

P0104351

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

10.606

31333

Az

KIVONAT

Ojtott poliolefinek, amelyek 5%-nál nagyobb mennyiségű 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot tartalmaznak

A találmány ojtott poliolefinekre vonatkozik, amelyek 5%-nál nagyobb mennyiségű 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot tartalmaznak.

A találmány szerinti módosított poliolefin kompozíció körülbelül 70 tömeg% - 95 tömeg% poliolefin homopolimert és a fenn maradó részben ráojtott 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot tartalmaz.

jellemzők és adottságok: ϕ
Tárgy.

2001 NOV. 08

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

Ojtott poliolefinek, amelyek 5%-nál nagyobb mennyiségű
2-(hidroxietil)-metakrilátot tartalmaznak

A találmány tárgya poliolefinek és alkil-akrilátok oltott kopolimerjei és eljárás ezeknek a kopolimereknek az előállítására. Közelebbről a találmány 2-(hidroxietil)-metakrilát olvadékban ojtott polimerjei vonatkozik polietilén és polipropilén gentákkal, továbbá az ilyen polimerek előállítására szolgáló eljárásra.

A poliolefinek, úgymint a polietilén és polipropilén nem poláros polimerek, amelyek általában ellenállóak a poláros helyettesítőkkel szemben. Ezeket a poliolefineket általában kereskedelmi csomagolófóliaként alkalmazzák. Ilyen alkalmazás például eldobható személyes termékek csomagolása, úgymint egészségügyi kendők, pelenkák, felnőtt inkontinencia termékek és más hasonló csomagolása.

A használt polimereket általában reciklálás, elégetés vagy talajfeltöltés révén távolítják el. Mivel a talajfeltöltéshez alkalmazott anyag mennyisége nő egyre fontosabbá válik, hogy a hulladék biológiailag lebontható, komposztálható vagy mindkettő legyen. Az eldobható személyes termékek esetében a külső polietilén fóliaréteget el kell választani az abszorbens termék maradékától vagy a teljes terméket fel kell aprítani.

Körülbelül az elmúlt évtized során megnövekedett az érdeklődés ismert polimerek olyan módosítása iránt, amellyel ke-

pug.



reskedelmileg fontos kopolimereket lehet nyerni, melyek javított és időnként specifikus tulajdonságokkal rendelkeznek. Különösen jól látható volt az az igyekezet, hogy módosítsák a közszükségleti cikkekhez alkalmazott polimereket, úgymint poláros funkcionális monomerekkel - így akrilsavval és alkilakrilátokkal - rendelkező poliolefineket. A lineáris kis sűrűségű polietilént például olvadékban ojtással módosították körülbelül 5 tömeg%-ig terjedő mennyiségű t-butil-amino-etilmetakriláttal (t-BAEMA) olyan kopolimer előállítására, amely javított tulajdonságokkal rendelkezik merevítő rétegekként való ko-extrudáláshoz. Ezek a merevítő rétegek kereskedelmileg fontosak a csomagoló és a fóliaiparban olyan csomagolások gazdaságos előállítására, amelyek kielégítik a specifikus követelményeket és az időnként felmerülő kormányzati szabályozásnak is megfelelnek.

A poliolefineket módosították akrilát-észterek - úgymint metil-akrilát, 2-butil-akrilát, 2-etil-hexil-akrilát, decilakrilát, oktadecil-akrilát és a metakrilát megfelelő észterei - alkalmazásával is.

Egyre nagyobb hangsúlyt kapnak továbbá a műanyagok környezetileg biztonságos bevonatai. Ezek a bevonatok csökkentik az oldószer-alapú bevonatok alkalmazását és egyre nagyobb mértékben poláros bevonatokon - úgymint víz alapú anyagokon - alapulnak. A találmányunk szerinti ojtott kopolimer alkalmazható például, de nem kizárólag olyan anyagokhoz, melyeknek affinitása nagyobb egy poláros bevonattal szemben. Más felhasználások lehetnek például huzalok bevonása, fröccsöntött termé-



kek és csomagoló fóliák, amelyek megnövelt mechanikai kompatibilitással rendelkeznek a találmány szerinti ojtott kopolimer és hidrofíli kompozíciók között.

A kompozíciók előállítását általában úgy végezték, hogy valamennyi alkotórészt összekeverték egy monomer bevonatú gyantakeverékké. A monomerrel bevont gyanta heterogén keverékét azután extrudálták egy reakciógyorsító jelenlétében és így ojtott kopolimert kaptak. Ez a módszer sikeres volt olyan ojtott kopolimerek előállítására, amelyek a rájuk ojtott monomert viszonylag kis tömeg%-ban tartalmazzák. Ezen felül a monomer ráójtásának hatásossága a poliolefin gyantára kicsi 50% alatti. Az ojtási korlátok és az eljárás nem kellő hatékonysága miatt szükség van olyan ojtott kopolimerekre, amelyek a poliolefinre ojtva nagyobb mennyiségű monomert tartalmaznak, továbbá szükség van ilyen kopolimerek előállítására alkalmazható hatékony eljárásra.

A találmány tárgya egy módosított poliolefin kopolimer, amely 95 tömeg%-tól körülbelül 70 tömeg%-ig terjedő mennyiségben tartalmaz egy poliolefint és a kompozíció fennmaradó része egy erre ojtott alkil-akrilát monomer, mimellett a ráójtott monomer %-os mennyisége a poliolefin tömegére és a ráójtott (meth)-akrilát tömegére számított. Közelebbről a találmány szerinti kompozíció egy etil- vagy propilén-polimer kompozíció, amely 95 tömeg%-tól körülbelül 70 tömeg%-ig terjedő mennyiségű poliolefint és 5 tömeg%-tól körülbelül 30 tömeg%-ig terjedő mennyiségű 2-(hidroxietil)-metakrilát (HEMA) ráójtott

monomert tartalmaz. Leírásunkban a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát és a HEMA megjelölések ugyanazt a vegyületet jelölik.

Meglepő módon azt találtuk, hogy polietilén vagy polipropilén ojtott kopolimerjeit előállíthatjuk úgy, hogy nagy mennyiségű 5 tömeg%-tól körülbelül 30 tömeg%-ig terjedő 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot ojtunk olvadékban a poliolefin láncra.

A találmány tárgya továbbá eljárás az új ojtott kopolimer előállítására. A találmány szerinti poliolefin kopolimert előállíthatjuk úgy, hogy egy megfelelő reakcióedénybe az olvadékban ojtásban megfelelő körülmények között előre meghatározott mennyiségű poliolefin polimert teszünk, hozzáadunk előre meghatározott mennyiségű 2-(hidroxi-etil)-metakrilát monomert és megfelelő mennyiségű reakciógyorsítót és így az olvadékban a poliolefinre ráójtódik 5 tömeg%-tól körülbelül 30 tömeg%-ig terjedő mennyiségű 2-(hidroxi-etil)-metakrilát. A poliolefin kopolimert előnyösen megfelelően lehűtjük az olvadék megszilárdítására.

Találmányunk tárgya általánosságban olyan kompozíció biztosítása, amely a korábban ismerteknél nagyobb tömeg%-ban tartalmaz egy poliolefinre ráójtott monomert. Találmányunk egy speciálisabb tárgya olyan ojtott kopolimer poliolefin biztosítása, amely 5 tömeg%-nál több ráójtott monomert tartalmaz.

Találmányunk további tárgya olyan kompozíció biztosítása, amely 95 tömeg%-tól körülbelül 70 tömeg%-ig terjedő mennyiségű polietilént és 5 tömeg%-tól körülbelül 30 tömeg%-ig terjedő mennyiségű ráójtott 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot tartalmaz.

Találmányunk további tárgya olyan kompozíció biztosítása, amely 95 tömeg%-tól körülbelül 70 tömeg%-ig terjedő mennyiségű polipropilént és 5 tömeg%-tól körülbelül 30 tömeg%-ig terjedő mennyiségű ráójtott 2-hidroxi-etil-metakrilátot tartalmaz.

Találmányunk tárgya továbbá egy eljárás biztosítása 2-hidroxi-etil-metakrilát olvadékban végzett ojtására egy poliolefin gyantára az olvadéknak megfelelő körülmények között.

A találmány értelmében alkalmazható telített etilén-polimerek etilén- és polipropilén-mono- vagy kopolimerjei és lényegileg lineáris szerkezetűek. Leírásunkban a - telített - kifejezés olyan polimerekre vonatkozik, amelyek teljesen telítettek, de beleértendők olyan polimerek is, amelyek körülbelül 5%-ig terjedő mennyiségű telítetlenséget tartalmaznak. Az etilén homopolimerek alatt értjük azokat, amelyeket vagy kis nyomáson készítettek, azaz lineáris kis sűrűségű vagy nagy sűrűségű polietilén vagy amelyeket nagy nyomáson készítettek, azaz elágazó vagy kis sűrűségű polietilén. A nagy sűrűségű polietilének jellemzője általában a $0,94 \text{ g/cm}^3$ vagy ennél nagyobb sűrűség. A találmány szerinti alap gyantaként alkalmazható nagy sűrűségű polietilének sűrűsége általában körülbelül $0,94 \text{ g/cm}^3$ és $0,97 \text{ g/cm}^3$ közötti. A polietilének olvadási indexe ($2,16 \text{ kg-on}$ és 190°C-on mérve) körülbelül $0,005 \text{ dg/perc}$ és 100 dg/perc között lehet. A polietilén olvadási indexe előnyösen $0,01 \text{ dg/perc}$ és körülbelül 50 dg/perc közötti, még előnyösebben $0,05 \text{ dg/perc}$ és körülbelül 25 dg/perc közötti. Egy másik megoldás szerint az ojtott kopolimer kompozíciók előállításá-

nál alap gyantaként polietilén keverékeket alkalmazunk, mely keverékek olvadási indexe 0,005 dg/perc fölötti értéktől körülbelül 100 dg/perc alatti értékig terjedhet.

A kis sűrűségű polietilén sűrűsége kisebb mint $0,94 \text{ g/cm}^3$ és általában $0,91 \text{ g/cm}^3$ és körülbelül $0,93 \text{ g/cm}^3$ között van. A kis sűrűségű polietilén polimer olvadási indexe körülbelül 0,05 dg/perc és körülbelül 100 dg/perc között és előnyösen 0,05 dg/perc és körülbelül 20 dg/perc között van. Találmányunk értelmében alkalmazhatunk ultra kis sűrűségű polietilént is. Az ultra kis sűrűségű polietilén sűrűsége általában $0,90 \text{ g/cm}^3$ -nél kisebb.

A polipropilén általában félig kristályos szerkezetű, molekulatömege körülbelül 40.000 vagy több, sűrűsége körülbelül $0,90 \text{ g/cm}^3$, olvadáspontja $168-171^\circ\text{C}$ izotaktikus polipropilén esetében és húzószilárdsága 5.000 psi. Az izotaktikus polipropilénen kívül alkalmazhatunk szindiotaktikus és ataktikus polipropilént is.

A találmányunk értelmében alkalmazható etilén kopolimerek lehetnek például etilén egy vagy több további polimerizálható telítetlen monomerrel képzett kopolimerjei. Ilyen kopolimerek például, de nem kizárólag az etilén és α -olefinek (úgy mint propilén, butén, hexén vagy oktén) kopolimerjei, beleértve a lineáris kis sűrűségű polietilént is; etilén és 1-24 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú karbonsavak vinil-észtereinek kopolimerjei úgymint az etilén-vinil-acetát kopolimerek; és etilén és 1-28 szénatomos egyenes elágazó szénláncú vagy gyűrűs alkánok akril- vagy metakril-észtereivel kép-

zett kopolimerjei. Ez utóbbi kopolimerek közé tartoznak például az etilén-alkil(metch)-akrilát kopolimerek, úgymint az etilén-metil-akrilát kopolimerek.

A találmány megvalósítása során alkalmazott szabad gyökös gyorsítók közé tartoznak acil-peroxidok, úgymint benzoil-peroxid; dialkil-; diaril- vagy aralkil-peroxidok, úgymint di-(t-butil)-peroxid; dikumil-peroxid; kumil-butyl-peroxid; 1,1-di-(t-butyl)-peroxi-3,5,5-trimetil-ciklohexán; 2,5-dimetil-2,5-di(t-butyl-peroxi)-hexán; 2,5-dimetil-2,5-bisz(t-butyl-peroxi)-hexin-3 és bisz(t-butyl-peroxi-izopropil-benzol); peroxi-észterek úgymint t-butyl-peroxi-pivalát; t-butyl-peroktoát; t-butyl-perbenzoát; 2,5-dimetil-hexil-2,5-di(perbenzoát); t-butyl-di(perptalát); dialkil-peroxi-monokarbo-nátok és peroxi-dikarbonátok; hidroperoxidok, úgymint t-butyl-hidroperoxid, p-me-tán-hidroperoxid, pinán-hidroperoxid és kumén-hidroperoxid; és keton-peroxidok, úgymint ciklohexanon-peroxid és metil-etil-keton-peroxid. Azo vegyületeket, úgymint azo-bisz(izobutiro-nitril)-t szintén alkalmazhatunk.

Az ojtott kopolimerekhez további a szakterületen jól ismert alkotórészeket is adagolhatunk, hogy tovább javítsuk a kapott anyag tulajdonságait. Így például adagolhatunk polietilén-glikolt az olvadék viszkozitás javítására. Specifikus tulajdonságok biztosítására szükség szerint alkalmazhatunk a polimer keverékekben szokásosan alkalmazott típusú adalékanyagokat is; így például antisztatikus szereket, pigmenteket, színezőanyagokat és más hasonlókat. Ezen felül feldolgozási

jellemzőket javíthatjuk úgy, hogy a keverékbe síkosítóanyagokat vagy csúsztatóanyagokat építünk be. Mindezeket az adalékanyagokat általában viszonylag kis mennyiségekben adagoljuk általában 3 tömeg% alatti mennyiségben.

Találmányunk tárgya továbbá eljárás a vegyületek előállítására. Alacsony ojtottsági szintek (általában a monomer 3 tömeg%-ánál kevesebb) esetében a módszer nem különösebben kritikus és eljárhatunk úgy, hogy a poliolefin és a 2-(hidroxietil)-metakrilát kívánt tömegarányát egy keverőedényben összekeverjük az olvadékban őrlés vagy ojtás előtt. Ha az ojtottsági szint körülbelül 3 tömeg%-nál nagyobb, akkor a 2-(hidroxietil)-metakrilátot a poliolefin polimerrel összekeverjük a lágyulási pont fölötti hőmérsékleten vagy afölött a hőmérsékletetár fölötti hőmérsékleten, amelynél deformálódna és olvadt és folyékony állapotúvá alakítjuk.

A poliolefin és a 2-(hidroxietil)-metakrilát keverékét mechanikai deformációnak vetjük alá egy megfelelő keverőeszközben úgymint egy Brabender Plasticorder egy golyós malom, egy- vagy többcsigás extruder vagy bármilyen más jól ismert mechanikai keverőberendezés, amelyet általában alkalmaznak polimerek keverése, kompenzálása, feldolgozása vagy előállítása során. Különösen előnyös reakcióedény egy olyan extruder, amelynek egy vagy több nyílása van.

A szilárd poliolefint például pelletek vagy por formájában, a 2-(hidroxietil)-metakrilát monomerrel és az iniciátorral egyidejűleg juttathatjuk be a keverőeszközbe. Előnyösen ha a keverőeszköznek több nyílása van, a 2-(hidroxietil)-

etil)-metakrilát és az iniciátor alkotórészeket adagolhatjuk az olvadt poliolefin polimerhez.

A találmány szerinti eljárás során lényeges az alkotórészek betáplálási sebessége az olvadék keverő eszközbe. A 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot is az iniciátort folyamatosan táplálhatjuk be az extruderbe vagy több részletben egy bizonyos időtartam alatt, hogy serkentsük a monomer homogén ojtódását a poliolefin polimer teljes tömegében. Bár nem kívánjuk elkötelezni magunkat semmilyen elmélet mellett úgy véljük, hogy a reakció különösen gyors és túlnyomórészt akkor játszódik le, amikor a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát és az iniciátor érintkezésbe lép az olvadt poliolefin polimerrel. A reakció azonban folytatódhat mialatt az olvadt polimert elszállítjuk a kiindulási érintkezési ponttól. A szabad gyökös iniciátort az olvadt keverékhez a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát betáplálási sebességéhez viszonyítva meghatározott sebességgel kell beadagolni, azaz a betáplált iniciátor aránya (tömeg-arány) a betáplált monomerhez (tömegarány) nagyobb mint körülbelül 0,025, előnyösen a szabad gyökös iniciátor viszonylagos betáplálási sebessége körülbelül 0,025 - körülbelül 0,1, még előnyösebben körülbelül 0,025 - körülbelül 0,075 és legelőnyösebben körülbelül 0,0375 - körülbelül 0,06.

A 2-(hidroxi-etil)-metakrilát monomert előnyösen a poliolefin betáplálási sebességéhez viszonyítva meghatározott sebességgel juttatjuk be az olvadt keverékbe, azaz a monomer arányát (tömegarány) a poliolefinhez (tömegarány) körülbelül 0,05 - körülbelül 0,3, előnyösen a monomer viszonylagos betáp-

lálási sebessége körülbelül 0,1 - körülbelül 0,25 és még előnyösebben a viszonylagos betáplálási sebesség körülbelül 0,1 - körülbelül 0,2. Váratlan módon azt találtuk, hogy a szabad gyökös iniciátort és a 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot a fent megadott sebességgel adagolva a monomer poliolefinre való rá- ojtásának hatékonysága nagyobb mint körülbelül 50%.

Az extrudernek több nyílása lehet a poliolefin polimer beadagolására egy vagy több befecskendő nyíláson azoknál a pontoknál, ahol a poliolefin olvadt állapotban van a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát és/vagy az iniciátor beadagolására. Az extruder rendelkezhet egy olyan résszel is, amelyben egy csökkentett nyomású zóna van az esetleges nem reagált 2-(hidroxi-etil)-metakrilát és/vagy az eljárás során képződött illékony anyagok lelevegőztetésére.

A végső módosított poliolefin polimer ojtott 2-(hidroxi-etil)-metakrilát tartalmat 5 tömeg%-tól körülbelül 30 tömeg%-ig terjedhet a monomer teljes mennyiségére és a betáplált poliolefin gyanta mennyiségére számítva. Előnyös ha a poliolefin, azaz a polietilén vagy a polipropilén 10 körülbelül 25 tömeg%, előnyösebben körülbelül 10 - körülbelül 20 tömeg% rá- ojtott láncot tartalmaz.

Bár a különböző tartományokra a fentiekben specifikus értékeket adtunk meg szakember számára érthető, hogy ezek a tartományok közvetett módon magukba foglalják valamennyi, a tartományon belül eső értéket anélkül, hogy ezeket itt külön- külön meg kellene említenünk.

A találmány szerinti megoldást az alábbi példákkal szemléltetjük közelebbről, ezek a példák azonban csak szemléltető megvalósítási módok és találmányunkat nem korlátozza a leírás egyetlen részlete sem, hanem az az oltalmi körön belül és a találmány szellemét figyelembe véve tágan értelmezendő.

Az 1-13. példákhoz egy lineáris regressziós kalibrációs görbét készítettünk mindegyik polietilén típusra az alább leírt módszerrel.

Poli/2-(hidroxi-etil)-metakrilát/homopolimer előállítása

520 g etil-acetátot és 130 g 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot egy 1 literes, háromnyakú lombikba teszünk. A lombikot keverés közben 60-65°C-ra hevítjük. A rendszer lezárjuk és nitrogén gázzal öblítjük egy órán keresztül. Azután a rendszert kinyitjuk és az etil-acetát és 2-(hidroxi-etil)-metakrilát oldathoz 1,12 g benzolil-peroxidot adunk. A rendszert lezárjuk és ismét nitrogén gázzal öblítjük. Körülbelül 4 óra múlva fehér csapadék képződik. A fehér csapadékot eltávolítjuk a lombikból, szűrjük és leszívátjuk a feleslegben levő oldószer eltávolítására és 100-200 ml etil-acetáttal mossuk. A fehér csapadékot vákuum kemencében szárítjuk 50°C-on és 26 Hgmm nyomáson 10 órát a teljes oldószer mennyiség eltávolítására.



Kalibrációs görbe a %-os ojtottsági szint meghatározására
(FT-IR elemzéssel)

A polietilén és az előállított poli/2-(hidroxi-etil)-metakrilát előre meghatározott tömegarányú mintáit összekeverjük egy olvadékkeverőben. Azoknak az ismert keverék kompozícióknak vékony fóliáit fröccsöntjük 364°F hőmérséklet és 10.000-20.000 psi nyomáson. FT-IR eljárással mindegyik polietilén/poli/(2-hidroxi-etil)-metakrilát/ keverékre meghatározzuk az 1725 cm⁻¹-nél (a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát karbonilcsoportja) és a 720 cm⁻¹-nél (a polietilén) észlelhető sávok csúcsmagasságának arányát. Ezeket az adatokat felhasználva elkészítettük az 1725 cm⁻¹-nél és a 720 cm⁻¹-nél található csúcsok magassági arányát szemléltető ábrát a poli/2-(hidroxi-etil)-metakrilát/ %-os mennyiségének függvényében a keverékekben. A lineáris regressziót alkalmazva az adatokat egy legjobban hozzájuk illő görbével kötöttük össze. A kis sűrűségű polietilénre vonatkozó legjobb illeszkedési lineáris regressziós egyenlet a következő:

ráójtott HEMA %-os mennyisége = 3.82+65.05 (az 1725 cm⁻¹-nél és 720 cm⁻¹-nél található csúcsok aránya)

A lineáris kis sűrűségű polietilén legjobb illeszkedésű lineáris regressziós egyenletes következő:

ráójtott HEMA %-os mennyisége = 0.38+38.63 (az 1725 cm⁻¹-nél és 720 cm⁻¹-nél található csúcsok aránya)

1-4. példa

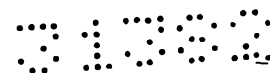
1,9 dg/perc olvadási indexű kis sűrűségű polietilén polimer (beszerezhető a Dow Chemical Company-tól, Midland, MI, US) 2-(hidroxi-etil)-metakriláttal ojtunk reaktív extrudálással. Egylépéses folytonos eljárást alkalmazunk, amelynek során az ojtási reakciót egy 30 mm-es ikerorsós extruderben (Werner & Pfleiderer, ZSK-30) végezzük az illékonyság megszüntetésére vákuumban. Az extruder teljes feldolgozási hosszúsága 880 mm, kilenc kamrarésze és öt hevítési zónája van. Az 1 számú kamrát vízzel hűtjük, a 2 és 3-as számú kamra hűtőelemeit 1-es zónaként kapcsoljuk össze, a 4-es és 5-ös számú kamrát 2-es zónaként, a 6-os és 7-es számú kamrát 3-as zónaként kapcsoljuk össze, a 9-es számú kamra a 4-es zóna és a fröccsöntő rész az 5-ös zóna. Az illékonyság megszüntetésére alkalmazott vákuum rész körülbelül 700 ml-re helyezkedik el az orsók elejétől. A polietilén gyanta betáplálási sebessége 22 lb/óra, a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát monomer betáplálási sebessége 2.2 lb/óra és a szabad gyökös iniciátor megfelelő betáplálási sebességét az alábbi 1. táblázatban tüntetjük fel. Az alkotórészeknek az extruderbe való betáplálása során az extruder betápláló nyílásánál egyidejűleg beadagoljuk a kis sűrűségű polietilén gyantát a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát monomer (beszerezhető az Aldrich Chemical Company-tól, Milwaukee, Wisconsin, US) oldatát egy iniciátort (2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peroxi)-hexán, beszerezhető az elf Atochem-től, 2000 Market St., Philadelphia, PA 19103-3222 Lupersol 101 kereskedelmi néven). Az extruder orsó sebessége 300 ford/perc. A

polimer olvadékot szálakká extrudáljuk, vízfürdőn lehűtjük, majd egy szálhasító típusú pelletizálóval pelletizáljuk. Az összegyűjtött pelleteket vákuumban (29 Hg inch) szárítjuk 18 órát a víz eltávolítására.

A módosított poliolefin tisztítása a ráójtott HEMA tartalom meghatározására

A reakcióterméket tisztítjuk a reagálatlan 2-(hidroxi-etil)-metakrilát és a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát bármilyen homopolimerjének eltávolítására. A módosított poliolefin tisztítására a példákban kapott módosított poliolefin termék 5 g-ját beadagoljuk egy 125 ml xilol keveréket tartalmazó gömblombikba. A lombikot kondenzátorral szereltük fel és tartalmát mágneses keverővel keverjük. A lombik tartalmát olajfürdőn 140-150°C-ra hevítjük és visszafolyatás közben forraljuk 2 órát. Miután a módosított poliolefin teljesen feloldódott az oldatban a forró xilolos oldatot folytonos keverés közben egy főzőpohárba öntjük, amely 800 ml szobahőmérsékletű acetont tartalmaz. A tisztított csapadékot vákuumszűréssel összegyűjtjük és 100 ml acetonnal tisztítjuk. A tisztított csapadékot vákuumkemencével szárítjuk 50°C-on és 25-30 inch nyomáson, míg a teljes oldószer mennyiséget el nem távolítottuk.

A tisztított termékeket vékony fóliává préseljük 340°F-en és 10.000-20.000 psi nyomáson és Fourier-Transformációs Infravörös Spektroszkópiával (FT-IR) elemezzük. Az FT-IR spektrumokat egy Impact 400 típusú infravörös spektrométerrel vesszük föl, mely spektrométert a Nicolet Instrument Corporation (5225 Verona Road, P.O. Box 44451, Madison, WI 53744-4451) gyárt. A



2-(hidroxi-etil)-metakrilát ráójtódási fokának meghatározására az alkalmazott polietilénre egy bizonyos extrúziós termék esetében meghatározzuk az 1725 cm^{-1} -nél (a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát karbonilcsoportja) sávjának csúcsmagasságát a 720 cm^{-1} -nél (polietilén) található sáv csúcsmagasságához viszonyítva mindegyik tisztított termék esetében. A fent leírt kalibrációs görbe egyenletet alkalmazzuk ennek a csúcsmagasság arányának az átszámítására a ráójtott 2-(hidroxi-etil)-metakrilát tömeg%-os mennyiségének meghatározására mindegyik példában. Az ójtódási szint és az ójtódási hatékonyság eredmények az alábbi 1. táblázatban láthatók. A %-os értékek tömeg%-ok, a polietilén és a ráójtott 2-(hidroxi-etil)-metakrilát tömegére vonatkoztatva. Egy általános ismertetés a FT-IR technika alkalmazásáról az ójtódási hatékonyság meghatározására megtalálható a következő irodalmi helyen „Melt grafting of t-butylaminoethyl methacrylate on polyethylene” Song and Baker, POLYMER, Volume 33, Number 15 (1992).

1. táblázat

Példa szám	Zóna hőmérséklete °C	Iniciátor sebessége lb/óra	FT-IR arány	Ráójtott mennyiség %	Ójtódási hatékonyság %
1	159, 175, 183, 173, 181	0.022	0.01 88	5.0	50
2	160, 180, 187, 177, 181	0.044	0.04 38	6.6	66
3	161, 180, 188, 178, 181	0.066	0.07 70	8.7	87
4	166, 180, 189, 178, 181	0.088	0.05 61	7.3	73

5-13. példa

Az 5-13. példákban egy 1.9 dg/perc olvadási indexű és 0.917 g/cm³ sűrűségű lineáris kis sűrűségű polietilént (beszerezhető a Dow Chemical Company-től, Midland, MI, US) táplálunk be egy Haake ikerorsós extruderbe (beszerezhető a Haake, 53 West Century Road, Paramus, NJ, 07652, US). Az extruder 300 ml hosszú és egymással szembe forgó kúpos ikerorsókkal rendelkezik. Mindegyik kúpos orsó 20 mm a betáplálási nyílásnál és 20 mm a fröccsöntő nyílásnál. Az extrudernek 4 hőmérséklet zónája van és a fröccsöntő nyílást nevezzük 4-es zónának. Az egyes zónák hőmérsékletét a 2. táblázat mutatja. Az alkotórészek betáplálása az extruderbe úgy történik, hogy az extruder betápláló nyílásnál egyidejűleg beadagoljuk a lineáris kis sűrűségű polietilén gyantát 5 lb/óra sebességgel az egyes példákban a 2-(hidroxietil)-metakrilát és iniciátor (Lupersol 101) betáplálási sebességeket alkalmazva.

5. példa, a 2-(hidroxietil)-metakrilát betáplálási sebessége 0.25 lb/óra, az iniciátor betáplálási sebessége 0.017 lb/óra és az orsó sebessége 150 ford/perc.

6. példa, a 2-(hidroxietil)-metakrilát betáplálási sebessége 0.50 lb/óra, az iniciátor betáplálási sebessége 0.025 lb/óra és az orsó sebessége 150 ford/perc.

7. példa, a 2-(hidroxietil)-metakrilát betáplálási sebessége 0.75 lb/óra, az iniciátor betáplálási sebessége 0.030 lb/óra és az orsó sebessége 150 ford/perc.

8. példa, a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát betáplálási sebessége 1.0 lb/óra, az iniciátor betáplálási sebessége 0.038 lb/óra és az orsó sebessége 150 ford/perc.

9. példa, a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát betáplálási sebessége 0.50 lb/óra, az iniciátor betáplálási sebessége 0.025 lb/óra és az orsó sebessége 50 ford/perc.

10. példa, a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát betáplálási sebessége 0.50 lb/óra, az iniciátor betáplálási sebessége 0.025 lb/óra és az orsó sebessége 100 ford/perc.

11. példa, a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát betáplálási sebessége 0.50 lb/óra, az iniciátor betáplálási sebessége 0.025 lb/óra és az orsó sebessége 200 ford/perc.

12. példa, a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát betáplálási sebessége 0.50 lb/óra, az iniciátor betáplálási sebessége 0.025 lb/óra és az orsó sebessége 150 ford/perc.

13. példa, a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát betáplálási sebessége 0.50 lb/óra, az iniciátor betáplálási sebessége 0.025 lb/óra és az orsó sebessége 150 ford/perc.

Az 1-4. példában leírt eljárást követve mindegyik kapott terméket tisztítjuk, fóliává préseljük és megvizsgáljuk FT-IR elemzéssel az LLDPE-re ojtódott 2-(hidroxi-etil)-metakrilát tömeg%-ban kifejezett mennyiségének meghatározására. A lineáris kis sűrűségű polietilénre vonatkozó lineáris regressziós kalibrációs görbét alkalmazva meghatározzuk a lineáris kis sűrűségű polietilénre ojtódott 2-(hidroxi-etil)-metakrilát mennyiségét. A ráojtódási szint és az ojtódási hatékonyság értékek az alábbi 2. táblázatban találhatók.

Példa szám	Zóna hőmérsék- lete °C	FT-IR arány	Ráojtott meny- nyiség %	Ojtódási ha- tékonyság %
5	180, 200, 200, 200	0.0723	2.4	49
6	180, 200, 200, 200	0.208	7.7	77
7	180, 200, 200, 200	0.387	14.6	97
8	180, 200, 200, 200	0.527	20	100
9	180, 200, 200, 200	0.0171	0.3	3
10	180, 200, 200, 200	0.151	5.5	55
11	180, 200, 200, 200	0.228	8.4	84
12	170, 180, 180, 180	0.273	10	100
13	180, 210, 210, 210	0.231	8.5	85

A összehasonlító példa

35 dg/perc olvadék folyási indexű polipropilén polimert (beszerezhető a Montell cégtől, Three Little Falls Center, 2801 Centerville Rd., Wilmington, Delaware, US) betáplálunk a Haake ikerorsós extruderbe 5.0 lb/óra betáplálási sebességgel. Gél permeációs kromatográfiás elemzéssel (GPC) meghatározva a polipropilén számszerinti átlagos molekulatömeget (M_n) 60.100 g/mol tömeg szerinti átlagos molekulatömeget (M_w) 166.800 g/mol és polidiszperzitással (M_w/M_n) 2.78. Az orsó sebességet 150 fordulat/perc sebességre állítjuk és a négy zóna hőmérsékletet 170, 180, 180, illetve 180°C-ra állítjuk be.

B összehasonlító példa

Az A összehasonlító példában ismertetett eljárást követve a polipropilént 0.026 lb/óra peroxid iniciátor sebességnél extrudáljuk. A GPC elemzésnél az M_n értéket 40.900 g/mol-nak, a M_w értéket 90.700 g/mol-nak és a polidiszperzitást 2.22-nek mértük. Ezek az értékek azt mutatják, hogy a szabad gyökös iniciátor polipropilén komoly lebomlását idézi elő.

14-20. példa

Az A összehasonlító példa szerinti polipropilént a Haake extruderrel extrudáljuk (az 5-13. példákban leírt módon). Az orsó sebességet 150 ford/percre és a négy zóna hőmérsékletét 170, 180, 180 és 180°C-ra állítjuk be. A polipropilént gyantát a 2-(hidroxietil)-metakrilátot és az iniciátort a 3. táblázatban megadott lb/óra értékben kifejezett betáplálási sebességekkel adagoljuk be.

3. táblázat

<u>Példa szám</u>	<u>Polipropilén</u> <u>gyanta</u>	<u>HEMA</u>	<u>Iniciátor</u>
14	4.7	0.49	0.014
15	4.8	0.49	0.025
16	4.8	0.49	0.048
17	5.0	0.52	0.026
18	4.8	0.96	0.025
19	9.0	0.96	0.07
20	10.3	0.96	0.065

Az 1-4. példában leírt módon mindegyik kapott terméket tisztítjuk és elemezzük tömeg%-ban kifejezett elemi oxigén tartalmának meghatározására. Az oxigén tömeg%-os mennyiségét az egyes mintákban elosztjuk az oxigén tömeg frakciójával a 2-(hidroxi-etil)-metakrilátban (0.369) a ráójtott 2-(hidroxi-etil)-metakrilát tömeg%-ban kifejezett mennyiségének meghatározására az egyes mintákban. A ráójtódási szint és az ójtódási hatékonyság eredményei az alábbi 4. táblázatban láthatók. Az egyes minták elemi oxigéntartalmát a Galbraith Laboratories, Inc. Knoxville, Tennessee, US határozta meg.

4. táblázat

Példa szám	Ráójtott polimer tömeg%	Ójtódási hatékonyság
14	1.9	18
15	5.6	55
16	5.9	58
*17	6.2	59
18	10.6	53
19	4.3	40
20	3.1	33

* Ennek a módosított polipropilénnek a GPC-vel meghatározott M_n értéke 55.300 g/mol M_w értéke 146.900 g/mol és polidiszperzitása 2.66. Ez azt mutatja, hogy a 2-(hidroxi-etil)-metakrilát ráójtódása a polipropilénre a találmány szerinti eljárás alkalmazásával nem váltotta ki a polipropilén lényeges bomlását.

21. példa

Az A összehasonlító példában kapott polipropilént extrudáljuk a 30 mm-es ikerorsós extruder alkalmazásával (Werner & Pfleiderer, ZSK-30) az illékonyság megszüntetésére vákuummal az 1-4. példákban leírttal hasonló módon a következő eltéréssel. Az extruder teljes feldolgozási hossza 1228 mm. A nem reagált monomert vákuumban végzett illékonyság csökkentéssel távolítottuk el az extruder végén. A polipropilén gyanta betáplálási sebessége 25 lb/óra, a 2-(hid-roxi-etil)-metakrilát monomer betáplálási sebessége 2.25 lb/óra és az iniciátor betáplálási sebessége 0.125 lb/óra volt. Az orsó sebesség 300 ford/perc és valamennyi kamra hőmérsékletet 190°C-ra állítottuk be. Az extruderbe betáplált alkotórészek bevitele során 2-(hidroxi-etil)-metakrilát monomert fecskendeztünk be egy befecskendező nyíláson egy olyan pontnál, ahol a polipropilén megolvadt. Az iniciátort a megolvadt keverékbe egy ezt követő befecskendő nyíláson fecskendeztük be. A kapott polimer szálakat vízfürdőn lehűtöttük, pelletizáltuk és 29 Hg inch nyomású vákuumba szárítottuk 18 órát a víz eltávolítására. A ráójtott 2-(hidroxi-etil)-metakrilát tömeg%-os mennyisége az elemi oxigéntartalom alapján meghatározva 2.57 volt.

Bár találmányunkat egy előnyös megvalósítási módra hivatkozva ismertettük szakemberek tudják, hogy különböző helyettesítéseket, kihagyásokat, változtatásokat és módosításokat lehet végrehajtani anélkül, hogy találmányunk szellemétől eltérnénk. Ennek megfelelően a fenti példák pusztán szemléltető jellegűek, a találmány bemutatására szolgálnak és nem pedig annak korlátozására.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Módosított poliolefin kompozíció, amely körülbelül 70 tömeg% - 95 tömeg% poliolefin homopolimert és a fenn maradó részben ráójtott 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot tartalmaz.

2. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az ojtott poliolefin különösen nagy molekulatömegű polietilén, nagy sűrűségű polietilén, különösen kis sűrűségű polietilén, kis sűrűségű polietilén, lineáris kis sűrűségű polietilén vagy polipropilén.

3. A 2. igénypont szerinti kompozíció, amelyben az ojtott poliolefin olvadási indexe nagyobb, mint körülbelül 0,01 dg/perc - körülbelül 100 dg/perc 2.16 kg-nál és 190°C-on.

4. A 2. igénypont szerinti kompozíció, amely olyan poliolefint tartalmaz, melynek olvadási indexe körülbelül 0.05 dg/perc - 25 dg/perc 2.16 kg-nál és 190°C-on.

5. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, amely a 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot 10 és körülbelül 25 tömeg% mennyiségben tartalmazza.

6. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, amely a 2-(hidroxi-etil)-metakrilátot 10 és körülbelül 20 tömeg% mennyiségben tartalmazza.

*Pácsi
Abre uis*

KRZYZEWSKY ÜZLETI IRODA
A megnevezett iroda
1037 Budapest
Frankel László ut. 20.
Tel: 316-0634 Fax: 316-0635

2001 NOV. 08