



Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1849/89

(22) Indleveringsdag: 18 apr 1989

(41) Alm. tilgængelig: 19 okt 1989

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 21 aug 1995

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 apr 1988 FR 8805066

(51) Int.Cl.6

C 08 L 23/08

C 08 L 23/10

C 08 L 35/00

(73) Patenthaver: \*Norsolor; Tour Aurore; Place des Reflets, Cedex 5; 92080 Paris la Defense 2, FR

(72) Opfinder: Marius \*Hert; FR

(74) Fuldmægtig: Linds Patentbureau

(54) Tværbundet polymersammensætning, en fremgangsmåde til fremstilling deraf og støbte emner fremstillet af polymersammensætningen

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1849 - 89

Polymersammensætning baseret på en blanding af 15-50 vægtprocent af en propylenpolymer og 50-85 vægtprocent af en fleksibel ethylencopolymer. Den fleksible ethylencopolymer er enten en terpolymer (A) indeholdende 83-92,7 mol% ethylen, 7-14 mol% af mindst et alkyl(meth)acrylat, hvis alkylgruppe har 1-8 carbonatomer og 0,3-3 mol% af mindst et umættet dicarboxylanhydrid, eller en blanding indeholdende pr. 100 vægtdele mindst 70 vægtdele af terpolymeren (A) og højst 30 vægtdele af mindst en copolymer (B) udvalgt blandt ethylencopolymerer indeholdende 86-93 mol% ethylen og 7-14 mol% af mindst en copolymeriserbar monomer udvalgt blandt alkyl(meth)acrylater, hvis alkylgruppe har 1-8 carbonatomer og ethylencopolymerer indeholdende 92-98 mol% ethylen og 2-8 mol% af mindst et C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alfa-olefin, hvor nævnte ethylen/alfa-olefin copolymerer har en densitet i området 0,875 - 0,905, og terpolymeren (A) er undergået mindst en partiel dynamisk tværbinding under anvendelse af et tværbindingmiddel indeholdende mindst en funktionel gruppe, der kan reagere med den anhydridfunktionelle gruppe af terpolymeren (A). Anvendelse til fremstilling af støbte emner.

Den foreliggende opfindelse angår en polymersammensætning baseret på mindst en propylenpolymer, der er blandet med mindst en fleksibel ethylencopolymer, hvor propylenpolymerens eller -polymerernes vægtandel i forhold til den/de fleksible ethylencopolymer/er er i området 15:85 til 50:50. Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af denne sammensætning samt støbte emner fremstillet af sammensætningen.

"Fleksible ethylencopolymerer" bør opfattes som hovedsagelig terpolymerer af ethylen, alkyl(meth)-acrylat og umættet dicarboxylanhydrid, der indeholder mere end 83 mol% ethylen og med bøjningselasticitetsmodul på mindre end 100 MPa og fortrinsvis mindre end 30 MPa.

Polymersammensætningerne, der også lejlighedsvis nedenfor betegnes med vendingen "legeringer", omfattende blandinger af polypropylen med de nævnte terpolymerer er kendte fra europæisk patent nr. 0,221,919. Disse legeringer har følgende ulempe: når terpolymerindholdet overskrider 50 vægtprocent, udvikler deres morfologi sig i retning af faser med gensidig gennemtrængelighed, derefter i retning af en morfologi med en terpolymermatrix og polypropylenknolde. Hvad angår faserne for gensidig gennemtrængelighed er morfologierne følsomme for forskydningsgradienter, som kan tilføres under senere brug, og legeringens mekaniske egenskaber er generelt ringe og næppe reproducerbare.

Endvidere er tværbundne polymerer af ethylen og et umættet dicarboxylanhydrid, eventuelt sammen med en anden comonomer, specielt kendte især fra fransk patent nr. 2.131.540 og fra USA-patent nr. 4.612.349.

Ifølge opfindelsen har det vist sig, at der, når terpolymerer af ovenfor definerede type udsættes for i det mindste partiel kemisk tværbinding under fremstillingen af legeringer med propylenpolymerer, d.v.s. under æltning af de to polymerforbindelse, opnås polymersammensætninger, hvor ovennævnte ulemper er elimineret. Denne fremgangsmåde til tværbinding betegnes i det følgende som en "dynamisk tværbinding".

De resulterende polymersammensætninger karakteriseres ved en non-progressiv morfologi under senere brug ved sprøjte-

støbning eller ekstrudering og er ejendommelige ved forbedrede mekaniske egenskaber. De adskiller sig også ved at have forbedret termisk opførsel, nemlig ved forøgelse i Vicat blødgørings-temperaturen, eller ved forøgelse i torsionselasticitetsmodu-  
5 let. Deres elastiske hukommelse er forbedret og er tydelig ved en mindre blivende deformation, generelt mellem 55% og 80% ifølge standard ASTM D395 efter 22 timer ved 70°C.

Endvidere adskiller disse polymersammensætninger sig fra de i europæisk patentansøgning nr. 204,453 beskrevne, ved  
10 hvilke den fleksible ethylencopolymer også udsættes for en dynamisk tværbinding, blandt andre forskelle, ved at acrylsyre er erstattet med et umættet dicarboxylanhydrid, som har den fordel, at det fremmer en forbedret kompatibilitet mellem propylenpolymeren og den fleksible ethylencopolymer.

15 Den foreliggende opfindelse angår en polymersammensætning baseret på en blanding af:

- 15-50 vægtprocent af en propylenpolymer, og
- 50-85 vægtprocent af en fleksibel ethylencopolymer,

hvilken polymersammensætning er ejendommelig ved, at den  
20 fleksible ethylencopolymer er en terpolymer (A) omfattende:

- 83-92,7 mol% ethylen,
- 7-14 mol% af mindst et alkyl(meth)acrylat, hvis alkylgruppe har fra 1-8 carbonatomer, og
- 0,3-3 mol% af mindst et umættet dicarboxylanhydrid, eller

25 også

en blanding, der ud af 100 vægtdele omfatter mindst 70 vægtdele af terpolymeren (A) og højst omkring 30 vægtdele af mindst en copolymer (B) udvalgt fra ethylencopolymerer omfattende:

- 86-93 mol% ethylen, og
- 30 - 7-14 mol% af mindst en copolymeriserbar monomer udvalgt fra alkyl(meth)acrylater, hvis alkylgruppe har fra 1-8 carbonatomer; og ethylencopolymerer omfattende:
  - 92-98 mol% ethylen, og
  - 2-8 mol% af mindst en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alfa-olefin,

35 hvor ethylen/alfa-olefincopolymererne har en densitet i området omkring 0,875-0,905, terpolymeren (A) har undergået i det mindste en partiel dynamisk tværbinding under anvendelse af et

tværbindingsmiddel, som indeholder i det mindste en funktionel gruppe, der kan reagere med den anhydridfunktionelle gruppe af terpolymeren (A).

Fortrinsvis er molarforholdet for de reaktive funktionelle grupper af tværbindingsmidlet og anhydridgrupperne af terpolymeren (A) mellem 0,5 og 2.

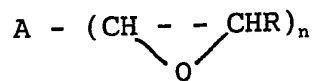
Propylenpolymerene, som kan anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, omfatter især krystallinsk polypropylen, krystallinsk ethylenpropylenblokcopolymerer eller krystallinske ethylenpropylen vilkårlige copolymerer, krystallinske propylen-  
 10 alfa-olefin copolymerer, hvor olefinet har fra 4-10 carbonatomer, og blandinger af disse polymerer. Disse har normalt et smelteflydningsindex på mellem 0,5 og 20 dg/min målt i overensstemmelse med standard ASTM D1238 ved 230°C under 2,16 kg.

Som alkylacrylater, ud fra hvilke polymerer (A) og (B) kan fremstilles, skal særligt nævnes n-butylacrylat, ethylacrylat, 2-ethylhexylacrylat og isobutylacrylat.

Som umættede dicarboxylanhydrider, ud fra hvilke terpolymererne (A) er dannet, skal nævnes maleinanhydrid, itaconanhydrid og phthalanhydrid og mere specielt maleinanhydrid.

I overensstemmelse med en første udførelsesform for opfindelsen indeholder tværbindingsmidlet mindst en epoxidgruppe.

Tværbindingsmidlet kan således være en polyepoxidforbindelse med den generelle formel:



hvor A er en polyfunktionel gruppe af valens  $n \geq 2$  og R er et hydrocarbonradikal eller et hydrogenatom. Polyglycidylethere af polyhydroxylsubstituerede forbindelser kan nævnes som eksempler. Blandt disse vælges enten polyepoxidforbindelser af den aromatiske type, såsom de, der fås fra bisphenol A, eller polyepoxidforbindelser af den aliphatiske type, især polyglycidylethere af polyalcoholder, såsom diglycidylethere af alfa-  
 30 omega dioler, såsom diglycidyletheren af butandiol, af hexandiol, af paracyclohexyldimethanol, af neopentylglycol, såsom  
 35 triglycidyletherne af trioler, såsom

trimethylolpropantriglycidylether, glyceroltriglycidylether, såsom tetraglycidyletherne af tetroler, såsom pentaerythritol-tetraglycidylether. Blandt forbindelser hidrørende fra epoxideringen af olefinforbindelser udvælges hensigtsmæssigt epoxidere-  
5 ret soyaolie.

Det er også muligt som tværbindingsmiddel, der har epoxyfunktionelle grupper, at anvende en copolymer af i det mindste en  $C_2-C_8$  olefin med mindst en umættet monomer indeholdende en epoxygruppe, såsom især et glycidylacrylat eller  
10 et glycidylmethacrylat. En copolymer af denne type kan opnås enten ved podning af en umættet monomer på kæden af olefin (co)-polymeren eller direkte ved copolymerisation af den umættede monomer med  $C_2-C_8$  olefinet. En copolymer af denne type kan herudover indeholde enheder hidrørende fra en anden umættet  
15 monomer, såsom et alkylacrylat eller et alkylmethacrylat. Sådanne copolymerer er beskrevet, navnlig i USA-patent nr. 3.383.372.

De epoxidtværbindende midler er hensigtsmæssigt kombineret med mindst en aktivator af reaktionen mellem deres  
20 epoxidfunktionelle grupper og de anhydridfunktionelle grupper af terpolymeren (A). Sådanne aktivatorer er velkendte og omfatter f.eks. tertiære aminer, kvaternære ammoniumsalte, triphenylphosphin, zinkalkyldithiocarbamater og methylimidazol. Molforholdet mellem aktiveringsmidlet og anhydridgrupperne af  
25 terpolymeren (A) er generelt mindst lig med 0,5, fortrinsvis mindst lig med 1.

Som et særligt epoxidtværbindingssystem kan nævnes bisphenol A diglycidylether kombineret med en blanding af tertiære aminer med 16-18 carbonatomer, kendt under navnet  
30 dimethylsulfamin. (sic).

I overensstemmelse med en anden udførelsesform for opfindelsen indeholder tværbindingsmidlet mindst to primære og/eller sekundære amingrupper, fortrinsvis primære amingrupper. Eksempler på sådanne forbindelser kan være hexamethylen-  
35 diamin, polyoxyethylendiaminer, polyoxypropylendiaminer, polyoxypropylentriaminer og diphenylsulfondiamin. Polyamider med frie aminfunktionelle grupper kan også nævnes.

Polyamider, som kan anvendes, er især polyamider opnået fra (a) 35-49,5 mol% dimerfedtsyre, (b) 0,5-15 mol% monomerfedtsyre med en kædelængde på 12-22 carbonatomer, og (c) 2-35 mol% af polyetheramin med den generelle formel:  $H_2N-R_1-O-(RO)_x-R_2-NH$ , hvor x repræsenterer et antal mellem 8 og 80, især mellem 8 og 40;  $R_1$  og  $R_2$  repræsenterer aliphatiske og/eller cycloaliphatiske hydrocarbonradikaler, som kan være identiske eller forskellige; og R repræsenterer et aliphatisk hydrocarbonradikal, som kan være forgrenet, og som har 1-6 carbonatomer, og (d) 15-48 mol% aliphatisk diamin indeholdende 2-40 carbonatomer i carbongitteret, hvor det er muligt at erstatte dimerfedtsyrerne i et omfang op til 2/3 med aliphatiske dicarboxylsyrer med 4-12 carbonatomer; og polyamider opnået fra (a) 20-49,5 mol% dimerfedtsyrer, (b) 0,5-15 mol% monomere fedtsyrer med en kædelængde på 12-22 carbonatomer, og (c) op til 20-55 mol% af en amin med mindst to primære aminogrupeer og med 2-40 carbonatomer i kulstofgitteret, hvorved det er muligt at erstatte dimerfedtsyrerne i et omfang op til 2/3 med aliphatiske dicarboxylsyrer med 4-12 carbonatomer. Disse polyamider har hensigtsmæssigt terminale aminogrupeer, hvis amintal ligger i området 2-15, fortrinsvis 4-10.

Ifølge en tredie udførelsesform for opfindelsen indeholder tværbindingsmidlet mindst to alcohol- eller thiolfunktionelle grupper. Især skal nævnes dioler, såsom ethylen-glycol, propylenglycol og disses polymerer. Tværbindingsmidlet kan også samtidig indeholde mindst en alcohol- eller thiolfunktionel gruppe og mindst en aminfunktionel gruppe. Diethanolamin og monoethanolamin kan nævnes som tværbindingsmidler af denne type.

Sammensætningerne ifølge opfindelsen har generelt et indhold af materialer, som kan ekstraheres ved 23°C med cyclohexan, hvor dette indhold viser sammensætningernes tværbindingsgrad, og ligger på mellem 80% og 100%.

Sammensætningen ifølge opfindelsen kan indeholde op til 20 vægtdele pr. 100 vægtdele af de samlede polymerer, af mindst et uorganisk fyldstof, udvalgt især fra Mica, kønrøg, kalk, talkum og kaolin. Den kan også indeholde op til omkring

30 vægtdele pr. 100 vægtdele af de samlede polymerer af mindst en plastificeringsolie, som er kompatibel med ethylencopolymeren. Blandt disse plastificeringsmidler kan nævnes paraffinolier og isoparaffinolier, naphthenolier, aromatiske olier og alkylphthalater.

Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til fremstilling af polymersammensætningen, hvorved æltning af polymerforbindelserne, tværbindingsmidlet og eventuelle additiver udføres ved en temperatur på 190°C-240°C, hvor opholdstiden i æltningsapparatet er mere end 2 minutter.

Tværbindingsmidlet kan indføres i ælteapparatet ved forskellige kendte teknikker. Når tværbindingsmidlet er flydende, kan det tilsættes direkte ved pumpning ind i ælteapparatet, eller også kan en forblanding fremstilles ved dispergering af dette middel i copolymeren (B) i det tilfælde, hvor en sådan copolymer er til stede; i det tilfælde, hvor tværbindingsmidlet er et partikelformigt materiale er det muligt at fremstille en belægning af polymerkornene med en blanding af tværbindingsmidlet og et partikelformigt fyldstof, såsom kalk under kolde betingelser.

Endelig angår opfindelsen også støbte emner, der er ejendommelig ved, at de er fremstillet ud fra polymersammensætningen ifølge krav 1-12. Emnerne kan fremstilles ved en konversionsteknik, ved sprøjttestøbning, ekstrudering etc. Emner af denne art er særligt værdifulde ved anvendelse på følgende områder:

Indkapsling af kabler og rør ved ekstrudering, membraner, bølge og forbindelsesstykker fremstillet ved ekstrusionsblæsestøbning, især inden for automobilindustrien, sprøjttestøbte emner, sprøjttestøbte pakninger, -pakninger etc.

Den foreliggende opfindelse vil i det følgende blive nærmere beskrevet med henvisning til eksempler og sammenligningseksempler. I sidstnævnte er anført vægtprocenter, med mindre andet er angivet.

- Smelteflydeindexerne af propylenpolymerer er udregnet i overensstemmelse med standard ASTM D1238 ved den angivne tem-

peratur, under 2,16 kg.

- Målingerne af forskydningsstyrke og brudforlængelse udførtes i overensstemmelse med standard ASTM D638: Udgående fra en granulatblanding opnået efter æltning fremstilledes 2  
5 mm tykke pladestykker ved sprøjtestøbning ved en harpikstemperatur på 220°C, af hvilke der blev udskåret forskydningsstyrketeststykker; her skelnes mellem et snit i sprøjteretningen (L) og snittet vinkelret på sprøjteretningen (T).

- Målingerne af den blivende deformation måltet i  
10 overensstemmelse med standard ASTM D395 efter 22 timer ved 70°C.

- Målingerne af Vicat blødgøringstemperatur udførtes i overensstemmelse med standard ASTM D1525.

- Torsionselasticitetsmodulet ved 100°C udregnedes i  
15 overensstemmelse med standard ISO 150,527.

- Tværbindingen af terpolymererne (A) ifølge opfindelsen fremkom ved ekstraktion af legeringen med cyclohexan ved 23°C i 48 timer efterfulgt af måling af indholdet af ekstraherbare materialer (gel) ved fordampning af opløsningsmidlet.  
20

Resultaterne af målingerne, der udførtes i eksemplerne 1-5 og i de tilsvarende sammenligningseksempler, er vist i tabel 1.

#### Sammenligningseksempel 1, SE1

25 I et BUSS PR 46 samvirkende ælteapparat (co-kneader) blandedes kontinuerligt ved en temperatur på 205°C en propylenhomopolymer med et smeltflydeindex (MFI) på 4 g/10 minutter ved 230°C og en terpolymer omfattende:

- 90,3 mol% ethylen
- 30 - 9,0 mol% butylacrylat, og
- 0,7 mol% maleinanhydrid,

hvor terpolymeren har et MIF på 9,5 g/10 minutter ved 190°C, en smeltetemperatur på 67°C og en krystallinitet på mindre end 5%, hvor vægtforholdet polypropylen/terpolymer er 50/50. Denne  
35 blanding blev indvundet i form af granulat.

#### Eksempel 1, E1

Fremgangsmåden i sammenligningseksempel 1 fulgtes,



med undtagelse af, at 1% diethanolamin i forhold til terpolymeren indførtes i polypropylen/terpolymerblandingen.

Sammenligningseksempel 2, SE2

Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 1  
5 fulgtes med undtagelse af, at terpolymeren er en terpolymer omfattende:

- 89,4 mol% ethylen,
- 9,2 mol% ethylacrylat, og
- 1,2 mol% maleinanhydrid

10 og med et MFI på 33,2 g/10 minutter ved 190°C og en smeltetemperatur på 70°C.

Eksempel 2, E2

Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 2  
15 fulgtes med undtagelse af, at 1% diethanolamin i forhold til terpolymeren indførtes i polypropylen/terpolymerblandingen.

Sammenligningseksempel 3, SE3

Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 2  
fulgtes med undtagelse af, at vægtforholdet polypropylen/terpolymer er 30/70.

20 Eksempel 3, E3

Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 3  
fulgtes med undtagelse af, at 1% diethanolamin i forhold til terpolymeren indførtes i blandingen.

Sammenligningseksempel 4, SE4

25 I en BUSS PR 46 blander blandes ved en temperatur på 205°C 50 dele af en vilkårlig propylencopolymer med en smeltetemperatur på mellem 150 og 158°C og et MFI på 10-15 g/10 minutter ved 230°C, og 50 dele af terpolymeren defineret i sammenligningseksempel 2.

30 Eksempel 4, E4

Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 4  
fulgtes med undtagelse af, at 50 dele terpolymer erstattedes af en blanding af:

- 40 vægtdele af terpolymeren defineret i sammenligningseksempel 2, og
- 10 vægtdele af copolymeren omfattende:
- 91,4 mol% ethylen, og

- 8,6 mol% n-butylacrylat,  
hvilken blanding tilsattes 4 vægtdele diethanolamin pr. 100  
vægtdele af den tidligere nævnte copolymer.

Sammenligningseksempel 5, SE5

5 Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 4  
fulgtes med undtagelse af, at vægtforholdet polypropy-  
len/terpolymerblanding er 30/70.

Eksempel 5, E5

10 Fremgangsmåden ifølge eksempel 4 fulgtes med  
undtagelse af, at vægtforholdet af blandingen polypropy-  
len/terpolymer/copolymer er 30/56/14.

Tabel 1

|  | SE1  | E1   | SE2  | E2   | SE3  | E3   | SE4  | E4   | SE5  | E5   |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 15 Forskyd-<br>nings-<br>styrke<br>i MPA         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| L  | 14,4 | 18,3 | 14,8 | 20,0 | 10,2 | 14,2 | 13,0 | 16,9 | 9,9  | 12,5 |
| T  | 11,4 | 18,4 | 10,7 | 16,4 | 5,9  | 10,4 | 9,3  | 20,6 | 10,2 | 15,1 |
| 20 % Brud-<br>forlæn-<br>gelse                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| L  | 96   | 184  | 68   | 246  | 94   | 162  | 125  | 341  | 220  | 241  |
| T  | 379  | 426  | 107  | 295  | 52   | 187  | 160  | 684  |      |      |
| 25 Vicat<br>blødgø-<br>rings-<br>tempera-<br>tur |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 30 (°C)  | 72   | 97   | 60   | 104  | 42   | 62   | 68   | 81   | 52   | 62   |
| Shore<br>hårdhed                                 |      |      | 50D  | 52D  | 81A  | 85A  | 75A  | 80A  | 72A  | 79A  |
| Gelindhold (%)                                   |      |      |      |      |      |      | 65   | 96   |      |      |

35 SE = sammenligningseksempel

E = eksempel

Sammenligningseksempel 6, SE6

40 I en BUSS æltemaskine blandes ved en temperatur på  
205°C polypropylenen ifølge eksempel 4 og ethylen-ethyl-  
acrylatmaleinanhydridterpolymeren ifølge eksempel 1.

Resultaterne af de udførte målinger er vist i tabel

2.

EKSEMPEL 6, E6

Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 6

fulgtes med undtagelse af, at der til blandingen baseret på polypropylenen ifølge eksempel 4 og på terpolymeren ifølge eksempel 1 tilsattes:

- 3% i forhold til terpolymeren af bisphenol A diglycidylether med en molekylvægt på 340, og

- 3% dimethylsulfamin (sic) i forhold til terpolymeren.

Resultaterne af de udførte målinger er vist i tabel 2.

Tabel 2

|   | SE6 | E6 |
|---|-----|----|
| 10 Blivende deformation<br>70°C, 22 timer | 100 | 77 |
| Forskydningsstyrke<br>L MPa               | 13  | 17 |
| 15 Gelindhold %                           | 70  | 97 |

Resultaterne af de i eksemplerne 7-10 og i de tilsvarende sammenligningseksempler udførte målinger er vist i tabel 3.

20 Sammenligningseksempel 7, SE7

Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 1 fulgtes med undtagelse af, at vægtforholdet polypropylen/terpolymer er 40/60.

Eksempel 7, E7

25 Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 7 fulgtes med undtagelse af, at en polypropylen/terpolymer/diethanolaminblanding anvendes i et vægtforhold på 39/60/1.

Sammenligningseksempel 8, SE8

30 Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 1 fulgtes med undtagelse af, at vægtforholdet polypropylen/terpolymer er 20/80.

Eksempel 8, E8

35 Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 8 fulgtes med undtagelse af, at en blanding af polypropylen/terpolymer/copolymer ifølge eksempel 4/diethanolaminblanding anvendes i vægtforholdet 20/64/15,35/0,65.

Sammenligningseksempel 9, SE9

Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 1 fulgtes med undtagelse af, at der som propylenpolymer anvendes

en homopolymer med et MFI på 12 dg/min ved 230°C og et smeltepunkt på 168°C, hvor vægtforholdet polypropylen/terpolymer er 40/60.

Eksempel 9, E9

- 5 Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 9 fulgtes med undtagelse af, at blandingen med følgende formel anvendtes:

|    |   |                |
|----|---|----------------|
|    | Polypropylen fra SE 9   | 40 vægtprocent |
|    | Terpolymer fra SE 9   | 42             |
| 10 | Lineær ethylenpropylenbutencopolymer af en densitet på 0,900 g/cm <sup>3</sup> med MFI 1,1 dg/min ved 190°C | 12             |
|    | Kalk  | 3,6            |
|    | Epoxyharpiks  | 2,1            |
| 15 | Dimethylsuifamin (sic)  | 0,3            |

Sammenligningseksempel 10, SE10

Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 9 fulgtes med undtagelse af, at vægtforholdet polypropylen/terpolymer er 30/70.

20 Eksempel 10, E10

Fremgangsmåden ifølge eksempel 9 fulgtes med undtagelse af, at vægtprocenterne af forbindelserne af blandingen i samme rækkefølge er som følger:  
30;50;14;4,2;3,5;0,3.

25

Tabel 3

|    | SE7                                 | E7   | SE8  | E8   | SE9  | E9   | SE10 | E10  |      |
|----|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|    | Forskydningsstyrke i MPa            |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 30 | L                                   | 11,0 | 18,6 | 8,2  | 12,5 | 15,9 | 16,1 | 10,4 | 15,8 |
|    | T                                   | 11,2 | 15,4 | 6,4  | 10,5 | 12,7 | 12,5 | 10,3 | 13,3 |
|    | Forlængelse ved brud (%)            |      |      |      |      |      |      |      |      |
|    | L                                   | 180  | 489  | 315  | 448  | 80   | 244  | 157  | 340  |
| 35 | T                                   |      |      |      |      | 83   | 267  |      |      |
|    | SE7                                 | E7   | SE8  | E8   | SE9  | E9   | SE10 | E10  |      |
|    | Blivende deformation, 22 t, 70°C, % |      |      |      |      |      |      |      |      |
|    |                                     | 100  | 70   | 100  | 65   | 100  | 59   | 100  | 59   |
|    | Torsionsmodul ved 100°, i MPa       |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 40 |                                     | 0,2  | 15   | <0,1 | 3    |      |      |      |      |
|    | Shore A hårdhed                     | 86   | 89   |      |      | 98   |      |      | 96   |
|    | Gelindhold %                        | 60   | 92   |      |      |      |      |      |      |

SE = sammenligningseksempel

E = eksempel

Resultaterne af de i eksemplerne 11 og 12 og de tilsvarende sammenligningseksempler udførte målinger er vist i tabel 4.

Sammenligningseksempel 11, SE11

5 Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 1 fulgtes med undtagelse af at polypropylenen ifølge eksempel 4 anvendtes.

Eksempel 11, E11

10 Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 11 fulgtes med undtagelse af, at der anvendtes en blanding med følgende formel:

|   |                |
|---|----------------|
| Polypropylen fra SE 11                      | 50 vægtprocent |
| Terpolymer fra SE 11                        | 40             |
| Ethylen/ethylacrylat/glycidylmethacrylat,   |                |
| 15 molær sammensætning 96/2/2 med et MFI på |                |
| 8 dg/min ved 190°C                          | 10             |
| Dimethylsulfamin (sic)                      | 0,75           |

Sammenligningseksempel 12, SE12

20 Fremgangsmåden ifølge sammenligningseksempel 11 fulgtes med undtagelse af, at vægtforholdet polypropylen/terpolymer er 30/70.

Eksempel 12, E12

25 Fremgangsmåden ifølge eksempel 11 fulgtes med undtagelse af, at vægtprocenten af forbindelserne i blandingen taget i samme rækkefølge er som følger: 30;56;14,1,0.

Tabel 4

|                                    | SE11 | E11 | SE12 | E12 |
|------------------------------------|------|-----|------|-----|
| 30 Vicat blødgørings-temperatur °C | 68   | 97  | 52   | 60  |
| Blivende deformation 22 t, 70°C, % | 100  | 75  | 100  | 65  |

SE = sammenligningseksempel

E = eksempel

## P a t e n t k r a v .

1. Polymersammensætning baseret på en blanding af:  
15-50 vægtprocent propylenpolymer, og  
5 50-85 vægtprocent af en fleksibel ethylencopolymer,  
k e n d e t e g n e t ved, at den fleksible ethylencopolymer  
er enten en terpolymer (A) omfattende:  
83-92,7 mol% ethylen,  
7-14 mol% af mindst en alkyl(meth)acrylat, hvis alkylgruppe har  
10 fra 1-8 carbonatomer, og  
0,3-3 mol% af mindst et umættet dicarboxylanhydrid, eller  
en blanding, der af 100 vægtdele omfatter mindst 70 vægtdele  
af terpolymeren (A) og højst 30 vægtdele af mindst en  
copolymer(B) udvalgt blandt ethylencopolymerer omfattende:  
15 86-93 mol% ethylen, og  
7-14 mol% af mindst en copolymerisabel monomer udvalgt blandt  
alkyl(meth)acrylater, hvis alkylgruppe har 1-8 carbonatomer,  
og  
ethylencopolymerer omfattende:  
20 92-98 mol% ethylen, og  
2-8 mol% af mindst en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alfa-olefin,  
hvor ethylen/alfa-olefinpolymererne har en densitet i området  
0,875 - 0,905, og terpolymeren (A) er undergået mindst en  
partiel dynamisk tværbinding under anvendelse af et  
25 tværbindingsmiddel med mindst en funktionel gruppe, der er i  
stand til at reagere med den anhydridfunktionelle gruppe af  
nævnte terpolymer (A).
2. Polymersammensætning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t  
30 ved, at molforholdet mellem de reaktive funktionelle grupper  
i tværbindingsmidlet og anhydridgrupperne i terpolymeren (A)  
er mellem 0,5 og 2.
3. Polymersammensætning ifølge mindst et af kravene 1 og 2,  
35 k e n d e t e g n e t ved, at propylenpolymeren er en polymer  
med et smelteflydeindex på mellem 0,5 og 20 dg/min målt i  
overensstemmelse med standard ASTM D1283 ved 230°C under 2,16

kg.

4. Polymersammensætning ifølge mindst et af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at det umættede dicarboxylanhydrid, af  
5 hvilket terpolymererne (A) dannes, er udvalgt blandt maleinanhydrid, itaconanhydrid og phthalanhydrid.

5. Polymersammensætning ifølge mindst et af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at tværbindingsmidlet indeholder mindst  
10 en epoxidfunktionel gruppe.

6. Sammensætning ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at tværbindingsmidlet er udvalgt fra polyepoxidforbindelserne med den generelle formel:



hvor A er en polyfunktionel gruppe med valens  $n \geq 2$  og R er et hydrocarbonradikal eller et hydrogenatom, og copolymerer af mindst et C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> olefin med mindst en umættet monomer, der  
20 indeholder en epoxygruppe.

7. Sammensætning ifølge mindst et af kravene 5-6, k e n d e t e g n e t ved, at epoxidtværbindingsmidlet er kombineret med mindst en aktivator for reaktionen mellem dens  
25 epoxidfunktionelle grupper og terpolymerens (A) anhydridfunktionelle grupper, hvor molforholdet mellem nævnte aktiveringsmiddel og terpolymerens (A) anhydridgrupper er mindst 0,5.

30 8. Sammensætning ifølge mindst et af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at tværbindingsmidlet indeholder mindst to primære og/eller sekundære aminfunktionelle grupper.

9. Sammensætning ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at tværbindingsmidlet er udvalgt blandt hexamethylendiamin, polyoxyethylendiaminer, polyoxypropylendiaminer, polyoxypropylentriaminer, diphenylsulphondiamin og polyamider  
35

med frie aminfunktionelle grupper.

10. Sammensætning ifølge mindst et af kravene 1-4,  
k e n d e t e g n e t ved, at tværbindingsmidlet indeholder  
5 enten 1) mindst to alcohol- eller thiofunktionelle grupper,  
eller 2) mindst en alcohol- eller thiol-  
funktionel gruppe og mindst en aminfunktionel gruppe.

11. Sammensætning ifølge mindst et af kravene 1-10, k e n d  
10 e t e g n e t ved, at den indeholder op til 20 vægtdele pr.  
100 vægtdele af de samlede polymerer af mindst et fyldstof.

12. Sammensætning ifølge mindst et af kravene 1-11, k e n d  
e t e g n e t ved, at den indeholder op til 30 vægtdele pr.  
15 100 vægtdele af de samlede polymerer af mindst en plas-  
tificeringsolie, som er kompatibel med ethylencopolymeren.

13. Fremgangsmåden til fremstilling af polymersammensætningen  
ifølge mindst et af kravene 1-12, k e n d e t e g n e t ved,  
20 at æltning af polymerforbindelserne, tværbindingsmidlet og  
eventuelle additiver udføres ved en temperatur på 190°C -  
240°C, hvor opholdstiden i æltningsapparatet er mere end 2  
minutter.

25 14. Støbte emner, k e n d e t e g n e t ved, at de er  
fremstillet udfra polymersammensætningen ifølge krav 1-12.

30

35