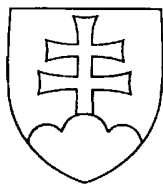


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA**

- (22) Dátum podania prihlášky: **7. 8. 2001**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **100 42 084.2**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **26. 8. 2000**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DE**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **3. 2. 2004**
Vestník ÚPV SR č.: **2/2004**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP01/09094**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO02/18488**

(11), (21) Číslo dokumentu:

335-2003

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

**C08L 23/10,
C08L 23/04
/(C08L 23/10,
C08L 23:04,
C08L 9:00)
(C08L 23/04,
C08L 23:10,
C08L 9:00)**

(71) Prihlasovateľ: **REHAU AG + CO, Rehau, DE;**

(72) Pôvodca: **Steffl Udo, Rehau, DE;
Rhönisch Thomas, Rehau, DE;**

(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Peroxidicky zosieťovateľná kompozícia**

(57) Anotácia:

Opisuje sa zosieťovateľná kompozícia, zahrnujúca 100 hmotnostných dielov termoplastického homopolyméru alebo kopolyméru na báze propylénu, 10 až 200 hmotnostných dielov kopolyméru a/lebo terpolyméru etylénu a alfaolefinov obsahujúcich viac než 3 atómy uhlíka, 0,5 až 50 hmotnostných dielov polybutadiénu a 0,1 až 10 hmotnostných dielov činidla vytvárajúceho radikály.

SK 335-2003 A3

Peroxidicky zosieťovateľná kompozícia

Oblasť techniky

Vynález sa týka zosieťovateľnej kompozície na báze termoplastického homopolyméru alebo kopolyméru propylénu, ktoré je vhodné pre výrobu výliskov alebo polotovarov, ako napríklad tesniacich profilov a nábytkárskych profilov alebo hadíc.

Doterajší stav techniky

Termoplastické elastoméry na báze zmesi polyolefínových kaučukov a plastov je možné rozdeliť do dvoch skupín.

Jedna skupina, ktorá je označovaná ako termoplastický polyolefín (TPO), pozostáva z jednoduchej zmesi alfaolefínového kaučuku v kryštalickom polyolefínovom plaste. Vo väčšine komerčne dostupných TPO pozostáva pružná fáza z izotaktického polypropylénu (homopolymér alebo štatistický alebo blokový kopolymér) s malým množstvom etylénu ako komonoméru. Ako elastomerné fáze týchto zmesí sa používajú etylén-propylénové kaučuky alebo etylén-propylén-dienové kaučuky. Etylén-propylénové kaučuky obsahujú 45 až 85% mol. etylénu, 55 až 15% mol. propylénu a 0 až 10% mol. diénu.

Druhá skupina pozostáva zo zosieťovaných kompozícií. Pri ich výrobe sa kaučuková zložka TPO podrobuje zosieťovaniu pre vytvorenie termoplastického elastoméru s vlastnosťami kaučuku. Najrozšírenejšie zosieťované termoplastické elastoméry sa odvodzujú od systémov (etylén-propylén-diénový kaučuk)-polypropylén (Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry, 5. revidované vydanie, zv. A 26, str. 634-639).

Tiež zosieťovateľné kompozície na báze polyetylénu sú už známe. Napríklad v US 4 267 080 je známa polymérna kompozícia na báze etylénu, pozostávajúce v podstate z:

- (a) etylénového polyméru, ktorý obsahuje aspoň 85 % hmotnosti etylénu,
- (b) 5 až 50% elastoméru, vzťahnuté na hmotnosť (a),
- (c) Alifatického alebo aromatického di (terc. butyl) peroxidu a
- (d) 5 až 500%, vzťahnuté na hmotnosť (c), aspoň jedného zosieťovadla zvoleného zo skupiny zahrňujúcej 1,2-polybutadién, triallylkyanurát a triallylisokyanurát.

V DE-A 19801687 sú popísané termoplastické elastoméry s dobrou sfarbitelnosťou, vysokou pevnosťou a elasticnosťou, ktorých zabudované elastomerné častice majú stredný priemer častíc 0,05 až 5 μm , a ktoré sa vyrábajú spôsobom, pri ktorom sa v tavenine premieňajú zmesi homopolymérov a/lebo kopolymérov propylénu, elastomerných kopolymérov a/lebo terpolymérov C_4 - C_{12} -dimetakrylátov, C_8 - C_{14} -diakrylátov, C_7 - C_{16} -diallylzlúčenín, C_9 - C_{15} -dimetakrylátov, C_7 - C_{10} -divinylzlúčenín, C_{12} - C_{17} -estérov kyseliny akrylovej a polyalkoholov, C_{15} - C_{21} -estérov kyseliny metakrylovej a polyalkoholov a/lebo C_9 - C_{12} -trialylzlúčenín. Termoplastické elastoméry ako i zmesi termoplastických elastomérov s obvyklými polyolefínmi sú vhodné napríklad pre použitie v automobilovom priemysle, v priemysle prístrojov pre domácnosť, v stavebníctve a v lekárskej technike.

Obvyklé produkty z týchto polymérnych materiálov však majú nevýhody. Je nedostatočná kompatibilita nezreagovaných reagensí s polymérnou kompozíciou. V dôsledku migrácie týchto nízkomolekulárnych látok na povrch dochádza k vykvitaniu. Okrem toho sú produkty vyrobené z obvyklých termoplastických

elastomérov a zmesí termoplastických elastomérov s polyolefínmi pomerne náchylné na znečistenie. Ďalší problém pri výrobe výliskov a polotovarov z obvyklých polymérnych kompozícií je spojený s klznými vlastnosťami a spracovateľnosťou.

Podstata vynálezu

Úlohou vynálezu je poskytnúť zosieťovateľnú kompozíciu, ktorá je vhodná pre výrobu výliskov a polotovarov, najmä tesniacich profilov a nábytkárskych profilov alebo hadíc, a ktorá nemá vyššie uvedené nedostatky.

Táto úloha je riešená zostieťovateľnou kompozíciou, zahrňujúcou:

- (A) 100 hmotnostných dielov termoplastického homopolyméru alebo kopolyméru na báze propylénu,
- (B) 10 až 200 hmotnostných dielov kopolyméru a/lebo terpolyméru etylénu a alfaolefínov obsahujúcich viacej než 3 atómy uhlíka,
- (C) 0,5 až 50 hmotnostných dielov polybutadiénu, a
- (D) 0,1 až 10 hmotnostných dielov činidla vytvárajúceho radikáli, tvoreného peroxidovou zlúčeninou a/lebo azozlúčeninou.

Termoplastický homopolymér alebo kopolymér na báze propylénu (A) môže byť polypropylénový homopolymér alebo polypropylénový kopolymér, ako napríklad polypropylénový blokový kopolymér, polypropylénový štatistický kopolymér, polypropylénový štatistický blokový kopolymér, polypropylénový štatistický blokový kopolymér so zabudovaným LLDPE (lineárnym nízko hustotným polyetylénom), v reaktore vytvorená zmes polypropylénu s polystyrénom alebo polymetakrylátom,

polypropylén s dlhým rozvetveným reťazcom (napríklad vzniknutý vyvolaním radikálovej reakcie pomocou žiarenia alebo iniciáciou pomocou peroxidov), polárny modifikovaný polypropylén (napríklad vzniknutý štepovaním polárnymi olefínmi, ako napríklad anhydridom kyseliny maleínovej kyseliny maleínovej, anhydridom kyseliny itakonovej alebo kyselinou (met)akrylovou, iniciáciou pomocou peroxidov) a kopolymér polypropylénu a polyetylénu. Termoplastický homopolymér alebo kopolymér na báze propylénu môže byť tvorený tiež zmesou vyššie uvedených polymérov.

Termoplastický homopolymér alebo kopolymér na báze propylénu (A) môže byť s výhodou zmes 50 až 98% kryštalického kopolyméru, obsahujúceho viac než 80% propylénu a menej než 20% etylénu a/lebo alfaolefínu s viac než 4 atómmi uhlíka, a 2 až 50% elastického kopolyméru, obsahujúceho viac než 20% etylénu a menej než 80% propylénu a/lebo alfaolefínu s viac než 4 atómmi uhlíka. Ďalej môže byť termoplastický homopolymér alebo kopolymér na báze propylénu tvorený zmesou jedného alebo viacej vyššie uvedených polymérov s polyetylénovým homopolymérom a/lebo kopolymérom.

Kopolymér a/lebo terpolymér etylénu a alfaolefínov obsahujúcich viac než 3 atómy uhlíka (B) môže byť kopolymér a/lebo terpolymér etylénu a alfaolefínov, kde alfaolefín je alkén, ako napríklad 1-butén, 1-hexén, 1-oktén. Alfaolefín s viac než 3 atómmi uhlíka môže byť tvorený zmesou 1-buténu, 1-hexénu a/lebo 1-oktému. Výhodné alfaolefíny sú zvolené zo skupiny zahrňujúcej 1-hexén a 1-oktén. Zvlášť výhodný je kopolymér etylénu a 1-oktému, s viac než 60% hmotnosti etylénu a menej než 40% hmotnosti 1-oktému.

Polybutadién (C) môže byť 1,2-polybutadién, 1,4-polybutadién alebo zmes 1,2-polybutadiénu a 1,4-polybutadiénu.

Polybutadién je s výhodou zmes 1,2-polybutadiénu a 1,4-polybutadiénu s obsahom vinylových skupín viac než 50% a s molekulovou hmotnosťou 1000 až 12 000.

Výhodný je 1,2-polybutadién s molekulovou hmotnosťou 3000 až 8000, najmä asi 5000.

Činidlo vytvárajúce radikáli (D) môže byť zvolené zo skupiny zahrňujúce azozlúčeniny, peroxidové zlúčeniny a ich zmesi. Azozlúčenina môže byť akákoľvek vhodná azozlúčenina, ako napríklad 2,2'-azobisisobutyronitril alebo 2,2'-azobis(2-acetoxipropan). Peroxidová zlúčenina môže byť alkylperoxid, acylperoxid, ketonperoxid, hydroperoxid, peroxouhličitan, prestér, peroxoketal alebo procooligomér. Činidlo vytvárajúce radikáli môže byť s výhodou organický alkylperoxid, ktorý má polčas rozpadu 0,1 hodiny pri teplotách viac než 80°C. S výhodou môže byť činidlo vytvárajúce radikáli organický alkylperoxid, ako napríklad 2,5-dimetyl-2,5-di(terc.butylperoxo(hexan, 2,5-dimetyl-2,5-di(terc. butylperoxo)-3-hexín, 1,3-di(terc.butyl-peroxo-izopropyl)benzén, dikumylperoxid alebo tercbutylkumylperoxid. Činidlo vytvárajúce radikáli v kompozícii podľa vynálezu môže byť tvorené tiež zmesou jedného alebo viacerých vyššie uvedených peroxidových zlúčenín a/lebo azozlúčenín.

Činidlo vytvárajúce radikáli môže byť použité ako také alebo vo forme nanesené na nosiči, napríklad kriede.

Kompozícia podľa vynálezu obsahuje 100 hmotnostných dielov termoplastického homopolyméru alebo kopolyméru na báze propylénu (A). Ďalej obsahuje 10 až 200 hmotnostných dielov, s výhodou 50 až 150 hmotnostných dielov kopolyméru a/lebo terpolyméru etylénu a alfaolefínov obsahujúcich viac než 3 atómy uhlíka (B). Ďalej obsahuje 0,5 až 50 hmotnostných

dielov, s výhodou 1 až 10 hmotnostných dielov polybutadiénu. Ďalej obsahuje 1 až 10 hmotnostných dielov, s výhodou 0,5 až 1,0 hmotnostných dielov činidla vytvárajúceho radikáli (D).

Kompozícia podľa vynálezu môže obsahovať až 200 hmotnostných dielov prísad, pričom môže byť prítomných až 5 hmotnostných dielov mazadiel alebo spracovacích pomocných látok, až 2 hmotnostné diely nukleačného prostriedku, až 1 hmotnostný diel stabilizátora, až 2 hmotnostné diely antistatických prísad, až 100 hmotnostných dielov ochranných prostriedkov proti ohňu, až 100 hmotnostných dielov ochranných prostriedkov proti ohňu, až 100 hmotnostných dielov plnidiel a/lebo výstužných látok, až 100 hmotnostných dielov procesného oleja, až 5 hmotnostných dielov pigmentov a/lebo až 3 hmotnostné diely nadúvadla. Hmotnostné diely sú vzťahnuté vždy na celkovú hmotnosť zložiek (A), (B), (C) a (D).

Kompozícia podľa vynálezu môže byť zosieťovaná po získaní zosieťovanej kompozície, vhodnej pre výrobu výliskov alebo polotovarov. Zosieťovanie sa prevádza s výhodou známym spôsobom zmiešaním a zahriatím jednotlivých zložiek pri pôsobení strižných síl.

Pre výrobu výliskov alebo polotovarov, obsahujúcich zosieťovanú kompozíciu podľa vynálezu, je možné použiť vytlačovanie alebo lisovanie vstrekováním. S výhodou sa kompozícia podľa vynálezu mieša a zosieťuje, pričom sa vytlačovaním alebo lisovaním vstrekováním tvaruje na príslušný polotovar alebo výlisk. Polotovary a výlisky, ktoré obsahujú zosieťovanú kompozíciu podľa vynálezu, sú napríklad profily, ako tesniace profily, tesniace rámy a tesniace prstence pre prístroje pre domácnosť.

Prostredníctvom použitia kompozície sú vyrobiteľné zosieťované kompozície, ktoré nevykazujú žiadne javy vykvitania či vypotovania kvapaliny. Okrem toho majú zosieťované kompozície podľa vynálezu malú náchylnosť k znečisteniu a vynikajúce klzné a spracovacie vlastnosti.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Vynález je objasnený na nasledujúcich príkladoch. Zloženie príkladov 1 až 5 sú uvedené v hmotnostných dieloch (HD) jednotlivých zložiek.

Príklad 1	Príklad 2	Príklad 3
30 HD polypropylén A 50 HD poly(etén-oktén)* 10 HD krieda 1 HD 1,2-polybutadién 0,3 HD dikumylperoxid 0,2 HD stabilizátor** 10 HD procesný olej***	30 HD polypropylén A 50 HD poly(etén-oktén)* 10 HD krieda 1 HD 1,2-polybutadién 0,3 HD diterc.butylperoxid 0,2 HD stabilizátor** 10 HD procesný olej***	30 HD polypropylén A 50 HD poly(etén-oktén)* 10 HD krieda 1 HD 1,2-polybutadién 0,7 HD dikumylperoxid nanesený na kriede (od firmy Akzo Nobel) 0,2 HD stabilizátor** 10 HD procesný olej***
Príklad 4	Príklad 5	
40 HD polypropylén A 40 HD poly(etén-oktén)* 10 HD krieda 1 HD 1,2-polybutadién 0,3 HD dikumylperoxid 0,2 HD stabilizátor** 10 HD procesný olej***	40 HD polypropylén A 40 HD poly(etén-oktén)* 10 HD krieda 2 HD 1,2-polybutadién 0,5 HD dikumylperoxid 0,2 HD stabilizátor** 10 HD procesný olej***	

* index toku taveniny 1,0 g/10 min. pri 190°C/2,16 kg; 24% hmotnosti okténu

** pentaerytryltettrakis-3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxy-fenyl)propionát

*** medicínsky biely olej s dynamickou viskozitou pri 20°C 260 mPa.s.

Polypropylén A: polypropylénový blokový kopolymér (index toku taveniny 3,2 g/10 min. pri 230°C/2,16 kg)

Polypropylén B: polypropylénový blokový kopolymér (index toku taveniny 0,6 g/10 min. pri 230°C/2,16 kg)

Pre realizáciu nasledujúcich príkladov 1 až 5 bol použitý obvyklý dvojšpirálový extrúder s dávkovacím zariadením pre kvapalné médiá a vákuovým odplynením, so špirálami bežiacimi v rovnakom smere, pri teplote medzi 160 až 200°C.

Príklad 1

Do dvojšpirálového extrúderu s dávkovacím zariadením pre kvapalné médiá a s vákuovým odplynením bol dávkovaný polypropylén A a poly(etén-oktén). Zmes bola roztavená a do extrúderu bola dávkovaná a) pomocou membránového čerpadla zmes procesného oleja a dikumylperoxidu a b) pomocou váhy na prášok zmes kriedy, stabilizátoru a 1,2-polybutadiénu (molekulová hmotnosť 5000). Výsledná zosieťovaná kompozícia má vlastnosti uvedené v tabuľke.

Príklad 2

Do dvojšpirálového extrúderu s dávkovacím zariadením pre kvapalné médiá a s vákuovým odplynením bol dávkovaný polypropylén A poly(etén-oktén). Zmes bola roztavená a do extrúderu bola dávkovaná a) pomocou membránového čerpadla zmes procesného oleja a di-(terc. butyl)peroxidu a b) pomocou váhy

na prášok zmes kriedy, stabilizátoru a 1,2-polybutadiénu (molekulová hmotnosť 5000). Výsledná zosieťovaná kompozícia má vlastnosti uvedené v tabuľke.

Príklad 3

Do dvojšpirálového extrúderu s dávkovacím zariadením pre kvapalnú médiu a s vákuovým odplynením bol dávkovaný polypropylén A poly(etén-oktén). Zmes bola roztavená a do extrúderu bola dávkovaná a) pomocou membránového čerpadla procesný olej a b) pomocou váhy na prášok zmes kriedy, stabilizátoru a 1,2-polybutadiénu (molekulová hmotnosť 5000) a dikumyleperoxid nanesený na kriedu, dostupný od Akzo Nobel. Výsledná zosieťovaná kompozícia má vlastnosti uvedené v tabuľke.

Príklad 4

Do dvojšpirálového extrúderu s dávkovacím zariadením pre kvapalnú médiu a s vákuovým odplynením bol dávkovaný polypropylén A poly(etén-oktén). Zmes bola roztavená a do extrúderu bola dávkovaná a) pomocou membránového čerpadla zmes procesného oleja a dikumylperoxidu a b) pomocou váhy na prášok zmes kriedy, stabilizátoru a 1,2-polybutadiénu (molekulová hmotnosť 5000). Výsledná zosieťovaná kompozícia má vlastnosti uvedené v tabuľke.

Príklad 5

Do dvojšpirálového extrúderu s dávkovacím zariadením pre kvapalnú médiu a s vákuovým odplynením bol dávkovaný polypropylén A poly(etén-oktén). Zmes bola roztavená a do extrúderu bola dávkovaná a) pomocou membránového čerpadla zmes procesného oleja a dikumylperoxidu a b) pomocou váhy na prášok

zmes kriedy, stabilizátoru a 1,2-polybutadiénu (molekulová hmotnosť 5000). Výsledná zosieťovaná kompozícia má vlastnosti uvedené v tabuľke.

TABULKA

Mechanické vlastnosti zosieťovaných kompozícií: pevnosť v ťahu podľa ISO 527 (N/mm²); pretiahnutie pri pretrhnutí podľa ISO 527 (%); pevnosť pri dotrhnutí podľa DIN 53507 (N/mm); trvalá deformácia tlakom (DVR) 24 h. pri 55°C podľa DIN 53517 (%); tvrdosť Shore A (Shore) podľa DIN 53505.

Vlastnosť	Príklad 1	Príklad 2	Príklad 3	Príklad 4	Príklad 5
Pevnosť v ťahu	10,5	9,5	10,0	12,7	5,7
Pretiahnutie pri pretrhnutí	473,4	519,7	450,3	467,4	510,4
Pevnosť pri dotrhnutí	16,9	14,6	15,4	27,5	11,1
DVR	62,5	60,0	63,4	68,7	55,0
Shore A	80	78	81	85	60

Zosieťovanie kompozície podľa príkladov sú vynikajúce pre výrobu polotovarov a výliskov podľa vynálezu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Zosieťovateľná kompozícia zahrňujúca:

- (A) 100 hmotnostných dielov termoplastického homopolyméru alebo kopolyméru na báze propylénu,
- (B) 10 až 200 hmotnostných dielov kopolyméru a/lebo terpolyméru etylénu a alfaolefínov obsahujúcich viac než 3 atómy uhlíka,
- (C) 0,5 až 50 hmotnostných dielov polybutadiénu, a
- (D) 0,1 až 10 hmotnostných dielov činidla vytvárajúceho radikáli.

2. Kompozícia podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že zložka (A) je zvolená zo skupiny zahrňujúcej polypropylénový homopolymér, polypropylénový blokový kopolymér, polypropylénový štatistický kopolymér, polypropylénový štatistický blokový kopolymér, polypropylénový štatistický blokový kopolymér so zabudovaným LLDPE, v reaktore vytvorená zmes polypropylénu s polystyrénom alebo polymetylmetakrylátom, polypropylén s dlhým rozvetveným reťazcom, polárne modifikovaný polypropylén, kopolymér polypropylénu a polyetylénu a ich zmesi.

3. Kompozícia podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že zložka (A) predstavuje zmes 50 až 98% kryštalického kopolyméru, obsahujúceho viac než 80% propylénu a menej než 20% etylénu a/lebo alfaolefínu s viac než 4 atómami uhlíka, a 2 až 50% elastického kopolyméru, obsahujúceho viac než 20% etylénu a menej než 80% propylénu a/lebo alfaolefínu s viac než 4 atómami uhlíka.

4. Kompozícia podľa niektorého z nárokov 1 až 3, vyznačujúci sa tým, že alfaolefín s viac než 3 atómami uhlíka

v zložke (B) je zvolený zo skupiny zahrňujúcej 1-butén, 1-hexén, 1-oktén a ich zmesi.

5. Kompozícia podľa niektorého z nárokov 1 až 4, vyznačujúca sa tým, že zložka (C) je zvolená zo skupiny zahrňujúcej 1,2-polybutadién, 1,4-polybutadién a ich zmesi.

6. Kompozícia podľa nároku 5, vyznačujúca sa tým, že zložka (C) je zmes 1,2-polybutadiénu a 1,4-polybutadiénu s obsahom vinylových skupín viac než 50% a s molekulovou hmotnosťou 1000 až 12 000.

7. Kompozícia podľa niektorého z nárokov 1 až 6, vyznačujúca sa tým, že zložka (D) je zvolená zo skupiny zahrňujúcej azozlúčeniny, peroxidové zlúčeniny a ich zmesi.

8. Kompozícia podľa nároku 7, vyznačujúca sa tým, že zložka (D) je zvolená zo skupiny zahrňujúcej alkylperoxid, acylperoxid, ketonperoxid, hydroperoxid, peroxouhličitan, perestér, peroxoketal alebo peroxooligomér a ich zmesi.

9. Kompozícia podľa nároku 7, vyznačujúca sa tým, že zložka (D) je organický alkylperoxid, ktorý má polčas rozpadu 0,1 hodiny pri teplotách viac než 80°C.

10. Zosieťovaná kompozícia vhodná pre výrobu výliskov alebo polotovar, vyrobiteľná zosieťovaním kompozície podľa niektorého z nárokov 1 až 9.

11. Výlisok, obsahujúci kompozíciu podľa nároku 10.

12. Polotovar, obsahujúci kompozíciu podľa nároku 10.

13. Polotovár podľa nároku 12 vo forme profilu, tesniaceho profilu a nábytkového profilu alebo hadice.

14. Spôsob výroby zosieťovanej kompozície podľa nároku 10, zahrňujúceho zosieťovanie kompozície podľa niektorého z nárokov 1 až 9.

15. Použitie kompozície podľa nároku 10 pre výrobu výliskov alebo polotovarov.