

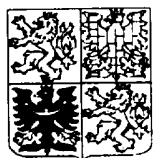
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 638

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **816-91**

(22) Přihlášeno: 26. 03. 91

(30) Právo přednosti:
26. 03. 90 US 90/499115

(40) Zveřejněno: 12. 11. 91

(47) Uděleno: 31. 01. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 03. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 08 L 51/06
// (C 08 L 51/06,
C 08 L 53:02, C 08 L 23:16)

(73) Majitel patentu:
HIMONT Incorporated, Wilmington, DE, US;

(72) Původce vynálezu:
DeNicola Anthony J. jr., Newark, DE, US;
Tatarka Paul D. ing., Bel Air, MD, US;

(54) Název vynálezu:
**Kopolymerní směsi polymerů propylenu,
roubovaných styrenem**

(57) Anotace:
Směsi obsahují hmotnostně a/ 60 až 90 %
roubovaného kopolymeru, obsahujícího 10 až
65 % styrenového polymeru, naroubovaného na
základní řetězec, polypropylenového materiálu a
b/ 5 až 40 % kaučukové složky, obsahující (i)
alespoň jeden blokový kopolymer, monoalkeny-
lového aromatického uhlovodíku a konjugova-
ného dienu, (ii) alespoň jeden blokový kopoly-
mer, který je hydrogenovaným produktem (i),
nebo (iii) směs alespoň jednoho blokového kopo-
lymeru (i) s alespoň jedním blokovým kopoly-
merem (ii).

CZ 280 638 B6

Kopolymerní směsi polymerů propylenu, roubovaných styrenem

Oblast techniky

Vynález se týká kopolymerních směsí polymerů propylenu, roubovaných styrenem. Tyto směsi obsahují roubované kopolymery, v nichž je styrenový polymer naroubován na základní řetězec nebo substrát polypropylenu. Jedná se zejména o směsi na bázi roubovaných kopolymerů, které vykazují heterofázovou morfologii, v níž tvoří polypropylen spojitou fázi a polystyren dispergovanou fázi.

Dosavadní stav techniky

Roubované kopolymery, vytvářené napolymerováním monomerů na aktivní roubovací místa na polymerním řetězci, tvoří zajímavou skupinu polymerních hybridů, poněvadž přestože se jedná o chemická individua, jsou nicméně schopna vykazovat vlastnosti, charakteristické jak pro naroubovaný polymer, tak pro polymer základního řetězce, místo aby poskytovala prostý průměr vlastností jednotlivých polymerních složek. Ve srovnání s fyzikálními směsmi polymerů vykazují roubované kopolymery v důsledku přítomných intersegmentových chemických vazeb obvykle jemnější heterofázovou morfologii, v níž je velikost domén dispergované fáze stabilní a může být asi o řád menší. Kromě toho je adheze mezi fázemi lepší. Fyzikální směs nemísitelných polymerů, například polypropylenu a polystyrenu, vyžadují přítomnost kompatibilizátoru, například vhodně voleného blokového kopolymeru, který může do určité míry odstranit problémy, spojené s vysokým mezifázovým napětím a špatnou adhezí mezi nemísitelnými polymery ve směsi. Fyzikální směsi polypropylenu a polystyrenu, obsahující menší množství kopolymerního kaučuku se styrenovými bloky jako kompatibilizátor pro polymery ve směsi, jsou popsány v US 4 386 187.

Strukturní plasty na bázi "chemické" směsi polymerů propylenu a styrenu, tj. na bázi roubovaného kopolymeru, kde je na řetězec polymeru propylenu naroubován polymer styrenu, by splňovaly požadavek stavu techniky v důsledku výhod, plynoucích z jemné struktury domén v roubovaných kopolymerech, a také v důsledku toho, že nezbytná adheze mezi fázemi polymeru propylenu a polymeru styrenu by se spíše odvozovala z chemických vazeb v roubovaném kopolymeru jako takových, než by závisela na působení vnějšího činitele, tj. kompatibilizátoru. Avšak do současnosti jsou aplikace těchto roubovaných kopolymerů omezeny hlavně na kompatibilizátory pro nemísitelné polymerní systémy a komponenty kaučukových plastových směsí.

US 3 314 904 popisuje vytváření "kaučukového plastu" smísením roubovaného kopolymeru, v němž je na polyethylen nebo polypropylen naroubován styren, a zejména roubovaného interpolymery styrenu, akrylonitrilu a polyethylen, nebo polypropylenu, s určitými zvolenými kompatibilními kaučukovitými materiály. Obsah naroubovaného styrenu nebo styren-akrylonitrilu v roubovaném kopolymeru je 75 až 95, výhodně 85 až 95 a přednostně 90 až 95 %. Roubovaný kopolymer je tudíž převážně tvořen navázaným styrenem nebo navázaným styren-akrylonitrilem a v kopolymerech, vyrobených z polypropylenu, je polypropylen pouze menší složkou a je přítomen jako dispergovaná fáze. Převládají proto vlastnosti

navázaného styrenu nebo styren-akrylonitrilu. Roubovaný kopolymer se vyrábí tak, že se polyolefin vystaví ionizačnímu záření o vysoké energii a pak se ozářený polyolefin uvede do styku se styrenem nebo se styrenem a akrylonitrilem.

Avšak pro použití jako samostatné strukturní plasty s žádoucími vlastnostmi polymerů propylenu, například výbornou chemickou odolností, dobrou odolností proti vlhkosti atd., musejí roubované kopolymery polymeru styrenu na řetězci polymeru propylenu vykazovat heterofázovou morfologii, v níž je polymer propylenu spojitou fází. To vyžaduje, aby obsah polymeru styrenu v roubovaném kopolymeru nepřesahoval asi 65 % hmotnostních a současně byl dostatečně vysoký, aby do požadovaného stupně zlepšoval tuhost polypropylenu.

Výhody roubovaných kopolymerů, u nichž je na hlavní řetězec polypropylenu naroubován polystyren, oproti fyzikálním směsím polymerů v případě samostatných strukturních plastů by mohly být lépe využity, kdyby byla nalezena možnost dosažení lepší rovnováhy vlastností roubovaných kopolymerů.

Uvedené nedostatky jsou z převážné části odstraněné u kopolymerních směsí polypropylenu, roubovaného styrenem, podle tohoto vynálezu.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu jsou kopolymerní směsi polymerů propylenu, roubovaným styrenem. Podstata vynálezu je v tom, že směsi podle vynálezu obsahují hmotnostně

(a) 60 až 95% roubovaného kopolymeru, obsahujícího 10 až 65 % styrenového polymeru, naroubovaného na základní řetězec polypropylenového materiálu a

(b) 5 až 40 % kaučukové složky, obsahující (i) alespoň jeden blokový kopolymer monoalkenylovaného aromatického uhlovodíku s konjugovaným dienem, (ii) alespoň jeden blokový kopolymer, který je hydrogenovaným produktem (i), nebo (iii) směs alespoň jednoho blokového kopolymeru (i) s alespoň jedním blokovým kopolymerem (ii).

Směsi podle vynálezu obsahují hmotnostně podle dalšího provedení 1 až 80 % olefinovaného kopolymerního kaučuku, vztaženo na hmotnost složky (b).

Směsi podle tohoto vynálezu obsahují s výhodou hmotnostně složku (a) v množství 70 až 90 % a složku (b) v množství 10 až 30 %.

Směsi s výhodou obsahují polypropylenový materiál (a), vybraný ze skupiny, zahrnující propylenové homopolymery, statistické kopolymery propylenu s jinými 1-olefiny a propylenové homopolymery rázově modifikované ethylen-propylenovým kaučukem, s výhodou propylenové homopolymery.

Při jiném provedení vynálezu obsahují směsi olefinový kopolymerní kaučuk, který je ethylen-propylenový kaučuk nebo ethylen-

-propylen-dienový kaučuk, přičemž s výhodou všechen olefinový kopolymerní kaučuk nebo jeho část je tvořena rázově modifikovaným polypropylenovým materiálem.

Při dalším provedení vynálezu obsahují směsi s výhodou složku (b), tvořenou hmotnostně 50 až 70 % blokového kopolymeru monoalkenylovaného aromatického uhlovodíku s konjugovným dienem a 30 až 50 % olefinového kopolymerního kaučuku.

Místo olefinovaného kopolymerního kaučuku mohou směsi podle vynálezu obsahovat butylový kaučuk nebo statistický kopolymer butadien-styren.

V jiném provedení obsahují směsi styrenový polymer, naroubovaný na základní řetězec polypropylenového materiálu v hmotnostním množství 10 až 55 %, vztaženo na roubovaný kopolymer.

Jako styrenový polymer, naroubovaný na základní řetězec polypropylenového materiálu, mohou směsi podle tohoto vynálezu obsahovat polystyren nebo kopolymer styrenu s alfa- nebo para-methylstyrenem.

Směsi podle vynálezu mohou obsahovat blokový kopolymer (b) monoalkenylovaného aromatického uhlovodíku s konjugovaným dienem typu A-B nebo A-B-A, kde A je blok polymerní monoalkenylovaný aromatický uhlovodík-konjugovaný dien nebo blok styrenu a B je blok polymerního kaučuku konjugovaného dienu, přičemž blok B je s výhodou hydrogenovaný.

Jako roubovaný kopolymer mohou směsi podle vynálezu obsahovat produkt peroxidem iniciované roubovací polymerace styrenu na polypropylenový materiál.

Směsi podle vynálezu mohou dále s výhodou obsahovat hmotnostně na 100 dílů složky (a) a (b) až 80 dílů alespoň jednoho aditiva, vybraného ze skupiny, zahrnující plniva, vyztužovací činidla a anorganické prášky, nebo 5 až 30 dílů polypropylenového materiálu na 100 dílů složky (a) a (b).

Termín "polymer styrenu", který se zde používá pro polymer, naroubovaný na řetězci polymeru propylenu v komponentě směsi podle vynálezu, tvořené roubovaným kopolymerem, označuje a) homopolymery styrenu nebo alkylstyrenu, obsahujícího na kruhu alespoň jeden substituent, tvořený C_1-C_4 lineárním nebo větveným alkylem, zvláště p-alkylstyren, b) kopolymery monomerů a) ve všech poměrech a c) kopolymery alespoň jednoho monomeru a) s jeho alfa-methylderiváty, například s alfa-methylstyrenem, přičemž alfa-methylderivát tvoří asi 1 až 40 % hmotnostních kopolymeru.

Neočekávaně bylo zjištěno, že modifikace roubovaných kopolymerů styrenu na polypropylenovém substrátu smísením s blokovým kopolymerem monoalkenyl-substituovaného aromatického uhlovodíku a konjugovaného dienu zvyšuje do neobvykle vysoké míry rázovou houževnatost a tažnost roubovaných kopolymerů, jak vyplývá ze srovnání s modifikací samotnými olefinickými kopolymerními kaučuky. Kromě toho se modifikace kaučukovými modifikátory, obsahujícími blokové kopolymery monoalkenylaromatického uhlovodíku a kon-

jugovaného dienu, provádí účinněji, tj. daného stupně zlepšení rázové houževnatosti a tažnosti je možno dosáhnout při nižším množství přidávaného kaučukového modifikátoru, a tak zachovat vyšší míru tuhosti, vlastní roubovanému kopolymeru.

V jednom provedení vynálezu je celá kaučuková komponenta tvořena blokovým kopolymerem. Jinou možností je, že asi 1 až 80 % hmotnostních kaučukové komponenty je tvořeno olefinickým kopolymerním kaučukem, například EPM nebo EPDM, a zbytek, tj. asi 99 až 20 %, je tvořeno blokovým kopolymerem monoalkenylaromatického uhlovodíku s konjugovaným dienem. V tomto druhém provedení je nejen kombinovaná kaučuková komponenta výhodná oproti modifikaci samotným EPM nebo EPDM, ale v mnoha případech překvapivě dochází při daném celkovém množství kaučukové komponenty ve směsi při současném použití blokového kopolymeru monoalkenylaromatického uhlovodíku s konjugovaným dienem a EPM nebo EPDM k většímu zlepšení rázové houževnatosti a tažnosti roubovaných kopolymerů než se samotným blokovým kopolymerem.

Hlavní složkou směsi podle vynálezu je roubovaný kopolymer asi 10 až 65, výhodně asi 10 až 55 % hmotnostních styrenového polymeru, naroubovaného na řetězci polymeru propylenu, který má heterofázovou morfologii, charakterizovanou spojitou fází nebo matricí polymeru propylenu a dispergovanou fází polymeru styrenu. Tento roubovaný kopolymer tvoří asi 60 až 95, výhodně asi 70 až 90 % hmotnostních směsi. K roubovanému kopolymeru je přimíseno asi 5 až 40, výhodně asi 10 až 30 % hmotnostních kaučukové komponenty. Nejširší rozsah vynálezu zahrnuje směsi, obsahující méně než 5 % hmotnostních kaučukové komponenty.

Kaučuková komponenta je tvořena hmotnostně alespoň asi 20, výhodně alespoň asi 50 % blokového kopolymeru monoalkenylaromatického uhlovodíku s konjugovaným dienem. Tento blokový kopolymer představuje termoplastický elastomer struktury A-B (dvojblokové), lineární struktury A-B-A (trojblokové), radiálního typu $(A-B)_n$, kde n je 3 až 20, nebo kombinace těchto strukturních typů, kde každý blok A představuje blok polymeru monoalkenylaromatického uhlovodíku, například polystyrenu, a B je blok nenasyceného kaučuku, například polybutadienu nebo polyisoprenu. Kopolymeru tohoto typu jsou obchodně dostupné v různé kvalitě. Dostupné typy produktů se liší strukturou, molekulovou hmotností středních a koncových bloků a poměrem monoalkenylaromatického uhlovodíku ke kaučuku. Ve směsích dvou nebo více blokových kopolymerů (z nichž jeden nebo více může být hydrogenováno) se mohou vyskytovat stejné nebo různé strukturní typy.

Typickými monoalkenylaromatickými uhlovodíkovými monomery jsou styren, styreny, substituované na kruhu C_{1-4} lineárními nebo větvenými alkyly, a vinyltoluen. Přednostně se používá styren. Vhodnými konjugovanými dieny jsou butadien a isopren.

Průměrná molekulová hmotnost blokového kopolymeru je obecně v rozmezí asi 45 000 až 260 000 g/mol, přičemž výhodné jsou průměrné molekulové hmotnosti v rozmezí 50 000 až 125 000 g/mol, neboť umožňují dosažení optimální rovnováhy rázové houževnatosti a tuhosti. Kromě toho, přestože je možno používat blokové kopolymeru, obsahující jak nasycené, tak nenasycené kaučukové bloky,

jsou z důvodu rovnováhy rázové houževnatosti a tuhosti směsí výhodné kopolymery s nasycenými kaučukovými bloky. Hmotnostní poměr monoalkenylaromatického uhlovodíku ke konjugovanému dienovému kaučuku v blokovém kopolyměru je nejčastěji v rozmezí asi 5:95 až 50:50, výhodně asi 10:90 až 40:60.

Dále uvedené příklady ukazují, že je možno dosáhnout pozoruhodného zlepšení rázové houževnatosti a tažnosti roubovaných kopolymerů, v nichž je styren naroubován na polymer propylenu, pokud se k nim přimísí 100 % blokového kopolymerního kaučuku. Kaučuková komponenta ve směsi podle vynálezu může rovněž obsahovat dva nebo více typů polymerních kaučuků, pokud alespoň asi 20, výhodně alespoň 50 % komponenty tvoří alespoň jeden blokový kopolymer monoalkenylaromatického uhlovodíku a konjugovaného dienu. Zvláště výhodná kaučuková komponenta obsahuje asi 20 až 70, výhodně asi 50 až 70 % blokového polymeru monoalkenylaromatického uhlovodíku a konjugovaného dienu a asi 80 až 30, výhodně asi 50 až 30 % olefinického kopolymerního kaučuku typem EPM nebo EPDM. Ve směsi je možno použít kaučukovou komponentu, obsahující blokový kopolymer a místo olefinického kopolymerního kaučuku butylkaučuk nebo statistický kopolymer butadienu a styrenu (SBR).

Ethylen-propylenový kaučuk, používaný ve výhodné směsi podle vynálezu, tvoří elastomer s nejčastějším hmotnostním procentickým poměrem ethylenu a propylenu v rozmezí asi 25:75 až 75:25, výhodně asi 40:60 až 60:40, a s vnitřní viskozitou asi 2,0 až 6,0, výhodně asi 2,5 až 4,0 dl/g.

Polymer propylenu, který tvoří hlavní řetězec nebo substrát roubovaného kopolymeru, je tvořen a) homopolymerem propylenu, b) statistickým kopolyměrem propylenu a olefinu, zvoleného ze skupiny, zahrnující ethylen a C_4 - C_{10} 1-olefiny, s výjimkou, že je-li olefinem ethylen, je maximální obsah polymerovaného ethylenu asi 10 (výhodně asi 4) % hmotnostních, a je-li olefinem C_4 - C_{10} 1-olefin, je maximální obsah jeho polymeru asi 20 (výhodně asi 16) % hmotnostních, c) statistickým terpolymerem propylenu a olefinu, zvoleného ze skupiny, zahrnující ethylen a C_4 - C_8 1-olefiny, s podmínkou, že maximální obsah polymerovaného C_4 - C_8 1-olefinu je asi 20 (výhodně asi 16) % hmotnostních, a je-li jedním z olefinů ethylen, je maximální obsah polymerovaného ethylenu asi 5 (výhodně asi 4) % hmotnostních, nebo d) homopolymerem nebo statistickým kopolyměrem b) propylenu, který má modifikovanou rázovou houževnatost, reakcí nebo fyzikálním smísením a ethylen-propylenovým kaučukem, jehož obsah v modifikovaném polymeru je asi 5 až 30 %, přičemž obsah ethylenu v kaučuku je v rozmezí asi 7 až 70, výhodně asi 10 až 40 %. C_4 - C_{10} 1-olefiny zahrnují lineární a větvené C_4 - C_{10} 1-olefiny, jako je například 1-buten, 1-penten, 3-methyl-1-buten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 3,4-dimethyl-1-buten, 1-hepten, 3-methyl-1-hexen apod. Výhodnými polymery propylenu jsou homopolymery propylenu a homopolymery propylenu s modifikovanou rázovou houževnatostí. V nejširším rozsahu vynálezu jsou zahrnuty, i když nejsou výhodné, i homopolymery propylenu a statistické kopolymery s modifikovanou rázovou houževnatostí ethylen-propylenovým kaučukem s obsahem dienu asi 2 až 8 %. Vhodnými dieny jsou dicyklopentadien, 1,6-hexadien a ethylidennorbornen.

Jak bylo výše uvedeno, je polymerem, naroubovaným na polymer propylenu v roubovaném kopolymeru, který je komponentou směsi podle vynálezu, polymer styrenu. Podíl polymeru styrenu v roubovaném kopolymeru tvoří asi 10 až 65, výhodně asi 10 až 55 a přednostně asi 25 až 50 % hmotnostních. V důsledku toho je morfologie roubovaného kopolymeru taková, že polymer propylenu tvoří spojitou fázi nebo matici a polymer styrenu je dispergovanou fází.

Roubovaný kopolymer, který tvoří hlavní směs podle vynálezu, je možno vyrábět různými způsoby. Jeden z těchto způsobů spočívá v tom, že se v polymeru propylenu vytvoří aktivní místa pro roubování buď v přítomnosti naroubovávaného monomeru nebo před uvedením do styku s ním. Aktivní místa je možno vytvořit působením peroxidu nebo jiné chemické sloučeniny, která je iniciátorem polymerace volnými radikály, nebo ozařováním ionizačním zářením o vysoké energii. Volné radikály, vzniklé v polymeru v důsledku chemického nebo radiačního působení, tvoří v polymeru aktivní místa pro roubování a iniciují polymeraci monomeru v těchto místech. Výhodné jsou roubované kopolymery, získávané roubováním, iniciovaným peroxidy.

Při použití iniciace peroxidem se na polymer propylenu působí při teplotě asi 60 až 125, výhodně asi 80 až 120 °C, asi 0,1 až 6, výhodně asi 0,2 až 3,0 pph (hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů polymeru propylenu) iniciátoru o poločasu rozkladu při použité teplotě asi 1 až 240, výhodně asi 5 až 100 a přednostně asi 10 až 40 min. Výhodnou skupinou iniciátorů jsou organické peroxidy, zvláště ty, které generují alkoxyradikály. Patří mezi ně acylperoxyd, jako je benzoylperoxyd a dibenzoylperoxyd, dialkylperoxyd a aralkylperoxyd, jako je diterc.butylperoxyd, dikumylperoxyd, kumylbutylperoxyd, 1,1-diterc.butylperoxy-3,5,5-trimethylcyklohexan, 2,5-dimethyl-2,5-diterc.butylperoxyhexan a bis/alfa-terc.butylperoxyisopropylbenzen), peroxyestery, jako je terc.butylperoxypivalát, terc.butylperbenzoát, 2,5-dimethylhexyl-2,5-di(perbenzoát), terc.butyl-di/perftalát/, terc.butylperoxy-2-ethylhexanoát a 1,1-dimethyl-3-hydroxybutylperoxy-2-ethylhexanoát, a peroxykarbonáty, jako je di/2-ethylhexyl/-peroxydikarbonát, di/n-propyl/peroxydikarbonát a di/4-terc.butylcyklohexyl/peroxydikarbonát.

V průběhu doby, která je současná s dobou působení iniciátoru nebo po něm následuje, přičemž se obě doby mohou překrývat, se na polymer propylenu působí asi 10 až 70 % hmotnostními roubovacími monomerem (monomerů), vztaženo na celkovou hmotnost použitého polymeru propylenu a roubovacího monomeru (monomerů), přičemž rychlost přídavku monomeru nepřesahuje asi 4,5, výhodně asi 4,0 a přednostně asi 3,0 pph/min. Přidává-li se monomer po skončení přídavku iniciátoru, činí prodleva mezi dobami přídavku iniciátoru a monomeru výhodně ne více než asi 2,5 poločasu rozkladu iniciátoru.

Po naroubování se veškerý nezreagovaný monomer ze získaného roubovaného polymeru propylenu odstraní, veškerý nezreagovaný iniciátor se rozloží a veškeré zbylé volné radikály se deaktivují, výhodně zahřátím, obvykle při teplotě alespoň asi 120 °C po dobu alespoň asi 20 min. Během celého procesu se udržuje v podstatě neoxidující prostředí.

Při postupu, při němž se aktivní místa roubování vytvářejí ozářováním, se polymer propylenu ozáruje při teplotě v rozmezí asi 10 až 85 °C ionizačním zářením o vysoké energii a na ozářený polymerní materiál se působí při teplotě asi 10 až 100, výhodně asi 10 až 70 a přednostně asi 10 až 50 °C po dobu alespoň asi 3 min, výhodně alespoň asi 10 min při semivýsázkovém procesu a výhodně asi 30 až 60 min při kontinuálním procesu, asi 10 až 70 % hmotnostními roubovácími monomery (monomery), vztaženo na celkovou hmotnost polymeru propylenu a použitého roubovácího monomery (monomery). Potom se provede současně nebo po sobě v libovolném pořadí dezaktivace v podstatě veškerých zbylých volných radikálů v získaném roubovaném polymeru a odstranění veškerého nezreagovaného monomery z materiálu. V průběhu procesu a alespoň do skončení dezaktivace zbylých volných radikálů se polymer propylenu udržuje ve v podstatě neoxidujícím prostředí, například pod inertním plynem. Dezaktivace volných radikálů se výhodně provádí zahrátím, například na teplotu alespoň asi 110, výhodně alespoň asi 120 °C, obvykle po dobu alespoň asi 20 min.

Výhodný roubovaný kopolymer pro použití ve směsi podle vynálezu je ve formě rovnoměrně roubovaných částic, získaných z částic polymeru propylenu, majících a/ podíl objemu pórů alespoň asi 0,07, výhodně alespoň asi 0,12 a přednostně alespoň asi 0,20, přičemž více než 40, výhodně více než 50 a přednostně více než 90 % pórů má průměr větší než 1 μm , b/ velikost povrchu alespoň 0,1 m^2/g a c/ hmotnostní střední průměr v rozmezí asi 0,4 až 7 mm.

Výhodná směs podle vynálezu, v níž kaučuková komponenta obsahuje blokový kopolymer monoalkenylaromatického uhlovodíku a konjugovaného dienu a ethylen-propylenový kaučuk, může být tvořena fyzikální směsí obou kaučukových složek s roubovaným kopolymerem. Je-li směs směsí blokového kopolymeru monoalkenylaromatického uhlovodíku s konjugovaným diem a roubovaného kopolymeru, v němž byl polymer styrenu naroubován na homopolymer propylenu nebo statistický kopolymer, jehož rázová houževnatost byla modifikována ethylen-propylenovým kaučukem v množství, zabezpečujícím podíl ethylen-propylenového kaučuku, který má být obsažen ve směsi, je veškerý ethylen-propylenový kaučuk nebo jeho část složkou roubovaného kopolymeru sama o sobě.

Ve směsi podle vynálezu mohou být zahrnuta plniva a vyztužující prostředky, například saze a skleněná vlákna, stejně jako anorganické práškové látky, jako je uhličitán vápenatý, talek, slída a sklo, v koncentraci do asi 80 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních roubovaného kopolymeru a kaučukové komponenty. Kromě ekonomického přínosu těchto plniv je možno dosáhnout vyšší tuhosti a vyšší teploty deformace.

Složky směsi je možno vzájemně mísit v jakémkoli běžném mísicím zařízení, jako je vytlačovací stroj nebo mísič Banbury.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady, uvedené pro účely ilustrace, popisují různá provedení směsi podle vynálezu na bázi roubovaného kopolymeru.

Ve všech příkladech včetně kontrolních příkladů se roubovaný kopolymer a blokový kopolymer monoalkenylaromatického uhlovodíku a konjugovaného dienu navzájem smísí a vytlačují jedním nebo dvěma průchody vytlačovacím strojem s dvojitým šnekem Brabender (příklad 15 a kontrolní příklad 7), resp. hnětou v mísiči Banbury a vytlačují jedním průchodem jednošnekovým Brabenderem (příklady 3 a 13), nebo hnětou v mísiči Banbury a vytlačují jedním průchodem dvojšnekovým Brabenderem (příklady 1, 2, 4 až 12 a 14 a kontrolní příklady 1 až 6). Před mísením se za účelem minimalizace oxidace ke každé vsázce přidá stabilizační směs (0,2 % hmotnostního), známá jako P-EPQ, jejíž hlavní složkou je tetrakis/2,4-di-terc.butylfenyl/-4,4'-bifenylendifosfonit. Teplota ve vytlačovacím stroji je 200 až 245 °C kromě tavicí zóny, kde je teplota 250 až 265 °C. Z vytlačovaných směsí se tvarují zkušební tělíska (tyčinky pro tahové a ohybové zkoušky a destičky 0,32 x 7,6 x 7,6 cm).

K hodnocení zkušebních tělísek se použijí metody ASTM D-256 (vrubová houževnatost Izod), ASTM D-638 (pevnost v tahu), ASTM D-638 (tažnost), ASTM D-790 (ohybový modul) a ASTM 648 (teplota deformace při 1820 kPa; HDT).

Příklady 1 až 6

Výše uvedeným způsobem se připraví a zkouší šest směsí podle vynálezu. Jako blokový kopolymer se použije styrenový blokový kopolymer (SBC). Rovněž se připraví a stejným způsobem zkouší šest kontrolních směsí, neobsahujících blokový kopolymer monoalkenylaromatického uhlovodíku a konjugovaného dienu. Směsi obsahují roubovaný kopolymer, v němž je na řetězec homopolymeru propylenu naroubován homopolymer styrenu, vyrobený výše popsáním postupem s peroxidickým iniciátorem, při němž se na nahřátý polypropylen (100 °C) nastříkuje roztok terc.butylperoxy-2-ethylhexanoátu v lehkém benzínu, neobsahující kyslík, načež se po určité prodlevě nastříkuje styren. Pro přípravu roubovaných kopolymerů se použijí tyto podmínky: a) příklady 1 a 6 a kontrolní příklady 1 a 2:1 pph peroxyesteru, prodleva 15 min, 54 pph styrenu rychlostí 1,64 pph/min, prodleva 15 min, 54 pph styrenu rychlostí 1,64 pph/min, prodleva 3 h při 100 °C, pak dezaktivace a sušení profukováním dusíku po dobu 4 h při 135 °C, b) příklady 2, 4 a 5 a kontrolní příklady 3 až 6: jako a), avšak 2,35 pph peroxyesteru, prodleva 10 min a 84,4 pph styrenu rychlostí 2,4 pph/min, c) příklad 3: jako b), avšak 0,79 pph peroxyesteru a po přidavku styrenu a před profukováním dusíkem prodleva 2 h při 104 °C. Všechny údaje o množství peroxyesteru jsou uvedeny na aktivní bázi.

Jako polymer propylenu pro přípravu roubovaného kopolymeru je použit jemně rozptýlený porézní homopolymer propylenu (LBD-406A, obchodně dostupný u fy Himont Italia S.r.l.) ve formě obecně kulových částic těchto vlastností: nominální index toku taveniny (metoda ASTM D 1238-82, podmínka L) 8 dg/min, vnitřní viskozita (metoda J. H. Elliotta a d., J. Applied Polymer Sci. 14, 2947-2963 (1970) - polymer rozpuštěn v dekahydronaftalenu při 135 °C /2,4 dl/g, velikost povrchu (B.E.T.) 0,34 m²/g, hmotnostní střední průměr 2,0 mm a podíl objemu pórů (metoda rtuťové porosi-

metrie) 0,33. Více než 90 % pórů v porézních částicích má průměr větší než 1 μm .

Výsledky hodnocení směsí v příkladech 1 až 6 a kontrolních směsí jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

	příklady						kontrolní příklady					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
% hm. polystyrenu v roub. kopolymeru	31	42	42	42	42	31	31	31	42	42	42	42
roub. kopolymer, % hm.	85	85	85	80	75	92,5	100	85	80	75		
SBC (% hm.)	15(a)	15(a)	15(b)	20(a)	25(a)	7,5(a)		-	-	-	-	-
EPM (% hm.) ^(c)	-	-	-	-	-	-	-	15	-	15	20	25
vrub. houž. Izod při 23 °C, J/m	326	171	131	397	873	84	18	78,5	13,3	74,2	226	411
ohyb. modul, 1%												
sečna, MPa	1330	1599	1113	1223	1010	1657	2274	1591	2417	1681	1538	1314
pevnost v tahu, MPa	27,2	32,3	21,3	25,3	23,0	31,7	37,3	25,8	41,5	29,7	23,4	20,4
tažnost %	253	97	114	82	246	99	31	96	34	60	56	
HDT při 1820 kPa, °C	55	63	-	57	52	55	71	55	69	68	64	60

- a) nízkomolekulární hydrogenovaný trojblokový S-EB-S, poměr styren/kaučuk 29:71, Keraton G-1652
b) středně až nízkomolekulární hydrogenovaný, poměr styren/kaučuk 13:87, 30 % dvojbloků (styren-ethylen/propylen), 70 % trojbloků (S-EB-S), Keraton G-1657
c) hmotnostní poměr ethylen/propylen 57:43, vnitřní viskozita 3,37 dl/g

Příklady 7 až 14

Stejným postupem a se stejnými přísadami jako v příkladu 1 se připraví směsi, avšak kaučuková komponenta je vyrobena ze dvou přísad. Použijí se tyto podmínky přípravy roubovaných kopolymerů: a) příklady 7, 11 a 12 a kontrolní příklad 7:1 pph peroxyesteru, prodleva 10 až 15 min, 54 pph styrenu rychlostí 1,6 až 1,8 pph/min, prodleva 3 h při 100 °C, pak deaktivace a sušení profukováním dusíkem po dobu 4 h při 135 °C (v příkladu 12 a kontrolním příkladu 7 100 °C), b) příklady 8 až 10 a 13: stejně jako a), avšak 2,35 pph peroxyesteru, prodleva 10 min a 84,4 pph styrenu rychlostí 2,4 pph/min, a c) příklad 14: stejně jako b), avšak 0,79 pph peroxyesteru a po přidávku styrenu a před profukováním dusíkem prodleva 2 h při 104 °C.

Výsledky hodnocení těchto směsí a kontrolních směsí, neobsahujících blokový kopolymer monoalkenylaromatického uhlovodíku a konjugovaného dienu, jsou shrnuty v tabulce II.

Tabulka II

	př. 7	8	9	10	11	12	13	14	kontr. 7
% hm. polystyrenu v roub. kopolymeru	31	42	42	42	31	31	42	42	31
roub. kopolymer, % hm.	85	80	80	90	70	85 ^(a)	85	85	100 ^(a)
SBC/% hm.%	7,5	6,67	13,33	3,33	15	15	7,5 ^(b)	7,5	-
EPM (% hm.)	7,5	13,33	6,67	6,67	15	-	7,5	-	-
butylkaučuk ^(c)	-	-	-	-	-	-	-	7,5	-
vrub. houž. Izod při 23 °C, J/m	550	586	673	87,5	657	550	143	80,6	78
ohyb. modul, 1% sečna, MPa	1401	1319	1185	1697	821	798	1696	1207	1507
pevnost v tahu, MPa	26,0	21,6	22,0	31,2	19,4	25,4	31,0	23,7	28,7
tažnost %	299	133	155	26	433	436	57	65	6

- a) polystyren, naroubovaný na polypropylen, modifikované EPM, s obsahem polypropyleny asi 85 % a obsahem EPM asi 15 % (obsah ethyleny asi 57 %), čímž se v příkladu 12 získá 8,8 % EPM ve směsi a v kontrolním příkladu 7 10 % EPM ve směsi
- b) vysokomolekulární, nenasyčený, SBS převážně radiální struktury, poměr styren/kaučuk 30:70, Keraton D-1184
- c) viskozita Mooney 70 [ML (1+8) 100 °C]

Příklad 15

Opakuje se postup a přísady jako v příkladu 1, avšak jako polymer propyleny se použije statistický kopolymer ethylen/propylen s obsahem ethyleny asi 3,6 % a styren se naroubovává na místech volných radikálů, vytvořených ionizačním ozařováním s vysokou energií, které je popsáno výše. Dávka záření je 4 Mrad a ozařovací komora má teplotu místnosti (asi 23 °C). Po 2 min po dokončení ozařování se na ozařovaný kopolymer při teplotě místnosti nastříkne 147 pph styrenu rychlostí 23 pph/min po dobu 6,5 min a styren s ozařovým polymerem se při této teplotě míchá po dobu až 30 min. Potom se teplota reaktoru zvýší na 140 °C a pokračuje se v míchání dalších 30 min za účelem deaktivace veškerých zbylých volných radikálů. Přebytkový monomer se odstraní profukováním dusíkem. V ozařovací komoře a v reaktoru se udržuje dusíková atmosféra (obsah kyslíku pod 0,004 % objemových). Obsah naroubovaného polystyrenu v získaném roubovaném kopolymeru je 44 pph.

Směs má tyto vlastnosti:	
rázová houževnatost Izod při 23 °C	150 J/m
ohybový modul (1% sečna)	763 MPa
pevnost v tahu	16,8 MPa
tažnost	73 %

Příklady 16 až 17

Opakuje se postup a přísady jako v příkladu 1 (Příklad 16) a 7 (příklad 17), avšak při přípravě roubovaného kopolymeru se na polypropylen nastříkne směs styrenu a alfa-methylstyrenu. Příprava roubovaného kopolymeru se provádí za těchto podmínek: 1,57 pph peroxyesteru, prodleva 10 min, 76 pph styrenu a 8,4 pph

alfa-methylstyrenu rychlostí 2,4 pph/min, prodleva 3 h při 102 °C, pak 4 h při 133 °C s profukováním dusíkem.

Obsah celkového naroubovaného kopolymeru styren/alfa-methylstyren v roubovaném kopolymeru je asi 45 %. Poměr styren/alfa-methylstyren v roubovaném kopolymeru je asi 9:1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

	př. 16	17	kontr.8	kontr.9
roubovaný kopolymer, % hm.	85	85	100	85
SBC (% hm.)	15	7,5	-	-
EPM (% hm.)	-	7,5	-	15
vroub. houž. Izod při 23 °C, J/m	101	94	17	27
ohybový modul, MPa	1492	1510	2433	1699
pevnost v tahu, MPa	29,6	27,6	42,3	28,0
tažnost, %	65	96	3,9	3,5
HDT při 1820 kPa, °C	63,5	63	69	68

Z uvedeného popisu budou odborníkovi zřejmé další znaky, výhody a provedení vynálezu. Přestože jsou značně konkrétně popsána určitá provedení vynálezu, je tedy možno bez překročení jeho rozsahu uskutečnit různé obměny a modifikace těchto provedení.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

- Kopolymerní směsi polymerů propylenu, roubovaných styrenem, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují hmotnostně
 - 60 až 95 % roubovaného kopolymeru, obsahujícího 10 až 65 % styrenového polymeru, naroubovaného na základní řetězec polypropylenového materiálu a
 - 5 až 40 % kaučukové složky, obsahující (i) alespoň jeden blokový kopolymer monoalkenylovaného aromatického uhlovodíku s konjugovaným dienem, (ii) alespoň jeden blokový kopolymer, který je hydrogenovaným produktem (i), nebo (iii) směs alespoň jednoho blokového kopolymeru (i) s alespoň jedním blokovým kopolymerem (ii).
- Kopolymerní směsi podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahují ve složce (b) hmotnostně 1 až 80 % olefinového kopolymerního kaučuku, vztaženo na hmotnost složky (b).
- Kopolymerní směsi podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují hmotnostně složku (a) v množství 70 až 90 % a složku (b) v množství 10 až 30 %.
- Kopolymerní směsi podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují jako propylenový polymerní materiál ve složce (a) materiál, vybraný ze skupiny, zahrnující

propylenové homopolymery, statistické kopolymery propylenu s jinými 1-olefiny a propylenové homopolymery, rázově modifikované ethylen-propylenovým kaučukem, s výhodou propylenový homopolymer.

5. Kopolymerní směsi podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují jako olefinový kopolymerní kaučuk ethylen-propylenový kaučuk nebo ethylen-propylen-dienový kaučuk, přičemž s výhodou všechny olefinový kopolymerní kaučuk nebo jeho část je tvořena rázově modifikovaným polypropylenovým materiálem.
6. Kopolymerní směsi polymerů propylenu, roubovaných styrenem podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují složku (b), tvořenou hmotnostně 50 až 70 % blokového kopolymeru monoalkenylovaného aromatického uhlovodíku s konjugovaným dienem a 30 až 50 % olefinového kopolymerního kaučuku.
7. Kopolymerní směsi polymerů propylenu, roubovaných styrenem podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že místo olefinového kopolymerního kaučuku obsahují butylový kaučuk nebo statistický kopolymer butadien-styren.
8. Kopolymerní směsi polymerů propylenu, roubovaných styrenem podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují hmotnostně styrenový polymer, naroubovaný na základní řetězec polypropylenového materiálu v množství 10 až 55 %, vztaženo na roubovaný kopolymer.
9. Kopolymerní směsi polymerů propylenu, roubovaných styrenem podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako styrenový polymer, naroubovaný na základní řetězec polypropylenového materiálu obsahují polystyren nebo kopolymer styrenu a alfa- nebo para-methylstyrenu.
10. Kopolymerní směsi polymerů propylenu, roubovaných styrenem podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují blokový kopolymer (b) monoalkenylovaného aromatického uhlovodíku s konjugovaným dienem typu A-B nebo A-B-A, kde A je blok polymerní monoalkenylovaný aromatický uhlovodík-konjugovaný dien nebo blok polystyrenu a B je blok polymerního kaučuku konjugovaného dienu, přičemž blok B je s výhodou hydrogenovaný.
11. Kopolymerní směsi polymerů propylenu, roubovaných styrenem podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako roubovaný kopolymer obsahují produkt peroxidem iniciované roubovací polymerace styrenu na polypropylenový materiál.
12. Kopolymerní směsi polymerů propylenu, roubovaných styrenem podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují hmotnostně dále na 100 dílů složky (a) a (b) až 80 dílů alespoň jednoho aditiva, vybraného ze skupiny, zahrnující plniva, vyztužovací činidla a anorganické prášky, nebo 5 až 30 dílů polypropylenového materiálu na 100 dílů složky (a) a (b).

13.Strukturní plastická hmota, obsahující kopolymerní směsi podle nároků 1 až 12.

Konec dokumentu
