



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(51) Int Cl⁷

(11) 319282

C 08 L 23/10, C 08 F 8/50

(13) B1

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19986102	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.06.12 PCT/EP97/03097
(22)	Inng.dag	1998.12.23	(85)	Videreføringsdag	1998.12.23
(24)	Løpedag	1997.06.12	(30)	Prioritet	1996.06.24, NL, 1003406
(41)	Alm.tilgj	1998.12.23			
(45)	Meddelt	2005.07.11			

(73)	Innehaver	Akzo Nobel NV, Postbus 9300, 6800SB ARNHEM, NL
(72)	Oppfinner	Andreas Herman Hogt, Oldenzaalsestraat 203, NL-7523 AB Enschede, NL Hans Westmijze, Burg Boreellaan 1, 7437BB BATHMEN, NL Boen Ho O, Utrecht, NL
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, NO

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for forsterkning av smeltestyrken av kopolymerer av polypropylen
(56)	Anførte publikasjoner	Ingen
(57)	Sammendrag	

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for forøking av smeltestyrken av en polypropylen(ko)polymer ved hjelp av initiatordispersjoner. Anvendelse av initiatordispersjoner med en partikkelformig initiatior i stedet for de tilsvarende ikke-dispergerte initiatorer eller deres fortynninger eller løsninger resulterer i en betydelig forøkning av smeltestyrken hos den modifiserte polymer, og et stort område initiatorer viser seg å være anvendelige.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for forøking av smeltestyrken hos en polypropylen(ko)polymer ved blanding av en initiator med polypropylen(ko)-polymeren ved en temperatur under dekomponeringstemperaturen, samt oppvarming av blandingen, idet størstedelen av initiatoren dekomponeres før polymeren har smeltet og de dannede radikaler reagerer med polymeren.

En slik fremgangsmåte er kjent fra DE-A-4340194, hvor en polypropylen-homopolymer eller -kopolymer blandes med bis(2-etylheksyl)peroksydikarbonat, hvorefter det fås en modifisert polymer med forøket smeltestyrke, som resultat av dekomponering av initiatoren og etterbehandling med varme i en inert atmosfære.

For mer lettvint håndtering og effektiv fordeling i polymeren blir den anvendte initiator fortynnet med et inert løsningsmiddel.

Det er imidlertid flere ulemper ved fremgangsmåten beskrevet i den tyske patentsøknad. Spesielt er håndtering av det anvendte bis(2-etylheksyl)peroksydikarbonat forbundet med visse risikoer, blant dem for tidlig (eksplosiv) dekomponering. Det er et faktum at denne risiko reduseres ved blanding av initiatoren med et inert løsningsmiddel, men dette betyr at en vesentlig mengde av et uønsket additiv innføres i sluttproduktet. Dessuten fortsetter den fordrede lagringstemperatur og temperaturen ved hvilken det fremdeles er mulig å håndtere den oppløste initiator, å være lav. Publikasjonen viser også at bare én spesifikk initiator, det foran-

nevnte bis(2-etylheksyl)peroksydikarbonat, er egnet for øking av polymerens smeltestyrke.

Det er nå overraskende blitt funnet at fremgangsmåtens effektivitet kan forbedres betydelig, og området av egnede initiatorer kan økes vesentlig, ved at man gjør bruk av spesifikke utformninger av initiatorer.

For dette formål er oppfinnelsen karakterisert ved at polypropylen(ko)polymeren bringes i kontakt med en dispersjon av initiatoren i et polart medium, idet minst 90 vekt% av initiatorpartiklene er mindre enn 50 μm og minst 99 vekt% av initiatorpartiklene er mindre enn 65 μm .

Det anbefales å velge den minst mulige størrelse for initiatordråpene eller -partiklene i dispersjonen. Fortrinnsvis er minst 99 vekt% av initiatorpartiklene mindre enn 50 μm . Mer foretrukket er minst 90 vekt% av initiatorpartiklene mindre enn 20 μm .

Det skal bemerkes at EP-A-0384431, i likhet med DE-A-4340194, beskriver en fremgangsmåte for modifisering av en polypropylen(ko)polymer ved hjelp av en reaktiv initiativ. Den resulterende polymer er karakterisert ved en forgreningsindeks på under 1 og ved betydelig deformasjonsherdings-forlengelsesviskositet (»strain hardening elongational viscosity«). Det nevnes også anvendelse av initiativ 5 torer både i ren form og i løsninger i et inert flytende medium, så som et hydrokarbon. I henhold til denne patentpublikasjon er egnede initiativ ved denne prosess slike som har en reaktivitet innenfor visse grenser. Som egnede forbindelser nevnes spesielt peroksydikarbonater og perestere av neodekansyre og 2,2-dimetylpropansyre. 10

EP-A-0287239 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av ikke-klebrige pellet av lett nedbrutt polypropylen. For dette formål bringes polypropylen(ko)-polymeren i kontakt med to initiativ, innbefattende en reaktiv initiativ. Initiativene som anvendes i dette tilfelle, kan være flytende eller faste, oppløst i vann eller et 15 hydrokarbon, eller på annen måte forbundet med en inert fast bærer. Reaktiviteten av den andre initiativ i dette tilfelle vil være lav nok til at den ikke dekomponeres før den er i polymersmelten, vanligvis ved temperaturer i området ca. 160-240°C.

Ikke for-publisert europeisk patentsøknad EP-A-0 735 054 beskriver hvordan et modifisert polyolefin kan behandles med vann for redusering av mengden av forurensninger, som typisk er ikke-omsatt monomer, eller oligomer av denne monomer som dannes i løpet av modifiseringstrinnet for polyolefinet med monomeren. Under modifiseringen anvendes typisk et peroksid. Anvendelse av en peroksid-dispersjon i et polart medium er imidlertid ikke beskrevet. 20

Betegnelsen »polypropylen(ko)polymer« angir polymerer eller blandinger av polymerer inneholdende minst 50 vekt% polymerisert propylen. Det kan i denne forbindelse gjøres bruk av blokk-kopolymerer, ter-kopolymerer, vekslende kopolymerer og tilfeldige kopolymerer. Vanligvis en polypropylen-kopolymer i polymerisert form inneholde ett eller flere andre olefiner, så som etylen, buten, penten, 25 heksen, hepten eller okten, men den kan også omfatte andre olefinisk umettede monomerer eller kombinasjoner av disse, så som akrylater, styren og styrenderivater, akrylnitril, vinylacetat, vinylidenklorid og vinylklorid. Det er her foretrukket å begrense innholdet av andre olefiner enn propylen til 30 vekt% av kopolymeren. Spesielt egnet er kopolymerer av propylen og etylen eller blandinger av polypropy- 30

len og polyetylen inneholdende ikke mer enn 10 vekt% polymerisert etylen. Molekylvekten for (ko)polymeren som anvendes, kan velges innenfor vide grenser. En indikasjon på molekylvekten er smeltestrømningsindeksen (MFI). Det kan gjøres bruk av (ko)polymerer med en MFI på fra 0,1 til 100 g pr. 10 min (2,16 kg, 230°C).

- 5 Det gjøres fortrinnsvis bruk av (ko)polymerer med en MFI på fra 0,5 til 50 g pr. 10 min (2,16 kg, 230°C).

Betegnelsen initiatorer omfatter alle forbindelser som kan danne frie radikaler. Eksempler på slike forbindelser er peroksider, azo-initiatorer, C-C-initiatorer og N-O-initiatorer. Eventuelt kan det anvendes en kombinasjon av initiatorer fra én eller flere av disse grupper. Under modifiseringen av polypropylen(ko)polymeren dekomponeres fortrinnsvis mer enn 95% av initiatoren(e) ved temperaturer på under smeltepunktet for polypropylen(ko)polymeren. Hvis ønskelig, kan det anvendes en kombinasjon av initiator og akselerator for oppnåelse av den fordrede reaktivitet. Det er imidlertid foretrukket å anvende initiatorer med en halveringstid på 1 time ved temperaturer på under 100°C. Mengden av initiator, i dispergert form, som faktisk anvendes ifølge oppfinnelsen, vil avhenge av den ønskede grad av modifisering og av den anvendte polypropylen(ko)polymer. Det gjøres fortrinnsvis bruk av initiatorkonsentrasjoner i området fra 0,05 til 5 mmol pr. 100 g (ko)polymer. Avhengig av initiatorens beskaffenhet kan dispersjonen ifølge oppfinnelsen også omfatte ett eller flere treg-gjørende midler som ofte for-blandes med initiatoren for å gjøre det trygt å håndtere dem. Når en slik for-blanding anvendes til å lage initiatordispersjonen, vil initiatorpartiklene eller -dråpene også inneholde dette treg-gjørende middel. Den anvendte initiator er fortrinnsvis et peroksidykarbonat. Det kan for eksempel med fordel gjøres bruk av bis(2-etylheksyl)-peroksydylkarbonat, et peroksid som er flytende ved romtemperatur. Avhengig av betingelsene kan det imidlertid hende at faste peroksydylkarbonater foretrekkes ved romtemperatur, siden de gir mulighet for høyere lagrings- og bearbeidings-temperaturer.

Videre beskriver foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av skummet materiale, omfattende polypropylen (ko)polymer, hvor fremgangsmåten innbefatter et trinn for økning av smeltestyrken av polypropylen (ko)polymer i henhold til oppfinnelsen beskrevet i det foregående.

Betegnelsen «smeltestyrke» anvendt i hele dette dokument er i henhold til definisjonen gitt av J.M. Dealy et al. i *Melt rheology and its role in plastics processing*, (New York, van Nostrand Reinhold 1990), s. 247.

Med blanding av initiatordispersjonen med (ko)polymeren ved under dekomponeringstemperaturen menes at (ko)polymeren blandes fysisk med initiatordispersjonen på en måte som er kjent for en fagperson, f.eks. i blandere med lave eller høye skjærkrefter, idet initiatorens temperatur minst velges under den temperatur ved hvilken initiatorens halveringstid er 0,1 time. Fortrinnsvis vil (ko)polymerens temperatur også oppfylle dette kriterium. Ved de anvendte temperaturer har initiatoren fortrinnsvis en halveringstid på 1 time eller mer. Fortrinnsvis holdes både (ko)polymeren og initiatordispersjonen ved en temperatur som er lavere enn den temperatur ved hvilken initiatorens halveringstid er 10 timer. Bare etter at det er blitt igangsatt strenge sikkerhetstiltak kan initiatoren med en temperatur som definert ovenfor, tilsettes til en (ko)polymer med en temperatur som er høyere enn den temperatur ved hvilken initiatorens halveringstid er 0,1 time. Vanligvis blandes initiatordispersjonen med (ko)polymeren ved under dekomponeringstemperaturen, og i løpet av og/eller etter denne blanding økes temperaturen for at peroksidet skal kunne dekomponeres og reagere med (ko)polymeren før (ko)polymeren er smeltet.

Mediet i hvilket initiatoren ifølge oppfinnelsen dispergeres, bør være inert overfor initiatoren og så polart at initiatoren nesten ikke vil oppløses i det og at polypropylen(ko)polymeren vil være uforenlig med det. Initiatoren dispergeres fortrinnsvis i vann eller en alkohol. Mest foretrukket er en dispersjon i vann. Anvendelse av et slikt medium tilveiebringer forholdsvis lett fjerning av eventuelle rester etter modifiseringen av (ko)polymeren, hvis ønskelig. Videre er anvendelse av vann eller alkoholer forbundet med mye færre organoleptiske og andre ulemper enn anvendelse av organiske fortynningsmidler så som toluen og xylén, som har vært vanlige løsningsmidler inntil nå. Avhengig av initiatorens løselighet vil en del initiator oppløses i det polare medium, men dette påvirker neppe effektiviteten av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Fortrinnsvis oppløses mindre enn 20 vekt% av initiatoren i det polare medium. Mer foretrukket oppløses under 10 vekt% av initiatoren. For større letthet ved håndteringen av initiatordispersjonen kan det være tilrådelig å få initiatordispersjonen i fast form. For dette formål kan dispersjonen innarbeides i et hensiktsmessig bæremateriale, fortrinnsvis et inert porøst bæ-

remmateriale. Eksempler på egnede bærematerialer er silisiumdioksid, silikater, aluminiumoksid og andre uorganiske oksider, zeolitter og andre uorganiske mineraler, leirarter, hvitte kalk, fosfater, sulfater, celluloseprodukter, diatoméjord og porøse polymerer.

5 Som velkjent for en fagperson, kan anvendelse av andre hjelpestoffer i initiatordispersjoner være tilrådelig eller til og med avgjørende for å sikre dispersjonens kjemiske og/eller fysiske stabilitet i et tilstrekkelig langt tidsrom. Hvis for eksempel lagringstemperaturen for initiatordispersjonen er lavere enn frysepunktet for mediet i hvilket initiatoren er dispergert, kan det tilsettes et passende fryse-
10 punktnedsettende middel for motvirking av frysing. Det kan dessuten anvendes et vidt område av substanser for forandring av preparatets reologi. For dette formål gjøres det vanligvis bruk av ett eller flere overflateaktive materialer og ett eller flere fortykningsmidler. Hvis ønskelig kan det innarbeides andre additiver i preparatet. Som eksempler på slike additiver kan nevnes pH-buffere, biocider, kjemiske stabili-
15 satorer som motvirker for tidlig dekomponering av initiatoren, og fysiske stabilisatorer, så som fortykningsmidler, som motvirker partikkelstørrelsesveksten i dispersjonen.

Hvis det anvendes et frysepunktnedsettende middel, gis det preferanse for anvendelse av én eller flere alifatiske alkanoler med 1-4 karbonatomer eller en
20 alifatisk glykol med 2-4 karbonatomer. Alternativt kan det imidlertid anvendes salter, glyceroler og/eller høyere alkanoler eller kombinasjoner av frysepunktnedsettende midler, hvis ønskelig. Følgende alkoholer kan med fordel anvendes: metanol, etanol, propanol, etylenglykoler og propan-1,2-diol.

Det overflateaktive materiale kan være av enten polymer eller ikke-polymer
25 opprinnelse. Det overflateaktive materiale kan dessuten være amfotert, anionisk, kationisk eller ikke-ionisk. I preparatet kan det dessuten anvendes et vidt område av fortykningsmidler, innbefattende beskyttende kolloider og assosiative fortykningsmidler, enten med polymer eller ikke-polymer beskaffenhet og enten med organisk eller uorganisk opprinnelse, for oppnåelse av et produkt med akseptabel
30 reologi og stabilitet.

Mengden av overflateaktivt materiale og fortykningsmiddel som anvendes i initiatordispersjonen, avhenger av de anvendte materialer. Innholdet av overflateaktivt materiale i preparatet er fortrinnsvis høyere enn 1 vekt%, basert på vekten av initiatoren i preparatet. Fortrinnsvis er det tilstede mer enn 2,5 vekt% overflate-

aktivt materiale, beregnet på vekten av initiatoren. Den ønskede mengde fortykningsmiddel og/eller frysepunktnedsettende middel som anvendes, avhenger av den ønskede stabilitet og av beskaffenheten og konsentrasjonen av andre substanser i preparatet. Fortrinnsvis vil det være tilstede mindre enn 20 vekt% av det
5 frysepunktnedsettende middel i det totale preparat.

Praktisk talt alle overflateaktive materialer som er tillatelige i produktene som kan lages under anvendelse av den modifiserte polypropylen(ko)polymer ifølge oppfinnelsen, kan anvendes i initiatordispersjonene. Skjønt dette betyr at det kan anvendes visse kationiske overflateaktive materialer, gis det preferanse til
10 anioniske og ikke-ioniske overflateaktive materialer. Blant de foretrukne anioniske og ikke-ioniske overflateaktive materialer, som kan være polymere eller ikke, er (i) de alkoksyler, sulfonerte, sulfaterte og/eller fosfonerte produkter av alkoholer, innbefattende fettalkoholer, oljederivater, fettsyrer og deres derivater, og alkylfenoler, (ii) fettsyreestere av sukkerarter, (iii) cellulosederivater, (iv) delvis forsåpede polyvinylacetater, (v) polyakrylater, (vi) hensiktsmessige (blokk)kopolymerer, og
15 (vii) blandinger av disse substanser.

Som egnede fortykningsmidler kan nevnes vannløselige polymerer, så som gelatin, polyakrylater (tverrbundne eller ikke), polykarbohydrater så som de velkjente gummityper (f.eks. xantangummi og guar gummi) samt derivater av slike
20 polykarbohydrater og cellulosederivater og blandinger av disse substanser. Eventuelt kan disse fortykningsmidler blandes med mineral- eller fiber-additiver og assosiative fortykningsmidler. Assosiative fortykningsmidler er vanligvis polymerer med A-B-C-struktur, idet A og C representerer vann-uløselige grupper så som alkyl- eller polyalkoksy- (med mer enn 2 karbonatomer pr. alkoksy-enhet)-grupper og B representerer polymere vannløselige grupper så som polyglykoleter eller
25 polyglyceroleter.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen modifiseres polypropylen(ko)-polymeren vanligvis ved en temperatur i området ca. 50-150°C. For anvendelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan det eventuelt gjøres bruk av utstyr med
30 en bearbeidingsstemperatur på over (ko)polymerens smeltetemperatur, f.eks. en ekstruderingsinnretning. På grunn av initiatorens termiske ustabilitet vil den hovedsakelig dekomponeres i løpet av oppvarmingsfasen og reagere med den ennå usmeltede polymer. Hvis det anvendes en initiatorsuspensjon, er det i dette tilfelle

foretrukket å utføre modifiseringen ved en temperatur over initiatorens smelte-
temperatur.

Polypropylen(ko)polymeren kan modifisert i en rekke forskjellig utstyr. En
forseglt reaktor hvor faststoff kan holdes i bevegelse i en inert atmosfære, ved
5 justerbar temperatur, vil vanligvis være tilstrekkelig for dette formål. Fortrinnsvis
utføres dekomponeringen av initiatoren under oksygenfrie betingelser. Den an-
vendte reaktor kan for eksempel være en pulversjiktreaktor eller en faststoffblan-
der med lave eller høye skjærkrefter. Alternativt kan modifiseringen av (ko)poly-
meren utføres i en oppslemning eller suspensjon av (ko)polymeren i vann eller i et
10 inert medium, så som et hydrokarbon, idet initiatoren fortrinnsvis har større affini-
tet for (ko)polymeren enn for mediet, eller idet initiatoren tvinges til kontakt med
(ko)polymeren ved inndamping av mediet. Modifiseringen av polypropylen(ko)-
polymeren ifølge denne fremgangsmåte kan finne sted i hvilken som helst av re-
aktorene som anvendes eller som ble anvendt ved (ko)polymeriseringsprosessen
15 for polyolefinet, hvis ønskelig. Imidlertid utføres modifiseringen av (ko)polymeren
fortrinnsvis under anvendelse av en ekstruderingsinnretning.

Polypropylen(ko)polymeren som fås ved anvendelse av fremgangsmåten
ifølge oppfinnelsen, kan bearbeides til et sluttprodukt uten noen ytterligere tilpas-
ninger, hvis ønskelig. Det ble funnet at i dette tilfelle har den modifiserte (ko)poly-
20 mer oppnådd ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen hovedsakelig bed-
re smeltestyrke enn (ko)polymertypene med øket smeltestyrke kjent så langt, som
for eksempel ble oppnådd ved at man gjorde bruk av ikke-dispergerte initiatorer
eller bestrålingskilder. Den modifiserte polypropylen(ko)polymer kan eventuelt
renses, modifiseres eller formes, ved ett eller flere prosesstrinn, før endelig bear-
25 beiding av den. Det kan således skje ytterligere modifisering ved anvendelse av
en annen polymer eller monomer for forøking av sluttproduktets forenlighet med
andre materialer. Alternativt kan den modifiserte polypropylen(ko)polymer nedbry-
tes, eller i motsatt fall tverrbindes lett, eventuelt igjen ved hjelp av initiatorer, for
økning av dens bearbeidbarhet og/eller anvendelighet.

30 For oppnåelse av det ønskede sluttprodukt tilsettes vanligvis vanlige hjel-
pestoffer så som antioksidanter, UV-stabilisatorer, smøremidler, antiozonmidler,
skummingsmidler, kjemedannelsesmidler, fyllmaterialer og/eller antistatiske midler
til (ko)polymeren. Disse hjelpematerialer kan tilsettes til (ko)polymeren før samt
under eller etter modifiseringstrinnet ifølge oppfinnelsen. Den modifiserte

(ko)polymer kan bearbejdes til det ønskede sluttprodukt på alle måter kjent for en fagperson, idet bearbejdingsbetingelsene vanligvis avhenger av materialet og utstyret som anvendes. Fortrinnsvis tilsettes en stabilisator, f.eks. én eller flere antioksidanter, til det oppnådde modifiserte polypropylen, for å uskadeliggjøre eventuelle frie radikaler som fremdeles er tilstede, samt eventuelle radikaler som kan dannes senere ut fra en ennå ikke-omsatt initiator.

Den modifiserte polypropylen(ko)polymer oppnådd ved denne oppfinnelse er i særlig grad egnet til anvendelse ved fremstilling av skummede produkter, så som beskrevet blant annet i *British Plastics & Rubber*, januar 1996, s. 4-5. Når skummet som skal fremstilles, anvendes for innpakkingsformål, gjøres det vanligvis bruk av en ikke-tverrbundet polypropylen(ko)polymer. Imidlertid kan tverrbundet polypropylen(ko)polymer også anvendes, f.eks. ved anvendelser hvor dimensjonsstabilitet, eventuelt ved høye temperaturer, er av vesentlig betydning. Spesielt når det anvendes polyolefinskum i automobiler, f.eks. som lydisolasjons- og/eller beleggingsmateriale, anvendes det ofte tverrbundne polymerer. Ved disse anvendelsestyper er det dessuten ofte tilrådelig å øke polymerens smeltestyrke. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan være anvendelig her. I dette tilfelle utføres modifiseringen av polypropylen(ko)polymeren fortrinnsvis i apparatet som også anvendes til forming av de skummede produkter.

En annen hovedanvendelse for den modifiserte polypropylen(ko)polymer oppnådd ved denne oppfinnelse er termoforming, spesielt termoforming av store deler så som boblebad, kjøleromsdør-fóringer og kjøler-fóringer. Ved denne anvendelse kan harpiksene ifølge oppfinnelsen erstatte harpiksene som vanligvis anvendes, så som akrylnitril-butadien-styren-kopolymer (ABS) og polystyren med høy slagseighet (HIPS).

I tillegg til de forannevnte fordeler er anvendelse av vann som dispergeringsmedium fordelaktig ved at det fås meget sikre initiatorutformninger, innarbeidet i et bæremateriale eller ikke, noe som gjør det lettere å håndtere og anvende initiatoren. Videre kan anvendelse av vann som dispersjonsmedium for initiatoren ha den ytterligere fordel at en hver fosfitt som anvendes til passifisering av restkatalysator (fra (ko)polymeriseringsprosessen) vil bli hydrolysert under modifiseringen, noe som har en fordelaktig effekt på fargestabiliteten, som beskrevet i G. Scott, red., *Developments in Polymer Stabilisation-2*, (London: Applied Science Publishers Ltd., 1986), s. 168-169.

Oppfinnelsen vil bli ytterligere illustrert under henvisning til følgende eksempler.

Eksperimentell del

5

Materialer

Polypropylen(ko)polymer:

- Moplen® FLS20 homo-polypropylen fra Himont.
- Fortilene® 9500 K21 polypropylen-kopolymer fra Solvay.
- 10 - HC00A1-B1 homo-polypropylen fra Borealis.
- Profax® PF814 polypropylen med høy smeltestyrke fra Himont.

Initiatorer, alle fra Akzo Nobel:

- Liladox® dicetylperoksydikarbonat.
- 15 - Liladox 33W suspensjon fra Liladox i vann (33 vekt%).
- Perkadox® 16 bis(4-tert.-butylcykloheksyl)peroksydikarbonat.
- Perkadox 16-W40 suspensjon av 40 vekt% Perkadox 16 i vann.
- Perkadox 26 dimyristolperoksydikarbonat.
- Laurox® dilauroylperoksid.
- 20 - Laurox-W40-GD4 suspensjon av 40 vekt% Laurox i vann.
- Lucidol®-W75 dibenzoylperoksid-holdig vann (fast).
- Lucidol-W40 suspensjon av 40 vekt% dibenzoylperoksid i vann.
- Trigonox® 99 α -kumylperoksyneodekanat.
- Trigonox 151 2,4,4-trimetylpentyl-2-peroksyneodekanat.
- 25 - Trigonox 23 tert.-butylperoksyneodekanat.
- Trigonox 23-W50 emulsjon av 50 vekt% Trigonox 23 i vann.
- Trigonox 25-C75 75 vekt% tert.-butylperoksyneodekanat i isododekan.
- Trigonox 25-W33 44 vekt% Trigonox 25-C75 i vann

Overflateaktive materialer.

- Sucroester® SE15 ikke-ionisk fettsyreester av sakkarose fra Gattefosse
- Lubrol® N13 ikke-ionisk etoksylert nonylfenol fra ICI
- Serdet® DMK 50 anionisk natriumlaurylbenzensulfonat fra Servo Delden
- 5 - Gohsenol® KP08 ikke-ionisk delvis hydrolysert polyvinylacetat (PVA) fra Nippon Gohsei
- Unitika® UMR 10m PVA fra Unitika
- Methocel® F50 ikke-ionisk celluloseeterderivat fra Dow Chemical
- Dapral® GE202 kopolymer fra Akzo Nobel.
- 10 - Dispex® N40 anionisk natriumpolyakrylat fra Allied Colloids
- Arquad® 2.10-50 kationisk didekyldimetylammoniumklorid fra Akzo Nobel
- Amphoteric 16® amfotert cetyldimetylbetain fra Akzo Nobel

Andre materialer:

- 15 - Irganox® 1010 antioksidant fra Ciba Geigy
- Perkalink® 300 triallylcyanurat fra Akzo Nobel.
- Silika Ketjensil® SM500 fra Akzo-PQ Silica
- Vann avmineralisert.
- Alle andre kjemikalier var av standard-laboratoriekvalitet.

20

Fremgangsmåte

Det ble fremstilt initiatordispersjoner ved tilsetning av initiatoren til et polart medium som eventuelt innbefattet additiver i en konsentrasjon på 1,3 vekt%. Deretter ble initiatoren dispergert med en UltraTurrax® type S25N-25GM i 30 sekunder og med en UltraTurrax type S25N-25F i 2 minutter, begge ved full kraft, idet

25 der temperaturen i løsningen/dispersjonen ble holdt på under initiatorens dekomponeringstemperatur. Initiatorsuspensjonene ble deretter underkastet en ultralydbehandling i et ultralydbad av typen Retch, UR-275 i 2½ time og eventuelt siktet i en 100 µm sikt.

30 Dersom ikke annet er angitt, fant modifiseringen av polypropylen(ko)polymeren sted ved atmosfæretrykk ved at den ble blandet med den ønskede mengde initiator i en 500 ml eller 1000 ml kolbe i en roterende «Rotavapor» fra Büchi, i nitrogenatmosfære. Etter 2 timers reagering ved 70°C og et nedkjølingstidsrom på

30 minutter, idet N₂ ble ledet over reaksjonsblandingen, ble det tilsatt 0,1 vekt% Irganox 1010 til den modifiserte (ko)polymer.

Dersom ikke annet er angitt, ble polypropylen(ko)polymerens smeltestyrke bestemt ved 180°C under anvendelse av en Göttfert Rheotens® og en Göttfert Rheograph® 2001 (hastighet 0,5 mm/s, akselerering 24 mm/s², prøvelengde 70 mm).

«MFI» eller «smeltestrømningsindeksen» for de modifiserte eller ikke-modifiserte polymerer ble bestemt på standardmåte under anvendelse av en Göttfert Melt Indexer® modell MP-D, i henhold til DIN 53735 og ASTM 1238 (230°C, 21,6 N).

«Dyse-svellingen», dvs. graden ved hvilken ekstrudatet sveller etter at det er kommet ut av dysen, ble målt for prøver laget i løpet av MFI-målingene ved subtrahering av dysediameteren fra den gjennomsnittlige tykkelse av 10 ekstruderte prøver. Ved vurderingen av den modifiserte polymer ble dysesvellingen vanligvis funnet å være proporsjonal med smeltestyrken.

Partikkelstørrelsesfordelingen i initiatordispersjoner ble målt ved hjelp av lysdiffraksjon på velkjent måte under anvendelse av en partikkelstørrelsesmåler av typen Malvern®.

Eksempler

Sammenlikningseksempel A

100 g Moplen FLS20 ble modifisert som spesifisert ovenfor, uten at det ble tilsatt initiatior. Smeltestyrken hos det oppnådde polypropylen var 0,25 N, MFI var 3,5 g/10 min. og dysesvellingen var 2,7 mm.

Sammenlikningseksempel B

Forsøket ifølge sammenlikningseksempel A ble gjentatt uten tilsetning av antioksidant. Smeltestyrken for det oppnådde polypropylen var 0,26 N, MFI var 3,5 g/10 min. og dysesvellingen var 2,6 mm.

Sammenlikningseksempel C

Forsøket ifølge sammenlikningseksempel A ble gjentatt ved en temperatur på 140°C. Smeltestyrken, MFI og dysesvellingen for det oppnådde polypropylen svarte til det som ble oppnådd i eksempel A.

5

Sammenlikningseksempler D-F

I et forsøk ifølge sammenlikningseksempel A ble det tilsatt en initiator i reaktoren samt polypropylenet. I eksempler D og E ble det anvendt 25 vekt% løsninger av henholdsvis Trigonox EHP i isododekan og Trigonox 25-C75 i isododekan. I eksempel F ble det anvendt en 10 vekt% løsning av Perkadox 16 i acetone. Det ble gjort bruk av 2 mmol initiator pr. 100 g polypropylen. Smeltestyrken hos de resulterende polymerer er oppført i tabell I.

10

Tabell I

Forsøk	Initiator	Doseringsform	MFI (g/10 min)	Dysesvelling (mm)	Smeltestyrke (N)
D	Trig. EHP	fortynning	10,7	3,2	0,73
E	Trig. 25	fortynning	3,8	2,7	0,37
F	Perk.16	løsning	6,4	2,6	0,19

15

Sammenlikningseksempler G-J

Forsøkene ifølge sammenlikningseksempler D-F ble gjentatt. Denne gang ble det ikke anvendt noen fortynning eller løsning, men det ble gjort bruk av faststoffinitiatoren i en utformning med den høyeste kommersielt tilgjengelige konsentrasjon. Typen anvendt initiator og resultatene er oppført i tabell II. Omsetningen med Laurox i dette tilfelle ble utført ved 95°C, og med Lucidol ved 105°C.

20

Tabell II

Forsøk	Initiator	MFI (g/10 min)	Dysesvelling (mm)	Smeltestyrke (N)
G	Liladox	8,4	2,6	0,17
H	Perkadox 16	8,2	3,2	0,47
I	Laurox	10,9	2,0	0,01
J	Lucidol-W75	7,4	3,1	0,39

Sammenlikningseksempler K-P

Sammenlikningsforsøk G ble gjentatt, bortsett fra at det i stedet for det rene Liladox denne gang ble anvendt grove dispersjoner av det. I dispersjonene ble det vurdert forskjellige overflateaktive materialer. I tabellen nedenfor er oppført d90- og d99-karakteristikaene for partikkelstørrelsesfordelingen (den gjennomsnittlige partikkelstørrelse for henholdsvis 90 og 99 vekt% av initiatorpartikler) sammen med det anvendte overflateaktive materiale, samt resultatene.

Tabell III

Forsøk	Overflateaktivt materiale	d90 (µm)	d99 (µm)	MFI (g/10 min)	Dysesvelling (mm)	Smeltestyrke (N)
K	Gohsenol KP08	46,9	79,0	6,9	2,7	0,38
L	Unitika UMR-10m	69,7	102,1	6,8	2,4	0,26
M	Methocel F50	71,5	103,5	6,1	2,5	0,27
N	Dapral GE202	53,3	75,5	6,7	2,7	0,30
O	Dispex N40	75,7	105,7	7,1	2,8	0,22
P	Gohsenol KP08 og Rhodigel 23	66,9	102,1	7,9	2,6	0,24

Eksempler 1-3

I et forsøk ifølge sammenlikningseksempel A ble det i reaktoren, i tillegg til polypropylenet, tilsatt en vandig emulsjon av 40 vekt% bis(2-etylheksyl)peroksydikarbonat (Trigonox EHP-W40). Mengden initiativ anvendt pr. 100 g polypropylen og egenskapene hos den resulterende polymer er oppført i tabell IV. Minst 99 vekt% av peroksid-dråpene i emulsjonene var mindre enn 50 μm ($d_{99} < 50 \mu\text{m}$).

Tabell IV

Forsøk	Initiator-mengde (mekv./100 g)	MFI (g/10 min)	Dysesvelling (mm)	Smeltestyrke (N)
1	1	10,2	3,2	0,92
2	1,5	7,3	3,4	0,93
3	2	9,5	3,4	0,96

Eksempler 4-6

I et forsøk ifølge eksemplene 1-3 ble det anvendt en Liladox 33W-suspensjon i stedet for bis(2-etylheksyl)peroksydikarbonat-emulsjonen. Igjen ble initiatorkonsentrasjonen variert. Mengden av anvendt initiativ og resultatene er oppført i tabell V. Initiatorsuspensjonens d_{99} er mindre enn 50 μm .

Tabell V

Forsøk	Initiator-mengde (mekv./100 g)	MFI (g/10 min)	Dysesvelling (mm)	Smeltestyrke (N)
4	0,5	10,2	2,5	0,28
5	1,5	9,4	3,1	0,54
6	2	10,8	2,8	0,59

Eksempler 7-9.

Eksempel 6 ble gjentatt, bortsett fra at denne gang ble de 2 mekv. initiativ pr. 100 g polypropylen tilsatt i forskjellige fortynninger. Suspensjonenes d_{99} er

mindre enn 50 μm . Konsentrasjonen av den anvendte fortynning og resultatene er oppført i tabell VI.

Tabell VI

Forsøk	Initiator-konsentrasjon (vekt%)	MFI (g/10 min)	Dysesvelling (mm)	Smeltestyrke (N)
7	33	16,6	3,1	0,65
8	10	12,2	3,1	0,72
9	5	9,3	3,0	0,73

5

Eksempler 10-15

Overflateaktive materialer ble vurdert i forsøk 10-15. For dette formål ble fremgangsmåten ifølge forsøk 6 anvendt, idet en rekke produkter som er representative for de forskjellige klasser overflateaktive materialer, er innarbeidet i Lila-

10 dox-suspensjonen med en initiator-konsentrasjon i området 5-33 vekt%. Dispersjonene har en partikkelstørrelsesfordeling karakterisert ved $d_{90} < 50 \mu\text{m}$ og $d_{99} < 65 \mu\text{m}$. Dispersjonene ble oppnådd ved sikting av de oppnådde dispersjoner med en UltraTurrax. De anvendte materialer og resultatene er oppført i tabell VII.

Tabell VII

Forsøk	Overflateaktivt materiale	d90 (µm)	d99 (µm)	MFI (g/10 min)	Dysesvelling (mm)	Smeltestyrke (N)
10	Gohsenol KP08	16,3	42,1	12,0	2,8	0,74
11	Unitika UMR-10m	29,9	54,7	11,0	2,8	0,67
12	Methocel F50	15,7	36,4	15,0	2,7	0,67
13	Dapral GE202	27,0	48,5	9,0	2,7	0,62
14	Dispex N40	42,5	51,3	12,0	2,9	0,61
15	Gohsenol KP08 og Rhodigel 23	22,7	41,6	8,6	2,9	0,45

Eksempler 16-24

Forsøk 6 ble gjentatt, bortsett at det i stedet for en Liladox-suspensjon ble vurdert forskjellige andre vandige initiatorpreparater, som alle hadde en partikkelstørrelsesfordeling med $d_{99} < 50 \mu\text{m}$. Det anvendte initiatorpreparat, temperaturen ved hvilken modifiseringen fant sted samt de oppnådde resultater er oppført i tabellen nedenfor.

Tabell VII

Forsøk	Initiator	Temp. (°C)	MFI (g/10 min)	Dyse- svelling (mm)	Smelte- styrke (N)
16	Perkadox 16- W40	70	8,7	2,5	0,66
17	Laurox-W40- GD4	95	5,5	2,4	0,41
18	Lucidol-W40	105	5,7	3,5	0,67
19	Laurox-W40- GD1	95	5,5	2,4	0,41
20	Trigonox 23- W50	80	3,5	2,6	0,42
21	Trigonox 99- W40	70	4,1	2,6	0,36
22	Trigonox 151- W50	70	6,6	2,7	0,36
23	Trigonox EHP- W40	70	8,8	3,6	1,02
24	Trigonox 25- W33	70	3,1	2,7	0,43

Sammenlikningseksempel Q og eksempler 25-28

Ved en fremgangsmåte ifølge sammenlikningseksempel A ble et polart medium tilsatt i kolben i tillegg til 100 g polypropylen (Moplen FLS20) i eksempel Q

under oppnåelse av en oppslemning eller suspensjon av polymeren. Etter reaksjonen ved 70°C ble det tilsatt antioksidant, og den modifiserte polymer ble tørket i en vakuumovn ved 50°C i 18 timer. Dette forsøk ble gjentatt, idet initiator-

dispersjonene med $d_{90} < 50 \mu\text{m}$ og $d_{99} < 65 \mu\text{m}$ ble anvendt i en mengde på 2

mekv./100 g polymer. Bemerkninger angående det anvendte medium og egen-

skapene hos den resulterende polymer er oppført i tabell IX.

Tabell IX

Forsøk	Initiator	Anmerk- ning	MFI (g/10 min)	Dyse- svelling (mm)	Smelte- styrke (N)
25	Perkadox 16- W40	1	9,9	3,5	0,60
26	Liladox 33W	1	6,2	2,8	0,38
27	Liladox 33W	2	3,6	3,8	0,43
28	Liladox 33W	3	10,2	2,7	0,46
Q	Ingen	4	4,3	2,5	0,27

Anmerkninger:

1 = mediet er 100 g vann

2 = mediet er 200 g vann og 5 g CaCl_2

3 = mediet er 100 g vann og 100 g aceton

4 = mediet er 200 g vann

Eksempel 29 og sammenlikningseksempel R

To vektdeler Liladox-33W-suspensjon, med d_{99} mindre enn $50 \mu\text{m}$, ble innarbeidet i én vektdel silisiumdioksid ved kort blanding av komponentene i en blandetrommel ved romtemperatur.

Det således oppnådde faste peroksidpreparat ble blandet på samme måte med polymeren som skulle modifiseres (HC00A1-B1) i en mengde på 1 mmol peroksid pr. 100 g polymer og 0,1 vekt% Irganox 1010. Denne blanding ble oppbevart for ytterligere anvendelse i forseglede tromler i minst 16 timer.

I et Haake® Rheocord-system utstyrt med Rheomex® TW100-skruer, som gir kraftig blanding, ble sistnevnte blanding blandet og oppvarmet under følgende betingelser:

- temperaturprofil 170/180/180/190°C
- skruehastighet 80 rotasjoner pr. minutt.

I løpet av forsøket ble nitrogen ledet gjennom blandingen i tilførselstrakten. Den resulterende modifiserte polymer ble avkjølt i vannbad og deretter granulert.

- 5 Den samme fremgangsmåte ble anvendt i sammenlikningseksempel R, bortsett fra at det ikke ble anvendt noe peroksid. Resultatene er oppført i tabellen nedenfor. Smeltestyrken ble bestemt ved 200°C.

Tabell X

10

Forsøk	Initiator- mengde (mekv./100 g)	MFI (g/10 min)	Dysesvelling (mm)	Smeltestyrke (N)
29	1	1,8	4,8	0,22
R	0	2,6	2,6	0,12

Sammenlikningseksempel S

- 15 Et kommersielt tilgjengelig polypropylen av typen Profax PF814, med forbedret smeltestyrke som sannsynligvis er oppnådd ved at polypropylen er blitt utsatt for elektronstrålebehandling (se *Modern Plastics Int.*, juli 1995, s. 18), ble også analysert, hvorved man fikk følgende resultater.

- 20 MFI 4,1 g/10 min.
 Dysesvelling 5,4 mm
 Smeltestyrke 0,18 N (målt ved 180°C)
 0,11 N (målt ved 200°C).

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for forøking av smeltestyrken hos en polypropylen(ko)-polymer ved blanding av en initiator med polypropylen(ko)polymeren ved en temperatur på under dekomponeringstemperaturen og oppvarming av blandingen, idet størstedelen av initiatoren dekomponeres før polymeren er smeltet, og de dannede radikaler reagerer med polymeren,
karakterisert ved at polypropylen(ko)polymeren bringes i kontakt med en dispersjon av initiatoren i et polart medium, idet minst 90 vekt% av initiatorpartiklene er mindre enn 50 μm og minst 99 vekt% av initiatorpartiklene er mindre enn 65 μm .
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at minst 99 vekt% av initiatorpartiklene er mindre enn 50 μm .
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
karakterisert ved at initiatoren dispergeres i vann.
4. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
karakterisert ved at initiatoren har en halveringstid på 1 time eller mindre, ved en temperatur på 100°C.
5. Fremgangsmåte ifølge krav 4,
karakterisert ved at initiatoren er et peroksydikarbonat.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
karakterisert ved at peroksydikarbonatet er en fast forbindelse ved romtemperatur.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 5,
karakterisert ved at peroksydikarbonatet er bis(2-etylheksyl)peroksydikarbonat.

8. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at det polare medium omfatter et frysepunktnedsettende middel.

5

9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, karakterisert ved at det frysepunktnedsettende middel hovedsakelig utgjøres av metanol, etanol, propanol, etylenglykol, propan-1,2-diol eller en blanding av to eller flere av disse forbindelser.

10

10. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at det polare medium som initiatoren dispergeres i, omfatter minst ett overflateaktivt materiale.

15

11. Fremgangsmåte ifølge krav 10, karakterisert ved at ett eller flere av de overflateaktive materialer er anioniske eller ikke-ioniske.

20

12. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at det polare medium som initiatoren dispergeres i, inneholder minst ett fortykningsmiddel.

25

13. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at initiatorkonsentrasjonen i det polare medium er under 33 vekt%.

30

14. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at initiatordispersjonen innarbeides i et bærermateriale.

15. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at polypropylen(ko)polymeren har en smeltestrømningsindeks (MFI) i området fra 0,5 til 50 g pr. 10 min (2,16 kg, 230°C).

16. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at det anvendes 0,05-5 mmol initiatør pr. 100 g polypropylen(ko)polymer.
- 5 17. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at det opprettholdes oksygenfrie betingelser under dekomponeringen av initiatøren.
- 10 18. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at modifiseringen av polypropylen(ko)polymeren utføres i en ekstruderingsinnretning.
- 15 19. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at en stabilisator tilsettes til det oppnådde modifiserte polypropylen for å uskadeliggjøre eventuelle frie radikaler som fremdeles er tilstede, samt eventuelle radikaler som kan dannes senere fra ennå ikke-omsatt initiatør.
- 20 20. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at modifiseringen av propylen(ko)polymeren utføres i et apparat som også anvendes til fremstilling av skummede materialer.
- 25 21. Fremgangsmåte for fremstilling av et skummet materiale, omfattende en polypropylen (ko)polymer, karakterisert ved at den innbefatter et trinn for økning av smeltestyrken av polypropylen (ko)polymer i henhold til hvilket som helst av de foregående krav.