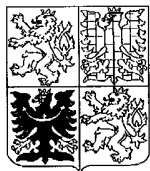


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04.11.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.11.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/97203628**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.02.2001**
(Věstník č. 2/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/07219**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/27007**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1867

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 23/10

C 08 L 23/12

C 08 K 5/00

C 08 K 5/14

(71) Přihlašovatel:

AKZO NOBEL N. V., Arnhem, NL;

(72) Původce:

Hogt Andreas Herman, Enschede, NL;

Fischer Bart, Leusden, NL;

Spijkerman Geesje Klasina, Deventer, NL;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob zvýšení pevnosti taveniny polypropylenu

(57) Anotace:

Způsob zvýšení pevnosti taveniny polypropylenu, který se provádí smísením polypropylenu s alespoň jedním peroxidkarbonátem, reakcí uvedeného polypropylenu a peroxydikarbonátu při teplotě mezi 150 °C a 300 °C s podmínkou, že peroxydikarbonát není ve formě vodné disperze.

Způsob zvýšení pevnosti taveniny polypropylenu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zvýšení pevnosti taveniny polypropylenu mícháním peroxydikarbonátu s polypropylenem a zahříváním směsi polypropylen/peroxydikarbonát.

Dosavadní stav techniky

Tento způsob je znám ze spisu EP-B-0-384 431. Popisuje se zde způsob výroby polypropylenu (PP) s indexem rozvětvení méně než 1, který zahrnuje (1) míchání peroxidu s nízkou teplotou rozkladu jako je peroxydikarbonát s polypropylenem, (2) zahřívání nebo udržování získané směsi při teplotě od teploty místnosti až do 120 °C, a potom (3) zahřívání PP při teplotě od 130 do 150 °C pro deaktivaci v podstatě všech volných radikálů přítomných v uvedeném PP. Získaný polypropylen má významné množství rozvětvení s dlouhými řetězci a má zvýšenou hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost, což poskytuje polymeru významnou tažnou viskozitu, která může být zvýšena mechanickým namáháním. Uvádí se, že v kroku (3) může být zahřívání prováděno extruzí nebo ve fluidním loži. Dále se uvádí, že při teplotě vyšší než 120 °C se získá v podstatě přímý polymer s malým počtem větvení nebo bez větvení.

Významná tažná viskozita, která může být zvýšena mechanickým namáháním, zjevně souvisí se zlepšenou pevností taveniny získaného polypropylenu v důsledku rozvětvení dlouhými řetězci. V uvedené publikaci se pouze uvádí, že krok (3) tohoto způsobu se může provádět extruzí a v příkladech se celý způsob provádí v uzavřené reakční nádobě. Nevýhodou tohoto způsobu je, že se skládá ze tří stupňů, což je v praxi nežádoucí.

DE-A-4340194 (US 5,416,169) popisuje způsob výroby PP s vysokou pevností taveniny a koeficientem rozvětvení řetězců 1 mícháním bis(2-ethylhexyl)peroxydikarbonátu s přímým krystalickým polypropylenem s následným zahříváním při 70 až 150 °C.

5 V následujícím kroku se polypropylen vyjme z reakční nádoby a tavenina se hněte. Peroxydikarbonát může být před přidáním k polypropylenu rozpuštěn v inertním rozpouštědle. Uvádí se, že jiné peroxydikarbonáty s podobnou teplotou rozkladu nemohou k tomuto účelu použity.

10 Nevýhodou tohoto způsobu je, že může být prováděn pouze s použitím jediného konkrétního peroxidu, tj. bis(2-ethylhexyl)-peroxydikarbonátu. Další nevýhodou je, že tento způsob se provádí ve dvou stupních, což je nežádoucí a v praxi neekonomické.

Cílem předkládaného vynálezu je poskytnout způsob, který
15 nemá popsané nevýhody a který poskytuje polypropylen s dobrou pevností taveniny.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález tedy poskytuje způsob zvýšení pevnosti
20 taveniny polypropyleny, který zahrnuje následující kroky:

- polypropylen se míchá s alespoň jedním peroxydikarbonátem,
- provede se reakce uvedeného polypropyleny a peroxydikarbonátu při teplotě mezi 150 °C a 300 °C, s podmínkou, že peroxydikarbonát není ve formě vodné disperze v polárním prostředí,
25 kde alespoň 90 % hmotnostních částic iniciátoru je menší než 50 µm a alespoň 99 % hmotnostních částic iniciátoru má velikost menší než 65 µm. Reakční podmínky se s výhodou volí tak, že více než 50 % hmotnostních, výhodněji více než 70 % hmotnostních a nejvýhodněji více než 80 % hmotnostních peroxidu je stále ještě přítomno, když
30 teplota směsi peroxidu a polymeru dosáhne 120 °C, výhodněji 150 °C.

V nepředuvěřitelné patentové přihlášce, nyní zveřejněné jako WO 97/49759 se popisuje způsob zvýšení pevnosti taveniny polypropylenu, při kterém se uvede disperze iniciátoru, jako je peroxydikarbonát v polárním prostředí, například vodě, a s konkrétní
5 distribucí velikosti částic, do styku s polypropylenem a získaná směs se zahřeje. Tento proces se může provádět s použitím extrudéru.

Způsob podle předkládaného vynálezu poskytuje polypropylen se zvýšenou pevností taveniny. Protože zpracování polypropylenu často vyžaduje extrudzi polypropylenu, buď pro výrobu pelet v případě
10 skladování a dopravy nebo pro další zpracování, například tvarování produktu, další výhodou je, že způsob podle vynálezu je extruzní způsob umožňující modifikaci polypropylenu pro zvýšení pevnosti taveniny v kombinaci s uvedeným krokem zpracování.

Termín „polypropylen“ („PP“) označuje polymery nebo směsi
15 polymerů obsahující alespoň 50 % hmotnostních polymerovaného propylenu. Polymerační katalyzátory mohou být typu Ziegler-Natta, metalloceny nebo jiné typy katalyzátorů, které poskytují stereospecifickou polymeraci propylenu. V této souvislosti je možno využít homopolymerů propylenu; náhodných, střídavých nebo
20 blokových kopolymerů; nebo náhodných, střídavých nebo blokových terpolymerů propylenu a jiného olefinu. Obecně bude propylenový kopolymer nebo terpolymer obsahovat jeden nebo více jiných olefinů, jako je ethylen, buten, penten, hexen, hepten nebo okten, ale může obsahovat také jiné olefinicky nenasycené monomery nebo jejich
25 kombinace, jako jsou akryláty, styren, styrenové deriváty, akrylonitril, vinylacetát, vinylidenchlorid a vinylchlorid. Zde je výhodné omezit obsah olefinů jiných než propylen na 30 % hmotnostních kopolymeru. Pro použití jsou zvláště vhodné homopolymery propylenu, kopolymery propylenu a ethylen nebo směsi polypropylenu a polyethylenu
30 obsahující ne více než 10 % hmotnostních polymerovaného ethylenu.

Teplota tání normálního pevného komerčně dostupného polypropylenu je přibližně 160 až 170 °C. Teplota tání propylenových kopolymerů a terkopolymerů obecně může být nižší. Způsob podle vynálezu se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí od 150 do 300 °C, výhodněji od 160 do 250 °C a nejvýhodněji od 170 do 225 °C.

Molekulová hmotnost použitého polypropylenu se může volit v širokém rozmezí. Ukazatelem molekulové hmotnosti je tavný index (melt flow index, MFI). Může být použit polypropylen s hodnotou MFI od 0,1 do 1000 g/10 min (230 °C, 21,6 N). S výhodou se používá polypropylenu s hodnotou MFI od 0,5 do 250 g/10 min.

Způsob podle pedkládaného vynálezu se vhodně provádí v zařízení pro míchání taveniny známém odborníkům v oboru. S výhodou se používá extrudér nebo hnětač. Výhodněji se používá jednošnekového nebo dvojšnekového extrudéru. Může být také použit vnitřní míšič jako je míšič Banbury, popřípadě spřažený s extrudérem.

Peroxydikarbonát může být nejprve smísen s polypropylenem a potom může být směs extrudována. Alternativně může být peroxydikarbonát přidán do extrudéru, který již obsahuje polypropylen nastříkáním nebo rozprašováním nebo může být přidán spolu s polypropylenem. Výhodné je přidávat do extrudéru pevný peroxydikarbonát spolu s polypropylenem, například použitím podavače. Nastavená teplota extrudéru by měla umožnit tavení polypropylenu, tj. měla by být vyšší než 150 °C. Rychlost otáčení šneku je typicky od 25 do 500 ot/min.

Normální doba zdržení v extrudéru je 15 s až 30 min. Delší doby zdržení může být dosaženo použitím dalších statických mixérů apod.

Extrudovaný pramen může být dále zpracováván v oboru běžným způsobem. Normálně se extrudovaný pramen vede skrz vodní lázeň a granuluje se použitím granulátoru. Extrudovaný modifikovaný polypropylen se alternativně přímo formuje na požadovaný konečný výrobek.

Způsob podle předkládaného vynálezu se s výhodou provádí v atmosféře inertního plynu, jako je dusík nebo argon. S výhodou se používá dusík.

Při způsobu podle předkládaného vynálezu mohou být použity
 5 pevné stejně jako kapalné peroxydikarbonáty. Může být také použit roztok peroxydikarbonátu v inertním rozpouštědle jako je isododekan nebo ve formě zmrzlých vloček. Vhodná inertní rozpouštědla jsou odborníkům v oboru známá. Výhodné je také použití pevného peroxydikarbonátu, ve formě například vloček, jemně rozptýlených
 10 částic (prášek) nebo kapalného peroxydikarbonátu, popřípadě adsorbovaného nebo absorbovaného na vhodném nosiči, jako je oxid křemičitý nebo polypropylen ve formě prášku nebo pelet. Použití pevného peroxydikarbonátu umožňuje vyšší teplotu při skladování a zpracování. Tato vyšší teplota je prospěšná, jestliže se má
 15 peroxydikarbonát přivádět do extrudéru použitím podavačů (typu loss-in-weight).

Peroxydikarbonáty použité při způsobu podle předkládaného vynálezu mají poločas 1 hodinu při teplotách kolem 65 °C.

Vhodné příklady peroxydikarbonátů mají obecný vzorec R^1 -
 20 $-OC(O)OOC(O)O-R^2$, kde R^1 a R^2 jsou nezávisle zvoleny ze skupiny CH_3 , 2-i- $C_3H_7O-C_6H_4$, $C_2H_5CH(CH_3)$, 4- $CH_3-C_6H_4$, $Cl_3CC(CH_3)_2$, C_7H_{15} , c- $C_6H_{11}CH_2$, 3-t- $C_4H_9-C_6H_5$, $Cl_3Si(CH_2)_3$, C_6H_5 , $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_2$, $C_6H_5OCH_2CH_2$, $C_6H_5CH_2$, Z- $C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_8$, 2- $CH_3-C_6H_4$, $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)$, 3,4-di- $CH_3-C_6H_3$, Cl_3C , $CHCH(Cl)$, $ClCH_2$,
 25 $[C_2H_5OC(O)]_2CH(CH_3)$, 3,5-di- $CH_3-C_6H_3$, C_8H_{17} , C_2H_5 , $C_{18}H_{37}$, 2-oxo-1,3-dioxolan-4- CH_2 , $C_2H_5CH(Cl)CH_2$, 4- $CH_3O-C_6H_4$, i- C_4H_9 , $CH_3SO_2CH_2CH_2$, $C_{12}H_{25}$, $C_6H_5CH(Cl)CH_2$, $H_2C=CHC(O)OCH_2CH_2$, 4- $NO_2-C_6H_4$, C_4H_9 , $C_{10}H_{21}$, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$, $H_2C=CHCH_2$, 2-Cl-c- C_6H_{10} , $H_2C=C(CH_3)CH_2$, c- C_6H_{11} , $ClCH_2CH_2$, 4- $[C_6H_5-N=N]-C_6H_4CH_2$,
 30 $C_{16}H_{33}$, 1-naftyl, 4-t- $C_4H_9-C_6H_{10}$, 2,4,5-tri-Cl- C_6H_2 , $Cl(CH_2)_3$, $C_{14}H_{29}$, 9-fluorenyl, 4- $NO_2-C_6H_4CH_2$, 2-i- $C_3H_7-C_6H_4$, $CH_3OCH_2CH_2$, $H_2C=C(CH_3)$,

3-CH₃-C₆H₄, BrCH₂CH₂, 3-CH₃-5-i-C₃H₇-C₆H₃, Br₃CCH₂,
 C₂H₅OCH₂CH₂, 4-CH₃OC(O)-C₆H₄, H₂C=CH, i-C₃H₇, 2-C₂H₅CH(CH₃)-
 -C₆H₄, Cl₃CCH₂, C₅H₁₁, c-C₁₂H₂₃, 4-t-C₄-H₉-C₆H₄, C₆H₁₃, C₃H₇,
 CH₃OCH₂CH₂, C₆H₁₃CH(CH₃), CH₃OC(CH₃)₂CH₂CH₂, C₃H₇OCH₂CH₂,
 5 CH₃OCH₂CH(CH₃), 2-i-C₃H₇-5-CH₃-c-C₆H₉, C₄H₉OCH₂CH₂, t-C₄H₉,
 (CH₃)₃CCH₂, kde i = iso, t = terciární, Z = cis a c = cyklický.
 Výhodnější jsou bis(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát,
 dicetylperoxydikarbonát a dimyristylperoxydikarbonát, což jsou
 peroxidy při pokojové teplotě pevné, a diisopropylperoxydikarbonát, di-
 10 -n-butylperoxydikarbonát a bis(2-ethylhexyl)peroxydikarbonát, které
 jsou při pokojové teplotě kapalné, buď jako takové nebo v roztoku
 isododekanu. Pro ovlivnění indexu toku taveniny (ko)polymeru a/nebo
 zvýšení stupně modifikace (ko)polymeru mohou být popřípadě použity
 peroxydikarbonáty v kombinaci nebo peroxydikarbonáty spolu s jinými
 15 peroxidy.

Množství použitého peroxydikarbonátu bude záviset na
 požadovaném stupni modifikace polypropylenu a na použitém
 polypropylenu. S výhodou se používá koncentrací peroxydikarbonátu
 v rozmezí od 0,1 do 10 mekv. (=miliekvivalenty=mmol peroxidu) na
 20 100 g polypropylenu, výhodněji v rozmezí od 0,25 do 5 mekv/100 g
 polypropylenu.

V dalším provedení předkládaného vynálezu se provádí
 modifikace způsobu v přítomnosti pomocného činidla pro ovlivnění
 tavného indexu (ko)polymeru a/nebo zvýšení stupně modifikace
 25 (ko)polymeru.

Pod pojmem pomocné činidlo se obecně rozumí polyfunkční
 reaktivní aditivum jako je polynenasycená sloučenina, která bude
 rychle reagovat s polymerními radikály, která zamezí vlivům sterických
 zábran a která minimalizuje nežádoucí vedlejší reakce. Další
 30 informace o pomocných činidlech se uvádějí v publikacích Rubber
 Chemistry and Technology, díl 61, str. 238 - 254 a W. Hofmann,

Progress in Rubber and Plastics Technology, díl 1, No. 2, březen 1985, str. 18 - 50. Termín „pomocné činidlo“ (coagent) má stejný význam jako v uvedených publikacích.

Komerčně dostupná je celá řada použitelných pomocných činidel
5 včetně di- a triallylových sloučenin, di- a tri(meth)akrylátových
sloučenin, bismaleimidových sloučenin, divinylbenzenu, 1,3-
-diisopropenylbenzenu a jeho oligomeru, vinyltoluenu, vinylpyridinu,
parachinondioximu, 1,2-cis-polybutadienu a jejich derivátů. Mezi
zvláště výhodná pomocná činidla patří triallylkyanurát,
10 triallylisokyanurát, ethylenglykoldimethakrylát a trimethylolpropan-
trimethakrylát.

Přidání účinného množství jednoho nebo více z těchto
pomocných činidel do (ko)polymeru před nebo v průběhu reakce má
sklon k ovlivňování tavného indexu a molekulové hmotnosti
15 modifikovaného (ko)polymeru.

I když může být způsob podle předkládaného vynálezu prováděn
ve vsádkovém mísiči (Banbury), s výhodou se provádí kontinuálně.

Polypropylen získaný použitím způsobu podle předkládaného
vynálezu může být zpracován na konečný produkt v případě potřeby
20 bez jakýchkoli úprav. Modifikovaný polypropylen může být zpracován
na požadovaný konečný produkt všemi způsoby známými odborníkům
v oboru, přičemž podmínky zpracování obecně závisejí na materiálu
a použitém vybavení.

Modifikovaný polypropylen může být před konečným
25 zpracováním v případě potřeby čištěn, modifikován nebo formován
v jednom nebo více krocích zpracování. Pro zvýšení kompatibility
konečného produktu s jinými materiály může tedy být použito další
modifikace pomocí jiného polymeru nebo monomeru.

Alternativně může být modifikovaný polypropylen degradován nebo naopak mírně zesíťen pro zlepšení zpracovatelnosti a/nebo použitelnosti.

Pro dosažení požadovaných vlastností se k polypropylenu přidávají v množství známém odborníkům v oboru běžná adjuvans jako jsou antioxidanty, stabilizátory vůči působení UV záření, maziva, antidegradační látky, vypěňující prostředky, nukleační látky, plniva, pigmenty a/nebo antistatické prostředky. Tyto pomocné látky mohou být do polypropylenu přidávány před stejně jako v průběhu nebo po kroku modifikace podle předkládaného vynálezu. Například před, v průběhu nebo po modifikaci je možno nastříkovat do extrudéru pro získání pěnového polypropylenu nadouvadlo. Pro zneškodnění jakýchkoli volných radikálů, které zůstanou přítomné v získaném polypropyleny stejně jako radikálů, které se mohou vytvořit později z nezreagovaného peroxidu a/nebo při následujícím zpracování v prostředí vzduchu nebo kyslíku se může s výhodou přidávat stabilizátor, například jeden nebo více antioxidantů. V typickém experimentu se používá od 0,01 do 1,0 dílů antioxidantu na 100 dílů polypropyleny.

Polypropylen získaný způsobem podle předkládaného vynálezu nemá podstatně odlišnou hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost. Bylo zjištěno, že při způsobu podle předkládaného vynálezu pouze peroxydikarbonáty poskytují požadovanou zvýšenou pevnost taveniny. Diacylperoxydy a perestery takové zlepšení v pevnosti taveniny polypropyleny neposkytly. Aniž by si autoři vynálezu přáli být vázání teorií, předpokládá se, že zlepšení pevnosti taveniny je způsobeno modifikací polypropyleny v důsledku vytvoření adduktů alkylkarbonát-polymer, přičemž alkylkarbonátové skupiny pocházejí z použitého peroxydikarbonátu.

Polypropylen získaný způsobem podle předkládaného vynálezu může být dále zpracován například napěněním, formováním pěny,

extruzí, vstřikováním, vyfukováním, extruzním potahováním, extruzí profilů nebo termickým tvářením. Modifikační reakce použitím peroxidu může být prováděna i v průběhu tohoto zpracování.

Vynález ilustrují následující příklady.

5

Příklady provedení vynálezu

V příkladech se používají následující materiály a metody:

Polypropylen:

Hostalen® PPN 1042	kopolymer polypropylenu (granule), firma Hoechst
Novolen® 3200HX	náhodný (statistický) polypropylen (granule), firma BASF

Peroxidy:

Trigonox® EHP-C75	roztok 75% bis(2-ethylhexyl)peroxydikarbonátu v isododekanu, firma Akzo Nobel
Trigonox NBP-C50	roztok 50% dibutylperoxydikarbonátu v isododekanu, firma Akzo Nobel
Perkadox® 16	bis(4-terc-butylcyklohexyl)peroxydikarbonát (čistý), firma Akzo Nobel
Perkadox® 26	dimyristylperoxydikarbonát (čistý), firma Akzo Nobel
Liladox® 90 P	dicetylperoxydikarbonát (90%), firma Akzo Nobel

Různé

Perkalink® 300	triallylkyanurát (pomocné činidlo), firmy Akzo Nobel
Irganox® (1010	antioxidant, firma Ciba Geigy

Postup A

Postup mísení

- 5 Příslušná množství peroxydikarbonátu a antioxidantu byla přidána do 300 g práškového polypropylenu ve 3 l nádobě a míchána převrácením 5 min při pokojové teplotě. Sloučeniny byly extrudovány ihned po smíchání.

10 Příprava směsi

- Všechny sloučeniny byly modifikovány tavením extruzí ve dvojšnekovém extrudéru Haake „TW100“ opatřeném šneky pro intenzivní míchání, připojeném na „Rheocord System 40“ Haake. Při experimentu byl protiproudě převáděn od násypky až do podavače
15 dusík.

Extrudér obsahoval válec se čtyřmi za sebou následujícími komorami s nastavitelnou teplotou, přičemž první komora měla teplotu 170 °C, druhá 180 °C, třetí 180 °C a čtvrtá komora 190 °C. Rychlost otáčení šneku byla 50 ot/min.

- 20 Extrudovaná pramen byl veden vodní lázní a granulován na granulátoru Automatic „ASG5“ granulator.

Postup B

Modifikační postup

- 25 Experimenty s modifikací byly prováděny v laboratorním autoklávu Buchi 150 ml RVS („special“, typ BEP280).

Iniciátor byl zředěn na 33 % isododekanem a materiálem Primol® 352. Autokláv byl naplněn 50 g směsí polymer/antioxidant a

po uzavření promyt dusíkem (0,3 MPa) a potom byl vakuově odsát (třikrát) pro zamezení přítomnosti kyslíku.

Potom byl autokláv zahříván (za trvalého průchodu dusíku, kotvové míchadlo s rychlostí 150 ot/min). Při teplotě polymeru 155 °C (měřeno termočlánkem PT100 přímo v polymeru) bylo do autoklávu
5 nastříknuto příslušné množství směsi peroxid/rozpouštědlo. Autokláv byl dále zahříván až na 230 °C během 5 min. Reakční směs byla roztavená po přibližně 15 min (celková doba experimentu) při měření zvětšením krouticího momentu. Potom byla reakční směs vyjmuta,
10 ochlazena a granulována.

Postup C

Příslušná množství peroxydikarbonátu a antioxidantu byla přidána do práškového polypropylenového homopolymeru a míchána
15 převrácením při pokojové teplotě. Tato směs byla smísena s práškem polypropylenového homopolymeru a dávkována do extrudéru nebo dávkována odděleně spolu s granulemi kopolymerního polypropylenu.

Všechny složky byly modifikovány tavením extruzí ve dvojšnekovém extrudéru Werner & Pfleiderer ZSK.

20 Extrudér se skládal z válcové nádoby obsahující čtyři za sebou následující komory s řízenou teplotou, kde první komora měla teplotu 100 °C, druhá a třetí 180 °C a čtvrtá komora 190 °C.

Složky byly vedeny do první komory extrudéru. Při experimentu byl protiproudě protlačován dusík z nálevky až do podavače.
25 Rychlost otáčení šneku byla 200 ot/min.

Extrudovaný pramen byl veden přes vodní lázeň a granulován přístrojem „Automatic ASG5“ granulator.

Testovací postupy

Tavný index (MFI, Melt Flow Index) charakterizující chování taveniny polypropylenu z hlediska toku byl měřen na přístroji Göttfert Melt Indexer (model MP-D) podle DIN 53735 a ASTM 1238 (230 °C, 5 zátěž 21,6 N).

Zvětšení objemu, tj. stupeň, do kterého extrudát zvětší objem ve směsu kolmém ke směru extruze po opuštění matrice v důsledku elasticity taveniny polypropylenu, bylo měřeno měřením tloušťky pramenu vycházejícího z přístroje Melt Indexer a odečtením průměru 10 trysky (2,1 mm) a je uváděno jako střední hodnota deseti měření v milimetrech.

Pevnost taveniny, tj. schopnost taveniny polypropylenu odolat protažení nebo ohnutí bez zlomení, byla měřena s použitím zařízení Göttfert Rheotens spojeného s přístrojem Göttfert Rheograph 2001 15 capillary rheometer (190 °C, rychlost 0,5 mm/s, zrychlení 24 mm/s², délka pramenu 70 mm).

V tabulkách 1 a 2 se uvádějí údaje o srovnávacích příkladech A až G, tedy přípravě polypropylenu bez použití peroxydikarbonátu, a o příkladech 1 až 17 podle způsobu podle předkládaného vynálezu 20 (srovnávací příklady C a D jsou kontroly s rozpouštědlem bez přidaného peroxidu). Množství použitého peroxidu jsou vyjádřena v miliekvivalentech (mmol peroxidových skupin) peroxidu na 100 g polypropylenu (mekv/100 g polypropylenu).

Příklady ukazují zvýšení zvětšení objemu a pevnosti taveniny ve 25 srovnání s polypropylenem připraveným bez použití peroxydikarbonátu.

Zvýšené zvětšení objemu vždy souvisí se zlepšením elastické viskozity a pevnosti taveniny.

V tabulce 2 jsou uvedeny údaje týkající se příkladů homo- 30 polypropylenu, ko-polypropylenu a náhodného polypropylenu

získaných způsobem C (příklady 15 až 17, srovnávací příklady F až G).

Při způsobu C, kde se používá dvojšnekový extrudér Werner & Pfleiderer ZSK 30, byl simulován proces extruze polypropylenu ve výrobním měřítku, kde se složky modifikují tavením s dobou zdržení 30 s. Při extruzním způsobu stoupá teplota sloučeniny od přibližně 20 °C (násypka) do přibližně 190 °C na konci extrudéru. Při tomto způsobu se peroxydikarbonát rozkládá podle Arrheniovy rovnice v závislosti na teplotě a dobách zdržení v komorách extrudéru s různou teplotou.

$$\text{Arrheniova rovnice: } K_d = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

kde

K_d = rychlostní konstanta pro disociaci v s^{-1}

A = Arrheniův frekvenční faktor v s^{-1} (pro Liladox 90P:
3,02E+15)

E_a = aktivační energie pro peroxydikarbonát v J/mol (pro
Liladox 90P: 124,3E+3)

R = 8,3142 J/mol.K

T = teplota v K

Koncentrace iniciátoru v kterémkoli okamžiku může být vypočtena z rovnice:

$$[I] = [I_0] \cdot e^{-K_d \cdot t}$$

kde

$[I_0]$ = počáteční koncentrace iniciátoru

$[I]$ = koncentrace iniciátoru v čase t

t = čas v sekundách.

Tabulka 3 ukazuje množství zreagovaného peroxydikarbonátu jako funkci teploty a doby zdržení v extrudéru podle výpočtu s použitím výše uvedených rovnic. Teplota směsi se bere jako střední teplota teploty válce při lineárním teplotním profilu (20 °C až 190 °C ve 30 s).

- 5 Při tomto postupu reaguje více než 80 % hmotnostních peroxydikarbonátu s polypropylenem při teplotě vyšší než 120 °C. Proto dochází ke zvýšení pevnosti taveniny polypropylenu, důsledkem reakce peroxydikarbonátu s polypropylenem, při extruzním procesu hlavně při teplotách vyšších než 120 °C.
- 10 Předkládaný vynález není omezen na výše uvedený popis; požadovaná práva jsou definována následujícími nároky.

03.03.03

Tabulka 1. Srovnávací vzorky A - B a Příklady 1 - 12															
Postup A															
Příklady		A	B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PP Borealis	Phr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
HC00A1-B1															
Trigonox EHP-C75	Phr		0,46	0,92						0,94					
Trigonox NBP-C75	Phr														
Perkadox 16	Phr										0,42				
Liladox 90P	Phr					0,16	0,63	1,26	3,14				0,63	1,26	0,63
Perkadox 26	Phr											0,54			
Perkalink 300	Phr												0,63	1,26	0,63
Irganox 1010	Phr		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
mekv. peroxidu	mekv. peroxidu			1	2	0,25	1	2	5	2	1	1	1	2	1
peroxidu /100 g	peroxidu /100 g														
polypropylen	polypropylen														
Rheol.vlastnosti	g/10 min	2,6	2,1	1,6	1,2	1,8	1,2	0,9	0,7	1,0	1,7	1,8	1,4	1,0	1,2

MFI	mm	2,5	2,8	3,8	4,8	3,7	4,5	4,4	4,5	4,5	4,2	4,5	4,2	4,7	4,3
zvěš. objemu	CN	19	23	33	33	25	38	39	40	36	35	33	36	35	36
pevnost taveniny															

Tabulka 2. Srovnávací příklady C - G a příklady 13 - 17

		Postup C									
Příklady		C	D	13	14	15	F	G	16	17	
Homo-polypropylen	Boreali s HC00A 1-B1	100	100	100	100	100	9,5	9,5	9,5	9,5	
Ko-polypropylen	Hostalen PPN 1042	phr					90,5		90,5		
Náhodný polypropylen	Novolen 3200HX	phr						90,5		90,5	
Liladox 90 P		phr				1,26			1,26	1,26	
Tx EHP (33 % v isodod.)		phr		1,05							
Tx EHP (33 % v Primolu)	phr				1,05						
Isododekan		phr	0,7								
Primol 352		phr	0,7								
Irganox 1010		phr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
mekv. peroxidu	mekv. peroxid/100 g polypropylen			2	2	2			2	2	

13.07.00

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob zvýšení pevnosti taveniny polypropylenu, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se provede jediný krok reakce polypropylenu s alespoň jedním peroxydikarbonátem v reakční nádobě při teplotě vyšší než 150 °C až do 300 °C s podmínkou, že peroxydikarbonát není ve formě vodné disperze v polárním prostředí, kde alespoň 90 % hmotnostních

10 částic iniciátoru je menší než 50 μm a alespoň 99 % hmotnostních částic iniciátoru je menší než 65 μm , při kterém se zvýší pevnost taveniny polypropylenu a vyjmutím z reakční nádoby se získá tavenina modifikovaného polymeru vhodná pro vytvoření konečného výrobku.

15
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se provede reakce peroxydikarbonátu s roztaveným polypropylenem.
- 20 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e způsob se provádí v extrudéru.
4. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se použije teploty od 160 do 250 °C.

25
5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e se použije teploty od 170 do 225 °C.

6. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že peroxid zahrnuje peroxykarbonát.
- 5 7. Způsob podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že se použije peroxydikarbonátu vzorce $R^1-OC(O)OOC(O)O-R^2$, kde R^1 a R^2 jsou nezávisle zvoleny ze skupiny CH_3 , 2-i- $C_3H_7O-C_6H_4$, $C_2H_5CH(CH_3)$, 4- $CH_3-C_6H_4$, $Cl_3CC(CH_3)_2$, C_7H_{15} , c- $C_6H_{11}CH_2$,
10 3-t- $C_4H_9-C_6H_5$, $Cl_3Si(CH_2)_3$, C_6H_5 , $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_2$, $C_6H_5OCH_2CH_2$, $C_6H_5CH_2$, Z- $C_8H_{17}CH=CH(CH_2)_8$, 2- $CH_3-C_6H_4$, $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)$, 3,4-di- $CH_3-C_6H_3$, Cl_3C , $CHCH(Cl)$, $ClCH_2$, $[C_2H_5OC(O)]_2CH(CH_3)$, 3,5-di- $CH_3-C_6H_3$, C_8H_{17} , C_2H_5 , $C_{18}H_{37}$, 2-oxo-1,3-dioxolan-4- CH_2 , $C_2H_5CH(Cl)CH_2$, 4- CH_3O-
15 - C_6H_4 , i- C_4H_9 , $CH_3SO_2CH_2CH_2$, $C_{12}H_{25}$, $C_6H_5CH(Cl)CH_2$, $H_2C=CHC(O)OCH_2CH_2$, 4- $NO_2-C_6H_4$, C_4H_9 , $C_{10}H_{21}$, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$, $H_2C=CHCH_2$, 2-Cl-c- C_6H_{10} , $H_2C=C(CH_3)CH_2$, c- C_6H_{11} , $ClCH_2CH_2$, 4-[$C_6H_5-N=N$]- $C_6H_4CH_2$, $C_{16}H_{33}$, 1-naftyl, 4-t- $C_4H_9-C_6H_{10}$, 2,4,5-tri-Cl- C_6H_2 , $Cl(CH_2)_3$,
20 $C_{14}H_{29}$, 9-fluorenyl, 4- $NO_2-C_6H_4CH_2$, 2-i- $C_3H_7-C_6H_4$, $CH_3OCH_2CH_2$, $H_2C=C(CH_3)$, 3- $CH_3-C_6H_4$, $BrCH_2CH_2$, 3- CH_3-5-i- - $C_3H_7-C_6H_3$, Br_3CCH_2 , $C_2H_5OCH_2CH_2$, 4- $CH_3OC(O)-C_6H_4$, $H_2C=CH$, i- C_3H_7 , 2- $C_2H_5CH(CH_3)-C_6H_4$, Cl_3CCH_2 , C_5H_{11} , c- $C_{12}H_{23}$, 4-t- $C_4H_9-C_6H_4$, C_6H_{13} , C_3H_7 , $CH_3OCH_2CH_2$,
25 $C_6H_{13}CH(CH_3)$, $CH_3OC(CH_3)_2CH_2CH_2$, $C_3H_7OCH_2CH_2$, $CH_3OCH_2CH(CH_3)$, 2-i- $C_3H_7-5-CH_3-c-C_6H_9$, $C_4H_9OCH_2CH_2$, t- C_4H_9 , $(CH_3)_3CCH_2$, kde i = iso, t = terciární, Z = cis a c = cyklický.
- 30 8. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že skupiny R_1 a R_2 se nezávisle volí ze skupiny CH_3 ,

$C_6H_5OCH_2CH_2$, 4- t - C_4H_9 - C_6H_{10} , $C_{16}H_{33}$, $(CH_3)_3CH_2CH$ -
 $-(CH_3)CH_2CH_2$, $C_{13}H_{27}$, C_4H_9 , c - C_6H_{11} , $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_2$,
 C_3H_7 , i - $C_3H_7/C_2H_5CH(CH_3)$, $C_{10}H_{21}$, C_2H_5 , $C_{14}H_{29}$,
 $C_2H_5CH(CH_3)$, $C_6H_5CH_2$, $C_{18}H_{37}$ a $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$.

5

9----- Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e
 t í m , ž e peroxydikarbonát se volí ze skupiny bis(4- $terc$ -
 -butylcyklohexyl)peroxydikarbonát, dicetylperoxidikarbonát
 a dimyristylperoxydikarbonát, diisopropylperoxydikarbonát, di-
 - n -butylperoxydikarbonát a di-sek-butylperoxydikarbonát, bis(2-
 -ethylhexyl)peroxydikarbonát.

10

10. Způsob podle některého z nároků 7 až 9, v y z n a č u j í c í
 s e t í m , ž e se použije peroxydikarbonát při pokojové
 teplotě kapalný nebo s výhodou pevný.

15

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m ,
 ž e jako kapalina se použije roztok peroxydikarbonátu
 v inertním rozpouštědle, s výhodou bis(2-
 ethylhexyl)peroxydikarbonátu nebo dibutylperoxydikarbonátu
 v isododekanu.

20

12. Způsob podle některého z předcházejících nároků,
 v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e v reakční směsi se při
 reakci polypropylenu s peroxydikarbonátem použije alespoň
 jedno pomocné činidlo.

25

13. Polypropylen se zvýšenou pevností taveniny získatelný
 použitím způsobu podle některého z předcházejících nároků.

14. Způsob výroby materiálu na bázi polypropylenu extrudováním, odstředivým litím nebo vyfukováním taveniny, vstřikováním, termickým tvarováním nebo napěněním, v y z n a č u j í c í
5 s e t í m , ž e se používá polypropylenu podle nároku 13.

Zastupuje: