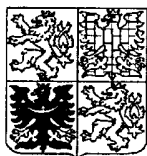


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 191

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1990 - 6476

(22) Přihlášeno: 20.12.1990

(30) Právo přednosti:

21.12.1989 US 1989/454228

26.10.1990 US 1990/604553

(40) Zveřejněno: 14.06.2000

(Věstník č. 6/2000)

(47) Uděleno: 02.08.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 11.10.2000

(Věstník č. 10/2000)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 F 255/00

(73) Majitel patentu:

Montell North America Inc., Wilmington, DE, US;

(72) Původce vynálezu:

Galli Paolo, Wilmington, DE, US;

DeNicola Anthony J. Jr., Newark, DE, US;

Smith Jeanine A., West Chester, PA, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS Praha, Jívanská 1/1273, Praha 4,
14021;

(54) Název vynálezu:

**Rovnoměrně roubovaná olefinická polymerní
hmota ve formě částic**

(57) Anotace:

Hmota obsahuje 2 až 8 atomů uhlíku v olefinu a je připravitelná volnými radikály iniciovaným roubováním alespoň jednoho vinylového monomeru na místech volných radikálů v polymerované olefinické polymerní hmotě ve formě částic, která má a) podíl objemu pórů alespoň 0,07, přičemž více než 40 % pórů má průměr nad 1 μm , b) povrchovou plochu alespoň 0,1 m^2/g a c) střední průměr 0,4 až 7 mm, přičemž takto polymerovaný olefinový polymerní materiál je vybrán ze skupiny zahrnující homopolymery a nahodilé kopolymery propylenu a rázově modifikované homopolymery propylenu.

CZ 287191 B6

Rovnoměrně roubovaná olefinická polymerní hmota ve formě částicOblast techniky

5

Vynález se týká rovnoměrně roubovaných olefinických polymerů, získávaných polymerací iniciovanou volnými radikály, přičemž se používá ionizační ozařování s vysokou energií.

10

Dosavadní stav techniky

Roubované kopolymery polypropylenu jsou již po určitou dobu středem zájmu, poněvadž mohou mít jak vlastnosti naroubovaného polymeru, získaného homopolymerací nebo kopolymerací monomeru nebo monomerů, tak vlastnosti základního polypropylenového řetězce. Některé tyto

15 roubované kopolymery jsou vhodné jako kompatibilizátory při přípravě normálně nekompatibilních polymerních směsí nebo slitin.

Roubované kopolymery polypropylenu se obvykle vyrábějí tak, že se na polypropylen ozařováním ionizačním zářením o vysoké energii vytvoří aktivní místa v přítomnosti monomeru schopného naroubování na tato aktivní místa nebo se po vytvoření těchto aktivních míst působí uvedeným monomerem. Volné radikály, vytvořené v polypropylenovém polymeru jako důsledek ozařování, působí jako iniciátory pro polymeraci monomeru a zároveň jako aktivní místa pro roubování.

20

Většina dosavadních prací, týkajících se radiačního roubování polymerovatelných monomerů na polypropylen, popisuje aplikaci tohoto postupu na již vytvarované, tj. předem vyrobené polypropylenové výrobky, jako jsou filmy, vlákna, tkané textilie apod. Při různých příležitostech bylo sice zmiňováno použití polypropylenu v práškové nebo granulované formě jako substrátu pro roubovací kopolymeraci, ale pozornost nebyla zaměřena na možné účinky, které mohou mít

25 podmínky roubovacího procesu na ty vlastnosti výsledného roubovaného kopolymery, které jsou důležité pro stanovení jeho zpracovatelnosti. Některé podmínky, používané při dosavadních postupech, například vedou k drastickému zkrácení délky polypropylenového řetězce a jiné k zesíťování. Tyto jevy jsou často nepříjemné, například má-li roubovaný kopolymer formu částic, které se podrobují zpracování tavením na tvarované výrobky různého typu.

30

35

Patent US 3 058 950, týkající se přípravy roubovaných kopolymerů N-vinyl-3-morfolinu na polyolefinovém substrátu, pohlcující barviva, s použitím záření o vysoké energii, uvádí, že je žádoucí a značně výhodné používat polyolefin jako předem vyrobený tvarovaný výrobek. Uvádí rovněž, že netvarované roubované kopolymery, získané popsáním způsobem, je možno převádět

40 na tvarované výrobky jakýmkoli vhodným způsobem, upraveným pro tento účel s běžnými polymery. Jako výhodné operace roubovacího procesu se uvádí nařazení monomeru rozpouštědlem nebo dispergátorem, ponoření polyolefinického roztoku nebo disperze monomeru a vystavení polyolefinického substrátu, impregnovaného monomerem, poli záření o vysoké energii. Z těchto údajů vyplývá absence poznatku, že jedna nebo více podmínek, uváděných jako

45 použitelné a dokonce výhodné při procesu roubovací kopolymerace, může mít škodlivý vliv na zpracovatelnost a/nebo použitelnost roubovaného kopolymery.

Podle patentu US 3 714 083 se práškový polypropylen ozařuje ve vzduchu při teplotě pod 5 °C, výhodně v rozmezí -20 až -40 °C, a pak se ponoří do zředěného roztoku monomerního

50 divinylbenzenu v rozpouštědle, jako je methanol. Uvádí se, že vyšší teploty ozařování způsobují převahu tvorby homopolymeru a že ozařování nad 50 kJ/kg je nežádoucí v důsledku přílišného štěpení a degradace polypropylenu, o níž se uvádí, že probíhá dokonce i při teplotách jen 5 °C nebo nižších.

- Vliv kyslíku v různých stadiích roubovacího procesu, iniciovaného ozařováním, je ve stavu techniky popisován různým způsobem. Například při způsobu, popsaném v patentu US 3 201 336, se polypropylen, výhodně ve formě polotovaru nebo konečného výrobku, podrobí ionizačnímu záření o vysoké energii v přítomnosti kyslíku a pak se ozářený polymer
- 5 uvádí do styku s různými monomery v po sobě následujících stupních za vzniku různých naroubovaných „větvi“ na polypropylenovém „kmeni“. Uvádí se, že přítomnost kyslíku je nutná k vytvoření aktivních center, na nichž má probíhat roubování. Během styku polymeru s monomerním je výhodné, je-li kyslík, známý jako inhibitor polymerace, nepřítomen.
- 10 V patentu US 3 188 165 je popsáno ozařování s použitím atmosféry inertního plynu nebo obalu nepropustného pro vzduch a vodu kolem tvarovaného substrátu, vystaveného působení monomeru, které má zabránit degradaci, ke které může příležitostně docházet, provádí-li se ozařování v přítomnosti vzduchu nebo vlhkosti.
- 15 Patent US 3 314 904 popisuje mísení a) roubovaného kopolymerního styrenu nebo styrenu a akrylonitrilu na polyethylen nebo polypropylen a b) kompatibilního kaučuku za vzniku „kaučukového plastu“. Roubovaný kopolymer se vyrábí tak, že se nejprve polyolefin „aktivuje“, tj. vystaví ionizačnímu záření o vysoké energii, a pak se ozářený polymer uvede do styku s monomerním za podmínek polymerace. Jako substrát se doporučuje lineární polypropylen o
- 20 velké povrchové ploše na jednotku hmotnosti. Jako typický příklad se uvádí propylenový homopolymer Pro-fax 6501. K uchování schopnosti roubování se ozářený polypropylen před nasazením do roubovacího reaktoru udržuje v chladu a v inertní atmosféře. K získání maximálního obsahu styrenu nebo styren/akrylonitrilu v roubovaném kopolymerním (75 až 95 % hmotnostních) se ozářený polypropylen po dlouhou dobu míchá se zředěným roztokem
- 25 monomeru nebo monomerů při zvýšené teplotě. Konverze monomeru, tj. množství monomeru, spotřebovaného k vytvoření roubovaného kopolymerního, je nízká.

Dokumentace DD 135 499 popisuje způsob radiačního roubování. Jeden nebo více monomerů, za normálních podmínek kapalných, se přivede na nosném plynu v parní fázi do styku

30 s práškovým nebo granulovaným polyolefinem a pak se s nosným plynem z reakční zóny odstraní nezreagovaný monomer. Monomerní páry je možno zavádět po skončení ozařování nebo před jeho zahájením nebo je možno ozařování a zavádění monomerních par zahájit současně. Po dokončení ozařování je rovněž možno přivést další páry monomeru. Produkt, získaný tímto způsobem z polypropylen a par styrenu a akrylonitrilu, byl tvořen směsí polypropylen a

35 roubovaného kopolymerního propylen a styren/akrylonitrilu, přičemž roubování probíhalo na vnějším povrchu polymerního granulátu.

Existuje potřeba způsobu ozařování, prováděného roubováním polymerovatelných monomerů na olefinický polymer v surové nezpracované formě, tj. ve formě, v níž byl získán polymerací,

40 neboť takový způsob minimalizuje degradaci nebo snižování viskozity a nevede k síťování polymerního substrátu. Degradace má nepříznivý vliv na molekulovou hmotnost polymeru a síťování nepříznivě ovlivňuje nebo znemožňuje zpracování polymeru v tavenině. Jinak řečeno, takovým způsobem by měl být získáván polyolefinický roubovaný kopolymer, u něhož je molekulová hmotnost olefinického polymerního řetězce a zpracovatelnost roubovaného

45 kopolymerního v tavenině srovnatelná jako u výchozího olefinického polymeru, použitého pro jeho výrobu. Tímto postupem by navíc neměl vznikat roubovaný kopolymer, jehož index toku taveniny by vzrůstal během skladování v důsledku přítomnosti zbylých volných radikálů. Dále existuje potřeba způsobu roubovací polymerace, který by byl relativně snadno proveditelný a při němž by byl účinně používán roubovací monomer tak, aby byla minimalizována tvorba

50 homopolymeru z roubovacího monomeru na úkor tvorby kopolymerního polyolefinu, roubovaného monomerním, a který by byl zároveň ekonomičtější než současné procesy.

Existuje rovněž potřeba roubovaných kopolymerního polyolefinů ve formě částic s rovnoměrnou distribucí naroubovaného monomeru v částici. Roubované kopolymery s rovnoměrnou distribucí

jsou výhodné proto, že poskytují produkty z roubovaných olefinických polymerů, jejichž vlastnosti nejsou ovlivněny přítomností poměrně velkého objemu v podstatě nezreagovaného olefinického polymeru v částicích roubovaného olefinického polymeru, k čemuž dochází při běžných procesech roubovací polymerace, poněvadž monomer se v podstatě roubuje na povrch polymerních částic a tvoří tak obal roubovaného polymeru kolem jádra v podstatě neroubovaného olefinického polymeru.

Podstata vynálezu

Vynález poskytuje rovnoměrně roubovanou olefinickou polymerní hmotu ve formě částic, získávanou roubováním, iniciovaným volnými radikály, alespoň jednoho vinylcyklického monomeru na místa volných radikálů na olefinické polymerní hmotě ve formě částic, která obsahuje podíl alespoň 0,07 objemu, tvořený póry, přičemž více než 40 % pórů má průměr větší než 1 μm , a polymerní hmota má dále povrchovou plochu alespoň 0,1 m^2/g a hmotnostní průměr velikosti částic asi 0,4 až 7 mm. Množství polymerovaného vinylcyklického monomeru nebo monomerů, roubovaných na již polymerovanou olefinickou polymerní hmotu ve formě částic, činí asi 10 až 70 %, výhodně asi 10 až 50 % z celkové hmotnosti roubovaného olefinického polymerního produktu a roubovací polymer je dokonale a rovnoměrně distribuován v částicích roubované olefinické polymerní hmoty.

Výroba roubovaného kopolymeru z olefinického polymeru, spočívá v tom, že

- a) se olefinická polymerní hmota ve formě částic ozařuje při teplotě v rozmezí asi 10 až 85 °C ionizačním zářením za vzniku míst volných radikálů v olefinické polymerní hmotě,
- b) ozářená olefinická polymerní hmota ve formě částic se po dobu alespoň 3 min zahřívá na asi 100 °C s asi 5 až 80 % hmotnostními, vztaženo na celkovou hmotnost použitého olefinického polymeru a roubovacího monomeru, alespoň jednoho roubovacího monomeru, schopného polymerace působením volných radikálů,
- c) současně nebo postupně v libovolném pořadí se
 - deaktivují v podstatě všechny zbylé volné radikály v získané roubované olefinické polymerní hmotě ve formě částic a
 - odstraní z uvedené hmoty veškerý nezreagovaný vinylický monomer,

přičemž se uvedená olefinická polymerní hmota ve formě částic udržuje během uvedených stupňů ve v podstatě neoxidujícím prostředí alespoň do skončení deaktivace zbylých volných radikálů.

Všechny uváděné díly a procentické podíly jsou myšleny hmotnostně, pokud není uvedeno jinak.

Olefinickou polymerní hmotu, vhodnou v uvedené výrobě, tvoří a) homopolymer lineárního nebo větveného 1-olefinu s 2 až 8 uhlíkovými atomy, b) statistický kopolymer lineárního nebo větveného 1-olefinu s 2 až 8 uhlíkovými atomy s jiným olefinem, zvoleným ze skupiny zahrnující 1-olefiny s 2 až 10 uhlíkovými atomy, s podmínkou, že je-li tímto dalším olefinem ethylen, je maximální obsah polymerovaného ethylenu asi 10 %, výhodně asi 4 %, je-li olefinem propylen a dalším olefinem 1-olefin se 4 až 10 uhlíkovými atomy, je jeho maximální polymerované množství asi 20 %, výhodně asi 16 %, a je-li olefinem ethylen a dalším olefinem 1-olefin s 3 až 10 uhlíkovými atomy, je jeho maximální polymerované množství asi 10 %, výhodně asi 5 %, c) terpolymer lineárního nebo větveného 1-olefinu s 3 až 8 uhlíkovými atomy a dvou různých olefinů, zvolených ze skupiny zahrnující ethylen a 1-olefiny se 4 až 8 uhlíkovými atomy, s podmínkou, že je-li jedním z různých olefinů ethylen, je maximální obsah

polymerovaného ethylenu asi 5 %, výhodně asi 4 %, a je-li olefinem 1-olefin se 4 až 8 uhlíkovými atomy, je maximální obsah polymerovaného druhého 1-olefinu se 4 až 8 uhlíkovými atomy asi 20 %, výhodně asi 16 %, nebo d) homopolymer a) nebo statistický kopolymer b), jehož rázová houževnatost je modifikována asi 10 až asi 60 % 1) ethylen-propylenového kaučuku s obsahem ethylenu asi 7 až asi 70 %, výhodně asi 10 až asi 40 %, přednostně ethylen-propylenového kaučuku s obsahem ethylenu asi 7 až asi 40 %, 2) kaučuku tvořeného kopolymerem ethylen/1-buten (EBR) s obsahem ethylenu asi 30 až 70 %, 3) kaučuku tvořeného kopolymerem propylen/1-buten (PBR) s obsahem 1-buteny 30 až 70 %, 4) kaučuku tvořeného kopolymerem ethylen/propylen/nekonjugovaný dien (EPDM) s obsahem ethylenu 30 až 70 % a obsahem dienu 1 až 10 %, 5) kaučuku tvořeného terpolymerem ethylen/propylen/buten (EPBR) s obsahem propylenu 1 až 10 % a obsahem butenu 30 až 70 % nebo obsahem propylenu 30 až 70 % a obsahem butenu 1 až 10 %.

1-olefiny s 2 až 8 uhlíkovými atomy, vhodné pro přípravu výše uvedených olefinických polymerních hmot, zahrnují ethylen, propylen, 1-buten, isobutylen, 3-methyl-1-buten, 3,4-dimethyl-1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 3-methyl-1-hexen, 1-hepten apod.

1-olefiny s 3 až 10 uhlíkovými atomy, které je možno použít pro přípravu olefinických polymerních hmot, výše popsaných, zahrnují lineární a větvené olefiny, například ty, jež jsou výše uvedeny jako 1-olefiny s 2 až 8 uhlíkovými atomy a mají alespoň 3 uhlíkové atomy.

Je-li olefinickým polymerem homopolymer ethylenu, má hustotu alespoň $0,91 \text{ g/cm}^3$, a je-li olefinickým polymerem kopolymer ethylenu s alfa-olefinem s 3 až 10 uhlíkovými atomy, má hustotu alespoň $0,91 \text{ g/cm}^3$. Vhodné kopolymery ethylenu zahrnují ethylen/1-buten, ethylen-1-hexen a ethylen/4-methyl-1-penten. Kopolymer ethylenu může být typu HDPE nebo LLDPE a homopolymer ethylenu může být typu HDPE nebo LDPE, LLDPE a LDPE mají nejčastěji hustotu alespoň $0,91 \text{ g/cm}^3$ a HDPE alespoň $0,95 \text{ g/cm}^3$. HDPE je vysokohustotní PE, LDPE nízkohustotní PE a LLDPE je lineární nízkohustotní PE.

Olefinický polymer s modifikovanou rázovou houževnatostí je možno připravit tak, že se nejprve polymeruje 1-olefin s 2 až 8 uhlíkovými atomy za vzniku homopolymeru nebo se tento olefin kopolymeruje s jiným olefinem, zvoleným ze skupiny 1-olefinů se 4 až 10 uhlíkovými atomy, a pak se příslušné monomery polymerují v přítomnosti uvedeného homopolymeru v reaktoru nebo sérii reaktorů. Při praktickém provedení způsobu podle vynálezu je rovněž možno používat mechanických směsí příslušných polymerů, připravených zvlášť.

Výhodné jsou homopolymery a statistické kopolymery ethylenu, propylenu a 1-buteny. Pokud jde o ethylen, přednostně se používá HDPE a LLDPE (vysokohustotní a lineární nízkohustotní PE).

Mezi vhodné formy částic olefinické polymerní hmoty podle vynálezu patří prášek, vločky, granulát, kulové, krychlové částice apod. Formy kulových částic, u nichž póry zaujímají 0,07 objemu, jsou při praktickém provedení způsobu podle vynálezu výhodné a nezbytné pro přípravu roubovaného olefinického polymeru ve formě částic.

Při výrobě se na olefinické polymerní hmotě ve formě částic před reakcí s vinylickým monomerem nebo monomery vytvoří ozařováním volné radikály nebo aktivní místa. Výhodné je ozařování v nepřítomnosti monomeru, i když se přínos takového postupu u jednotlivých monomerů liší. V případě styrenu se ozařováním v nepřítomnosti monomeru dosáhne vyšší konverze monomeru a menšího podílu extrahovatelného rozpouštědlem, který ukazuje na menší rozsah homopolymerace monomerního styrenu.

Olefinická polymerní hmota se ozařuje ionizačním zářením o vysoké energii v dávce v rozmezí asi 10 až $1 \cdot 10^5 \text{ kJ/kg/min}$ po dobu dostatečnou k zahájení tvorby meziproduktů s volnými

radikály, avšak nedostatečnou k želatinaci polymeru. Ionizační záření, používané k vytvoření aktivních míst v olefinické polymerní hmotě by mělo mít energii dostatečnou k proniknutí do hmoty ozařovaného olefinického polymeru. Energie musí být dostatečná k ionizaci molekulární struktury a excitaci atomové struktury, ale nedostatečná k ovlivnění atomových jader. Ionizační záření může být jakéhokoli druhu, ale mezi nejpraktičtější patří elektrony a gamma paprsky. Výhodné jsou elektronové paprsky z elektronového generátoru s akceleračním potenciálem 500 až 4000 kV. Uspokojivé výsledky, pokud jde o úroveň roubování, se dosahují při dávkách ionizačního záření asi 10 až 120 kJ/kg, výhodně alespoň asi 20 kJ/kg, vysílaných obecně rychlostí asi 20 až 50 000 kJ/kg/min. Vyšší dávky v praktickém rozmezí jsou spojeny při daném množství monomeru s vyšší úrovní roubování a vyšší účinností.

Starší termín „rad“, který má hodnotu 10^{-2} J/kg, se obvykle definuje jako takové množství ionizačního záření, při němž dochází k absorpci 10^{-5} J (100 erg) energie na 1 g ozařovaného materiálu bez ohledu na zdroj záření. Obvykle se při praktickém provádění způsobu podle vynálezu absorpce energie ionizačního záření měří známým běžným dosimetrem, v němž čidlem pro absorpci energie je proužek tkaniny, obsahující barvivo, citlivé na ozáření. Termín „rad“ označuje množství ionizačního záření, při němž dochází k absorpci ekvivalentu 10^{-5} J energie na 1 g tkaniny dosimetru, umístěného na povrchu olefinické polymerní hmoty ve formě částic, která je ozařována ve formě lože nebo vrstvy částic.

Ozářené částice olefinické polymerní hmoty, které jsou udržovány ve v podstatě neoxidující atmosféře, jak je podrobněji popsáno dále, se podrobí působení alespoň jednoho vinylického monomeru ve formě kapaliny nebo roztoku, popřípadě zředěného vhodným zřed'ovadlem, výhodně tak, že se kapalný monomer nebo roztok monomeru přidá a/nebo uvede do styku kontrolovanou rychlostí s hmotou ve formě částic, při čemž tato hmota je míchána nebo dopravována jakýmkoli vhodným dopravním prostředkem, a nejvýhodněji tak, že se na ozářenou hmotu ve formě částic uvolní jemná mlha nebo postřik alespoň jednoho monomeru, zatímco částice jsou v pohybu buď vzhledem k sobě navzájem, nebo vzhledem k bodu nebo bodům, z nichž je monomer uvolňován. Zavádění monomeru tímto způsobem usnadňuje jeho rozptýlení, které je výhodné z hlediska rychlosti roubovací reakce. Hmota ve formě částic se výhodně míchá s použitím fluidního lože nebo mechanicky míchaného lože nebo dopravuje, přičemž se materiál pohybuje pomocí dopravního pásu. Účelem je přidávat asi 5 až 80 % hmotnostních vinylického monomeru, vztaženo na celkovou hmotnost olefinické polymerní hmoty a vinylického monomeru, k polymerní hmotě kontrolovanou rychlostí, aby nedocházelo k aglomeraci částic.

Kontrola rychlostí přídatku monomeru a míchání polymerní hmoty je zvlášť důležitá pro dobré rozptýlení, je-li objem přidávané kapaliny relativně malý, a pro omezení tepla a udržení sypkosti částic, je-li objem přidávané kapaliny velký. V určitých ohledech je možno nejvýhodněji způsob kontaktu ozářené olefinické polymerní hmoty s monomerm charakterizovat jako „suchou“ metodu, poněvadž se v podstatě suché částice olefinické polymerní hmoty vystavují jemné mlze monomeru rychlostí, při níž je monomer postupně částicemi hmoty absorbován.

Vinylický monomer, je-li za teploty místnosti kapalný, je možno používat jako takový nebo s rozpouštědlem nebo zřed'ovadlem, které je inertní vzhledem k polymerní hmotě ve formě částic a není polymerovatelné volnými radikály. Je-li za teploty místnosti pevný, může být vinylický monomer používán v roztoku v rozpouštědle, které je inertní, jak uvedeno. Je možno používat směsi čistého monomeru, zředěného monomeru a/nebo rozpuštěného monomeru, zejména používají-li se dva nebo více monomerů. V každém případě, ať je rozpouštědlo nebo zřed'ovalo přítomno nebo nepřítomno, je výše uvedené rozmezí (tj. asi 5 až 80 %) množství vinylického monomeru, reagujícího s olefinickou polymerní hmotou ve formě částic, vztaženo na obsah monomeru.

Je-li použito zřed'ovadlo pro monomer, používá se ho, aby se předešlo přílišnému poklesu konverze monomeru, méně než asi 70, výhodně ne více než asi 50 a přednostně ne více než asi

70, výhodně ne více než asi 50 a přednostně ne více než asi 26 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost monomeru a zřed'ovadla. Ze stejného důvodu není vhodné používat rozpouštědlo v množství větším než je nutné k rozpuštění monomeru.

- 5 Rozpouštědly a zřed'ovadly, vhodnými k provádění způsobu podle vynálezu, jsou sloučeniny, které jsou, jak výše uvedeno, inertní a mají konstantu přenosu řetězce nižší než asi $1 \cdot 10^{-3}$. Vhodná rozpouštědla a zřed'ovadla zahrnují ketony, jako je aceton, alkoholy, jako je methanol, aromatické uhlovodíky, jako je benzen a xylen, a cykloalifatické uhlovodíky, jako je cyklohexan.
- 10 Při výrobě se ozářená olefinická polymerní hmota ve formě částic udržuje ve v podstatě neoxidující atmosféře, například pod inertním plynem, po dobu, kdy jsou v ní přítomny volné radikály. Olefinická polymerní hmota se v této atmosféře udržuje i po dobu tvorby volných radikálů. Důvodem je skutečnost, že při vystavení oxidující atmosféře, jako je vzduch, přecházejí volné radikály na peroxyradikály, které snižují viskozitu polymerní hmoty nebo ji degradují,
- 15 a tak způsobují podstatné snížení molekulové hmotnosti se současným zvýšením rychlosti toku taveniny. Kromě toho u některých monomerů, například styrenu a butylmethakrylátu, narušuje přítomnost velkého množství vzduchu během reakce s ozářeným polymerem průběh roubovací polymerace samotné. Proto se ozařování polymeru provádí ve v podstatě neoxidující atmosféře a tyto podmínky platí i pro následující reakci ozářených částic s vinylickým monomerem nebo
- 20 monomery.

Zbylé volné radikály, přítomné v olefinické polymerní hmotě po skončení reakce s monomerem, je nutno deaktivovat, výhodně zahřátím částic, předtím, než se částice vystaví působení vzduchu nebo jiného oxidujícího plynu. Jinak by produkt neměl stabilitu pro skladování, tj. v průběhu

25 času by docházelo k degradaci roubovaného polymerního produktu. Proto není možno vystavit roubované částice oxidačnímu prostředí v reaktorech ani ve spojovacím potrubí, dokud nedojde k deaktivaci volných radikálů.

Kromě toho, že je nutno deaktivovat zbylé volné radikály, je na druhé straně nutno zabránit jejich deaktivaci dříve, než dojde k roubování, neboť volné radikály jsou nutné jako iniciační místa pro polymeraci vinylických monomerů. Vzhledem k tomu, že k deaktivaci volných radikálů dochází při zahřívání, například při teplotě asi 110 °C a vyšší, je nutno při procesu roubovací polymerace pečlivě kontrolovat teplotu, aby bylo možno využít výhody vyšší reaktivity mezi ozářenou olefinickou polymerní hmotou a monomerem, která se může vyskytovat

30 při zvýšené teplotě, a zároveň současně potlačit tendenci k deaktivaci radikálů.

V mnoha případech je polymerační reakce, pokud se provádí při teplotě místnosti, dokončena po asi 30 až 60 minutách. V některých případech může v důsledku reakční exotermie docházet ke zvýšení teploty polymeru, například na až asi 80 °C. Z použití teplot značně nižších než teplota místnosti při ozařování nevyplývá žádná výhoda, a proto jsou v tomto stupni výhodné teploty asi

40 10 až 85 °C. Ve stupni roubovací polymerace je možno používat teplot asi 10 až 100 °C, ale výhodná je teplota asi 10 až 70, přednostně asi 10 až 50 °C.

Maximální teplota, jíž je olefinický polymer ve formě částic vystaven během ozařování a roubování, závisí také na teplotě tání polymerní hmoty. Protože je nutno zabránit tavení, je výhodné, aby teplota polymerní hmoty byla v těchto stupních značně, například o alespoň 20 °C, nižší než teplota tání polymeru. Například v případě polymerů 1-butenu by teplota ozařování a roubování neměla překročit asi 85 °C.

45

Pro optimální využití volných radikálů, vzniklých při ozařování, a také z praktických důvodů, se ozářený polymer přímo z ozařovací komory vede přímo do reaktoru pro roubovací polymeraci. Mezi stupněm ozařování a stupněm roubovací polymerace však není vyloučena doba zdržení při teplotě místnosti asi 2 až 30 min nebo dokonce až asi 2 h. Aby však nedošlo k přílišnému

50

úbytku radikálů, neměl by ozářený polymer mít před vstupem do roubovacího reaktoru prostoj delší než asi 2 h (při teplotě místnosti). Tato doba zdržení činí nejčastěji asi 2 až 10 min.

Výraz „v podstatě neoxidující“, který se zde používá pro prostředí nebo atmosféru, které je ozářená olefinická polymerní hmota vystavována před deaktivací zbylých volných radikálů, znamená prostředí, v němž je koncentrace aktivního kyslíku, tj. koncentrace kyslíku ve formě, v níž reaguje s volnými radikály ozářené hmoty, nižší než asi 15, výhodně nižší než asi 5 a přednostně nižší než asi 1 % objemové. Nejvýhodnější koncentrace aktivního kyslíku je maximálně 0,004 % objemového. S tímto omezením může neoxidující atmosféru tvořit jakýkoli plyn nebo směs plynů, která je oxidačně inertní vůči volným radikálům v olefinické polymerní hmotě, například dusík, argon, helium a oxid uhličitý.

Jako vinylický monomer může být použita kterákoli monomerní vinylická sloučenina, schopná polymerace volnými radikály, která má vinylický zbytek $H_2C=CR-$, kde R představuje vodík nebo methylovou skupinu, připojen k přímému nebo rozvětvenému alifatickému řetězci nebo k substituovanému nebo nesubstituovanému aromatickému, heterocyklickému nebo alicyklickému kruhu mono- nebo polycyklické sloučeniny. Typickými substituujícími skupinami mohou být alkylová skupina, hydroxyalkylová skupina, arylová skupina a halogen. Vinylický monomer je obvykle členem těchto skupin:

- 1) vinyl-substituované aromatické, heterocyklické nebo alicyklické sloučeniny, zahrnující styren, vinylnaftalen, vinylpyridin, vinylpyrrolidon, vinylkarbazol a jejich homology, například alfa-methylstyren, para-methylstyren, methylchlorstyren, methylvinylpyridin a ethylvinylpyridin,
- 2) vinylestery aromatických a nasycených alifatických kyselin, zahrnující vinylformiát, vinylacetát, allylacetát, vinylchloracetát, vinylkyanacetát, vinylpropionát a vinylbenzoát, a
- 3) nenasycené alifatické nitrily, karboxylové kyseliny a jejich deriváty, zahrnující akrylonitril, methakrylonitril, akrylamid, methakrylamid, kyselinu akrylovou, akryláty, jako je methylakrylát, ethylakrylát, hydroxyethylakrylát a butylakrylát, kyselinu methakrylovou, kyselinu ethakrylovou, methakryláty, jako je methylmethakrylát, ethylmethakrylát, butylmethakrylát, benzylmethakrylát, fenylethylmethakrylát, fenoxylethylmethakrylát, hydroxypropylmethakrylát, a maleinanhydrid. Mohou být rovněž použity divinylické sloučeniny, polymerovatelné volnými radikály, jako je butadien a isopropen, které nemají tendenci síťovat za podmínek polymerace volnými radikály. Je možno použít více monomerů ze stejné nebo různých skupin.

Z různých vinylických monomerů, které je možno použít, jsou výhodné styren, akrylonitril, methylmethakrylát a butylakrylát. Tímto způsobem je možno na olefinickou polymerní hmotu naroubovat současně i dva nebo více monomerů, přičemž na olefinickém polymerním řetězci v závislosti na relativní reaktivitě použitých monomerů vzniknou různé naroubované homopolymerní nebo kopolymerní větve. Alfa-methylstyren a maleinanhydrid se roubojí, ale nehomopolymerují. Proto je nutno je používat v kombinaci s jinou vinylickou sloučeninou, s kterou kopolymerují a která má větší tendenci k polymeraci iniciované volnými radikály, jako je styren.

Úroveň roubování, dosahovaná tímto způsobem, je závislá na několika faktorech, zahrnujících radiační dávku, použitou při ozařování (která určuje počet vzniklých volných radikálů), množství monomeru, použitého k reakci s ozářenou olefinickou polymerní hmotou, a dobu a teplotu reakce s monomerem. Úroveň roubování ovlivňují rovněž další faktory, například velikost částic a porozita olefinického polymeru, použitý monomer a rychlost jeho dávkování při kontaktu s polymerem, přičemž některé ovlivňují, zda roubování probíhá na povrchu nebo rovnoměrně v polymerní částici, a jiné mají vliv na délku řetězce a rozsah tvorby homopolymeru. Volba

těchto proměnných se tedy provádí s ohledem na dosažení požadované úrovně roubování. Výhodná je úroveň asi 50 % polymerovaného vinylického monomeru v roubovaném kopolymeru, vztaheno na hmotnost roubovaného olefinického polymerního produktu. Vyšší radiační dávka podporuje při dané teplotě roubovací reakce a velikosti přídatku monomeru vyšší úroveň roubování a účinnost roubování; větší přírůstek monomeru podporuje za jinak stejné dávky a reakční teploty vyšší úroveň roubování.

Vyšší úroveň roubování se dosahuje také u olefinických polymerů, majících vyšší stupeň krystalinity; výhodná je hodnota alespoň asi 30 %, měřeno rentgenovou difrakcí. Takové polymery hůře podléhají rychlé deaktivaci přítomných volných radikálů, neboť deaktivací proces je rychlejší v nekystalické fázi polymeru než v jeho krystalické fázi. Stupeň krystalinity obchodních krystalických polypropylenů je asi 60 % a více.

Ozářená olefinická polymerní hmota by měla být udržována ve styku s monomerem po dobu alespoň asi 3 min, výhodně alespoň asi 10 min v pološaržovitém procesu a výhodně asi 30 až asi 60 min při kontinuálním procesu. Při dané dávce a úrovni přídatku monomeru má delší doba styku za následek vyšší úroveň roubování až do maximální doby styku, která se může měnit při různých dávkách, monomerech a velikostech přídatku monomeru. Obecně není nutná doba styku delší než asi 3 až 4 h.

Doba styku se lépe vyjadřuje pomocí rychlosti dávkovacího monomeru. Při výrobě může být rychlost dávkování monomeru co nejnižší a minimální dávka je diktována kapacitou dostupného zařízení a ekonomickými úvahami. Je možno používat dávkování alespoň asi 0,1 pph/min, výhodně asi 1,5 až asi 65 pph/min, přednostně asi 2,0 až asi 60 pph/min (tj. dílu na 100 dílu polymeru za minutu).

Po reakci olefinické polymerní hmoty s monomerem se získaný roubovaný polymer, stále udržovaný ve v podstatě neoxidujícím prostředí, podrobí ošetření, výhodně zahřátím, vedoucím k prakticky úplné deaktivaci veškerých v něm zbylých volných radikálů. Tím je v podstatě vyloučena možnost vzniku peroxyradikálů v roubovaném kopolymeru po jeho vystavení vzduchu. Uvedené radikály by mohly způsobit snížení viskozity nebo degradaci polymeru. Ve většině případů je teplota deaktivace alespoň asi 110, výhodně alespoň asi 120 °C. Je možno používat i vysoké teploty až asi 250 °C, ale výhodné je volit deaktivací teplotu tak, aby byla pod teplotou tání roubovaného polymeru, obecně maximálně asi 150 °C pro roubované kopolymery polypropylenu a maximálně asi 100 °C pro roubované kopolymery polybutenu. Výhodná deaktivací teplota je tedy pro roubované kopolymery polypropylenu asi 120 až 150 °C a pro roubované kopolymery polybutenu asi 85 až 100 °C. Obvykle postačuje zahřívání na deaktivací teplotu po dobu alespoň asi 20 min. Deaktivaci volných radikálů je možno provádět také s použitím přísady, například methylmerkaptanu, která funguje jako zachytávač volných radikálů.

Veškerý nezreagovaný vinylický monomer se z roubovaného kopolymeru odstraňuje před deaktivací radikálů, v jejím průběhu nebo po ní. Pokud se odstraňování provádí před deaktivací nebo při ní, udržuje se v podstatě neoxidující prostředí. V jednom výhodném provedení se monomer z roubovaného kopolymeru stripuje v proudě dusíku nebo jiného inertního plynu při zvolené deaktivací teplotě, například asi 140 °C u polypropylenových roubovaných kopolymerů. V kontinuálním procesu je možno roubovaný kopolymer přivádět do fluidního lože a deaktivovat zahříváním na zvolenou teplotu a výstupní plyn kondenzovat k odstranění monomeru, vynášeného v proudě dusíku.

Roubovaná olefinická polymerní hmota podle vynálezu se připravuje roubováním alespoň jednoho vinylického monomeru, iniciovaným volnými radikály, na místa volných radikálů na surové olefinické polymerní hmotě ve stavu, jak byla polymerována, ve formě částic o hmotnostní střední hodnotě průměru asi 0,4 až 7 mm, povrchové ploše alespoň 0,1 m²/g a podílu

objemu pórů alespoň asi 0,07, tzn. že 7 % objemu činí póry, přičemž více než 40 % pórů v částici má průměr větší než 1 μm . Výhodně má průměr větší než 1 μm více než 50 % pórů v částici a přednostně více než 90 % pórů v částici. Podíl objemu pórů je výhodně alespoň 0,12, přednostně alespoň 0,20. Pro přípravu roubované olefinické polymerní hmoty podle vynálezu je kritický jak
 5 objem pórů alespoň asi 0,07, tak průměr pórů, kde průměr větší než 1 μm má více než 40 % pórů v částici. Surové olefinické polymerní hmoty s touto kombinací objemu pórů a průměru pórů nebyly donedávna obchodně dostupné. V takové olefinické polymerní hmotě probíhá roubování i polymerace vinylického monomeru uvnitř hmoty částic i na jejich vnějším povrchu, a tak vzniká v podstatě rovnoměrná distribuce roubovaného polymeru v částici olefinického polymeru.
 10 Obchodně dostupné polymery ethyleny a propyleny ve formě částic bez těchto charakteristik, i když mají přiměřeně velkou povrchovou plochu a vysokou porozitu, neposkytují roubované kopolymery s vnitřním roubováním nebo rovnoměrnou distribucí roubovaného kopolymeru, protože postrádají kombinaci požadovaného průměru pórů a velkého podílu objemu pórů, nezbytnou pro výrobu roubovaného olefinického polymerního produktu podle vynálezu.

15

Přehled obrázků na výkresech

Roubovaný olefinický polymerní produkt podle vynálezu je popsán v souvislosti s připojenými
 20 výkresy, na nichž:

Obr. 1 je 125x zvětšená fázově kontrastní mikrotomová mikrofotografie průřezu částicí rovnoměrně roubovaného surového homopolymerního propylenového produktu podle příkladu 8, obsahující světlé oblasti, jichž se týkají příklady 1, 2 a 3, které jsou bohaté na homopolymerní
 25 propylenovou hmotu, roubovanou polystyrenem v celé částici.

Obr. 2 je 125x zvětšená fázově kontrastní mikrotomová mikrofotografie průřezu částicí roubovaného běžného homopolymerního propylenového produktu příkladu 38, obsahujícího světlé oblasti, jichž se týkají příklady 4, 5 a 6, které jsou bohaté na homopolymerní propylenovou
 30 hmotu, roubovanou polystyrenem v podstatě na obvodu jádra částice, tj. s vytvořeným obalem kolem jádra částice z propylenového polymeru. Tmavé oblasti, jichž se týká příklad 7, jsou tvořeny v podstatě neroubovaným homopolymerem propyleny.

Na obrázcích je možno pozorovat mikrostrukturní rozdíly mezi roubovaným homopolymerem propyleny podle vynálezu a roubovaným homopolymerem propyleny, vyrobeným roubováním na
 35 běžnou částici propylenového homopolymeru s malým průměrem pórů a nízkou porozitou. Na obr. 1, který znázorňuje částici roubovaného propylenového homopolymeru podle vynálezu, tj. částici produktu příkladu 8, jsou oblasti vysoké koncentrace polystyrenu, tj. polystyrenu naroubovaného na propylenový homopolymer, patrné nejen na povrchu částice, ale hluboko
 40 v celém jejím vnitřku. Přítomnost polystyrenu v těchto oblastech byla potvrzena IR mikroskopem s Fourierovou transformací. V částici produktu příkladu 38, připraveného z typického obchodně dostupného propylenového homopolymeru ve formě částic, znázorněného na obr. 2, je vysoký obsah polystyrenu v podstatě omezen na oblasti kolem vnějšího povrchu částice. Pokud se styren vůbec vyskytuje uvnitř částice, je jeho obsah ve vnitřku částice nízký, což ukazuje na v podstatě
 45 neroubované jádro z homopolymerního propyleny. Tento fakt byl potvrzen IR mikroskopii, neboť mikroskop neukázal žádný obsah polystyrenu uvnitř částice.

Kromě ozařování je možno v olefinické polymerní hmotě ve formě částic vytvořit místa volných radikálů nebo aktivní místa působením organické sloučeniny, která je polymeračním iniciátorem,
 50 tvořícím volné radikály a má poločas rozkladu při použité teplotě asi 1 až 240, výhodně asi 5 až 100 a přednostně asi 10 až 40 min. Výhodnou skupinu iniciátorů tvoří organické peroxidy, zvláště takové, které tvoří alkoxyradikály. Rovněž je možno používat azosloučeniny, jako je

azobisisobutyronitril. Do široké koncepce vynálezu spadají i anorganické peroxidy, avšak nejsou výhodné. Je možno používat dva nebo více iniciátorů se stejným nebo různým poločasem.

Uvedený způsob je možno používat k výrobě roubovaných olefinických polymerů z jakékoli olefinické polymerní hmoty ve formě částic, která má podíl objemu pórů alespoň 0,04. Je však výhodné provádět roubování u olefinických polymerů s podílem objemu pórů alespoň 0,07, u nichž má více než 40 % pórů průměr větší než 1 μm . Přednostně má olefinický polymer, používaný podle vynálezu podíl objemu pórů alespoň asi 0,20 a více než 90 % pórů má průměr větší než 1 μm , povrchová plocha je alespoň 0,1 m^2/g a hmotnostní střední hodnota průměru leží v rozmezí asi 0,4 až 7 mm.

Příklady provedení vynálezu

Dále jsou uvedeny příklady pro osvětlení roubovaného olefinického polymeru podle vynálezu.

Pokud je v příkladech zmiňován lisovaný polymer nebo kopolymer, byl vyroben vstřikováním produktu ve formě částic ve dvou stupních za těchto podmínek: Teplota trysky 232 °C, teplota válce asi 230 °C, doba vstřikování v prvním stupni 10 s, doba vstřikování ve druhém stupni 10 s, teplota vody na vstupu do formy 66 °C, doba chlazení 20 až 30 s, doba otevření formy 2s.

Uvedené podíly objemu pórů byly stanoveny metodou rtuťové porozimetrie, při níž se měří objem rtuti, absorbované částicemi. Objem absorbované rtuti odpovídá objemu pórů.

Povrchová plocha byla měřena metodou BET.

Příklad 1

Tento příklad ilustruje roubovaný olefinický polymer podle vynálezu a způsob jeho výroby.

a) Ozařování polymeru

Použije se jemně rozmělněný propylenový homopolymer, obchodně dostupný od fy HIMONT Italia S.p.A. pod označením LBD-520A, s těmito vlastnostmi: nominální rychlost toku taveniny (metoda ASTM D 1238-82, podmínka L) 22,7 dg/min, vnitřní viskozita (metoda J.H. Elliotta a d., J. Applied Polymer Sci. 14, 2947 až 2963, 1970 - polymer rozpuštěn v dekahydronaftalenu při 135 °C) 1,89 dl/g, extrahovatelnost v methylenchloridu 2,0 % hmotnostní, povrchová plocha (BET) 0,38 m^2/g , hmotnostní střední průměr 1,88 mm a podíl objemu pórů (metoda rtuťové porozimetrie) 0,45. Více než 90 % pórů v porézních částicích má průměr větší než 1 μm .

Z 270 g polypropyleny, v podstatě neobsahujícího aktivní kyslík, se na pohyblivém dopravníku vytvoří práškové lože o tloušťce přibližně 2 cm, které se nechá s dopravníkem procházet elektronovým paprskem, vytvářeným Van de Graaffovým generátorem 2 MeV, pracujícím s proudem v paprsku 312 μA . Rychlost dopravníku se nastaví tak, aby docházelo k absorpci povrchové dávky 40 kJ/kg, dodávané rychlostí asi 300 kJ/kg/min. Prostředí nebo atmosféra v uzavřené ozařovací komoře je tvořena v podstatě plynným dusíkem a obsah aktivního kyslíku se udržuje pod 0,04 % objemového. Komora má teplotu místnosti, tj. asi 23 °C.

b) Reakce s roubovacím monomerem

Ozářený polypropylen se z ozařovací komory dopravuje do polymeračního reaktoru pro roubování při teplotě místnosti, tj. 23 °C. V reaktoru se míchá a postříkuje 30 g kapalného

monomerního styrenu (10 % styrenu, vztaženo na celkovou hmotnost styrenu a polypropylenu), přidávanými k míchanému prášku rychlostí asi 60 ml/min. V reaktoru i v dopravním systému pro dopravu ozářených částic z ozařovací komory do polymeračního reaktoru se udržuje dusíková atmosféra, aby množství aktivního kyslíku bylo nižší než 0,004 % objemového. Doba prodlevy mezi působením elektronového paprsku na polypropylen a reakcí s monomerním styrenem je asi 2 min.

Teplota prášku při reakci s monomerem vzroste vlivem reakční exotermie asi o 20 °C. Směs styrenu a polypropylenu se míchá 30 min.

c) Desaktivace zbylých volných radikálů

Po dokončení roubovací reakce se reaktor proudem ohřátého dusíku, získaného pomocí elektrického vyhřívacího pláště, zahřeje na 140 °C a udržuje se na této teplotě 30 min. Průtok dusíku je dostatečně vysoký, aby byla dostatečným přestupem tepla jednak minimalizována doba potřebná k ohřevu, a jednak zajištěn dostatečný přestup hmoty k odstranění veškerého nezreagovaného monomerního styrenu. Sypký pevný produkt, který zbyl v reaktoru, měl hmotnost přibližně 295 g. Infračervenou analýzou tohoto produktu byl zjištěn obsah polystyrenu 8,4 % hmotnostního. Obsah nezreagovaného monomerního styrenu byl nižší než 25 ppm. Infračervenou analýzou nerozpustného podílu produktu, který zbyl po Soxhletově extrakci methylenchloridem při 65 °C po dobu 2 h, byl zjištěn obsah polystyrenu v roubovaném polypropyleny 8,8 % hmotnostního. Rozpustnost produktu v methylenchloridu byla 2,1 % hmotnostního, rozpustný podíl z extrakce obsahoval nízkomolekulární polypropylen, roubovaný polystyrenem, a homopolymer styrenu. Celkový obsah polystyrenu v podílu, rozpustném v methylenchloridu, byl 11,3 % hmotnostního, přičemž z hmotnostní bilance vyplývá, že pouze malá část z tohoto množství představuje homopolymer styrenu.

Rychlost toku taveniny (MFR) surového roubovaného kopolymeru byla 324 dg/min. MFR roubovaného kopolymeru i výše uvedená MFR výchozího surového polypropylenu byly měřeny na roztaveném polymeru. K měření MFR těchto polymerů i dalších produktů, popsanych v následujících příkladech, byl použit postup podle ASTM D 1238, podmínka L.

Výsledky zkoušek, prováděných na roubovaném polymeru ke stanovení jeho pevnosti, jsou uvedeny v tabulce I, spolu s výsledky zkoušek, prováděných a) na fyzikální směsi polypropylenu a polystyrenu se stejným obsahem polystyrenu jako v roubovaném polymeru a b) na polypropyleny, použitým jak k výrobě roubovaného kopolymeru, tak směsi.

Ohybový modul a pevnost v ohybu v tomto a dalších příkladech byly měřeny podle ASTM D 790.

Tabulka I

	roubovaný kopolymer PP-PS* (8,4 % PS)	směs PP-PS** (8,4 % PS)	PP
ohybový modul jako 1% sečna, MPa	1841	1579	1393
pevnost v ohybu MPa	57	52	47

* PP – polypropylen, PS – polystyren

** MFR 146 dg/min na roztaveném polymeru

Stabilita produktu

5 Polypropylen, roubovaný 10 % polystyrenu, vyrobený popsáním způsobem, avšak s tím, že ve stupni b) se použije rychlost přídavku styrenu 50 ml/min a doba míchání 60 min, má MFR, měřenou na částicích, těsně po vyrobení 38 dg/min, po 1 týdnu 37,5 dg/min a po 1 měsíci 42,3 dg/min. Naproti tomu, kopolymer roubovaný 9,6 %, vyrobený popsáním způsobem, ale s tím, že ve stupni b) je přidáván styren rychlostí 44 ml/min a deaktivací stupeň c) je vynechán (reaktor se při teplotě místnosti proplachuje dusíkem a ponechá se na této teplotě 60 min k odstranění veškerého nezreagovaného styrenu), má těsně po vyrobení MFR 119 dg/min, po 10 1 týdnu 620 dg/min a po 1 měsíci 871 dg/min, což ukazuje na degradaci polymeru, pokračující od doby vzniku.

15 Rovněž podíl mezi MFR roubovaného polypropylenu a MFR výchozího polypropylenu je značně nižší v případě roubovaného kopolymeru, vyráběného způsobem podle vynálezu než v případě roubovaného kopolymeru, vyrobeného způsobem, při němž se nedesaktivují zbylé volné radikály.

Příklady 2 až 5

20 Použije se postup a přísady podle příkladu 1, avšak množství styrenu se mění, jak je uvedeno v tabulce II, tj. v příkladu 2 se použije 240 g polypropylenu a 60 g styrenu, v příkladu 3 180 g polypropylenu a 120 g styrenu, v příkladu 4 150 g polypropylenu a 150 g styrenu a v příkladu 5 120 g polypropylenu a 280 g styrenu, a rychlost přídavku styrenu ve stupni b) se obvykle pohybuje od 40 do 50 ml/min.

30 Výsledky analytických měření a zkoušek vlastností všech získaných kopolymerů polypropylenu roubovaného styrenem jsou uvedeny v tabulce II spolu s výsledky, získanými u fyzikálních směsí polypropylenu (stejný polypropylen, s jakým byly vyráběny roubované kopolymery) a polystyrenu s v podstatě stejným obsahem polystyrenu jako v roubovaných kopolymerech. Pevnosti v tahu a tažnosti, uvedené v tabulce II, byly stejně jako ve všech dalších příkladech měřeny podle ASTM D 638.

35 Příklady 6 a 7

Použije se postup a přísady podle příkladu 4, avšak dávka ve stupni a) je v příkladu 6 10 kJ/kg a v příkladu 7 120 kJ/kg, rychlost přídavku monomeru ve stupni b) je 55 až 65 ml/min a použije se 200 g polypropylenu a 200 g styrenu. V příkladu 6 se ozařuje rychlostí 7,5 kJ/kg/min. 40 Výsledky analytických měření a zkoušek vlastností, prováděných na dvou získaných kopolymerech polypropylenu, roubovaných styrenem, jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

	př. 2	př. 3	př. 4	př. 5	př. 6	př. 7	PP-PS**	PP-PS**	PP-PS**	100 % PP*
přidavek styrenu, % hmotn.	20	40	50	70	50	50				
% PS ve směsi										
% PS po roubování v pevné látce, IR	16,6	34,6	37,3	47,0	30,5	40,1				
% PS v podílu nerozp. v CH ₂ Cl ₂ -, IR	17,8	34,2	38,6	44,3	31,2	40,1				
% PS v podílu rozp. v CH ₂ Cl ₂ -, IR	18,7	26,2	38,7	47,9	25,1	41,3				
podíl rozpustný v CH ₂ Cl ₂ , % hmotn.	2,1	2,1	2,2	2,2	2,1	2,0				
MFR (dg/min)	30	2,6	2,3	0,6	4,4	20,6	24	27	21	
pevnost v tahu, MPa		35,9	32,7	35,5	39,0	26,9	32,1	28,9	31,5	32,0
tažnost, %	3,4	2,1	2,2	3,6	1,6	5,5	3,2	2,5	11,9	
ohybový modul jako 1% sečna, MPa	1979	2165	2199		2144		1799	1896	2123	1393
pevnost v ohybu, MPa	62,1	66,9	66,2	62,7	68,3	53,1	57,2	50,3	56,5	46,9

* polypropylen pro výrobu roubovaných kopolymerů i směsí

** směs polypropylenu (PP) a polystyrenu (PS)

CZ 287191 B6

Příklady 8 až 11

Použije se postup a přísady podle příkladu 1 s tím, že se použije 210 g polypropylenu a 90 g styrenu, styren (kapalina) se v příkladech 9, 10 a 11 ředí různým množstvím methanolu a styren zředěný methanolem se nastříkuje na polymer v příkladu 9 rychlostí asi 50 ml/min, v příkladu 10 asi 40 ml/min a v příkladu 11 asi 57 ml/min. Úroveň roubování a dosažené rychlosti toku taveniny jsou uvedeny v tabulce III. Produkt příkladu 8 obsahoval 26,4 % hmotnostních polystyrenu podle IR analýzy získaného pevného roubovaného kopolymeru a 53 % hmotnostních polystyrenu podle IR analýzy frakce, rozpustné v dichlormethanu.

Tabulka III

př.	methanol g	polystyren, % hmotn. IR podílu nerozpustného v CH ₂ Cl ₂	MFR* dg/min
8	0	22,8	5,7
9	45	27,1	15,7
10	90	19,6	22,8
11	180	11,0	55,9

* měřeno na částicích

Kontrolní pokus 1

Tento pokus ukazuje výhodnost ozařování polymerní hmoty před jejím vystavením působení vinylického monomeru.

31,5 g stejného polypropylenu jako v příkladu 1 se umístí do baňky, která se zataví a čistí po dobu 30 min proudem dusíku. Pak se do baňky vstříkne 13,5 g kapalného styrenu a polypropylen se styrenem se míchá po dobu 5 min. Směs se ozařuje elektronovým paprskem 2 MeV do dávky 40 kJ/kg (rychlost ozařování asi 300 kJ/kg/min). Směs se 30 min míchá, pak se 30 min chladí v olejové lázni o teplotě 140 °C a suší 2 h ve vakuové sušárně při 80 °C.

Obsah polystyrenu v získaném produktu je podle výsledku IR analýzy pouze 6,2 % hmotnostních. Podíl nerozpustný v methylenchloridu činí 5,2 % roubovaného polystyrenu. Frakce, rozpustná v methylenchloridu, obsahuje 49 % hmotnostních polystyrenu. Rozpustná frakce činí 3,6 % hmotnostních produktu. Hmotnostní bilance ukazuje, že se vytvořil styrenový homopolymer. Rychlost toku taveniny roubovaného kopolymeru je 500 dg/min.

Kontrolní pokusy 2 až 4

Použije se postup a přísady, podobné jako v příkladu 8, avšak místo dusíku se použije vzduch, jak je uvedeno v tabulce IV, a v pokusu 3 se vynechává stupeň c). Výsledky jsou uvedeny v tabulce IV.

Tabulka IV

pokus	vzduch	polystyren, % hmotn. IR podílu nerozp. v CH ₂ Cl ₂	MFR**, dg/min
2	stupeň a)	25,1	123
3	stupeň b)*	0	>1000
4	stupeň c)	27,0	471

* stupeň c) vynechán

** měřeno na částicích

Příklad 12

Použije se postup a přísady, podobné jako v příkladu 1, avšak použije se polypropylen o rychlosti toku taveniny 6,9 dg/min, podílu objemu pórů 0,33, povrchové ploše (BET) 0,34 m²/g a s více než 90 % pórů o průměru větším než 1 μm (LBD 406A, obchodně dostupný u fy HIMONT Italia S.p.A.), 200 g polypropyleny a 200 g styrenu a rychlost přídavku styrenu asi 50 ml/min. Výsledný pevný roubovaný kopolymerní produkt obsahuje 41,2 % hmotnostních polystyrenu, stanoveno pomocí IR produktu, a má rychlost toku taveniny 1,2 dg/min, měřeno na dílci, vylisovaném z produktu.

Příklady 13 až 16

Použije se postup a přísady, podobné jako v příkladu 1, avšak použije se polypropylen Pro-fax 6801 o vnitřní viskozitě 5,04 dl/g, rychlosti toku taveniny 0,3 dg/min, povrchové ploše (BET) 2,5 m²/g, podílu objemu pórů (rtuťovou porozimetrií) 0,15, hmotnostním středním průměru (Dw) 0,21 mm, objemové hustotě 0,53 g/ml a rozpustnosti v methylenchloridu 0,5 % hmotnostních. Žádný z pórů v částicích neměl průměr větší než 1 μm. Vlastnosti polypropyleny se stanovují stejnými postupy jako u polypropyleny podle příkladu 1.

Reakční doba je v příkladu 13 60 min, celková hmotnost polypropyleny a styrenu je v příkladu 14, 15 a 16 400 g a rychlost přídavku styrenu je v příkladu 13 asi 50 ml/min a v příkladech 14, 15 a 16 asi 40 až 60 ml/min.

Analytické výsledky pro všechny čtyři kopolymery propyleny, roubované polystyrenem, jsou uvedeny v tabulce V. Morfologické studie ukazují, že roubovaný kopolymer je soustředěn u vnějšího povrchu částic a tvoří kolem polypropylenového jádra částice slupku roubovaného kopolymeru.

30 Tabulka V

	př. 13	př. 14	př. 15	př. 16
styren, % hmotn.	10	30	50	70
polystyren, % hmotn., IR pevného roubovaného produktu	8,1	23,9	49,3	48,1
polystyren, % hmotn., IR podílu nerozpustného v CH ₂ Cl ₂	8,0	24,2	49,3	49,3
polystyren, % hmotn., IR podílu rozpustného v CH ₂ Cl ₂	60	72	79	90
podíl rozpustný v CH ₂ Cl ₂ , % hmotn.	0,1	0,4	0,5	0,5
MFR, dg/min*	0,33	0,27	0,10	0,02

* měřeno na vylisovaném dílci

Příklady 17 až 20

Použije se postup a přísady, podobné jako v příkladu 1, avšak místo styrenu se použije n-butylmethakrylát (BMA), přičemž se v příkladu 17 použije 270 g polypropyleny a 30 g BMA, v příkladu 18 210 g polypropyleny a 90 g BMA, v příkladu 19 150 g polypropyleny a 150 BMA a v příkladu 20 90 g polypropyleny a 210 g BMA. Výsledky testů jsou uvedeny v tabulce VI.

Tabulka VI

	př. 17	př. 18	př. 19	př. 20
BMA, % hmotn.	10	30	50	70
poly(BMA), % hmotn., IR pevného roubovaného produktu	8,2	26,8	46,9	68,3
poly(BMA), % hmotn., IR podílu nerozpustného v CH ₂ Cl ₂	7,0	29,1	-	68,0
poly(BMA), % hmotn., IR podílu rozpustného v CH ₂ Cl ₂	37,0	28,2	96	65,1
podíl rozpustný v CH ₂ Cl ₂ , % hmotn.	2,0	2,3	1,8	2,0
MFR, dg/min*	320	58	27	0,8
pevnost v tahu, MPa	29,6	22,2	15,6	11,7
tažnost, %	9,7	16,3	25,1	25,2
prodloužení při přetržení, mm (ASTM D-638)	rychlé přetržení	72	292	242
ohybový modul jako 1% sečna, MPa	1310	910	600	434
pevnost v ohybu, MPa	42,7	29,6	19,3	13,1

* měřeno na vylisovaném dílci

5

Příklady 21 až 24

- 10 Použije se postup a přísady jako v příkladech 13 až 16, avšak místo styrenu se použije n-butylmethakrylát (BMA) a přidává se rychlostí asi 40 až 60 ml/min.

- 15 Výsledky testů pro všechny čtyři kopolymery propylenu, roubované poly(n-butylmethakrylátem), jsou uvedeny v tabulce VII. Morfologické studie ukazují, že tvorba roubovaného polymeru se soustředila u vnějšího povrchu částic, takže se kolem polypropylenového jádra částice vytvořila slupka roubovaného kopolymeru.

Tabulka VII

	př. 21	př. 22	př. 23	př. 24
BMA, % hmotn.	10	30	50	70
poly(BMA), % hmotn., IR pevného roubovaného produktu	7,9	27,8	46,6	63,5
poly(BMA), % hmotn., IR podílu nerozpustného v CH ₂ Cl ₂	9,9	28,8	47,7	68,0
poly(BMA), % hmotn., IR podílu rozpustného v CH ₂ Cl ₂	100	80	76	79,5
podíl rozpustný v CH ₂ Cl ₂ , % hmotn.	0,3	0,6	0,7	0,9
MFR, dg/min*		10,3	5,1	

- 20 * měřeno na vylisovaném dílci

Příklady 25 až 27

- 25 Použije se postup a přísady jako v příkladu 1, avšak místo styrenu se použije n-butylakrylát, přičemž se v příkladu 25 použije 360 g polypropylenu a 40 g n-butylakrylátu, v příkladu 26 312 g polypropylenu a 88 g n-butylakrylátu a v příkladu 27 200 g polypropylenu a 200 g

- n-butylakrylátu a polypropylen (LBD-406A, obchodně dostupný od fy HIMONT Italia S.p.A.) má nominální rychlost toku taveniny 6,9 dg/min, vnitřní viskozitu 2,4 dl/g, rozpustnost v methylenchloridu 1,4 % hmotnostních, povrchovou plochu (BET) 0,34 m²/g, podíl objemu pórů (rtuťovou porozimetrií) 0,33 a více než 90 % pórů o průměru větším než 1 μm. Výsledky testů a měření, prováděných na získaných polymerech propylenu, roubovaných n-butylakrylátem, jsou uvedeny v tabulce VIII.

Tabulka VIII

	př. 25	př. 26	př. 27
n-butylakrylát, % hmotn.	10	22	50
poly(n-butylakrylát), % hmotn., naroubovaný na pevném produktu, z hmotnostní bilance	8,8	21,2	48,1
MFR, dg/min*	60,5	11,0	6,8
ohybový modul jako 1% sečna, MPa	1400	1027	503
pevnost v ohybu, MPa	46,2	37,9	14,5
pevnost v tahu, MPa	31,0	24,1	11,0
tažnost, %	9,9	12,9	19,0
vrubová houževnatost Izod při 23 °C, J/m (ASTM D-256)	69,4	294	bez přetržení

* měřeno na vylisovaném dílci

Příklady 28 až 30

Postupem a s přísadami podle příkladu 1 se na polypropylen roubojí různé monomery za těchto podmínek:

Příklad 28: 360 g polypropylenu Pro-Fax 6501 s rychlostí toku taveniny 2,6 dg/min. K polypropylenu se přidává 40 g benzylmethakrylátu rychlostí asi 10 ml/min a pak se ještě 60 min míchá. Pak se částice odeberou z polymeračního reaktoru a ponechají 15 min ve vakuové sušárně při teplotě místnosti k odstranění veškerého pohlceného vzduchu. Teplota se zvýší na 140 °C a udržuje se na této hodnotě 60 min. Produkt má hmotnost přibližně 384 g. Soxhletova extrakce se provádí methylethylketonem (MEK) při 75 °C.

Příklady 29 a 30: Postupuje se podobně jako v příkladu 28, ale monomerem je fenylethylmethakrylát, přidávaný rychlostí 12 ml/min (příklad 29), resp. fenoxylethylmethakrylát, přidávaný rychlostí 6 ml/min (příklad 30).

Úroveň roubování, stanovená IR analýzou podílu produktu, nerozpustného v MEK, a rychlost toku taveniny produktů je uvedena v tabulce IX.

Tabulka IX

př.	monomer	naroubovaný monomer, % hmotn., IR podílu nerozpustného v MEK	MFR dg/min
28	benzylmethakrylát	7	40
29	fenylethylmethakrylát	7	52
30	fenoxylethylmethakrylát	6	18

Příklady 31 a 32

Tyto příklady ilustrují přípravu kopolymeru styrenu a maleinanhydridu, naroubovaného na polypropylen.

5

Použije se postup a přísady podle příkladu 1, avšak MFR polypropylenu je 44,7 dg/min a jeho vnitřní viskozita 1,51 dl/g. V příkladu 31 se kapalná směs 60 g styrenu, 60 g maleinanhydridu a 78 g acetonu nastříkuje na 280 g ozářeného polypropylenu a v příkladu 32 se kapalná směs 100 g styrenu, 100 g maleinanhydridu a 78 g acetonu přidává k 200 g polypropylenu, přičemž rozpouštědlem pro maleinanhydrid je střídavě směs methanolu a toluenu s acetonem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce X.

10

Tabulka X

	př. 31	př. 32
monomer (styren + maleinanhydrid), % hmotn.	30	50
roubovaný terpolymer; styren, % hmotn., IR pevného roubovaného produktu	14,5	22,3
maleinanhydrid, % hmotn., IR pevného roubovaného produktu	14,5	23,8
MFR, dg/min*	5,0	0,4
HDT, 455 kPa, °C**	114	131
HDT, 1820 kPa, °C**	58	67
ohybový modul jako 1% sečna, MPa	1586	2110
pevnost v ohybu, MPa	47,6	53,1
pevnost v tahu, MPa	22,7	19,1

15

* měřeno na vylisovaném dílci

** ASTM D-648

Příklad 33

20

Použije se postup a přísady podle příkladu 1, přičemž se kapalná směs 60 g styrenu a 60 g alfa-methylstyrenu nastříkuje na 280 g ozářeného polypropylenu rychlostí asi 48 ml/min a polypropylen má MFR 45 dg/min a objemovou hustotu 0,36 g/ml. Úroveň roubování (celkový styren plus alfa-methylstyren) je asi 21 %. Poměr styrenu k alfa-methylstyrenu v roubovaném kopolymeru je asi 1 : 1.

25

Příklady 34 až 37

30

Použije se postup a přísady podle příkladu 1, přičemž se homopolymer propylenu nahradí statistickým kopolymerem ethylenu a propylenu s obsahem ethylenu asi 4,0 % (příklady 34 a 35) a chemicky EPR-modifikovaným polypropylenem s obsahem polypropylenu asi 88 % a obsahem EPR asi 12 % a s obsahem ethylenu asi 8 % (příklady 36 a 37) a v příkladech 35 a 37 se styren nahradí n-butylnmethakrylátem. Polymer a každý monomer se používá v množství 200 g (50 % hmotnostních monomeru) a monomer se přidává rychlostí asi 45 ml/min. Dávka ozáření je 10 kJ/kg rychlostí asi 7,5 kJ/kg/min.

35

Výsledky testů všech čtyř získaných roubovaných kopolymerů jsou uvedeny v tabulce XI, spolu s výsledky získanými u fyzikálních směsí těchto výchozích propylenových polymerů se stejným množstvím polystyrenu nebo poly(n-butylnmethakrylátu), jaké je obsaženo v roubovaných kopolymerech.

40

Tabulka XI

	př. 34	př. 35	př. 36	př. 37	PP-PS**	PP-poly (BMA)***	PP-PS***	PP-poly (BMA)***
polystyren nebo poly(BMA)*, % hmotn.								
IR pevného roubovaného polymeru	23,2	28,5	23,9	34,3				
IR podílu nerozpustného v CH ₂ Cl ₂	21,0	24,9	26,0	26,7				
IR podílu rozpustného v CH ₂ Cl ₂	31,4	12,4	40,1	34,9				
podíl rozpustný v CH ₂ Cl ₂ , % hmotn.	1,6	1,7	1,4	1,5				
polystyren nebo poly(BMA) ve směsi, % hmotn.	5,2	9,1	0,68	12,7	23,2	28,5	23,9	34,3
ohybový modul jako 1% sečna, MPa	1613	820	1772	869	16,6	62	7,6	37
pevnost v ohybu, MPa	53,1	26,9	54,5	26,9	1455	689	1606	558
vrubová houževnatost Izod při 23 °C, J/m (ASTM D-256)	26,7	16,0	90,8	64,1	48,3	24,8	51,0	18,6
					26,7	16,0	42,7	245,5

* př. 34 a 36 PS, př. 35 a 37 poly(BMA), ** PP z př. 34 a 35, *** PP z př. 36 a 37

Příklad 38

Opakuje se postup, popsáný v příkladu 15, avšak použitý polypropylen Pro-Fax 6801 má vnitřní viskozitu 4,89 dl/g, rychlost toku taveniny 0,2 dg/min, povrchovou plochu 0,14 m²/g, podíl objemu pórů (rtuťovou porozimetrií) 0,04, hmotnostní střední průměr 0,36 mm, objemovou hustotu 0,55 g/ml a rozpustnost v methylenchloridu 0,4 % hmotnostních. Nejsou přítomny póry o průměru větším než 1 μm. Používá se 150 g polypropylenu a 150 g styrenu. Podle IR analýzy získaného roubovaného kopolymeru je množství polystyrenu 23,2 % hmotnostních a podle IR analýzy podílu, nerozpustného v methylenchloridu, 26,0 % hmotnostních.

Morfologické studie ukazují, že tvorba roubovaného polymeru se soustředila kolem vnějších okrajů částic, takže se kolem jádra částice z polypropylenu vytvořila slupka z roubovaného polymeru (obr. 2).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Rovnoměrně roubovaná olefinická polymerní hmota se 2 až 8 atomy uhlíku v olefinu, ve formě částic, připravitelná volnými radikály iniciovaným roubováním alespoň jednoho vinylového monomeru na místech volných radikálů v polymerované olefinické polymerní hmotě ve formě částic, která má a) podíl objemu pórů alespoň 0,07, přičemž více než 40 % pórů má průměr nad 1 μm, b) povrchovou plochu alespoň 0,1 m²/g a c) střední průměr 0,4 až 7 mm, přičemž takto polymerovaný olefinový polymerní materiál je vybrán ze skupiny zahrnující homopolymery a nahodilé kopolymery propylenu a rázově modifikované homopolymery propylenu.

2. Roubovaná olefinická polymerní hmota podle nároku 1, obsahující 10 až 70 % hmotnostních polymerovaného vinylového monomeru.

3. Roubovaná olefinická polymerní hmota podle nároku 2, obsahující jako polymerovanou olefinickou hmotu ve formě částic homopolymer propylenu.

4. Roubovaná olefinická polymerní hmota podle nároku 2, obsahující jako polymerovanou olefinickou hmotu ve formě částic kopolymer polypropylenu.

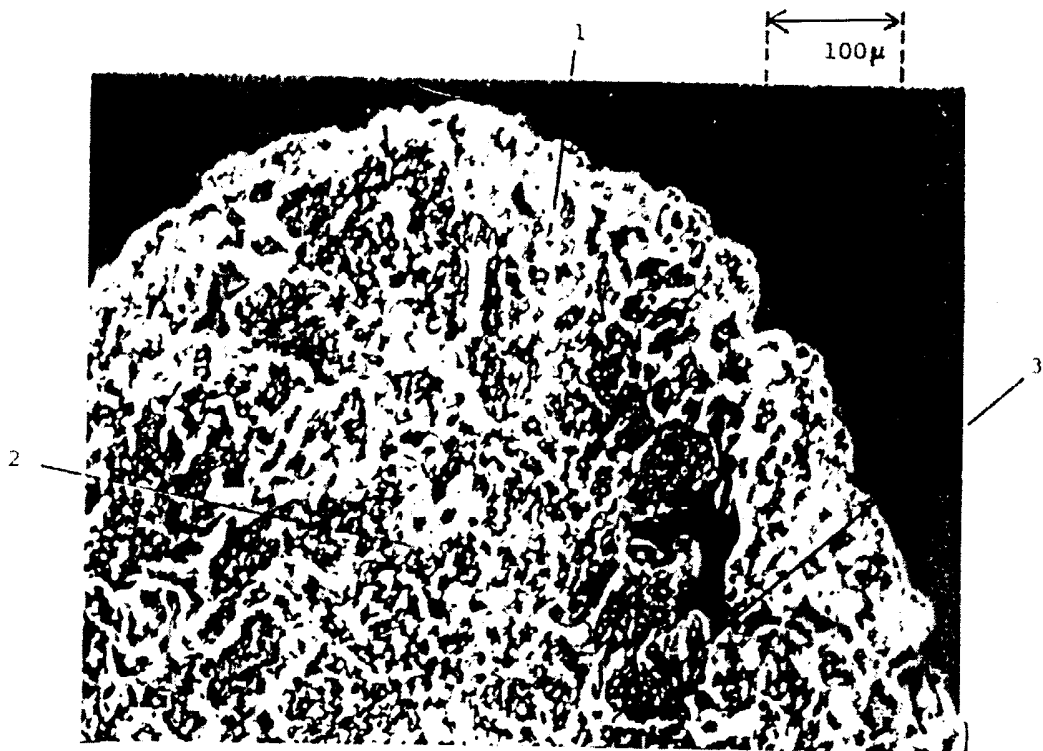
5. Roubovaná olefinická polymerní hmota podle nároku 2, obsahující jako vinylový monomer styren, vinylestery akrylových nebo methakrylových karboxylových kyselin a jejich směsi s α-methylstyrenem nebo maleinanhydridem.

6. Roubovaná olefinická polymerní hmota podle nároku 2, obsahující homopolymer polypropylen ve formě částic s podílem objemu pórů alespoň 0,20, přičemž nad 90 % pórů má průměr nad 1 μm.

7. Roubovaná polypropylenová hmota podle nároku 6, obsahující jako vinylový monomer vinylem substituované aromatické, heterocyklické a alicyklické sloučeniny, nenasycené alifatické karboxylové kyseliny a jejich deriváty, nenasycené alifatické nitrily, vinylestery aromatických a nasycených alifatických karboxylových kyselin, divinylové sloučeniny a jejich směsi.

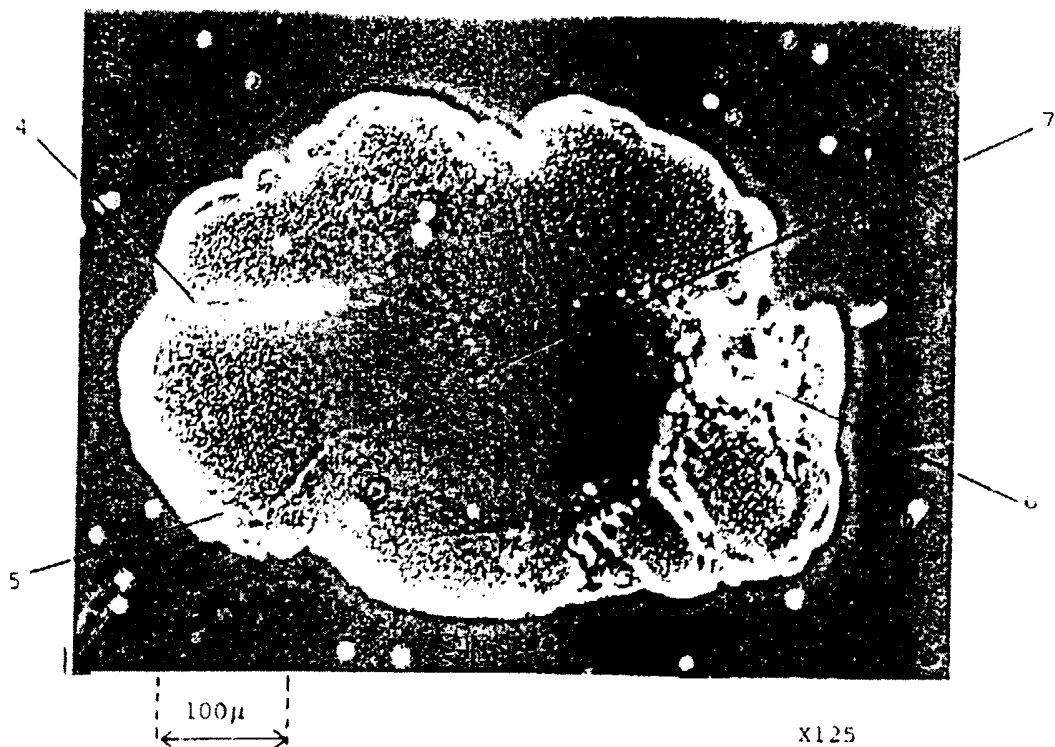
10

1 výkres



X125

FIGURE 1



X125

FIGURE 2

Konec dokumentu