



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

85496

U (10) 08F 2/18, 255/00, C 08L 23/00

Patent ansökningsdag 27.01.1990

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 2/18, 255/00, C 08L 23/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	894461
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	20.09.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	20.09.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	21.03.91
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.01.92

(71) Hakija - Sökande

1. Neste Oy, Keilaniemi, 02100 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Vestberg, Torvald, Variksenmarjanpolku 12, 06100 Porvoo, (FI)

2. Lehtiniemi, Ismo, Ilmarisentie 2 A 13, 06150 Porvoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

En metod att framställa en polyolefin-vinylpolymerkomposit
Menetelmä polyolefiini-vinyylipolymeerikomposiitin valmistamiseksi

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 223492, US A 4525486 (C 08J 9/18), US A 4303756 (C 08J 9/16),
US A 4168353 (C 08J 9/14), US A 4370450 (C 08F 255/02), US A 4806581 (C 08F 255/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Uppfinningen avser en metod att tillverka en polyolefin-vinylpolymer-komposit. Vid metoden impregneras 10-200 viktdelar vinylmonomer, och 0,01-4,0 viktdelar, räknat på 100 viktdelar vinylmonomer, av en friradikalpolymeriserings-initiator i 100 viktdelar polyolefinpartiklar genom att långsamt blanda dessa vid rumstemperatur eller vid förhöjd temperatur. En vattensuspension bereds genom att till ovannämnda blandning, efter avslutad impregnering, tillsätta 80-1000 viktdelar vatten, räknat på 100 viktdelar polyolefin + vinylmonomer, samt stabiliseringsmedel. Vattensuspensionens temperatur höjs för polymerisering av vinylmonomeren.

Keksinnön kohteena on menetelmä polyolefiini-vinyylipolymeeri komposiitin valmistamiseksi. Menetelmässä 10-200 paino-osalla vinyylimonomeeria ja 0,01-4,0 paino-osalla, laskettuna vinyylimonomeerin 100 paino-osaa kohti, vapaa radikaali - initiaattoria, impregnoidaan 100 paino-osaa polyolefiinihiukkasia siten, että näitä sekoitetaan hitaasti huoneenlämpötilassa tai korotetussa lämpötilassa. Tästä seoksesta valmistetaan impregnoinnin päätyttyä vesisuspensio lisäämällä 80-1000 paino-osaa vettä, laskettuna polyolefiinin + vinyylimonomeerin 100 paino-osaa kohti, sekä stabilointiainetta. Lämpötilaa korotetaan sitten vinyylimonomeerin polymeroimiseksi.

En metod att framställa en polyolefin-
vinylpolymer-komposit

Menetelmä polyolefiini-vinyylipolymeerikomposiitin

5 valmistamiseksi

Uppfinningen avser en metod att tillverka polyolefin-vinylpolymerkompositpartiklar.

10

Denna uppfinning gäller ett nytt sätt att framställa en polyolefin-komposit vars användningsområden kan vara att användas som sådant och bearbetas till olika artiklar, som skumplast eller som en komponent i halvledande skikt på elektriska kablar. Kompositen består av en poly-
15 olefin och en vinylpolymer och uppfinningen gäller framställningen av denna komposit genom att polymerisera vinylmonomeren inne i polyolefinpartiklarna.

För att förbättra styvhet, dimensionsstabilitet, tryckbarhet och dylikt
20 hos polyolefiner som skall bearbetas till olika artiklar eller som skall förskummas till skumplast har man försökt blanda polyolefinen med någon vinylpolymer, tex. polystyren. Pga. polystyrenets låga kompatibilitet i polyolefiner har det dock visat sig svårt att erhålla homogena blandningar med ett attraktivt utseende. Redan vid små mängder, 0,2-10
25 vikt-%, får blandningen nedsatt slaghållfasthet och försämrat utseende.

För att överbrygga dessa problem har man försökt polymerisera styrenet inne i polyolefinpartiklarna. Huvudsakligen två olika metoder att polymerisera styrenet in situ i polyolefinpartiklarna har föreslagits och
30 båda metoderna bygger på att man låter styren diffundera in i polyolefinpartiklarna och därefter sker polymeriseringen av styrenet på i stort sett traditionellt vis. Den främsta skillnaden mellan de två metoderna är sättet på vilket man låter styrenet diffundera in i polyolefinpartiklarna.

35

I det västyska patentet DE 29 07 662 beskrivs polymeriseringen av styren in situ i flera olika polyolefiner. I denna metod tillsätts styrenet långsamt till en vattensuspension innehållande polyolefinpartiklar vid förhöjd temperatur. Detta innebär att impregnering och poly-

merisering av styrenet sker samtidigt, med den påföljden att polymerisationen tenderar att ske mera i ytregionerna av polyolefinpartiklarna, vilket leder till att polystyrenet anrikas i ytskiktet av polyolefinpartiklarna.

5

I USA-patentet 4.412.938 beskrivs polymeriseringen av styren in situ i etenvinylacetatsampolymerer. I denna metod tillsätts all styren på en gång till en vattensuspension innehållande etenvinylacetatsampolymerpartiklarna. Styrentillsatsen sker vid så låg temperatur att ingen

10 polymerisering sker. Först när all styren, eller största delen av styrenet, har diffunderat in i etenvinylacetatsampolymer-partiklarna höjs temperaturen och polymerisationen börjar. En nackdel med denna metod är att det räcker flera timmar innan styrenet har diffunderat in i etenvinylacetatsampolymer-partiklarna. Metoden är med andra ord tidskrävande.

15

I detta patent beskrivs framställningen av en polyolefin-vinylpolymerkomposit med en metod som övervinner tidigare nämnda framställningsmetoders problem och nackdelar. Metoden bibehåller dock de tidigare

20

Metoden enligt uppfinningen är i huvudsak kännetecknad av, att

25

a) impregnering av 10-200 viktdelar vinylmonomer, och 0,01-4,0 viktdelar, räknat på 100 viktdelar vinylmonomer, av en fri-radikalpolymeriserings-initiator, i 100 viktdelar polyolefinpartiklar genom att långsamt blanda dessa helt och hållet i frånvaro av vatten vid temperaturen 20-100°C under bibehållande av polyolefinens partikelstorlek;

30

b) beredning av en vattensuspension genom att till ovannämnda blandning, efter avslutad impregnering, tillsätta 80-1000 viktdelar vatten, räknat på 100 viktdelar polyolefin + vinylmonomer, samt stabiliseringsmedel;

35

- c) höjning av vattensuspensionens temperatur för polymerisering av vinylmonomeren.

Fördelaktiga utföringsformer av uppfinningen framgår ur underkravan.

5

Efter att de 100 viktdelarna polyolefinpartiklar blandats med 10-200 viktdelar vinylmonomer samt 0,01-4,0 viktdelar, räknat på 100 viktdelar monomer, av en fri radikal initiator med halveringstiden 10 timmar inom temperaturintervallet 50-140°C, omröres blandningen sakta vid så låg temperatur att inget initiatorsönderfall och ingen polymerisering sker, men temperaturen är dock så hög att polyolefinpartiklarna impregneras med monomeren. När all monomer och initiator har diffunderat in i polyolefinpartiklarna, dvs. när polyolefinpartiklarnas yta är "torr", tillsätts vatten och stabiliseringsmedel. Därefter höjs temperaturen och polymerisationen startar. Efter avslutad polymerisation tvättas och torkas polymerisationsprodukten.

10

15

I denna metod för tillverkning av en polyolefin-vinylpolymer komposit sker polyolefinens absorption av vinylmonomeren i frånvaro av vatten. Detta betyder att monomeren för att kunna tränga in i polyolefinpartiklarna inte behöver diffundera genom någon vattenfas, vilket innebär att impregneringen av monomeren går snabbare än i metoden som beskrivs i USA-patentet 4.412.938. Under impregneringen sväller polyolefinpartiklarna en del beroende på hur mycket vinylmonomer som tillsätts, men polyolefinens partikelform bibehålls dock.

20

25

En annan aspekt med denna metod är att vattnet tillsätts först när polyolefinpartiklarnas yta är "torr". Detta förfarande säkerställer att monomeren fullständigt har diffunderat in i polyolefinpartiklarna och man får härigenom en homogen polyolefin-vinylpolymer komposit.

30

I det följande beskrivs uppfinningen i detalj:

Polyolefinen

35

Användbara polyolefiner inkluderar högdensitetspolyeten, lågdensitetspolyeten och linjär lågdensitetspolyeten. Polyetenet kan vara som

- 1 homopolymer eller som sampolymer. Som comonomer kan vara tex. vinylacetat, metylakrylat, metylmetakrylat, etylakrylat och -metakrylat, butylakrylat och -metakrylat, vinylklorid, propen eller någon annan α -olefin. Användbara är även eten- α -olefin-polyen-terpolymerer. Som
- 5 α -olefin lämpar sig tex. propen, buten, penten, isofren, hexen eller blandningar därav och som polyen tex. hexadien-1,4, hexadien-1,5, heptadien-1,6, 2-metylpentadien-1,4, oktadien-1,7, 6-metylheptadien-1,5, oktatrien, dicyklopentadien. I det fall att etenpolymeren är en sampolymer bör etenets andel i sampolymeren vara minst 50 vikt-%.
- 10 Polyolefinen kan även utgöras av polypropen och dess sampolymerer. Propensampolymererna bör bestå av över 50 vikt-% propen och comonomeren kan vara eten eller någon α -olefin eller någon polär omättad monomer.
- 15 Eten-vinylacetat sampolymerer har visat sig vara speciellt lämpade som polyolefiner vid tillverkning av polyolefinvinylpolymerkompositer. I detta fall bör vinylacetatens andel i sampolymeren vara 1-35 vikt-%.
- 20 Polyolefinen bör vara i partikelform med partikelstorleken 0,5-10 mm, helst 1-6 mm. Då polyolefinen är i partikelform är det lätt att åstadkomma en god omrörning under impregneringsfasen, vilket är en förutsättning för att vinylmonomerens koncentration skall vara densamma i alla polyolefinpartiklar. För stora partiklar kan ge problem att
- 25 hålla suspensionen stabil under slutskedet av polymerisationen. För små partiklar kan likaså ge stabilitetsproblem.

Vinylmonomeren

- 30 Som vinylmonomerer lämpar sig aromatiska vinylmonomer av typen styren och substituerade styrener. Substituerade styrener kan ha substituenten på bensenringen, såsom i metylstyren, isopropylstyren och klorstyren, eller på α -kolatomen, såsom i α -metylstyren och α -etylstyren. Som vinylmonomer lämpar sig någon av ovannämnda eller blandningar därav. Som
- 35 comonomerer till ovannämnda aromatiska vinylmonomerer kan vara även andra vinylmonomerer tex. akrylonitril, C_1 - C_7 alkylakrylater, C_1 - C_7 alkyl metakrylater, vinylhalider, metakrylonitril, maleinanhydrid,

- 1 akrylamid och metakrylamid användas i en mängd på högst 50 v-%. Styren har visat sig vara speciellt lämpad för tillverkning av polyolefin-vinylpolymer-kompositer.

5 Mängden vinylmonomer

- Mängden vinylmonomer som polymeriseras i polyolefinmatrisen är 10-200 viktdelar räknat på 100 viktdelar polyolefin. Mera vinylmonomer än 200 viktdelar ger problem att hålla polyolefinen i partikelform under
10 impregneringen; partiklarna tenderar att agglomerera och forma en homogen fas. Mindre vinylmonomermängd än 10 viktdelar är det inte ändamålsenligt att tillsätta, emedan sådana vinylpolymermängder ger endast små förändringar i utgångspolyolefinens egenskaper.

15 Initiator

- Initiatorn bör vara oljelös, emedan polymerisationen utförs med vattensuspensionsteknik, och den bör ha en halveringstid på 10 timmar inom temperaturintervallet 50-140°C. Initiatorer som kan användas för
20 att polymerisera vinylmonomeren inkluderar organiska peroxider såsom tex. bensoylperoxid, lauroylperoxid, t-butylperbenzoat, t-butylperoxy-2-etylhexanat, t-butylperoxid, dikumylperoxid, di-t-butylperoxid, bis(t-butylperoxyisopropyl)bensen, t-butylperoxyisopropylkarbonat, samt azo-föreningar, som tex. azobisisobutyronitril och
25 azobisdimetylvaleronitril.

- Lämpligen används mera än en initiator samtidigt så att polymerisationen startas vid låg temperatur med en låg-temperaturinitiator och fullbordas vid hög temperatur med en hög-temperaturinitiator. Totala
30 mängden initiator kan vara mellan 0,01 och 4 viktdelar, helst mellan 0,1 och 1,2 viktdelar, räknat på 100 viktdelar vinylmonomer.

Impregnering av vinylmonomeren

- 35 Det uppfinningsmässiga i detta patent är alltså att vinylmonomerens impregnering i polyolefinpartiklarna sker i frånvaro av vatten, dock så att polyolefinen förblir i partikelform. Impregneringen sker så att

- 1 man till en reaktor satsar polyolefinpartiklar, styren och initiatorer i vilken ordning som helst. Ifall initiatoren eller initiatorerna är i pulverform löses de lämpligen i en del av eller hela mängden vinylmonomer för att säkerställa att initiatorkoncentrationen blir densamma i de olika polyolefinpartiklarna. Av samma orsak kan också vätskeformiga initiatorer blandas med vinylmonomeren innan de blandas med polyolefinpartiklarna.

- 10 Temperaturen under impregneringen är 20-100°C beroende på polyolefintyp och vinylmonomertyp, dvs beroende på hur lätt vinylmonomeren tränger in i polyolefinen. Impregneringstemperaturen skall vara så låg att i det närmaste ingen polymerisering sker under impregneringsfasen. Impregneringstemperaturen bör således beaktas vid val av initiator.

- 15 För att koncentrationen av vinylmonomer skall vara densamma i de olika polyolefinpartiklarna bör reaktorinnehållet långsamt blandas under impregneringen. Omrörningshastigheten uttryckt som ändhastighet hos omröraren bör vara 0,05-5,0 m/s, helst 0,1-1,0 m/s. I en 22 liters reaktor motsvarar denna ändhastighet omrörningshastigheten 20 ungefär 10-100 varv per minut. För hög omrörningshastighet kan åstadkomma nedbrytning av polyolefinpartiklarna till pulverform, och vid för låg omrörningshastighet kan vinylmonomeren fördelas ojämnt mellan polyolefinpartiklarna.

- 25 Impregneringen är fullbordad när all vinylmonomer har diffunderat in i polyolefinpartiklarna. Detta ses i praktiken som den tidpunkt då polyolefinpartiklarnas yta från att ha varit våta och blankiga av vinylmonomeren ändras och får ett "torrt" utseende. Denna övergång är skarp och enkel att observera.

- 30 Impregneringen varar i allmänhet 0,2-2,0 timmar beroende på hur lätt vinylmonomeren tränger in i polyolefinpartiklarna och beroende på om impregneringen genomförs vid förhöjd temperatur eller ej. Impregneringen behöver inte nödvändigtvis genomföras i samma reaktor som polymerisationen.
- 35

1 Beredning av vattensuspensionen

Då vinylmonomeren helt har trängt in i polyolefinpartiklarna tillsätts vatten och suspensionsmedel, och omrörningshastigheten höjs till i
5 suspensionspolymerisationssammanhang vanliga värden, dvs till sådana värden att man kan uppehålla en god omrörning i reaktorn och hålla suspensionen stabil.

Som suspensionsmedel kan sådana ämnen användas som konventionellt
10 används vid suspensionspolymerisation av vinylmonomerer. Nämnas kan tex. vattenlösliga polymerer såsom polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon och metylcellulosa eller delvis vattenlösliga ämnen såsom kalciumtrifosfat och magnesiumpyrofosfat.

15 Mängden vatten är inte kritisk men bör vara så mycket att suspensionen håller under polymeriseringen, vilket betyder 80-1000 viktdelar vatten på 100 viktdelar polyolefin + vinylmonomer.

Ifall impregneringen har gjorts vid förhöjd temperatur kan vattnet
20 lämpligen förvärmas till samma temperatur innan det blandas med de vinylmonomersvällda polyolefinpartiklarna. Detta för att undvika att vinylmonomeren pga. den plötsliga temperatursänkningen skall diffundera ut ur polyolefinpartiklarna i det fall att det tillsatta vattnets temperatur är lägre än den med vinylmonomer impregnerade polyolefinens
25 temperatur.

Polymerisation av vinylmonomeren

Polymerisering av vinylmonomeren som absorberats inne i polyolefinpartiklarna sker genom att höja temperaturen i den omrörda reaktorn,
30 varvid initiatorn sönderfaller och initierar polymerisationen. Polymeriseringen kan genomföras vid en eller flera temperaturer inom temperaturintervallet 50-140°C. Företrädesvis kan polymerisationen startas vid låg temperatur 50-90°C och därefter avslutas vid hög
35 temperatur 90-140°C. Hela polymerisationen vara i allmänhet mellan 5 och 15 timmar.

1 Efter avslutad polymerisation kyla reaktorn och produkten efter-
behandlas därefter på, vid suspensionspolymerisation, normalt sätt
(tex. tvättning och torkning) och är sedan färdig för vidarebe-
handling.

5 Polyolefinpartiklarna bibehåller sin partikelform under poly-
merisationen. Jämfört med de ursprungliga polyolefinpartiklarna är
partiklarna efter polymerisationen enbart lite större, beroende
på den absorberade och polymeriserade vinylmonomeren.

10 Polymerisationsprodukten egenskaper

Polymerisationsprodukten ger ett homogent intryck och är estetiskt
tilltalande. Den i polyolefinpartikeln polymeriserade vinylmonomeren
15 är fördelad på 0,05-2,0 μm stora pärlor, vilka är homogent fördelade
i polyolefinmatrisen. Koncentrationen av vinylpolymeren är lika stor
i mitten som i ytregionerna av partikeln och tillsätts på basen av
IR-mikroskopi.

20 I och med att vinylmonomeren polymeriseras inne i polyolefinpartikeln
kommer en del av den polymeriserade vinylmonomeren att finnas i homo-
polymerform och en del i på polyolefinen graftad form. Även om andelen
graftad vinylpolymer är betydligt mindre än andelen homopolymer är
dess existens betydelsefull för kompositens morfologiska stabilitet
25 under bearbetning.

En aspekt av denna uppfinning är att kompositens morfologi är oför-
ändrad efter bearbetning, dvs. att vinylpolymeren kvarstår i pärlform
med storleken 0,05-2,0 μm , homogent fördelade i polyolefinmatrisen.
30 Bearbetningen av kompositen är enkel beroende på ett brett temperatur-
område för bearbetning samt lämpligt smältindex vid bearbetnings-
temperaturen.

Jämfört med omodifierade polyolefiner besitter kompositer som gjorts
35 enligt detta patent förbättrade mekaniska egenskaper såsom hårdhet,
styvhet och i vissa fall styrka.

1 Användning av kompositen

Blandpolymerkompositer som tillverkats enligt detta patent kan användas på många olika sätt, beroende på främst vilken polyolefin och vilken vinylmonomer som använts samt deras inbördes proportioner.

Så kan man tex. höja mekaniska styrkan hos många polyolefiner genom att insitu-polymerisera en vinylmonomer inne i polyolefinen. Så kan man tex. höja hårdhet och styvhet hos etenvinylacetatsampolymerer och polypropen genom att insitu-polymerisera styren i dessa. Dessa kompositer kan användas som sådana och bearbetas till diverse artiklar. Kompositerna kan också blandas med andra termoplaster, varvid den resulterande kompositen besitter ovannämnda fördelar.

Etenvinylacetatsampolymer-polystyren-kompositer kan impregneras med något konventionellt blåsmedel, såsom tex. iso- eller n-pentan, och därefter expanderas med vattenånga till skumplast. En sådan skumplast besitter bättre elastiska egenskaper och bättre motståndskraft mot olika kemikalier än polystyrenskum.

Polypropen-polystyren-kompositfilmer som tillverkats enligt denna uppfinning kan sträckas i en eller två riktningar och kan därefter användas som syntetiskt papper.

Etenvinylacetatsampolymer-polystyren kompositer kan vara en komponent i elektriska kablers halvledande skikt vilka härigenom blir lätta att skala av från kabeln vid kopplingsarbeten.

EXEMPEL

30

Exempel 1

Till en två liters reaktor sattes 70 viktdelar (222 g) etenvinylacetatsampolymer-partiklar med diametern 2-3 mm. Etenvinylacetatsampolymeren (EVA) var Neste Oy:s kommersiella produkt EVACO B 5028 och innehöll 28 vikt-% vinylacetat och dess smältindex var 5 g/10 min, mätt enligt standarden ISO 1133, 2,16 kg och 190°C.

- 1 Därefter tillsattes 30 viktdelar styren och som initiatorer azobisisobutyronitril 0,4 vikt-%, bensoylperoxid 0,2 vikt-% och t-butylperoxybensoat 0,4 vikt-%. Initiatorernas viktprocenter är räknade på styrenmängden. Blandningen omrördes långsamt, 30 varv per
5 minut, vid rumstemperatur tills all styren och initiator hade diffunderat in i EVA-partiklarna, vilket i detta fall varade 45 minuter.

- Efter avslutad impregnering bereddes vattensuspensionen genom att
10 tillsätta 280 viktdelar vatten och som stabiliseringsmedel trikalцийfosfat 1,0 vikt-% och natriumdodekylbenzensulfonat 0,03 vikt-%. Stabiliseringsmedlens viktprocenter är räknade på den sammanlagda mängden styren och EVA-polymer. Härefter höjdes omrörningshastigheten för att få god omblandning i reaktorn.

- 15 Polymerisationen startades genom att höja temperaturen till 55°C och hålla den där i tre timmar. Därefter höjdes temperaturen till 90°C över 3,5 timmar, inkluderande två entimmars uppehåll, ett vid 65°C och ett vid 75°C. Efter 1,5 timmar vid 90°C höjdes temperaturen
20 till 120°C och hölls där i tre timmar för att fullborda polymerisationen.

- Efter avkylning tömdes reaktorn och de 3-4 mm stora EVA-polystyrenkomposit partiklarna tvättades och torkades. Partiklarna var vita och homogena. Med svepelektronmikroskop kunde konstateras att polystyrenet var dispergerat som ca 0,2-0,5 µm stora runda pärlor i
25 EVA matrisen.

Exempel 2

- 30 Detta experiment utfördes i enlighet med experiment 1, dock med den skillnaden att experimentet genomfördes i en 10 liters reaktor och att förhållandet mellan EVA och styren var 50:50, eller 833,5 g av vardera. Vatten mängden var 5,2 kg och impregneringen varade 80 minuter.

1 Exempel 3

Detta experiment utfördes i enlighet med experiment 1, dock med den skillnaden att experimentet genomfördes i en 22 liters reaktor och att förhållandet mellan EVA och styren var 60:40, eller 2250 g : 1700 g. Vattenmängden var 12,35 kg och impregneringen varade 60 minuter.

Exempel 4

10 Detta experiment utfördes i enlighet med experiment 3 dock med den skillnaden att förhållandet mellan EVA och styren var 85:15.

Exempel 5

15 Till en 2 liters reaktor sattes 40 viktdelar (123 g) EVA-polymer-partiklar med diametern 2-3 mm. EVA-polymeren var Neste Oy:s kommersiella produkt EVACO B 2305-21 och innehöll 5 vikt-% vinylacetat och hade smältindexet, 2,3 g/10 min, mätt enligt ISO 1133 2,16 kg och 190°C. Därefter tillsattes 60 viktdelar styren och som initiatorer bensoylperoxid 0,4 vikt-% och t-butylperoxybensoat 0,67 vikt-%. Initiatorernas viktprocenter är räknade på styrenmängden. Blandningen omrördes långsamt, 50 varv per minut, och värmdes till 70°C för att påskynda styrenets och initiatorernas impregnering i EVA-partiklarna. Impregneringen varade 2 timmar.

25

Efter avslutad impregnering bereddades vattensuspensionen genom att tillsätta 280 viktdelar vatten av temperaturen 70°C samt som stabiliseringsmedel 1,0 vikt-% trikalciumpfosfat och 0,03 vikt-% natriumdodekylbensensulfonat. Viktprocenterna stabiliseringsmedel är räknade på sammanlagda mängden av EVA och styren. Omrörningshastigheten höjdes för att få god omblandning i reaktorn.

30 Polymerisationen startades genom att höja temperaturen till 80°C och hölls där i 2 timmar. Därefter höjdes temperaturen till 90°C och hölls där i 3 timmar. Slutligen fullbordades polymerisationen vid 125°C i 3 timmar. Polymerisationsprodukten efterbehandlades på

- 1 samma sätt som i exempel 1 och befanns ha samma struktur och utseende som i exempel 1.

Exempel 6

5

Detta exempel utfördes i enlighet med exempel 5, dock med den skillnaden att förhållandet mellan EVA och styren var 60:40 eller 1000 g : 667 g och polymeriseringen utfördes i en 10 liters reaktor.

- 10 Exempel 7

Detta exempel utfördes i enlighet med exempel 5, dock med den skillnaden att förhållandet mellan EVA och styren var 80:20, samt att polymerisationen gjordes i en 22 liters reaktor.

15

Exempel 8

- 20 Polymerisationsprodukterna från ovanbeskrivna experiment var i samtliga fall mycket homogena och polystyrenet var dispergerat som ca 0,2-0,5 μ m stora runda pärlor i etenvinylacetatsampolymermatrisen.

- 25 Etenvinylacetatsampolymer-polystyren kompositen smältpressades vid 150-170°C till 1 mm och 3 mm tjocka skivor, vilka därefter användes för mekaniska tester. Resultatet av de mekaniska testerna ses i tabell 1 och tabell 2.

30

35

1 Tabell 1. Resultaten från mekaniska tester av EVA-PS kompositer gjorda av EVA innehållande 28 vikt-% vinylacetat.

5	Ex	EVA	PS	Styrka ¹⁾	Hårdhet ²⁾	Vicat ³⁾	Böjstyrka ⁴⁾
	nr	vikt-%	vikt-%	MPa	shore D/3s	°C	MPa
10	Homo EVA	100	--	22,4	25	35	--
	4	85	15	25,0	26	39	--
	1	70	30	19,1	36	50	--
	3	60	40	19,3	41	57	100
	2	50	50	13,2	50	66	290
	Homo PS	--	100	34,5	79	88	3060

15 Tabell 2. Resultaten från mekaniska tester av EVA-PS kompositer gjorda av EVA innehållande 5 vikt-% vinylacetat.

20	Ex	EVA	PS	Styrka ¹⁾	Hårdhet ²⁾	Vicat ³⁾	Böjstyrka ⁴⁾
	nr	vikt-%	vikt-%	MPa	shore D/3s	°C	MPa
25	Homo EVA	100	--	17,5	41	85	130
	7	80	20	15,2	50	87	200
	6	60	40	12,6	53	91	400
	5	40	60	23,4	64	101	1200
	Homo PS	--	100	34,5	79	88	3060

- Förklaringar: Homo EVA Neste Oy:s kommersiella etenvinylacetat-sampolymer som jämförelsematerial
- 30 Homo PS Neste Oy:s kommersiella polystyren PS-128 som jämförelsematerial
- 1) mätt enligt DIN 53504
- 2) mätt enligt DIN 53505
- 3) mätt enligt ISO R 306 A
- 35 4) mätt enligt ASTM 790M-86

Patentanspråk

1. En metod att tillverka en polyolefin-vinylpolymer-komposit, k ä n -
n e t e c k n a d därav, att man utför

5

a) impregnering av 10-200 viktdelar vinylmonomer, och 0,01-4,0
viktdelar, räknat på 100 viktdelar vinylmonomer, av en fri-
radikalpolymeriserings-initiator, i 100 viktdelar polyolefinpar-
tiklar genom att långsamt blanda dessa helt och hållet i från-
10 varo av vatten vid temperaturen 20-100°C under bibehållande av
polyolefinens partikelstorlek;

b) beredning av en vattensuspension genom att till ovannämnda
blandning, efter avslutad impregnering, tillsätta 80-1000 vikt-
15 delar vatten, räknat på 100 viktdelar polyolefin + vinylmonomer,
samt stabiliseringsmedel;

c) höjning av vattensuspensionens temperatur för polymerisering av
vinylmonomeren.

20

2. Metoden beskriven i anspråk 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att
polyolefinen kan vara polyeten eller etensampolymer, innehållande mera
än 50 vikt-% eten, i vilken comonomeren kan vara tex. vinylacetat,
någon α -olefin, akryl- och metakrylsyror eller -estrar, polyener eller
25 vinylklorid.

3. Metoden beskriven i anspråk 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att
polyolefinen kan vara polypropen eller propensampolymer, med mera än
50 vikt-% propen, i vilken comonomeren kan vara eten, någon annan
30 α -olefin eller någon polär omättad monomer.

4. Metoden beskriven i anspråk 1,2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d
därav, att polyolefinpartikelns diameter är 0,5-10 mm.

35 5. Metoden beskriven i anspråk 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav,
att vinylmonomeren är en aromatisk vinylmonomer av typen styren eller
en substituerad styren, såsom tex. metylstyren och α -metylstyren.

6. Metoden beskriven i något av anspråken 1-5, k ä n n e t e c k n a d
därav, att högst 50 vikt-% av mängden aromatisk vinylmonomer kan
ersättas med någon annan monomer, som kan vara, tex. akrylonitril,
metakrylonitril, C₁-C₇ alkylakrylat eller -metakrylat, vinylhalider,
5 maleinsyraanhydrid, akrylamid och metakrylamid.
7. Metoden beskriven i något av föregående anspråk 1-6, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att initiatorn är en organisk friradikal polyme-
riseringsinitiator såsom en peroxid eller azoförening, som tex. ben-
10 soylperoxid, lauroylperoxid, t-butylperoxybensoat, dikumylperoxid och
azobisisobutyronitril.
8. Metoden beskriven i något av föregående anspråk 1-7, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att polymeriseringen av vinylmonomeren sker vid
15 temperaturen 50-140°C.
9. Metoden beskriven något av föregående anspråk 1-8, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att vinylmonomeren polymeriseras inne i polyole-
finpartiklarna, vilket resulterar i att vinylpolymeren är homogent
20 dispergerad på 0,05-2,0 µm stora runda pärlor i polyolefinmatrisen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polyolefiini-vinyylipolymeeri komposiitin valmistamiseksi, tunnettu siitä, että

5

a) 10-200 paino-osalla vinyylimonomeeria ja 0,01-4,0 paino-osalla, laskettuna vinyylimonomeerin 100 paino-osaa kohti, vapaa radikaali - initiaattoria, impregnoidaan 100 paino-osaa polyolefiinipartikkeleita siten, että näitä sekoitetaan hitaasti kokonaan veden poissaollessa 20-100°C:n lämpötilassa säilyttäen polyolefiinin partikkelirakenne.

10

b) valmistetaan tästä seoksesta impregnoinnin päätyttyä vesisuspensio lisäämällä 80-1000 paino-osaa vettä, laskettuna polyolefiinin + vinyylimonomeerin 100 paino-osaa kohti, sekä stabilointiainetta, ja

15

c) korottamalla sitten lämpötilaa vinyylimonomeerin polymeroimiseksi.

20

2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polyolefiini on polyeteenin tai eteenin kopolymeeri, jossa on yli 50 paino-% eteeniä ja jossa komonomeeri on esimerkiksi vinyylasetatti, jokin α -olefiini, akryyli- tai metakryylihappo tai -esteri, polyeeni tai vinylikloridi.

25

3. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polyolefiini on polypropeeni tai propeenin kopolymeeri, jossa on yli 50 paino-% propeenia ja jossa komonomeeri on esimerkiksi eteeni, jokin muu α -olefiini tai jokin polaariainen tyydyttämätön monomeeri.

30

4. Vaatimuksen 1,2 tai 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että polyolefiinipartikkeleiden halkaisija on 0,5-10 mm.

5. Vaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vinyylimonomeeri on aromaattinen vinyylimonomeeri esim. styreeni tai

35

substituoitu styreeni, esimerkiksi α -metyyli-styreeni ja metyylistyreeni.

6. Jonkin vaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, 5
että korkeintaan 50 paino-% aromaattisen vinyylimonomeerin määrästä
voidaan korvata jollakin toisella monomeerillä, joka voi olla akrylo-
tai metakrylonitriili, C₁-C₇- alkyyliaakrylaatti tai -metakrylaatti,
akryyli- tai metakryyliamidi, vinyylihalidi, tai maleiinihappo-
anhydridi.
- 10 7. Jonkin edellisen vaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että initiaattori on orgaaninen vapaa radikaali-initiaatto-
ri, kuten esimerkiksi peroksidi tai atsoyhdiste, joka on esimerkiksi
bentsoyyliperoksidi, lauroyyliperoksidi, t-butyyliperoksibentsoaatti,
15 dikumyyliperoksidi tai atsobisisobutyronitriili.
8. Jonkin edellisen vaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että vinyylimonomeeri polymeroidaan 50-140°C:n lämpötilassa.
- 20 9. Jonkin edellisen vaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että vinyylimonomeeri polymeroidaan polyolefiinipartikke-
lissa minkä seurauksena vinyylipolymeeri on homogeenisesti dispergoi-
tuneena 0,05-2,0 μ m:n suuruisina pyöreinä helminä polyolefiinimatrii-
sissa.