa

IPP/poliamid-6 blend, a 2. példa szerinti ELPP ojtásos kopolimer mint összeférhetőséget javító szer felhasználásával; blendösszetétel: IPP/PA6/VM=45/50/5.

50 ml-es, elektromosan fűthető gyúrókamrával ellátott Brabender-Plasticorder készülékbe 18 g (45 tömeg%) IPP-ből (Daplen BE 50, a PCD Polymere cég gyártmánya; MFI=0,3), 20 g (50 tömeg%) poliamid 6-ból (SH3, a Lenna Werke gyártmánya; viszkozitásszám DIN 53727 szerint: 150 cm³/g 96%-os kénsavban); és 2 g (5 tömeg%) 2. példa szerinti ELPP ojtási kopolimert töltöttünk 260 °C kamrahőfokon dagasztás közben (60 fordulat/perc), a keveréket 5 percig gyúrtuk, majd a gyúrókamrából kiürítettük. A keveréket 260 °C hőmérsékleten 200×80×2 mm lemezekké sajtoltuk és azokból a hajlító rugalmassági modulus meghatározására 50×10×2 mm méretű próbatesteket martunk ki. A hajlító rugalmassági modulusértéket az I. táblázat tünteti fel.

V7. összehasonlító példa

A 7. példában leírtakkal analóg körülmények között a V2. összehasonlító példa szerinti IPP ojtásos kopolimer mint összeférhetőséget javító szer felhasználásával egy IPP/poliamid-6 blendet állítottunk elő. A blend 45/50/5 összetételű IPP/PA6/VM keverék volt: 18 g (45 tömeg%) IPP-t (MFI=0,3), 20 g (50 tömeg%) poliamid 6-ot és 2 g (5 tömeg%) V1. összehasonlító példa szerinti IPP ojtásos kopolimert tartalmazott.

A hajlító rugalmassági modulus az I. táblázat tünteti fel.

8. példa

A 3. példa szerinti ELPP ojtásos kopolimer mint kompatibilitást javító szer felhasználásával előállított IPP/polietilén-tereftalát (PET) blend.

Az 5. példával analóg módon 18 g (45 tömeg%) IPP-ből, 20 g (50 tömeg%) PET-ből (Polyclear F, a Hoechst cég gyártmánya; átlag molekulatömeg: 60 000) és 2 g (5 tömeg%) 3. példa szerinti ELPP ojtásos kopolimerből állítottuk elő. A hajlító rugalmassági modulus értékét az I. táblázat tünteti fel.

V8. összehasonlító példa

A 8. példában leírtakkal analóg körülmények között a V3. összehasonlító példában leírt IPP ojtásos kopolimer mint kompatibilitásjavító szer felhasználásával egy IPP/poli(etilén-tereftalát) blendet állítottunk elő.

Blendösszetétel 45/50/5 arányú IPP/PET/VM: 18 g (45 tömeg%) IPP (MFI=0,3), 20 g (50 tömeg%) PET és 2 g (5 tömeg%) V3. összehasonlító példa szerinti IPP ojtásos kopolimer.

A hajlító rugalmassági moduluszt az I. táblázat tünteti fel.

9. példa

IPP/polikarbonát (PC) blend előállítás a 3. példa szerinti ELPP ojtásos kopolimer mint kompatibilitást növelő szer felhasználásával.

A 7. példában leírtakkal analóg módon 18 g (45 tömeg%) IPP, 20 g (50 tömeg%) PC (Lexan PK, a General Electric Co. gyártmánya), MVR (olvadékfolyási sebesség térfogategységben ISO 1133 szerint, 300 °C-on, 1,2 kg terhelés mellett): 6 ml/10 perc. A hajlító rugalmassági moduluszt az I. táblázat tartalmazza.

V9. összehasonlító példa

A 9. példában leírt körülményekkel analóg módon a V3. összehasonlító példa szerinti IPP ojtásos kopolimer mint összeférhetőséget javító anyag felhasználásával egy IPP/polikarbonát blendet állítottunk elő.

Blendösszetétel (45/50/5, IPP/PC/VM): 18 g (45 tömeg%) IPP (MFI=0,3), 20 g (50 tömeg%) PC és 2 g (5 tömeg%) V3. összehasonlító példa szerinti IPP ojtásos kopolimer.

A hajlító rugalmassági moduluszt az I. táblázatban szerepeltetjük.

10. példa

IPP/polisztirol (PS) blend előállítása a 4. példa szerinti ELPP ojtásos kopolimer mint kompatibilitást javító szer felhasználásával.

A 7. példában leírtakkal analóg módon egy blendet állítottunk elő 18 g (45 tömeg%) IPP-ből, 20 g (50 tömeg%) PS-ből (PSH 165 típus, a BASF cég gyártmánya; viszkozitás szám ISO 1628/1 (1984) szerint) 119 ml/g és 2 g (5 tömeg%) 4. példa szerinti ELPP ojtásos kopolimerből.

A hajlító rugalmassági moduluszt az I. táblázatban tüntetjük fel.

V10. összehasonlító példa

A 10. példában leírt körülményekkel analóg módon a V4. összehasonlító példa szerinti IPP ojtásos kopolimer mint kompatibilitást növelő szer felhasználásával egy IPP/polisztirol blendet állítottunk elő.

Blendösszetétel (45/50/5 arányban IPP/PS/VM): 18 g (45 tömeg%) IPP (MFI=0,3), 20 g (50 tömeg%) PS és 2 g (5 tömeg%) V4. összehasonlító példa szerinti IPP ojtásos kopolimer.

A hajlító rugalmassági moduluszt az I. táblázatban szerepeltetjük.

Az I. táblázatban összeállított mérési eredményekből látható, hogy a találmány szerinti kompatibilitást növelő szerek felhasználásával nyert blendek merevsége sokkal kisebb (rugalmassági modulusa kisebb) és szívóssága sokkal jobb (ejtődárdás és hornyolt ütőhajlító szilárdsági vizsgálat), mint az olyan blendéké, amelyek ismert kompatibilitást növelő szerekkel készültek.

I. táblázat

| Példa | Blend | Kompatibilitásnövelő szer | E modulus (MPa) | | FB (J) | | DV (kJ/m ²) | |
|-------|--------|---------------------------|-----------------|------|--------|------|-------------------------|-----|
| | | | 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 =DIN 53457 (1987) szerinti rugalmassági modulus hajlításból

Wmax =a maximális erőnél végzett munka

DV =DIN 53753 (1981) szerinti bonyolult ütő-hajlító szilárdság

(q) =a feldolgozási irányra merőlegesen végzett vizsgálat

PA =poliamid

PC =polikarbonát

VM =kompatibilitást növelő szer.

FB =DIN 53443 (1984) 2. rész (23 °C) szerinti ejtődárdás vizsgálat

Wges =összes végzett munka

(1) =a feldolgozási irányban végzett vizsgálat

PP =polipropilén

PET =poli(etilén-tereftalát)

PS =polisztirol

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Etilénesen telítetlen, 2–24 szénatomot tartalmazó ojtómonomerekkel módosított polipropilének, mellettt az ojtási fok 0,1–30 tömeg%, *azzal jellemezve*, hogy a polipropilének láncfelépítésükben térbelileg szabályos blokkrendezésű és 0,01–100 g/10 min. folyási számú (230 °C/2,16 kg) elasztomer polipropilénből (ELPP) állnak.

2. Etilénesen telítetlen, 2–24 szénatomot tartalmazó ojtómonomerekkel módosított polipropilének, mellettt az ojtási fok 0,1–30 tömeg%, *azzal jellemezve*, hogy a polipropilének láncfelépítésükben térbelileg szabályos blokkrendezésű, 0,01–100 g/10 min. folyási számú (230 °C/2,16 kg) elasztomer polipropilének (ELPP) és legfeljebb 80 tömeg%-ban 0,01–100 g/10 min. folyási számú (230 °C/1,26 kg) izotaktikus polipropilének (IPP) keverékéből állnak.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti módosított ELPP-k és keverékeik, *azzal jellemezve*, hogy az ojtómonomerek az etilénesen telítetlen alifás vagy aromás karbonsavak, vagy ezek származékai csoportjába tartoznak.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti módosított ELPP-k és keverékeik, *azzal jellemezve*, hogy az ojtómonomerek a maleinsav vagy származékai, az akrilsav vagy származékai, vagy a metakrilsav vagy származékai csoportjába tartoznak.

5. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti módosított ELPP-k és keverékeik, *azzal jellemezve*, hogy az ojtómonomerek a vinilaromás vegyületek vagy vinil-alkohol-észterek csoportjába tartoznak.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti módosított ELPP-k és keverékeik, *azzal jellemezve*, hogy az ojtómonomer tartalmuk (ojtási fok) 0,5–10 tömeg%, különösen előnyösen 0,5–5 tömeg%.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti módosított ELPP-k és keverékeik, *azzal jellemezve*, hogy legfeljebb 80 tömeg%, előnyösen 0,5–50 tömeg% módosított IPP-t tartalmaznak.

8. Eljárás az 1–7. igénypontok bármelyike szerinti módosított polipropilének előállítására, *azzal jellemezve*, hogy láncfelépítésükben térbelileg szabályos blokkrendezésű, 0,01–100 g/10 min. folyási számú (230 °C/2,16 kg) elasztomer polipropilénket (ELPP), vagy ELPP-kből és legfeljebb 80 tömeg%-ban 0,01–100 g/10 min. folyási számú (230 °C/1,26 kg) izotaktikus polipropilénből (IPP) álló keveréket etilénesen telítetlen, 2–24 szénatomot tartalmazó ojtómonomerrel 0,1–30 tömeg% ojtási fokban ojtunk.

9. Poliolefinekből és nem olefines hőre lágyuló műanyagokból álló blend, mellettt a poliolefineknek a nem olefines hőre lágyuló műanyagokhoz viszonyított keverési aránya 5–95:95–5, *azzal jellemezve*, hogy a blend összeférhetőségét növelő szerként a blendre vonatkoztatva 0,1–30 tömeg%, 1–8. igénypontok bármelyike szerinti módosított ELPP-t és/vagy ezek módosított IPP-vel képzett keverékét tartalmazza.

10. Eljárás a 9. igénypont szerinti blendek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a kiindulási blendekhez 0,1–30 tömeg%-ban az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti módosított ELPP-t és/vagy ezek módosított IPP-vel képzett keverékét adjuk az összeférhetőség közvetítésére.

11. Eljárás tapadás javítására poliolefinekből és fémekből álló társított anyagokban vagy laminátumokban (rétegelt anyagokban), *azzal jellemezve*, hogy ezen társított anyagokhoz vagy laminátumokhoz, vagy poliolefinnekhez 0,1–30 tömeg% mennyiségben az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti módosított ELPP-t és/vagy ezek módosított IPP-vel képzett keverékét adjuk tapadásközvetítőként.