



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 08 085 T2 2004.08.05**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 169 365 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 08 085.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/02572**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 916 993.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/56793**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **28.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **04.02.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.08.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 255/02**
C08G 81/02

(30) Unionspriorität:

99105661 19.03.1999 EP

(73) Patentinhaber:

ATOFINA Research, Seneffe, Feluy, BE

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwalts GmbH, 40221 Düsseldorf

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

CHARLIER, Yves, B-1400 Nivelles, BE

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNG VON POLYPROPYLEN MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die gegenwärtige Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren für die Herstellung von Polypropylen mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere hohe Schmelzstärke, Rückstellvermögen und/oder Relaxationszeit. Insbesondere bezieht sich die gegenwärtige Erfindung auf ein Verfahren für die Herstellung von Polypropylen mit verbesserten Eigenschaften durch Bestrahlen von Polypropylen mit einem Hochenergieelektronenstrahl.

[0002] Polypropylenharz wird in einer Mannigfaltigkeit von verschiedenen Anwendungen verwendet. Jedoch leidet Polypropylenharz an dem Problem, eine niedrige Schmelzstärke zu haben, welches die Verwendung von Polypropylen in einer Anzahl von Anwendungen beschränkt, weil das Polypropylen schwierig zu verarbeiten ist. Es ist in der Technik bekannt, die Schmelzstärke von Polypropylen zu erhöhen, beispielsweise durch Bestrahlen des Polypropylens mit einem Elektronenstrahl. Es ist bekannt, daß Elektronenstrahlbestrahlung beträchtlich die Struktur eines Polypropylenmoleküls modifiziert. Die Bestrahlung von Polypropylen führt zu Ketenspaltung und Pfropfen (oder Verzweigen), welches gleichzeitig auftreten kann. Bis zu einem bestimmten Niveau an Bestrahlungsdosis ist es möglich, aus einem linearen Polypropylenmolekül, das unter Verwenden eines Ziegler-Natta Katalysators hergestellt worden ist, ein modifiziertes Polymermolekül mit freien Endkettenzweigen, anders als Langkettenverzweigen bekannt, herzustellen.

[0003] Beispielsweise offenbart US-A-5554668 ein Verfahren zum Bestrahlen von Polypropylen unter Erhöhen der Schmelzstärke davon. Eine Erhöhung in der Schmelzstärke wird durch Verringern der Schmelzflußrate, anders als der Schmelzindex bekannt, erzielt. Es ist offenbart, daß ein lineares Propylenpolymermaterial mit Hochenergieionisationsstrahlung, vorzugsweise ein Elektronenstrahl, mit einer Dosisrate in dem Bereich von etwa 1×10^4 Mrad pro Minute für eine Zeitdauer, ausreichend, daß eine wesentliche Menge von Ketenspaltung des linearen Propylenpolymermoleküls auftritt, aber unzureichend, Gelbildung des Materials zu erzeugen, bestrahlt worden ist. Danach wird das Material für eine Zeitdauer behalten, ausreichend, daß eine beträchtliche Menge von langen Kettenzweigen sich bildet. Letztendlich wird das Material unter Desaktivieren von im wesentlichen allen freien Radikalen, vorhanden in dem bestrahlten Material, bestrahlt. Es ist offenbart, daß für einen Elektronenstrahl die Elektronen von einem Elektronenerzeuger mit einem Beschleunigungspotential (d. h. eine Energie) von 500 bis 4000 kV gestrahlt werden. Typischerweise ist das zu bestrahlende Polypropylenmaterial in Teilchenform und wird auf einem Förderband unterhalb eines Elektronenstrahlerzeugers geführt, der kontinuierlich die Polypropylenpartikel bestrahlt, wenn sie darunter durch das Förderband übertragen werden. Das sich ergebende Polypropylen hat verbesserte Schmelzstärke, wie durch eine Verringerung in der Schmelzflußrate dargestellt. Ein Nachteil des in US-A-5554668 offenbarten Verfahrens ist, daß die Herstellungsrate des bestrahlten Polypropylens relativ niedrig ist, weil die Geschwindigkeit des Förderbandes gering ist, und nur ein geringes Volumen von Material verarbeitet wird. Dieses führt zu Schwierigkeiten bei kommerzieller Durchführung des Verfahrens. Zusätzlich offenbart die Anmeldung die Verwendung eines sehr breiten Bereichs von Dosisraten, d. h. von 1 bis 1×10^4 Mrad pro Minute. Hohe Dosisraten von größer als etwa 40 Mrad können zu einer im wesentlichen vollständig vernetzten Struktur des Polypropylens führen. Eine derartige vernetzte Struktur ist schwierig zu verarbeiten.

[0004] CA-A-2198651 offenbart ein kontinuierliches Verfahren zum Herstellen von Polypropylenmischungen von erhöhter Spannungsrißbeständigkeit und Schmelzstärke, bei dem ein Niedrig-Energie-Elektronenstrahlbeschleuniger mit einer Energie von 150 bis 300 keV mit einer Bestrahlungsdosis von 0,05 bis 12 Mrad verwendet wird. Dieses Verfahren leidet auch an dem Nachteil, daß die Herstellungsrate des bestrahlten Pulvers etwas niedrig für kommerzielle Akzeptanz sein kann. Ferner muß das zu bestrahlende Polypropylenpulver in der Form von sehr feinen Teilchen sein. Die Anmeldung offenbart, daß bifunktionelle ungesättigte Monomere vor und/oder während der Bestrahlung hinzugefügt werden können. Derartige Verbindungen können Divinylverbindungen, Alkylverbindungen, Diene oder Mischungen davon einschließen. Diese bifunktionellen ungesättigten Monomere können mit der Hilfe von freien Radikalen während der Bestrahlung polymerisiert werden. Butadien ist besonders bevorzugt.

[0005] EP-A-0520773 offenbart eine expandierbare Polyolefinharzzusammensetzung, einschließlich Polypropylen, wahlfrei mit Polyethylen vermischt. Um einen vernetzten Schaumstoff herzustellen, wird eine Lage von expandierbarer Harzzusammensetzung mit Ionisationsstrahlung unter Vernetzen des Harzes bestrahlt. Die Ionisationsstrahlung kann Elektronenstrahlen mit einer Dosis von 1 bis 20 Mrad einschließen. Es ist offenbart, daß Hilfsvernetzungsmittel verwendet werden können, die ein bifunktionelles Monomer einschließen, beispielhaft durch 1,9-Nonandiolmethacrylat beschrieben.

[0006] US-A-2948666 und US-A-5605936 offenbaren Verfahren zum Herstellen von bestrahltem Polypropylen. Die zuletzt genannte Anmeldung offenbart die Herstellung eines hochmolekulargewichtigen, nicht linearen Propylenpolymermaterials, gekennzeichnet durch Hochschmelzstärke durch Hochenergiestrahlung eines hochmolekulargewichtigen linearen Propylenpolymeren. Es ist offenbart, daß die Ionisationsstrahlung für Verwendung in der Bestrahlungsstufe Elektronen, gestrahlt von einem Elektronenerzeuger mit einem Beschleunigungspotential von 500 bis 4000 kV, umfassen kann. Für ein Propylenpolymermaterial ohne einen polymeri-

- sierten Diergehalt beträgt die Dosis von Ionisierungsstrahlung 0,5 bis 7 Mrad. Für Propylenpolymermaterial mit einem polymerisierten Diergehalt beträgt die Dosis 0,2 bis 2 Mrad.
- [0007] EP-A-0821018 offenbart die Herstellung von vernetzbaren olefinischen Polymeren, die Ionisierungsstrahlung ausgesetzt worden sind. Die Anmeldung veranschaulicht beispielhaft Elektronenstrahlen von relativ geringer Energie und niedrigen Dosierungen zum Spalten von Polymerketten, um Silanderivat auf die Polymerkette zu pfpfen. Die Anmeldung richtet sich nicht auf das Problem zum Erzielen hoher Schmelzstärke von Polymeren.
- [0008] EP-A-0519341 offenbart das Pfpfen von Vinylmonomeren auf aus Teilchen bestehende Olefinpolymere durch Bestrahlen des Polymeren und Behandeln mit einem Pfpfmonomer. Bei einem Beispiel wird Polypropylen mit einem Elektronenstrahl mit einer Energie von 2 MeV bestrahlt und anschließend mit Maleinsäureanhydrid als ein Pfpfmonomer behandelt.
- [0009] US-A-5411994 offenbart die Herstellung von Pfpfcopolymeren von Polyolefinen, bei der eine Masse von Olefinpolymerteilchen bestrahlt wird, und danach wird die Masse mit einem Vinylmonomer in flüssiger Form behandelt. Die Ionisierungsstrahlungsdosis beträgt etwa 1 bis 12 Mrad, und die Ionisierungsstrahlung umfaßt vorzugsweise Elektronen, gestrahlt von einem Elektronenerzeuger, mit einem Beschleunigungspotential von 500 bis 4000 kV. Das Polymer wird zuerst bestrahlt und dann mit einem Pfpfmittel behandelt.
- [0010] EP-A-0792905 offenbart die kontinuierliche Herstellung von Polypropylenmischungen von erhöhter Spannungsrißbeständigkeit und Schmelzstärke durch die Wirkung von Ionisierungsstrahlung. Die Energie der Ionisierungsstrahlung beträgt von 150 bis 300 keV, und die Strahlungsdosis liegt im Bereich von 0,05 bis 12 Mrad.
- [0011] Die gegenwärtige Erfindung zielt darauf hin, ein Verfahren zum Herstellen von Polypropylenharzen mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere verbesserte Schmelzstärke, zur Verfügung zu stellen, die mit einer höheren Herstellungsrate, als hier zuvor in den zuvor genannten Dokumenten des Standes der Technik offenbart, hergestellt werden können. Es ist auch ein Ziel der Erfindung, ein derartiges Verfahren zur Verfügung zu stellen, das im wesentlichen erhöhtes Langkettenverzweigen auf den Polypropylenmolekülen im Anschluß an die Bestrahlung liefert, wobei relativ niedrige Bestrahlungsdosierungen verwendet werden. Es ist eine weitere Aufgabe, Polypropylen herzustellen, das nicht nur verbesserte Schmelzstärke hat, sondern auch verbessertes Rückstellvermögen und Relaxationszeit.
- [0012] Es ist auch bekannt, Polypropylen copolymere von Propylen und Dienen, beispielsweise 1,5-Hexadien, vor Polymerisation zu betrahlen. Die Verwendung von derartigem Copolymer kompliziert wesentlich das Polymerisationsverfahren.
- [0013] Demgemäß liefert die gegenwärtige Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Polypropylen mit erhöhter Schmelzstärke, wobei das Verfahren Bestrahlen von Polypropylen mit einem Elektronenstrahl mit einer Energie von mindestens 5 MeV und mit einer Strahlungsdosis von 5 bis 100 kGray in der Anwesenheit eines Pfpfmittels zum Bilden von Langkettenzweigen auf den Polypropylenmolekülen umfaßt.
- [0014] Die gegenwärtige Erfindung wird auf der Feststellung durch den gegenwärtigen Erfinder vorhergesagt, daß Hochstrahlungsenergieelektronenstrahlen hohen Durchsatz von bestrahlendem Polypropylen ermöglichen, wodurch Bestrahlung kommerziell geeigneter gemacht wird, und daß das Problem eines geringen Niveaus von Verzweigen auf reinem Polypropylen als ein Ergebnis derartiger hoher Energien durch Verwenden eines Pfpfmittels überwunden werden kann, das wesentlich den Verzweigungsindex des bestrahlten Polymeren verringert, während ziemlich niedrige Strahlungsdosierungen benötigt werden.
- [0015] Vorzugsweise wird das Polypropylen mit einer Energie von mindestens 10 MeV bestrahlt.
- [0016] Das Polypropylen kann ein Homopolymer von Propylen oder ein statistisches oder Blockcopolymer von Propylen und einem oder mehreren Olefinen und/oder Dienen, ausgewählt aus Ethylen und C_4 bis C_{10} 1-Olefinen oder Dienen, die linear oder verzweigt sein können, sein. Das Polypropylenhomopolymer kann durch Kautschukteilchen, beispielsweise Ethylen-Propylen Kautschukteilchen, typischerweise in einer Menge von bis zu 30 Gew.%, verstärkt werden. Das Polypropylen kann ein Terpolymer wahlfrei mit einem Dien, beispielsweise Norbornadien, als ein Comonomer sein.
- [0017] Vorzugsweise wird das zu bestrahlende Polypropylen vor Bestrahlung mit dem Pfpfmittel gemischt, welches das Langkettenverzweigen der Propylenmoleküle als ein Ergebnis der Bestrahlung erhöht. Das Pfpfmittel wird direkt in das Propylenmolekül während der Bestrahlungsstufe eingefügt. Das Pfpfmittel schließt mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung ein und ist vorzugsweise polyungesättigt, ist beispielsweise bi-, ter- oder tetraungesättigt. Die nicht konjugierten ungesättigten Verbindungen sind bevorzugt, obwohl konjugierte gesättigte Verbindungen verwendet werden können. Das Pfpfmittel kann polare Gruppen, wie beispielsweise Ester-, Anhydrid- oder Imidgruppen und/oder nicht metallische Elemente, wie Silicium-, Phosphor- und Halogenatome, enthalten. Das Pfpfmittel kann ausgewählt werden, aus der Gruppe, bestehend aus Bismaleimidderivaten, Mono-, Di-, Tri-, Tetraacrylat oder Methacrylatverbindungen, Organosilanverbindungen der Formel $A_{4-n}SiR_n$, wobei A identische oder unterschiedliche Acrylat- oder Methacrylat- oder Vinylgruppen ist, wobei R identische oder unterschiedliche Alkoxy- oder Acetoxygruppen ist, und wobei n 1, 2, 3 oder 4 ist, α,β -ungesättigten Säuren und ihren Anhydridderivaten, nicht konjugierten Dienen, wie 1,5-Hexa-

dien, Norbornadien und Dicyclopentadien, Dipenten, Polybutadien und Copolymeren, enthaltend Polybutadienblöcke, auf Butadien basierenden Polymeren und Copolymeren, Polyisopren und Copolymeren, enthaltend Polyisoprenblöcke, auf Isopren basierenden Polymeren und Copolymeren, Polyethylen, C₄₋₂₀ α -Olefinen, entweder linear oder verzweigt, Styrol oder Divinylbenzol, Ethylen-Propylen Kautschuken und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuken, Di-Furanderivaten, Esterderivaten von Fettsäuren und Vinylpolybutadien.

[0018] Ein besonders bevorzugtes Pfpfropfmittel umfaßt Tetravinylsilan.

[0019] Das Pfpfropfmittel, verwendet in Übereinstimmung mit einem bevorzugten Aspekt der Erfindung, führt im Anschluß an Bestrahlung zu Polypropylenmolekülen mit einigen freien Endenden mit einer Vernetzungsdichte, die nicht so hoch ist, die Verarbeitbarkeit des Polymeren zu reduzieren.

[0020] Bei einem weiteren bevorzugten Aspekt können funktionelle Monomere, wie Maleinsäureanhydrid, Styrol, Acrylsäure, Methacrylsäure, 1,4-Butandiolacrylat oder Ethylenglycoldimethacrylat, in das Polypropylenharz eingefügt werden. Diese funktionellen Comonomere fördern Langkettenverzweigen der Polypropylenmoleküle.

[0021] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Polypropylenhomopolymer in Flocken- oder Pulverform in einer Sauerstoff-freien Umgebung mit einem Pfpfropfmittel gemischt. Vorzugsweise umfaßt das Pfpfropfmittel 0,01 bis 5 Gew.% des Gewichts des Polypropylen, bevorzugter von 0,01 bis 1 Gew.% des Gewichts des Polypropylen. Ein besonders bevorzugtes Pfpfropfmittel umfaßt Tetravinylsilan in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.%, basierend auf dem Gewicht des Polypropylen, am bevorzugtesten 0,01 bis 0,5 Gew.%, basierend auf dem Gewicht des Polypropylen.

[0022] Die Polypropylen/Pfpfropfmittel Mischung wird danach auf einem kontinuierlich sich bewegenden Fördermittel, wie ein Endlosband, abgeschieden. Die Mischung auf dem Fördermittel passiert unter einem Elektronenstrahlerzeuger, der die Mischung bestrahlt. Das Beschleunigungspotential oder Energie des Elektronenstrahls beträgt mindestens 5 MeV, bevorzugter von 5 bis 100 MeV, noch bevorzugter mindestens 10 MeV, noch bevorzugter 10 bis 25 MeV. Die Energie des Elektronenstrahlerzeugers ist vorzugsweise von 50 bis 500 kW, bevorzugter von 120 bis 250 kW. Die Strahlungsdosis, der die Polypropylen/Pfpfropfmittel Mischung ausgesetzt wird, beträgt vorzugsweise 10 bis 100 kGray, vorzugsweise etwa 15 kGray (10 kGray ist äquivalent zu 1 Mrad). Die Fördermittelgeschwindigkeit wird eingestellt, um die gewünschte Dosis zu erzielen. Typischerweise beträgt die Förderbandgeschwindigkeit 0,5 bis 20 Meter/Minute, vorzugsweise von 1 bis 10 Meter/Minute, bevorzugter von 2,25 bis 8,5 Meter/Minute.

[0023] Als ein Ergebnis des hohen Strahlungspotentials des Elektronenstrahls kann nicht nur die Fördermittelgeschwindigkeit beträchtlich höher als im Stand der Technik sein, sondern auch die Dicke des sich kontinuierlich bewegenden Bettes von Polypropylen/Pfpfropfmittel Mischung auf dem Fördermittel kann relativ hoch sein. Typischerweise hat das Bett von Polypropylen-Homopolymer und Pfpfropfmittel eine Dicke von bis zu 20 cm, am bevorzugtesten von 5 bis 10 cm. Das Bett von Polypropylen-Homopolymer/Pfpfropfmittel Mischung auf dem Fördermittel hat typischerweise eine Breite von bis zu etwa 1 Meter. Die Bestrahlung wird unter einer inerten Atmosphäre, wie Stickstoff, durchgeführt.

[0024] Nach Bestrahlung durch den Elektronenstrahl kann das Polypropylenpulver getempert werden und dann mit mindestens einem bekannten Antioxidans-Additiv behandelt werden. Die Tempertemperatur kann im Bereich von 50 bis 150°C, bevorzugter von 80 bis 120°C, liegen, und die Temperzeit kann im Bereich von 1 bis 60 Minuten, bevorzugter von 5 bis 30 Minuten, liegen. Danach wird das Polypropylen granuliert.

[0025] In Übereinstimmung mit der Erfindung hat das bestrahlte Polypropylen erhöhtes Rückstellvermögen, Relaxationszeit und Schmelzstärke. Diese besonderen theologischen Eigenschaften liefern ein hervorragendes Verarbeitungsverhalten, daß es den auf Polypropylen basierenden Polymeren, hergestellt in Übereinstimmung mit der Erfindung, erlaubt, geeignet zu sein, besonders zum Herstellen von Folien, Lagen, Fasern, Röhren, Schaumstoffen, Hohlgegenständen, Platten und Überzügen. Das bestrahlte Polypropylen hat auch verbesserte mechanische Eigenschaften, wie Biegemodul und Schlafzähigkeit.

[0026] Die Erfindung wird jetzt in größerem Detail mit Bezugnahme auf das folgende Beispiel und die Begleitzeichnung beschrieben, wobei:

[0027] **Fig. 1** ist eine Graphik, die die Beziehung zwischen Schmelzstärke und Temperatur für Hochschmelzstärkepolypropylen, hergestellt in Übereinstimmung mit einer Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung, und zwei anderen Polypropylenen, nicht hergestellt in Übereinstimmung mit der Erfindung, zeigt.

BEISPIEL

[0028] In Übereinstimmung mit dem Beispiel wurde eine Polypropylen-Homopolymerflocke in der Form eines Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße (d_{50}) von 1000 bis 1500 Mikrometer, einer Schüttdichte von etwa 0,5 g/cc und mit einem Schmelzflußindex (MFI) von 1,0 g/10 Min. durch Bestrahlung behandelt. In dieser Anmeldung wird der Schmelzflußindex (MFI) durch das Verfahren von ASTM D 1238 unter Verwenden einer Belastung von 2,16 kg bei einer Temperatur von 230°C gemessen. Das Polypropylenpulver war unter reinem Stickstoff behandelt worden, weil das Vorhandensein von Sauerstoff schädlich für das Bestrahlungsverfahren ist.

[0029] Das Polypropylenpulver wurde dann mit einem Pfpfropfmittel, umfassend Tetravinylsilan in einer Menge von 0,5 Gew.%, basierend auf dem Gewicht des Polypropylenpulvers, gemischt. Danach wurde die Mischung von dem Polypropylenpulver und dem Pfpfropfmittel Elektronenstrahlbestrahlung ausgesetzt.

[0030] Insbesondere wurde die Polypropylenpulver und Pfpfropfmittel Mischung auf einem Endlosbandfördermittel mit einer Geschwindigkeit von 8,5 Meter pro Minute abgeschieden. Die Polypropylenpulver/Pfpfropfmittel Mischung wurde auf dem Fördermittel als ein 1 Meter weites Bett mit einer Dicke von 7 cm abgeschieden. Das Fördermittel führte das Bett unterhalb eines Hochenergieelektronenbeschleunigers mit hoher Energie. Derartige Beschleuniger sind im Handel erhältlich. Der Beschleuniger hatte eine Energie von 10 MeV und eine Leistung von 120 kW. Die Polypropylenpulver/Pfpfropfmittel Mischung wurde für eine Zeitdauer (bestimmt durch die Fördermittelgeschwindigkeit), ausreichend, eine Bestrahlungsdosis von 15 kGray zu liefern, bestrahlt. Während der Bestrahlung wurde das Pulver unter Stickstoff unter Ausschließen von Sauerstoff gehalten.

[0031] Nach Bestrahlung wurde das Pulver mit herkömmlichen Antioxidans-Additiven gemischt. Danach wurde das Pulver unter Stickstoffgas granuliert.

[0032] Um die Nutzen der gegenwärtigen Erfindung zu zeigen, wurde eine Anzahl von Proben unter Bestimmen ihrer Eigenschaften getestet, wobei eine der Proben in Übereinstimmung mit dem Verfahren der gegenwärtigen Erfindung verarbeitet wurde, und die verbleibenden Proben wurden nicht in Übereinstimmung mit dem Verfahren der gegenwärtigen Erfindung verarbeitet. Somit sind unter Bezugnahme auf Tabelle 1 sieben Proben mit ihren entsprechenden Behandlungen angegeben.

[0033] Probe 3 entspricht dem zuvor beschriebenen Beispiel, bei dem das angegebene Polypropylenharz durch den Elektronenstrahl mit der Dosis und Fördermittelgeschwindigkeit, angegeben in Tabelle 1, bestrahlt wurde, wobei das Polypropylen mit Tetravinylsilanpfpfropfmittel vor Bestrahlung gemischt worden ist.

[0034] Die verbleibenden Proben 1, 2 und 4 bis 7 sind nicht in Übereinstimmung mit der Erfindung, aber sind eingeschlossen, um so vergleichsweise die Nutzen der Erfindung, beispielhaft durch Probe 3 angegeben, zu zeigen.

[0035] Probe 1 entspricht dem gleichen Polypropylen, wie für Probe 3 verwendet, aber welches nicht bestrahlt wurde; in anderen Worten, es war das ursprüngliche Polypropylenmaterial.

[0036] Probe 2 entspricht dem gleichen Polypropylenmaterial, welches Bestrahlung unter der Dosis- und Fördermittelgeschwindigkeit, angegeben in Tabelle 1, ausgesetzt wurde, wobei das Polypropylen nicht mit einem Pfpfropfmittel vor Bestrahlung gemischt worden ist.

[0037] Probe 4 entspricht dem gleichen Polypropylen, das der gleichen Bestrahlungsbehandlung wie Probe 2 ausgesetzt wurde, aber dann wurde das Polypropylen nach der Bestrahlungsstufe unter Erleichtern von Rekombination irgendwelcher verbleibender Radikale getempert. Die Tempertemperatur betrug 120°C, und die Temperezeit betrug 30 Minuten.

[0038] Für jede von Proben 2 und 4 kann gesehen werden, daß die Bestrahlungsdosis beträchtlich höher als diejenige für Beispiel 3 in Übereinstimmung mit der Erfindung ist, und daß die Fördermittelgeschwindigkeit beträchtlich niedriger als diejenige für Beispiel 3 der Erfindung ist. Dieses ist, weil in der Abwesenheit eines Pfpfropfmittels, um ein vernünftiges Niveau von Verzweigen im Anschluß an Bestrahlung zu erzielen, die Dosis nicht nur sehr hoch sein muß, sondern auch die Fördermittelgeschwindigkeit muß beträchtlich niedriger sein, um Bestrahlungszeit zu erhöhen, wodurch gewährleistet wird, daß ein vernünftiges Verzweigungsniveau erzielt wird. Dieses reduziert beträchtlich die Herstellungsgeschwindigkeit des bestrahlten Polypropylens. Die höhere Dosis, benötigt für Proben 2 und 4, erhöht die Herstellungskosten.

[0039] In Tabelle 1 entsprechen Proben 5, 6 und 7 drei entsprechend kommerziell erhältlichen Polypropylenharzen mit Schmelzflußindex von etwa 3 g/10 Min. Profax PF 184 ist im Handel von der Gesellschaft Montell Nordamerika, Inc. of Wilmington, Delaware, Vereinigte Staaten von Amerika erhältlich und umfaßt ein Polypropylenhomopolymer, das durch einen Niedrigdichteelektronenstrahl mit einer hohen Bestrahlungsdosis bestrahlt worden ist. Das Produkt Daploy 130 D ist ein Polypropylenharz, im Handel von der Gesellschaft PCD Polymere GmbH von Schwechat-Mannsworth, Österreich, erhältlich. Das Produkt FINAPRO PPH 4060 ist ein Polypropylenharz, erhältlich im Handel von der Gesellschaft Fina Chemicals aus Belgien. Proben 5 und 6 sind Hochschmelzstärke-Polypropylenharze mit Langkettenverzweigen, und Probe 7 ist ein lineares Polypropylenhomopolymer.

[0040] Unter Bezugnahme auf Tabelle 2 wurde der Schmelzflußindex (MFI) von jeder der sieben Proben gemessen. Es wird gesehen, daß Probe 3, entsprechend dem Polypropylen, hergestellt in Übereinstimmung mit dem Verfahren der gegenwärtigen Erfindung, den niedrigsten Schmelzflußindex von 0,86 g/10 Min. hatte. Dieses zeigt, daß die Verwendung von Pfpfropfmittel die Rekombination von Makroradikalen fördert und das Vorkommen von Kettenspaltung im Vergleich zu Proben 2 und 4 reduziert.

[0041] Der MFI von Probe 1 wurde durch Bestrahlung unter Bilden von Probe 2 als ein Ergebnis von Kettenspaltung, hervorgerufen durch die Strahlung, erhöht.

[0042] Wenn ein Pfpfropfmittel nicht verwendet wird, ist der Wettbewerb zwischen Kettenspaltung und Rekombination zugunsten von Kettenspaltung, wie beispielhaft durch den Anstieg von MFI von Proben 2 und 4 im Vergleich zu Beispiel 1 dargestellt. Wenn ein Pfpfropfmittel in Übereinstimmung mit der Erfindung verwendet

wird, dann wird die Kettenspaltung durch die Rekombination überkompensiert, was zu einem niedrigeren MFI Wert führt, was durch eine geringe Abnahme in dem MFI Wert, von Probe 1 zu Probe 3, hergestellt in Übereinstimmung mit der Erfindung, gehend, gesehen werden kann.

[0043] Für Proben 1 bis 6 wurden die mechanischen Eigenschaften von Extrusionsstärke bei 250°C, Schmelzstärke bei 250°C, 270°C und 290°C und Geschwindigkeit bei Bruch bei 250°C, 270° und 290°C gemessen, und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt. Die Schmelzstärke ist die Kraft, gemessen in milliNewtons (mN), die benötigt wird, ein Polymer in dem geschmolzenen Zustand zu ziehen. In dieser Anmeldung ist die Schmelzstärke unter Verwenden einer rheologischen Vorrichtung für Kapillar- und Zugrheometrie bei Polymerschmelzen, wie ein CEAST 1000 Rheometer, gemessen worden. In dieser Anmeldung wird das Polymer geschmolzen und durch eine Kapillardüse extrudiert. Die Extrusionskraft oder die Kraft, die auf die durch die Kapillardüse mit einer konstanten Flußgeschwindigkeit zu extrudierende Schmelze angewendet wird, wird in Newton (N) gemessen. Das Filament wird durch Strecken oder Dehnung gezogen, als ein Ergebnis davon, an eine Walze angefügt zu sein, die mit einer konstanten Beschleunigung von 10 Upm pro 100 Sekunden mit einer anfänglichen Rotationsgeschwindigkeit von 2 Upm rotiert. Die Kraft, die benötigt wird, das Filament zu ziehen, wird kontinuierlich aufgezeichnet und ist in milliNewtons (mN) ausgedrückt. Die Kraft erhöht sich mit Anstieg in der Rotationsgeschwindigkeit der Walze, bis die Kraft ein Plateau erreicht, das als der Endwert der Schmelzstärke aufgezeichnet wird. Es ist dieser Endwert, der in Tabelle 3 angegeben ist. Zusätzlich wird auch die Rotationsgeschwindigkeit, bei der das Filament bricht, bestimmt und wird als eine sofortige Rotationsgeschwindigkeit in Upm ausgedrückt und entspricht der in Tabelle 3 angegebenen Geschwindigkeit bei Bruch. Es kann gesehen werden, daß für Probe 3, hergestellt in Übereinstimmung mit der Erfindung, diese ein hohes Niveau an Schmelzstärke zeigt, insbesondere über einen Bereich von Bearbeitungstemperaturen, und eine ziemlich niedrige Bruchgeschwindigkeit. Proben 5 und 6 verlieren ihre Schmelzstärke bei 290°C und sind als ein Standardprodukt verspinnbar. Bei 290°C hat Probe 3 ein gutes Niveau an Schmelzstärke. Zum Unterschied zeigen Proben 2 und 4 einen begrenzten Anstieg an Schmelzstärke.

[0044] **Fig. 1** zeigt für Beispiele 3, 5 und 6 die Beziehung zwischen Schmelzstärke und Temperatur. Es kann gesehen werden, daß für Probe 3 im Vergleich zu Proben 5 und 6 die Verringerungsrate von Schmelzstärke von Temperatur beträchtlich reduziert wird. Ferner kann auch gesehen werden, daß das Polypropylen von Probe 3 noch eine hohe Schmelzstärke bei 290°C hat, wohingegen die Polypropylene von Proben 5 und 6 keine beträchtliche Schmelzstärke bei jener Temperatur haben. Somit ermöglicht das Verfahren der gegenwärtigen Erfindung die Herstellung von Hochschmelzstärkepropylenen, die gute Schmelzstärke bei hohen Temperaturen haben, was ihnen ermöglicht, bei hohen Verarbeitungstemperaturen verarbeitet zu werden, beispielsweise unter Herstellen versponnener Fasern. Es kann somit in Übereinstimmung mit der Erfindung gesehen werden, daß die Verwendung des Verfahrens der Erfindung ein Polypropylen mit einer hohen Schmelzstärke liefern kann, welches ein starker Vorteil ist, wenn das geschmolzene Polymer verarbeitet wird, wenn es beispielsweise in Folie geblasen wird, in Röhren extrudiert wird, in Fasern versponnen wird oder als ein Schaumstoff gebildet wird.

[0045] Unter Bezugnahme auf Tabelle 4 zeigt diese die Werte des Biegemoduls und der Schlagzähigkeit für Probe 3, hergestellt in Übereinstimmung mit der Erfindung, und für Proben 1, 5, 6 und 7. Der Biegemodul wurde unter Verwenden des Verfahrens von ISO 178 gemessen, und die Schlagzähigkeit wurde unter Verwenden des IZOD Tests bei 23°C des Verfahrens von ISO R180/1A gemessen. Aus Vergleichen des Polypropylens von Probe 3 mit demjenigen von Probe 1 kann gesehen werden, daß die Verwendung von Hochenergieelektromagnetstrahlung in Kombination mit dem Pfpfmittel zum Bilden von Langkettenzweigen auf den Polypropylenmolekülen sowohl den Biegemodul wie die Schlagzähigkeit des Polypropylens erhöht, während im wesentlichen der gleiche Schmelzflußindex beibehalten wird. Die mechanischen Eigenschaften des Polypropylens werden verbessert, während im wesentlichen die gleichen Schmelzflußeigenschaften des Polypropylens beibehalten werden. Aus Vergleichen des Polypropylens von Probe 3, hergestellt in Übereinstimmung mit der Erfindung, mit denjenigen von Proben 5, 6 und 7, die kommerziell erhältliche Polypropylene sind, kann gesehen werden, daß der Biegemodul des Polypropylens, hergestellt in Übereinstimmung mit der Erfindung, entweder der gleiche wie oder beträchtlich größer als der Biegemodul jener bekannten kommerziellen Polypropylene ist, und auch im Vergleich zu allen drei Proben 5, 6 und 7 hat Probe 3 eine beträchtlich höhere Schlagzähigkeit, beispielsweise mindestens etwa 50% höher als für das bekannte Polypropylen. Somit ermöglicht das Verfahren der gegenwärtigen Erfindung, daß ein Polypropylen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften wie auch erhöhter Schmelzstärke erzielt wird. Das Rückstellvermögen und Relaxationszeit wurden für Proben 1 bis 7 gemessen, und die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt. In Übereinstimmung mit der Erfindung sind das Rückstellvermögen und Relaxationszeiten von Probe 3 höher als diejenigen für Proben 2 und 4, wo kein Pfpfmittel verwendet wurde. Ferner war für Probe 3, hergestellt in Übereinstimmung mit der Erfindung, die Relaxationszeit beträchtlich höher als diejenige für alle anderen Proben. Diese Ergebnisse zeigen deutlich den Vorteil von Hinzufügen eines Pfpfmittels vor der Bestrahlungsstufe.

TABELLE 1

Probe	Behandlung	Dosis (kGray)	Fördermittel- geschwindigkeit (m/Min)
1	Nicht-bestrahltes PP	-	-
2	Bestrahltes PP	60	2,1
3	Bestrahltes PP in Anwesenheit eines Pfropf- mittels	15	8,5
4	Bestrahltes PP und getempert	60	2,1
5	Profax PF 814	nicht bekannt	
6	Daploy 130 D	nicht bekannt	
7	FINAPRO PPH 4060 Nicht bestrahlt		

[0046]

TABELLE 2

Probe	MFI (g/10')
1	1,0
2	3,0
3	0,86
4	4,0
5	3,1
6	2,98
7	3,0

TABELLE 3

Probe	Extrusionskraft (dAn)	Schmelzstärke (mN)			Geschwindigkeit bei Bruch (Upm)		
		250°C	270°	290°C	250°C	270°C	290°C
1	8	8	-	-	>240	-	-
2	3	17	-	-	35	-	-
3	8	45	35	15	3	3	3
4	3	17,5	-	-	35	-	-
5	3	50	20	1,5	9	25	170
6	-	-	40	2	-	5	-

TABELLE 4

Probe	Biegemodul (MPa)	Schlagzähigkeit (kJ/m ²)
1	1615	4,5
3	1955	7,3
5	1685	3,2
6	2020	5,5
7	1360	4,8

TABELLE 5

Probe	Rückstellvermögen (1x10 ⁻⁴ /Pa)	Relaxationszeit (Sek)
1	3,1	6,5
2	12,0	10,6
3	29,4	106,0
4	11,7	10,9
5	35,2	15,0
6	49,8	28,3
7	5,5	2,9

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Polypropylen mit erhöhter Schmelzstärke, wobei das Verfahren Bestrahlen von Polypropylen mit einem Elektronenstrahl mit einer Energie von mindestens 5 MeV und mit einer Strahlungsdosis von 5 bis 100 kGray in der Anwesenheit eines Ppropfmittels zum Bilden von Langkettenzweigen auf den Polypropylenmolekülen umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polypropylen mit einer Energie von mindestens 10 MeV bestrahlt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Ppropfmittel mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung einschließt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Ppropfmittel mono- oder polyungesättigt ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, wobei das Ppropfmittel ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Bismaleimidderivaten, Mono-, Di-, Tri-, Tetraacrylat- oder Methacrylatverbindungen, Organosilanverbindungen der Formel A_{4-n}SiR_n, wobei A identische oder unterschiedliche Acrylat- oder Methacrylat- oder Vinylgruppen ist, wobei R identische oder unterschiedliche Alkoxy- oder Acetoxygruppen ist, und wobei n 1, 2, 3 oder 4 ist, α,β-ungesättigten Säuren und ihren Anhydridderivaten, nicht konjugierten Dienen, wie 1,5-Hexadien, Norbornadien und Dicyclopentadien, Dipenten, Polybutadien und Copolymeren, enthaltend Polybutadienblöcke, auf Butadien basierenden Polymeren und Copolymeren, Polyisopren und Copolymeren, enthaltend Polyisoprenblöcke, auf Isopren basierenden Polymeren und Copolymeren, Polyethylen, C₄₋₂₀ α-Olefinen, entweder linear oder verzweigt, Styrol oder Divinylbenzol, Ethylen-Propylen Kautschuken und Ethylen-Propylen-Dien Kautschuken, Difuran-Derivaten, Esterderivaten von Fettsäuren und Vinylpolybutadien.

6. Verfahren nach einem von Ansprüchen 3 bis 5, wobei das Ppropfmittel Tetravinylsilan umfaßt.

7. Verfahren nach einem von Ansprüchen 3 bis 6, wobei das Ppropfmittel 0,01 bis 5 Gew.% des Gewichts des Polypropylens umfaßt.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Tetravinylsilan in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.%, basierend

auf dem Gewicht des Polypropylens, ist.

9. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Energie des Elektronenstrahls von 50 bis 500 kW ist.

10. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei die Strahlungsdosis, dem die Polypropylen Pfropfmittelmischung ausgesetzt wird, von 10 bis 100 kGray ist.

11. Verfahren nach einem vorhergehenden Anspruch, wobei während der Bestrahlung das Polypropylen vorbei an dem Strahl mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 20 Meter/Minute geführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Polypropylen als ein Fließbett mit einer Breite von bis zu 1 Meter und einer Dicke von bis zu 20 cm geführt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

