



FI 000110119B



SUOMI – FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU PATENTSKRIFT

(10) FI 110119 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

29.11.2002

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08L 51/06, 23/10 // (C08L 51/06, 21:00)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

932444

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

28.05.1993

(24) Alkuperä - Löpdag

28.05.1993

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

30.11.1993

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

29.05.1992 US 891374 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Montell North America Inc., 2801 Centerville Road, Wilmington, DE 19850-5439, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •DeNicola, Jr., Anthony J., 16 Grayfox Ridge, Newark, DE 19713, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Conboy, Michael R., 1327 Gilpin Avenue, Wilmington, DE 19806, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Iskulujuudeltaan modifioituja oksaskopolymerikoostumuksia jotka sisältävät leveän moolimassajakautuman polypropeenin

Ympolymerkompositioner med modifierad slaghållfasthet, vilka innehåller polypropen med en bred molmassafördelning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 914684 (C 08L 51/06)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee iskulujuusmodifioituja oksaskopolymerikoostumuksia, jotka sisältävät (A) 10 - 90 % oksaskopolymeriä propeenipolymerimateriaalista, johon on oksaskopolymeroitu yhtä tai useampaa vinyylimonomeriä, (B) 90 - 10 % ainakin yhtä leveän moolimassajakautuman propeenipolymerimateriaalia, ja (C) 2 - 25 % ainakin yhtä kumikomponenttia, jolloin (A) + (B) + (C) on 100 %, sekä sen täytettyjä koostumuksia. Nämä koostumukset ovat käyttökelpoisia vapaasti seisovina rakennemateriaaleina.

Uppfinningen avser visavi slaghållfastheten modifierade ympolymerkompositioner som omfattar (A) 10 - 90 % ympolymer av ett propylenpolymermaterial, på vilket ympolymeriserats en eller flera vinylnomoner, (B) 90 - 10 % av åtminstone ett propylenpolymermaterial med en bred molekylviktsfördelning, och (C) 2 - 25 % av åtminstone en gummikomponent, varvid (A) + (B) + (C) är 100 %, jämte fyllda kompositioner därav. Kompositionerna är användbara som fritt stående strukturmateriäl.

Iskulujuudeltaan modifioituja oksaskopolymeerikoostumuksia jotka sisältävät leveän moolimassajakautuman polypropeenina

Tämä keksintö koskee koostumuksia jotka sisältävät oksaskopolymeeriä, propeenipolymeerimateriaalia sekä kumikomponenttia, niiden täytettyjä koostumuksia sekä erityisesti iskulujuudeltaan modifioitua oksaskopolymeerikoostumusta joka sisältää propeenipolymeerimateriaalin oksaskopolymeeriä, ainakin yhtä leveän moolimassajakautuman propeenipolymeerimateriaalia sekä ainakin yhtä kumikomponenttia, sekä sen täytettyjä koostumuksia.

Oksaskopolymeerit, jotka on muodostettu polymeroimalla monomeerejä polymeerirungon aktiivisiin oksastumiskohtiin, muodostavat kiinnostavan polymeerihybridien luokan koska, vaikka ne ovatkin yksi kemiallinen laji, pystyvät ne siitä huolimatta esittämään ominaisuuksia jotka ovat luonteenomaisia oksaspolymeerille yhtä hyvin kuin runkopolymeerille, pikemmin kuin yksinkertaisesti muodostamaan komponenttipolymeerien ominaisuuksien keskiarvon. Verrattuna polymeerien fysikaalisiin seoksiin on oksaskopolymeereillä, johtuen niiden segmenttien välisistä kemiallisista sidoksista, tavallisesti hienojakoisempi heterofaasinen morfologia jossa dispergoidun faasin alueiden koko on stabiili ja se voi olla kooltaan noin yhtä kertaluokkaa pienempi. Lisäksi adheesio faasien välillä on parempi. Toisiinsa liukenemattomien polymeerien, esim. polypropeenin ja polystyreenin, fysikaaliset seokset vaativat kompatibilisaattorin, esim. sopivasti valitun lohkokopolymeerin, lisäämistä, mikä saattaa jossain määrin helpottaa ongelmaa joka liittyy korkeaan faasien väliseen jännitykseen ja huonoon adheesioon seoksessa olevien liukenemattomien polymeerien välillä. Fysikaalisia polypropeenin ja polystyreenin seoksia, jotka sisältävät pieniä määriä styreenistä lohkokopolymeerikumia seoksessa olevien polyme-

rien kompatibilisaattorina, on kuvattu US-patentissa 4 386 187.

5 Rakennemuovit, jotka perustuvat propeenin ja polymeroituvan monomeerin (monomeerien) "kemialliseen" seokseen, eli perustuvat oksaskopolymeeriin polymeroituvasta monomeeristä (monomeereistä) propeenipolymeerimateriaalissa rungossa, täyttäisivät alalla olevan tarpeen johtuen eduista jotka saavutetaan oksaskopolymeerien hienojakoisella aluerakenteella ja myös koska tarpeellinen adheesio 10 propeenipolymeerin ja polymeroituvan monomeerin faasien välillä on peräisin oksaskopolymeerissä olevista kemiallisista sidoksista sinänsä pikemmin kuin ne olisivat riippuvaisia ulkoisen aineen, eli kompatibilisaattorin, toiminnasta. Tähän mennessä näille oksaskopolymeereille esitetyt käyttötarkoitukset ovat kuitenkin rajoittuneet pääasiassa sekoittumattomien polymeerijärjestelmien kompatibilisaattoreihin ja kumimuovikoostumusten komponentteihin. 15

US-patentti 3 314 904 kuvaa "kumimuovin" muodostamista valmistamalla oksaskopolymeeri styreenistä polyeteenille tai polypropeenille, sekä, erityisesti, oksasinterpolymeeri styreenistä, akrylonitriilistä ja polyeteenistä tai polypropeenista, ja sekoittamalla tämä oksaskopolymeeri tiettyihin valittuihin yhteenisopiviin kumimaisiin materiaaleihin. Oksaskopolymeerin oksastetun styreenin tai 20 styreeni-akrylonitriilin pitoisuus on 75 - 95 %, edullisesti 85 - 95 % ja edullisemmin 90 - 95 %. Täten oksaskopolymeeri on pääosin sitoutunutta styreeniä tai sitoutunutta styreeni-akrylonitriiliä, ja kopolymeereissä jotka on valmistettu polypropeenista, polypropeeni on ainoastaan vähäinen komponentti ja se on läsnä dispergoituneessa faasissa. Näin ollen sitoutuneen styreenin tai styreeni-akrylonitriilin ominaisuudet hallitsevat. Oksaskopolymeeri on valmistettu kohdistamalla polyolefiiniin suurienergistä ionisoivaa säteilyä, ja sitten kontaktoimalla säteilytet-

25
30

tyä polyolefiinia styreenillä tai styreenillä ja akrylonitriilillä.

Käytettäessä kuitenkin itsenäisinä rakennemuoveina, joilla on propeenipolymeerien toivottavat ominaisuudet, esim. erinomainen kemiallinen kestävyys, hyvä kosteuden kesto, jne., on oksaskopolymeereillä polymeroituvasta monomeeristä (monomeereistä) propeenipolymeerimateriaalisella rungolla oltava heterofaasinen morfologia, jossa propeenipolymeeri on jatkuva faasi. Tämä vaatii, että oksaskopolymeerin polymeroituvan monomeerin (monomeerien) pitoisuus ei ylitä noin 65 paino-%:a mutta samaan aikaan se on kuitenkin riittävän korkea parantamaan propeenipolymeerin jäykkyyttä tarvittavan määrän.

Polymeroituvan monomeerin (monomeerien) oksaskopolymeerien propeenipolymeerirungossa edut polymeerien fysikaalisiin seoksiin nähden itsenäisinä rakennemuoveina voitaisiin käyttää paremmin hyväksi mikäli keksittäisiin keino saada oksaskopolymeereille parempi ominaisuuksien tasapaino.

Erilaisia koostumuksia on saatu aikaan yritettäessä saavuttaa parempaa ominaisuuksien tasapainoa. Esimerkiksi US-patentti 4 990 558 kuvaa oksaskopolymeeripohjaista jäykkää termoplastista koostumusta (a) 60 - 95 paino-%:sta oksaskopolymeeriä styreenisestä polymeeristä oksastettuna propeenipolymeerimateriaalirungolle ja (b) 5 - 40 paino-%:sta kumikomponenttia joka sisältää (1) 20 - 100 paino-% (i) ainakin yhtä monoalkenyyliaromaattisen hiilivedyn-konjugoidun dieenin lohkokopolymeeriä, (ii) ainakin yhtä lohkokopolymeeriä joka on hydrattu kopolymeeri (i):stä, tai (iii) ainakin yhden (i):n seoksesta ainakin yhden (ii):n kanssa; sekä (2) 0 - 80 paino-% olefiinikopolymeerikumia, eli EPM:ää tai EPDM:ää. US-patentti 4 957 974 kuvaa seoksia joilla on parempi sulalujuus ja jotka koostuvat polyolefiinistä ja oksaskopolymeeristä joka koostuu ei-polaarisesta polyolefiiniosasta ja ainakin

80 %:sta metakryyliesterimonomeeriä ja alle 20 %:sta akryyli- tai styreenimonomeeriä, missä 0,2 - 10 % koostumuksen kokonaismäärästä (polyolefiini plus oksaskopolymeeri) on kemiallisesti sitoutunutta akryylipolymeeriä tai -kopolymeeriä. US-hakemuksessa sarjanumero 07/860 864, päivätty 5 31. maaliskuuta 1992 on kuvattu termoplastisia koostumuksia jotka sisältävät (a) propeenipolymeerimateriaalia joka on oksastettu sellaisen jäykän polymeerin (polymeerien) polymeroituvalla monomeerillä (monomeereillä), jonka Tg on 10 yli 80 °C, (b) propeenipolymeerimateriaalia joka on oksastettu sellaisen pehmeän polymeerin (polymeerien) polymeroituvalla monomeerillä (monomeereillä), jonka Tg on alle 20 °C, ja valinnaisesti (c) ainakin yhtä muuta kumimodifiointiainetta.

15 Vaikka parempi ominaisuuksien tasapaino saavutetaan, on silti kuitenkin tehtävä kompromissi jäykkyyden ja iskulujuuden välillä. Toisin sanoen, kun iskulujuus kasvaa, moduli pienenee.

Näin ollen iskulujuudeltaan modifioidut oksaskopolymeeriseokset tai koostumukset joilla on parempi iskulujuus/jäykkyys-yhdistelmä ilman merkittävää modulin pienentymistä, ovat toivottavia.

On havaittu, että iskulujuudeltaan modifioitujen oksaskopolymeerikoostumusten iskulujuus/jäykkyys-yhdistelmää voidaan parantaa ilman merkittävää modulin heikkenemistä, sisällyttämällä mainittuihin koostumuksiin ainakin yhtä leveän moolimassajakautuman propeenipolymeerimateriaalia. Saatavilla koostumuksilla on parempi iskulujuus/jäykkyys-tasapaino ilman huomattavaa modulin pienentymistä samalla kun muiden ominaisuuksien tasapaino säilytetään, verrattuna oksaskopolymeerien ominaisuuksiin yksinään tai sekoitettuna modifioidun tai modifioimattoman kumin kanssa, sekä valinnaisesti tavanomaisen polypropeenin kanssa.

Tämä keksintö tuottaa iskulujuudeltaan modifioidun oksaskopolymeerikoostumuksen joka sisältää, painoprosenteina:

(A) 10 - 90 % oksaskopolymeeriä propeenipolymeerimateriaalista johon on oksaspolymeroitu 10 - 70 paino-%, perustuen käytetyn propeenipolymeerimateriaalin ja oksastavan monomeerin (monomeerien) kokonaispainoon, yhtä tai useampaa vinyylimonomeeriä;

(B) 90 - 10 % ainakin yhtä propeenipolymeerimateriaalia, jolla on leveä moolimassajakautuma, M_w/M_n , välillä 8 - 60; ja

(C) 2 - 40 % ainakin yhtä kumikomponenttia, missä kokonaismäärä (A) + (B) + (C) on 100 %.

Toisessa tämän keksinnön suoritusmuodossa on tuotettu täytetty koostumus, jolla on paremmat joustomoduli-, lovettu Izod-iskulujuus- ja levyiskulujuusominaisuudet, ja joka koostuu edellä mainitusta koostumuksesta täytettynä jauhemaisilla mineraalitäyteaineilla, nimittäin jauhemaisilla talkki-, kalsiumkarbonaatti- tai silikaattitäyteaineilla tai niiden seoksilla, valinnaisesti pinnoitettuna orgaanisella yhdisteellä.

Vaikka on tunnettua, että talkki, kalsiumkarbonaatti ja silikaatti jäykistävät muovimateriaaleja jossakin määrin, tapahtuu se tavallisesti iskulujuuden ja venymän tai haurauden kustannuksella. Tämän keksinnön mukaisissa täytetyissä koostumuksissa noin 10 - noin 100 osaa talkkia, kalsiumkarbonaattia tai silikaattitäyteainetta tai näiden seosta, valinnaisesti pinnoitettuna orgaanisella yhdisteellä, 100 osaa koostumusta kohti (pph), mainitun täyteaineen keskimääräisen partikkelikoon ollessa 0,5 - 4,0 μm , sekoitettuna mainittuun tämän keksinnön mukaiseen koostumukseen, tuottaa täytettyjä koostumuksia joilla on kaiken kaikkiaan parempi ominaisuuksien yhdistelmä ja parantuneet iskulujuuden ja modulin arvot. Nämä kovat ja jäykät täytetyt koostumukset ovat erityisen käyttökelpoisia materiaalina valmistettaessa laitteiden koteloita, autojen osia ja muissa sovelluksissa joissa polymeeriset

materiaalit ovat korvanneet tai voisivat korvata teräksen ja alumiinin.

Tämän keksinnön mukaisia koostumuksia tai täytettyjä koostumuksia tai molempia voidaan käyttää ruiskupurituksessa, 5 profiilien ekstruusiassa ja sulan tai kiinteän faasin lämpömuovausmenetelmissä.

Ellei muuta ole mainittu, ovat kaikki osuudet ja osat tässä patenttihakemuksessa painon mukaan.

Komponentin (A) oksaskopolymeeri on propeenipolymerimateriaalirunko, johon on oksaspolymeroitu yhtä tai useampaa vinyylimonomeeriä. Propeenipolymerimateriaali joka muodostaa oksaskopolymeerin rungon tai alustan on (i) propeenin homopolymeeri; (ii) satunnainen kopolymeeri propeenista ja olefiinistä joka on valittu ryhmästä johon 15 kuuluvat eteeni ja C_{4-10} -alfa-olefiinit, sillä edellytyksellä että kun olefiini on eteeni, on polymeroidun eteenin maksimipitoisuus noin 10 %, edullisesti noin 4 %, ja kun olefiini on C_{4-10} -alfa-olefiini, on sen maksimipitoisuus polymeroituna noin 20 %, edullisesti noin 16 %; tai (iii) 20 satunnainen terpolymeeri propeenista ja olefiinista joka on valittu ryhmästä johon kuuluvat eteeni ja C_{4-8} -alfa-olefiinit, sillä edellytyksellä että polymeroidun C_{4-8} -alfa-olefiinin maksimipitoisuus on noin 20 %, edullisesti noin 15 %, ja, kun eteeni on yksi olefiineista, on polymeroidun 25 eteenin maksimipitoisuus noin 5 %, edullisesti noin 4 %, maksimikomonomeripitoisuuden ollessa 25 %.

C_{4-10} -alfa-olefiineja ovat lineaariset ja haaroittuneet C_{4-10} -1-olefiinit kuten esimerkiksi 1-buteeni, 1-pentteeni, 3-metyyli-1-buteeni, 4-metyyli-1-pentteeni, 1-hekseeni, 3,4-dimetyyli-1-buteeni, 1-hepteeni, 3-metyyli-1-hekseeni ja vastaavat. 30

Polypropeeni ja satunnainen eteeni-propeenikopolymeeri ovat edullisia propeenipolymerimateriaalirunkoja.

Sopivia vinyylimonomeerejä oksaspolymeroitaviksi 35 propeenipolymerimateriaalirunkoon ovat styreeni, styreenin johdannaiset, metyylidikarylaatti, etyyliakrylaatti, metyylietakrylaatti, sykloheksyylietakrylaatti, fenyyli-

metakrylaatti, bentsyyylimetakrylaatti, o-metoksifenyylime-
takrylaatti, akrylonitriili, metakrylonitriili, akryyli-
happo, metakryylihappo ja näiden seokset.

5 Edullisia ovat styreeni, metyyylimetakrylaatti, sty-
reeni/metyyylimetakrylaatti, styreeni/akrylonitriili sekä
styreeni/metyyylimetakrylaatti/akrylonitriili.

10 - 90 %, ja edullisesti 10 - 75 % koostumuksesta
muodostuu komponentin (A) oksaskopolymeeristä.

10 Komponentti (B) on propeenipolymeerimateriaalia,
jolla on leveä moolimassajakautuma, M_w/M_n , välillä 8 - 60,
edullisesti 12 - 40, sulavirtausnopeus 0,5 - 50, edulli-
sesti 3 - 30, ja ksyleeniin liukenematon osuus 25 °C:ssa
suurempi tai yhtä suuri kuin 94 %, ja edullisesti suurempi
tai yhtä suuri kuin 96 %, edullisimmin suurempi tai yhtä
15 suuri kuin 98 %.

Mainittu propeenipolymeerimateriaali jolla on leveä
moolimassajakautuma, voi olla propeenin homopolymeeri tai
eteeni-propeenikumilla iskulujuudeltaan modifioitu propee-
nin homopolymeeri, missä propeenihomopolymeerillä on leveä
20 moolimassajakautuma.

Edellä kuvattu ja tässä keksinnössä käytettävä le-
veän moolimassajakautuman propeenipolymeerimateriaali voi-
daan valmistaa peräkkäisellä polymeroinnilla ainakin kah-
dessa vaiheessa, aktiivisessa muodossa olevalla magnesium-
25 halogenidikantaja-aineella olevan Ziegler-Natta-katalyytin
läsnä ollessa.

Mainittu katalyytti sisältää edullisesti, olennai-
sena osana kiinteää katalyyttikomponenttia (a) joka sisäl-
tää titaaniyhdistettä jossa on ainakin yksi titaani-halo-
geenisidos, sekä elektronidonoriyhdistettä, molempien ol-
lessa aktiivisessa muodossa olevalla magnesiumhalogenidi-
kantaja-aineella, ja niille on tunnusomaista se, että ne
pystyvät tuottamaan propeenipolymeerejä joiden ksyleeniin
25 °C:ssa liukenematon osuus on suurempi tai yhtä suuri
35 kuin 94 %, edullisesti suurempi tai yhtä suuri kuin 96 %,

ja niillä on riittävän suuri herkkyys moolimassan säätöaineille, jotta ne tuottavat propeenihomopolymeeriä jonka MFR on pienempi tai yhtä suuri kuin 0,5 ja suurempi tai yhtä suuri kuin 50 g/10 min.

5 Käytetyt katalyytit on saatu kontaktoimalla keskenään:

(a) edellä mainittua kiinteää katalyyttikomponenttia;

(b) Al-alkyyliyhdistettä;

10 (c) ulkoista elektronidonoriyhdistettä.

Kiinteät katalyyttikomponentit (a), joilla on edellä mainitut ominaisuudet, ovat hyvin tunnettuja patenttikirjallisuudessa.

Erityisen sopivia ovat kiinteät katalyyttikomponentit joita on käytetty katalyyteissä joita on kuvattu US-patentissa 4 339 054 sekä EP-patentissa 45 977. Muita esimerkkejä on esitetty US-patentissa 4 472 524.

Yleisesti, kiinteät katalyyttikomponentit, joita käytetään mainituissa katalyyteissä, sisältävät elektronidonoriyhdisteinä yhdisteitä jotka on valittu eettereistä, ketoneista, laktoneista, yhdisteistä jotka sisältävät N-, P- ja/tai S-atomeja, sekä mono- ja dikarboksyylihappojen estereistä.

Erityisen sopivia ovat ftaalihapon esterit, kuten di-isobutyylim-, dioktyyli- ja difenyyliftalaatit; malonihapon esterit kuten di-isobutyylim- ja dietyylimalonaatti; alkyyli- ja aryyliipivalaatit, alkyyli-, sykloalkyyli- ja aryylimaleaatit, alkyyli- ja aryylikarbonaatit, kuten di-isobutylikarbonaatti, etyylifenylikarbonaatti ja difenylikarbonaatti; meripihkahapon esterit kuten mono- ja dietyylisukkinaatti.

Edellä mainittujen katalyyttien valmistaminen suoritetaan useiden erilaisten menetelmien mukaan.

Esimerkiksi magnesiumhalogenidia (vedetön, eli joka sisältää alle 1 %:n vettä), titaaniyhdistettä ja elekt-

ronidonoriyhdistettä voidaan jauhaa olosuhteissa joissa magnesiumhalogenidi on aktiivista. Sitten jauhettu tuote käsitellään yhden tai useamman kerran ylimäärällä TiCl_4 :a lämpötiloissa 80 - 135 °C, minkä jälkeen se pestään tois-
5 tuvasti hiilivedyllä, kuten heksaanilla, kunnes kaikki kloori-ionit ovat kadonneet.

Toisen menetelmän mukaan vedetön magnesiumhalogenidi esiaktivoidaan tunnetulla menetelmällä, sitten sen annetaan reagoida ylimäärän TiCl_4 :a kanssa, joka sisältää
10 elektorindonoriyhdisteen liuoksessa. Myös tässä käsittely tapahtuu lämpötiloissa jotka ovat alueella 80 - 135 °C. Valinnaisesti, käsittely TiCl_4 :lla toistetaan ja kiintoaine pestään heksaanilla tai toisella hiilivetyliuottimella, kaikkien jälkien reagoimattomasta TiCl_4 :sta elimi-
15 noimiseksi.

Vielä erään menetelmän mukaan $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ -adduktin (erityisesti pallomaisten partikkelien muodossa), missä n on yleisesti välillä 1 - 3, ja ROH on etanoli, butanoli tai isobutanoli, annetaan reagoida ylimäärän TiCl_4 :a, joka
20 sisältää elektronidonoriyhdisteen liuoksessa, kanssa. Lämpötila vaihtelee yleensä alueella 80 - 120 °C. Sitten kiintoaine erotetaan ja sen annetaan vielä kerran reagoida TiCl_4 :n kanssa, minkä jälkeen se erotetaan ja pestään hiilivedyllä kunnes kaikki kloori-ionit ovat kadonneet.

25 Vielä erään menetelmän mukaan magnesiumalkoholaattien ja kloorialkoholaattien (erityisesti niiden kloorialkoholaattien jotka on valmistettu US-patentissa 4 220 554 kuvatuilla menetelmillä) annetaan reagoida ylimäärän TiCl_4 :a, joka sisältää elektorinidonoriyhdisteen liuoksessa, kanssa, suorittaen reaktio edellä kuvatuissa olosuh-
30 teissa.

Kiinteässä katalyyttikomponentissa (a) titaaniyhdiste ilmoitettuna Ti:na on yleisesti läsnä osuutena joka vaihtelee alueella 0,5 - 10 paino-%. Elektronidoriyhdisteen määrä, joka pysyy kiinnittyneenä kiinteään komponent-
35

tiin (sisäinen donori) on yleisesti alueella 5 - 20 mol-% suhteessa magnesiumdihalogenidiin.

Titaaniyhdisteitä joita voidaan käyttää kiinteän katalyyttikomponentin (a) valmistamiseen, ovat halogenidit ja halogeenialkoholaatit. Titaanitettrakloridi on edullinen yhdiste.

Tyydyttäviä tuloksia voidaan saada myös titaanitrihalogenideilla, erityisesti $TiCl_3OR$:llä, missä R on fenyyliiradikaali.

Edellä esitetyt reaktiot saavat aikaan aktiivisessa muodossa olevan magnesiumhalogenidikantajan muodostumisen. Näiden reaktioiden ohella kirjallisuudessa tunnetaan muitakin reaktioita jotka aiheuttavat aktivoituneen magnesiumhalogenidin muodostumisen lähtien muista magnesiumyhdisteistä kuin halogenideista, kuten esimerkiksi magnesiumin karboksylaateista.

Magnesiumhalogenidien aktiivinen muoto katalyyttikomponenteissa (a) voidaan tunnistaa siitä seikasta, että katalyyttikomponentin röntgenspektrissä intensiteetiltään suurta heijastumaa joka näkyy aktivoitumattoman magnesiumkloridin (jonka pinnan ala on pienempi kuin $3 \text{ m}^2/\text{g}$) spektrissä, ei enää ole läsnä, mutta sen paikalla on halo jonka maksimi-intensiteetti on siirtynyt suhteessa aktivoitumattoman magnesiumdihalogenidin voimakkaamman intensiteetin heijastuman asemaan, tai siitä seikasta, että voimakkaamman intensiteetin heijastumalla on puolikorkeuden leveys ainakin 30 % suurempi kuin siinä voimakkaamman intensiteetin heijastumassa joka näkyy aktivoitumattoman Mg-kloridin spektrissä.

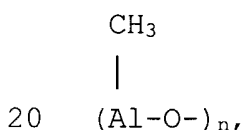
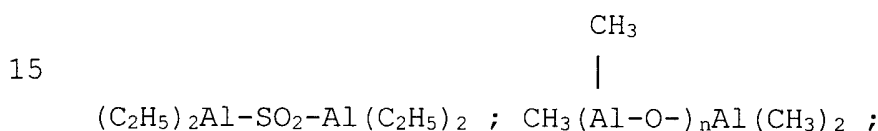
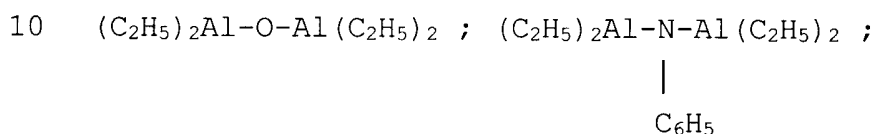
Aktiivisimpia muotoja ovat ne, joissa edellä mainittu halo näkyy komponentin röntgenspektrissä.

Magnesiumhalogenidien joukosta kloridi on edullinen yhdiste. Aktiivisimpien magnesiumkloridin muotojen tapauksessa katalyyttikomponentin röntgenspektrissä näkyy

halo sen heijastuman sijasta, joka aktivoitumattoman kloridin spektrissä näkyy etäisyydellä 2,56 Å.

Kokatalyytteinä käytetyt Al-alkyyliyhdisteet (b) käsittävät trialkyyli-alumiinit, kuten trietyyli-alumiinin, tri-isobutyryli-alumiinin, tri-n-butyryli-alumiinin sekä lineaariset tai sykliset Al-alkyyliyhdisteet jotka sisältävät kaksi tai useampia Al-atomeja joiden välissä on O- tai N-atomi, tai SO₄- tai SO₃-ryhmä.

Esimerkkejä näistä yhdisteistä ovat:



missä n on luku väliltä 1 - 20.

Al-alkyyliyhdistettä käytetään yleisesti sellaisina määrinä, että Al/Ti-suhde vaihtelee alueella 1 - 1000.

25 Kiinteän katalyyttikomponentin (a) ja Al-alkyyliyhdisteen (b) lisäksi katalyytit sisältävät ulkoista elektronidonoriyhdistettä (c) (eli elektronidonia joka on lisätty Al-alkyyliyhdisteeseen). Mainittu ulkoinen elektronidonoriyhdiste on valittu silaaneista jotka pystyvät tuottamaan katalyytille edellä mainitut stereospesifisyyden tasot (määritettynä suurena ksyleeniin 25 °C:ssa liukenemattoman fraktion osuutena sekä herkkyyden moolimassan säätöaineelle.

35 Tähän tarkoitukseen sopivia ovat silaanit, jotka sisältävät ainakin yhden syklopentyyliryhmän sitoutuneena

piihin, sekä yhden tai useampia -OR-ryhmiä myös sitoutuneina piiatomiin, missä R on C₁₋₁₈-alkyyli-, C₃₋₁₈sykloalkyyli-, C₆₋₁₈-aryyli- tai C₇₋₁₈-aralkyyiliradikaali. Edullisesti R on metyyli tai etyyli. Erityisen sopiva on disyklopentyylidimetoksisilaani (DCPMS). Edellä mainittuja ulkoisia donoreita käytetään yleisesti määrinä jotka ovat alueella 0,001 - 15 moolia, edullisesti 1 - 10 moolia suhteessa Al-alkyyliyhdisteen (b) moolimäärään.

Vaiheittainen polymerointi suoritetaan edellä mainittujen katalyyttien läsnä ollessa, jolloin polymeroituminen tapahtuu vähintään kahdessa vaiheessa, valmistuen fraktiot (A) ja (B) erillisissä ja peräkkäisissä vaiheissa, ja kukin vaihe toimii edeltävästä vaiheesta tulevan polymeerin ja katalyytin läsnä ollessa.

Polymerointimenetelmä voidaan suorittaa panoksena tai jatkuvatoimisesti, tunnettujen tekniikoiden mukaan, toimien nestefaasissa inertin laimentimen läsnä ollessa tai ilman sitä, tai kaasufaasissa, tai neste-kaasufaasissa, edullisesti kaasufaasissa.

Polymeroinnin reaktioajat ja lämpötilat eivät ole kriittisiä, on kuitenkin edullista että polymerointi suoritetaan lämpötilassa 20 - 100 °C.

Kuten edellä esitettiin, kontrolloidaan moolimassan säätöä käyttäen tunnettuja säätöaineita, erityisesti vetyä.

Katalyytit voidaan esikontaktoida pienillä määrillä olefiineja (esipolymerointi). Esipolymerointi parantaa sekä katalyytin aktiivisuutta että polymeerin morfologiaa.

Esipolymerointi suoritetaan pitäen katalyytti suspensiossa hiilivetyväliaineessa (esimerkiksi heksaani tai heptaani), ja polymerointilämpötila on ympäristön lämpötilan ja 60 °C:n välillä sellaisen ajan, joka on riittävä tuottamaan sellaisen määrän polymeeriä, joka vaihtelee alueella 0,5 - 3 kertaa kiinteän komponentin paino. Se voidaan myös suorittaa nestemäisessä propeenissa edellä

esitetyissä lämpötilaolosuhteissa, ja tuottaen sellaiset määrät polymeeriä, jotka voivat yltää 1 000 g:aan yhtä grammaa katalyyttikomponenttia kohti.

Komponentti (B) on läsnä määränä 90 - 10 %, ja
5 edullisesti 20 - 75 % koostumuksen kokonaismäärästä.

Kumikomponentti (C) jota käytetään tämän keksinnön mukaisessa koostumuksessa, voi olla (i) yhtä tai useampaa olefiinikumia joka sisältää kaksi tai useampia monomeerejä jotka on valittu eteenistä, propeenista tai buteenista,
10 sekä valinnaisesti konjugoimatonta dieeniä; (ii) yhtä tai useampaa monoalkenyyliaromaattisen hiilivedyn ja konjugoidun dieenin lohkokopolymeeriä tai niiden hydrattua tuotetta; (iii) oksaskopolymeeriä propeenipolymeerimateriaalista joka on oksastettu polymeroituvalla monomeerillä tai monomeereillä, jotka polymeroituaan muodostavat kumimaisia
15 polymeerejä joiden Tg on alle 20 °C; (iv) butyylikumia; (v) isopreenikumia; (vi) styreeni-butadieenikumi- tai akrylonitriili-butadieenikumisatunnaiskopolymeeriä; tai (vii) näiden seosta.

20 Sopivia esimerkkejä olefiinikumista ovat eteeni-propeenikopolymeerikumi (EPR), jonka eteenipitoisuus on 30 - 70 %, eteeni-1-buteenikopolymeerikumi (EBR), jonka eteenipitoisuus on 30 - 70 %, propeen-1-buteenikopolymeerikumi (PBR), jonka 1-buteenipitoisuus on 30 - 70 %, 25 eteeni-propeenikonjugoimaton dieenimonomeerikumi (EPDM) jonka eteenipitoisuus on 30 - 70 % ja dieenipitoisuus 1 - 10 %, eteeni-propeen-1-buteeniterpolymeerikumi jonka propeenipitoisuus on 1 - 10 % ja 1-buteenipitoisuus 30 - 70 % tai propeenipitoisuus on 30 - 70 % ja 1-buteeni-
30 pitoisuus 1 - 10 %.

Esimerkkejä konjugoimattomista dieeneistä ovat 1,4-heksadieeni, etylideeni-norborneeni ja disyklopentadieeni.

Eteeni-propeenikopolymeerikumi on edullinen olefiinikumi.
35

Monoalkenyliaromaattinen hiilivety-konjugoitu di-
eeni-lohkokopolymeeri on termoplastinen elastomeeri jolla
on A-B (tai dilohko) rakenne, lineaarinen A-B-A (tai tri-
lohko) rakenne, radiaalinen $(A-B)_n$ -tyyppi, missä $n = 3 - 20$,
5 näiden hydrattu tuote, tai yhdistelmä näistä rakennetyy-
peistä, missä A-lohko on monoalkenyliaromaattisen hiili-
vedyn polymeerilohko ja B on konjugoidun dieenin polyme-
erilohko. Useita laatuja tämän tyyppisiä kopolymeerejä on
kaupallisesti saatavilla. Nämä laadut poikkeavat toisis-
10 taan rakenteeltaan, keski- ja päätelohkojen moolimassal-
taan, sekä monoalkenyliaromaattisen hiilivedyn suhteelta
kumiin. Kahden tai useamman lohkokopolymeerin seoksissa
(joista yksi tai useampia voi olla hydrattu), rakennetyy-
pit voivat olla samoja tai erilaisia.

15 Tyypillisiä monoalkenyliaromaattisia hiilivety-mo-
nomeerejä ovat styreeni, rengassubstituoidut lineaariset
tai haaroittuneet C_{1-4} -alkyylistyreenit, sekä vinyylitoluee-
ni. Styreeni on edullinen. Sopivia konjugoituja dieenejä
ovat butadieeni ja isopreeni.

20 Lohkokopolymeerin keskimääräinen moolimassa on
yleisesti alueella noin 45 000 - 260 000 g/mol, keskimää-
räisten moolimassojen alueella noin 50 000 - 125 000 g/mol
ollessa edullisia.

Propeenipolymeerimateriaali, joka oksastetaan poly-
25 meroituvalla monomeerillä (monomeereillä) jotka polymeroi-
tuessaan muodostavat kumimaisen polymeerin (polymeerejä)
joiden T_g on alle 20 °C, voi olla sama propeenipolymeeri-
materiaali joka määriteltiin komponentin (A) oksaskopoly-
meerille. Esimerkkejä tällaisista polymeroituvista mono-
30 meereistä ovat butyyliakrylaatti, etyyliheksyyliakrylaat-
ti, butyyliakrylaatti/butyylietakrylaatti, butyyliakry-
laatti/etyyliheksyyliakrylaatti ja etyyliheksyyliakrylaat-
ti/butyylietakrylaatti. Edullisia ovat butyyliakrylaatti
ja butyyliakrylaatti/butyylietakrylaatti.

Tämä kumikomponentti on läsnä määränä 2 - 40 %, ja edullisesti 5 - 25 %.

Tämän keksinnön mukaisen koostumuksen komponenttien (A) ja (C) oksaskopolymeeri voidaan valmistaa minkä tahansa erilaisista menetelmistä mukaan. Eräs näistä menetelmistä käsittää aktiivisten oksastuskohtien muodostamisen propeenipolymeerimateriaaliin joko oksastavan monomeerin läsnä ollessa tai käsittely monomeerilla suoritetaan tämän jälkeen. Oksastuskohdat voidaan tuottaa käsittelemällä peroksidilla tai muulla kemiallisella yhdisteellä joka on vapaaradikaalipolymerointi-initiaattori, tai säteilyttämällä suurienergisellä ionisoivalla säteilyllä. Polymeeriin kemiallisen tai säteilytyskäsittelyn seurauksena muodostuneet vapaat radikaalit muodostavat aktiiviset oksastumiskohdat polymeeriin ja initioivat monomeerin polymeroitumisen näissä kohdissa. Oksaskopolymeerit, jotka on valmistettu peroksidi-initioidulla oksastusmenetelmällä, ovat edullisia.

Peroksidi-initioidussa menetelmässä propeenipolymeerimateriaalia käsitellään lämpötilassa noin 60 °C - noin 125 °C, edullisesti noin 80 - 120 °C, noin 0,1 - 6, edullisesti noin 0,2 - 3,0 pph:lla (paino-osaa 100 painoosaa propeenipolymeerimateriaalia kohti) initiaattoria, jonka hajoamisen puoliintumisaika on noin 1 - 240, edullisesti noin 5 - 100 ja edullisemmin noin 10 - 40 minuuttia käytetyssä lämpötilassa. Orgaaniset peroksidit, ja erityisesti ne jotka muodostavat alkoksiradikaaleja, muodostavat edullisen initiaattoreiden luokan. Näitä ovat asyyliperoksidit, kuten bentsoyyli- ja dibentsoyyliperoksidit; dialkyyli- ja aralkyyliperoksidit, kuten di-t-butyyliperoksidi, dikumyyliperoksidi, kumyylibutyyliperoksidi, 1,1-di-t-butyyliperoksi-3,5,5-trimetyylisykloheksaani, 2,5-dimetyyli-2,5-di-t-butyyliperoksiheksaani, ja bis(alfa-t-butyyliperoksi-isopropyylibentseeni); peroksiesterit kuten t-butyyliperoksipivalaatti, t-butyyliperbentsoaatti, 2,5-dime-

tyyliheksyyli-2,5-di(perbentsoaatti), t-butyylidi(perfta-
laatti), t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti ja 1,1-di-
metyyli-3-hydroksibutyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti;
sekä peroksidikarbonaatit, kuten di(2-etyyliheksyyli)perok-
sidikarbonaatti, di(n-propyyli)peroksidikarbonaatti, ja
5 di(4-t-butyylisykloheksyyli)peroksidikarbonaatti.

Initiaattorikäsittelyvaiheen aikana tai sen jäl-
keen, mahdollisesti myös osittain yhtä aikaa, propeenipo-
lymeerimateriaalia käsitellään noin 10 - 70 paino-%:lla
10 oksastavaa monomeeriä (monomeerejä), perustuen käytetyn
propeenipolymeerimateriaalin ja oksastavan monomeerin (mo-
nomeerien) kokonaispainoon, lisäysnopeudella joka ei ylitä
arvoa noin 4,5, edullisesti ei ylitä arvoa noin 4,0, ja
edullisemmin ei ylitä arvoa noin 3,0 pph minuutissa mis-
15 sään monomeerin lisäysvaiheessa. Jos monomeeri lisätään
initiaattorin lisäysjakson jälkeen, on edullista että ini-
tiaattorin ja monomeerin lisäysjaksoja ei erota enempää
kuin noin 2,5 initiaattorin puoliintumisaikaa.

Oksastusjakson jälkeen reagoimaton monomeeri pois-
tetaan saadusta oksastetusta propeenipolymeerimateriaalis-
ta, ja reagoimaton initiaattori hajotetaan ja mahdolliset
jäljellä olevat vapaat radikaalit deaktivoidaan, edulli-
sesti lämmittämällä, yleensä lämpötilaan joka on vähintään
noin 110 °C ainakin noin 5 minuutin ajaksi, edullisesti
25 ainakin noin 120 °C:ssa ainakin noin 20 minuutin ajan.
Koko prosessin ajan ylläpidetään olennaisesti hapettamaton
ympäristö.

Ilmaisu "olennaisesti hapettamaton", tässä käytet-
tynä kuvaamassa ympäristöä tai kaasukehää jolle propeenipolymeerimateriaali altistuu, tarkoittaa ympäristöä, jossa
30 aktiivisen hapen pitoisuus, eli sellaisessa muodossa ole-
van hapen pitoisuus, joka reagoi polymeerimateriaalissa
olevien vapaiden radikaalien kanssa, on pienempi kuin noin
15 %, edullisesti alle noin 5 %, ja edullisimmin alle noin
35 1 % tilavuudesta. Edullisin aktiivisen hapen pitoisuus on

0,004 tilavuus-% tai vähemmän. Näillä rajoituksilla hapettamaton kaasukehä voi olla mitä tahansa kaasua, tai kaasuseosta, joka on hapettumisen kannalta inerttiä propeenipolymeerimateriaalissa olevia vapaita radikaaleja kohtaan, esim. typpeä, argonia, heliumia tai hiilidioksidia.

Menetelmässä, jossa aktiiviset oksastuskohdat tuotetaan säteilyttämällä, propeenipolymeerimateriaalia säteilytetään lämpötilassa joka on alueella 10 - 85 °C suurienergisellä ionisoivalla säteilyllä, ja säteilytetty polymeerimateriaali käsitellään, lämpötilassa noin 10 - 100 °C, edullisesti noin 10 - 70 °C, ja edullisemmin noin 10 - 50 °C, ainakin noin 3 minuutin ajan, edullisesti ainakin noin 10 minuutin ajan puolipanosmenetelmässä ja edullisesti noin 30 - 60 minuutin ajan jatkuvassa menetelmässä, noin 10 - 70 paino-%:lla oksastavaa monomeeriä (monomeerejä), perustuen käytetyn propeenipolymeerimateriaalin ja oksastavan monomeerin (monomeerien) kokonaispaineeseen. Tämän jälkeen, samanaikaisesti tai peräkkäin valinnaisessa järjestyksessä, pääosin kaikki jäljellä olevat vapaat radikaalit saadussa oksastetussa propeenipolymeerimateriaalissa deaktivoitetaan ja mahdollinen reagoimaton monomeeri poistetaan materiaalista. Propeenipolymeerimateriaali pidetään olennaisesti hapettamattomassa ympäristössä, esim. inertissä kaasussa, koko prosessin ajan ainakin siihen asti kunnes jäljellä olevien vapaiden radikaalien deaktivointi on suoritettu. Vapaiden radikaalien deaktivointi suoritetaan edullisesti lämmittämällä, esim. lämpötiloihin jotka ovat vähintään noin 110 °C, edullisesti vähintään noin 120 °C, yleensä vähintään noin 20 minuutin ajaksi.

Sopivia partikkelimaisia muotoja oksastetusta propeenipolymeerimateriaalista ovat jauhe, hiutaleet, granulaatit, pallot, kuutiot ja vastaavat. Pallomaiset partikkelimaiset muodot jotka on valmistettu propeenipolymeeri-

materiaalista jonka huokostilavuusosuus on vähintään noin 0,07, ovat edullisia.

Edullisin käytettäväksi tämän keksinnön mukaisessa koostumuksessa on oksaskopolymeeri tasaisesti oksastettujen partikkeleiden muodossa, jotka on saatu propeenipolymeripartikkeleista joilla on (a) huokosten tilavuusosuus vähintään noin 0,07, missä enemmän kuin 40 %:lla huokosista halkaisija on suurempi kuin 1 μm ; (b) pinnan ala vähintään 0,1 m^2/g ; ja (c) painokeskimääräinen halkaisija alueella noin 0,4 - 7 mm. Tällainen propeenipolymerimateriaali on kaupallisesti saatavilla HIMONT:ilta, Italia S.r.l.

Tämän keksinnön mukaisissa täytetyissä koostumuksissa talkki, kalsiumkarbonaatti, silikaattitäyteaine tai näiden seos on edullisesti läsnä määränä noin 25 - 70 pph tämän keksinnön mukaisesta koostumuksesta. Tällaisen talkki-, kalsiumkarbonaatti- tai silikaattitäyteaineen keskimääräinen partikkelikoko on edullisesti 0,5 - 2 μm ja edullisimmin 0,5 - 1,5 μm .

Mitä tahansa orgaanista yhdistettä joka, kun sitä pinnoitetaan täyteainepartikkelille riittävänä määränä tuottamaan ohuen pinnoitteen olennaisesti koko täyteainepartikkelin pinnalle, pienentää partikkelin adheesiota polymeerimatriisiin johon täyteainepartikkeli sekoitetaan, voidaan käyttää pinnoittamaan tämän keksinnön mukaisessa käytännössä käyttökelpoisia täyteainepartikkeleita, kuten esimerkiksi tyydyttyneitä ja tyydyttymättömiä rasvahappoja ja niiden ryhmän 1a ja 2a metallisuoloja, joissa alkyyli- tai alkyleeniryhmässä on 10 - 32 hiiliatomia, sitoutuneena karboksyylihappo- tai karboksyylihapon suolaradikaaliin. Tyypillisiä rasvahappoja ovat lauryyli-, myristiini-, palmitiini-, steariini-, nondekyyli-, hyeeni-, melissi-, hypogeei-, oleiini-, linoleiini- ja linoliinihapot. Tällaisten rasvahappojen suoloja ovat kalsium-, natrium- ja kaliumsuolat.

Muita täyteaineita ja lujiteaineita, esim. hiili-
mustaa ja lasikuituja, samoin kuin epäorgaanisia jauheita,
kuten muita kalsiumkarbonaatteja ja talkkeja (eli muita
kuin edellä kuvattiin tämän keksinnön mukaisten täytetty-
5 jen koostumusten yhteydessä), kiillettä ja lasia voidaan
sisällyttää tämän keksinnön mukaisiin koostumuksiin pitoi-
suusmäärinä korkeintaan noin 80 paino-osaa 100 paino-osaa
A + B + C:tä kohti.

Koostumuksen komponentit voidaan seostaa tai se-
10 koittaa millä tahansa tavanomaisella sekoituslaitteella,
kuten ekstruuderilla tai Banbury-sekoittimella.

Tätä keksintöä kuvataan tarkemmin yksityiskohdin
seuraavilla tämän keksinnön mukaisilla esimerkeillä.

Taulukoissa esitetyt fysikaaliset ominaisuudet mi-
15 tattiin seuraavilla menetelmillä:

	Joustomoduli	ASTM D-790 ja D-618, Menetelmä A (vetopään nopeus 0,5 in/min ja muovatun T-tangon kes- kiosasta)
20	Joustolujuus	ASTM D-638, Menetelmä A (muo- vatun T-tangon keskiosasta)
	Lovettu Izod	ASTM D-256-87
25	Sulavirtausnopeus (MFR)	ASTM D-1238, Kohta L
	Huokoisuus	Määritetty elohopeaporosimet- ritekniikalla jossa mitataan 30 partikkelien absorboiman elo- hopean tilavuus, jolloin ab- sorboituneen elohopean tila- vuus vastaa huokosten tila- vuutta.
35	% Ksyleeniin liukeneva osuus lämpötilassa 25°C	Määritettiin liuottamalla 2 g polymeeriä 200 ml:aan ksy- leeniä 135 °C:ssa, jäähdyttä- mällä vakio­lämpötilahauteessa 40 22 °C:seen ja suodattamalla läpi nopeasta suodatinpaperis- ta. Osa suodoksesta haihdutet- tiin kuivaksi, jäännös punnit- tiin ja liuonneen osan paino-% 45 laskettiin

Moolimassajakautuma
(Mw/Mn)

Määritettiin Waters 150-C
ALC/GPC-laitteella trikloori-
bentseenissä 145 °C:ssa diffe-
rentiaalitaiteterroinilmaisi-
mella

5

[η] rajaviskositeetti

Määritettiin tetrahydronafta-
leenissä 135 °C:ssa

10

Alla esitetyissä esimerkeissä käytetyt propeenipo-
lymeerimateriaalit, joilla on leveä moolimassajakautuma,
valmistettiin seuraavalla yleisellä menetelmällä.

Katalyytin valmistaminen

15

Reaktoriin joka oli varustettu sekoittajalla, iner-
tissä kaasukehässä, lisättiin 28,4 g MgCl_2 :a, 49,5 g vede-
töntä etanolia, 100 ml ROL OB/30-vaseliiniöljyä, 100 ml
silikoniöljyä jonka viskositeetti oli 1260 kg/h·m (350
cP), ja sisältöä lämmitettiin 120 °C:ssa kunnes MgCl_2 oli
liuennut. Sitten kuuma reaktioseos siirrettiin reaktoriin
joka sisälsi 150 ml vaseliiniöljyä ja 150 ml silikonöljyä
ja joka oli varustettu Ultra Turrax T-45-sekoittimella.

20

Lämpötila pidettiin 120 °C:ssa samalla kun seosta sekoi-
tettiin 3 minuutin ajan 3 000 rpm nopeudella. Sitten seos
laskettiin reaktoriin joka oli varustettu sekoittimella ja
sisälsi 1 000 ml vedetöntä n-heptaania ja jäähdytettiin

25

0 °C:seen. Saadut partikkelit otettiin talteen suodatta-
malla, pestiin 500 ml:lla n-hekseenia ja lämmitettiin as-
teittain 180 °C:seen typpivirrassa, siten saaden aikaan
alkoholipitoisuuden aleneminen 3 moolista 2,1 mooliin yhtä
moolia MgCl_2 :a kohti. Sitten 25 g näin saatua adduktia

30

siirrettiin reaktoriin joka oli varustettu sekoittimella
ja sisälsi 625 ml TiCl_4 :a, 0 °C:ssa, sekoitettuna, lämmit-
tään seos 100 °C:seen yhden tunnin jakson aikana. Kun läm-
pötila saavutti 40 °C lisättiin sellainen määrä di-isobu-
tyyliftalaattia, että magnesium/ftalaatti-moolisuhde sai
arvon 8.

35

Seosta lämmitettiin 100 °C:seen kahden tunnin ajan
sekoittaen, ja sitten kiintoaineen annettiin laskeutua.

Kuuma neste poistettiin lapolla. Sitten lisättiin 550 mlTiCl₄:a ja seos lämmitettiin 120 °C:seen yhdeksi tunniksi sekoittaen, sitten kiintoaineen annettiin laskeutua. Neste poistettiin lapolla ja kiintoaine pestiin 6 kertaa
5 200 ml:lla n-heksaania kullakin kerralla 60 °C:ssa, ja sen jälkeen kolme kertaa ympäristön lämpötilassa.

Polymerointi

Polymerointi suoritettiin jatkuvatoimisesti sarjassa reaktoreita jotka oli varustettu välineillä välittömästi edeltävästä reaktorista tulevan tuotteen siirtämiseksi
10 välittömästi seuraavaan reaktoriin.

Kaasufaasista analysoitiin vety ja monomeeri jatkuvatoimisesti ja niitä syötettiin sellaisella tavalla, että halutut pitoisuudet pysyivät vakiona.

15 Trietyylialumiini (TEAL) aktivaattorin ja disyklopentyylidimetoksisilaanin seosta (TEAL/silaani-painosuhte on esitetty taulukossa A) kontaktoitiin edellä valmistetun kiinteään katalyyttikomponentin kanssa astiassa 40 °C:ssa 13 minuutin ajan, sellaisella tavalla että TEAL/Ti-moolisuhde oli 80.
20

Sitten katalyytti siirrettiin reaktoriin joka sisälsi ylimäärän nestemäistä propeenaa, ja esipolymeroitiin 20 °C:ssa ajan joka oli välillä 1,5 - 2 minuuttia.

25 Sitten esipolymeeri siirrettiin toiseen reaktoriin, missä polymeroituminen tapahtui kaasufaasissa muodostaen fraktion (A).

Edellä mainitun reaktorin tuote syötettiin toiseen reaktoriin kaasufaasissa ja lopuksi toisen reaktorin tuote syötettiin kolmanteen reaktoriin kaasufaasissa fraktion (B) muodostamiseksi.
30

Tämän keksinnön esimerkkien mukaisissa koostumuksissa käytetyn leveän moolimassajakautuman polypropeenin (BMWD-PP) valmistukseen liittyvät toimintaolosuhteet ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty alla taulukossa A.



Taulukko A jatkuu

Kolmas reaktori kaasufaasisissa				
Lämpötila, °C	80	80	80	55
Paine, Pa (atm)	2431800 (24)	2431800 (24)	2431800 (24)	1621200 (16)
Viipymäaika, min	46,0	46,2	51,3	35,9
H ₂ /C ₃ (mol)	0,491	0,199	0,491	0,210
C ₂ /C ₂ +C ₃ (mol)	---	---	---	---

Taulukko B

BMW-D-PP

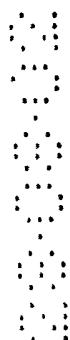
	-1	-2	-3	-4	-5
5	Ensimmäinen reaktori kaasufaasissa				
	MFR, g/10 min	---	---	---	47,6 0,20
	[η], dl/g	5,75	5,8	4,8	0,64 3,20
	Polym.tuotettu, p-%	23,80	16,00	43,20	43,8 35,9
10	Toinen reaktori kaasufaasissa				
	MFR, g/10 min	13,93	2,59	2,75	42 7,1
	[η], dl/g	1,75	2,47	2,35	1,56 ---
	Ksylv. liukenematon, %	---	---	---	---
	Mw/Mn	---	---	---	---
15	Polymeeriä, p-% polym. kokonaismäärästä tuotettu	60,20	61,10	33,10	26,2 64,1
	Kolmas reaktori kaasufaasissa, lopullinen tuote				
	MFR, g/10 min	32,1	3,5	3,1	10 ---
	[η], dl/g	1,55	2,23	1,98	1,89 ---
20	Ksylv. liukenematon, %	96,5	98,2	98,4	---
	Mw/Mn	23,5	40	14	---
	Polym. tuotettu, p-%	16,00	25,10	23,70	30,00 ---

25 **Esimerkit 1 - 5 ja vertailuesimerkit 1 ja 2**

Tämän keksinnön mukaisia koostumuksia valmistettiin yleisellä menetelmällä joka käsitti propeenipolymeerimateriaalin oksaskopolymeerin, leveän moolimassajakautuman polypropeenin, eteeni-propeenikopolymeerikumin ja monoalkenyyliaromaattisen hiilivedyn-konjugoidun dieenin lohkokopolymeerin hydratun tuotteen, kuten on esitetty taulukossa 1, sekä stabilointipaketin, joka sisälsi 0,5 pph kalsiumstearaattia, 0,075 pph Irganox 1010-stabilointiainetta ja 0,075 pph Sandostab P-EPQ-stabilointiainetta, sekoittamisen rummussa kunnes saatiin tasainen seos, noin yhden minuutin ajan. Seos ekstrudoitiin 246,1 °C:ssa (475 °F) ja nopeudella 350

rpm ja 14,74 kg/h (32,5 lb/h) alipaineakaasutetussa, kapenevassa, samaan suuntaan pyörivässä, lomittuvassa 30 mm:n kaksiruuviekstruuderissa jonka valmistaja oli Leistritz. Valmistettu seos ruiskupuristettiin 45,2 g:n
5 (1,5 unssin), 23 680 kg (25 US-ton) Battenfield-ruiskupuristuskoneella jonka sylinterin lämpötila oli 246,1 °C (475 °F) ja muotin lämpötila 57,2 °C (135 °F). Muovaussykli veto- ja taivutustangoille käsitti 10 sekunnin ruiskutusajan, 20 sekunnin jäähdytysajan ja 2
10 sekunnin muotin avautumisajan maksimiruiskutusnopeudella (asetus 15) ja ruuvin nopeuden asetuksella 2.

Vertailuesimerkit 1 ja 2 valmistettiin käyttäen taulukossa 1 esitettyjä aineksia edellä kuvatun menetelyn mukaan.



Taulukko 1

Ainekset	Esimerkit				Vertailuesimerkit	
	1	2	3	4	1	2
PP-g-PS ¹	75	60	42,5	25	85	--
PMWD-PP-2 ²	10	25	42,5	60	--	85
Dutral C0059 ³	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Kraton G-1652 ⁴	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Taivutusmoduli, MPa	1445	1410	1452	1417	1445	1603
(kpsi)	(210)	(205)	(211)	(206)	(210)	(233)
Lov.Izod @23°C, J/m	370	697	767	804	316	129
(ft-lb/in)	(6,9)	(13,0)	(14,3)	(15,0)	(5,9)	(2,4)

¹ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 5,8, huokoisuus 0,35 cm³/g, 93,8 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksastettu styreenillä, lisäysmäärä 84 pph, 2,0 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastus-lämpötila 115 °C, styreenin syöttönopeus 1,0 pph/min 84 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,048 pph/min), 30 min pito 115 °C:ssa, kuivaus 135 °C:ssa 180 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalle lisäysmenetelmällä.

² Leveän moolimassajakautuman propeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,5, huokoisuus 0,12 cm³/g, 98,2 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 40.

³ Eteeni-propeenikopolymeerikumi jonka eteenipitoisuus on 57 % ja rajaviskositeetti 3,37 dl/g, valmistaja Dutral.

⁴ Hydrattu styreeni/butadieeni/styreeni-trilohkokopolymeeri, jossa on 29 % styreeniä ja 71 % eteeni-buteenikumikeskilohkoa, valmistaja Shell Chemical Company.

Kuten taulukossa 1 on esitetty, esiintyy tämän keksinnön mukaisilla koostumuksilla jotka sisältävät BMW-PP:tä ja oksaskopolymeeriä, iskulujuuden lisääntymistä verrattuna vertailuesimerkkeihin jotka sisältävät pelkästään BMW-PP:tä tai lohkokopolymeeriä.

Esimerkit 6 - 9

Taulukossa 2 esitetyt koostumukset valmistettiin yleisellä menettelyllä, jota käytettiin esimerkkien 1 - 5 koostumuksissa, paitsi että eteeni-propeenikumin suhdetta hydrattuun monoalkenyyliaromaattinen hiilivety-konjugoitu dieeni-lohkokopolymeeriin muuteltiin.

Taulukko 2

Ainekset

Ainekset	Esimerkit			
	6	7	8	9
PP-g-PS ¹	42,5	42,5	42,5	42,5
PMWD-PP-2 ²	42,5	42,5	42,5	42,5
Dutral C0059 ³	12	9	6	3
Kraton G-1652 ⁴	3	6	9	12
Taivutusmoduli, MPa	1624	1479	1369	1355
(kpsi)	(236)	(215)	(199)	(197)
Lov. Izod @23°C, J/m	413	756	799	762
(ft-lb/in)	7,7	14,1	14,9	14,2

¹ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 5,8, huokoisuus 0,35 cm³/g, 93,8 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksastettu styreenillä, lisäysmäärä 84 pph, 2,0 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksas-tuslämpötila 115 °C, styreenin syöttönopeus 1,0 pph/min 84 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,048 pph/min), 30 min pito 115 °C:ssa, kuivaus 135 °C:ssa 180 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalle lisäysmenetelmälä.

² Leveän moolimassajakautuman propeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,5, huokoisuus 0,12 cm³/g, 98,2 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 40.

³ Eteeni-propeenikopolymeerikumi jonka eteenipitoisuus on 57 % ja rajaviskositeetti 3,37 dl/g, valmistaja Dutral.

⁴ Hydrattu styreeni/butadieeni/styreeni-trilohkokopolymeeri, jossa on 29 % styreeniä ja 71 % eteeni-buteenikumikeskilohkoa, valmistaja Shell Chemical Company.

Taulukko 3

Ainekset	Esimerkit			Vertailuesimerkit		
	10	11	12	3	4	5
PP-g-PS ¹	28,5	17,1	11,4	95	--	11,4
PMWD-PP-2 ²	66,5	77,9	83,6	--	95	--
Polypropeeni ³	--	--	--	--	--	83,6
Polysar 306P ⁴	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Kraton G-1652 ⁵	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Taivutusmoduli, MPa	2250	2195	2133	2250	1899	1637
(kpsi)	(327)	(319)	(310)	(327)	(276)	(238)
Taivutuslujuus, MPa	72,4	65,5	61,5	74,1	56,8	54,2
(psi)	(10520)	(9517)	(8945)	(10770)	(8260)	(7866)
Lov.Izod @23°C, J/m	107	107	123	21,5	145	145
(ft-lb/in)	(2,0)	(2,0)	(2,3)	(0,4)	(1,5)	(2,7)

¹ polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 14,1, huokoisuus 0,61 cm³/g, 97 % ksyleenin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksastettu styreenillä, lisäysmäärä 85 pph, 1,65 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 120 °C, styreenin syötönopeus 1,0 pph/min 85 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,0388 pph/min), 30 min pito 120 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 180 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalla lisäysmenetelmällä.

² Leveän moolimassajakautuman propeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,5, huokoisuus 0,12 cm³/g, 98,2 % ksyleenin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 40.

³ Polypropeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 5,8, huokoisuus 0,35 cm³/g, 93,8 % ksyleenin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8.

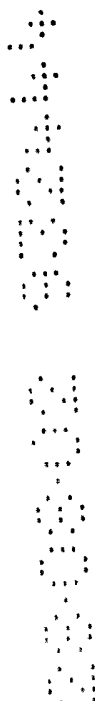
⁴ Eteeni-propeenikopolymeerikumi jonka eteenipitoisuus on 57 %, valmistaja Polysar Corporation.

⁵ Hydrattu styreeni/butadieeni/styreeni-trilohkokopolymeeri, jossa on 29 % styreeniä ja 71 % eteeni-buteenia.

Kuten taulukossa 3 on esitetty, on tämän keksinnön mukaisilla koostumuksilla, jotka sisältävät leveään mooli-massajakautuman polypropeenaa, parantunut iskulujuus/jäykkyys, verrattuna vertailuesimerkkien koostumuksiin jotka
5 sisältävät ainoastaan tavanomaista polypropeenaa.

Esimerkit 13 - 15 ja vertailuesimerkit 6 - 10

Valmistettiin taulukossa 4 esitetyt koostumukset esimerkeissä 10 - 12 käytetyn yleisen menettelyn mukaisesti.



Taulukko 4

Ainekset

Ainekset	Esimerkit			Vertailuesimerkit				
	13	14	15	6	7	8	9	10
PP-g-PS ¹	25,5	15,3	10,2	85	--	10,2	10,2	10,2
BMWD-PP ²	59,5	69,7	74,8	--	85	--	--	--
Polypropeeni ³	--	--	--	--	--	74,8	--	--
Profax 6901 ⁴	--	--	--	--	--	--	74,8	--
Profax 6301 ⁵	--	--	--	--	--	--	--	74,8
Polysar 306P ⁶	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Kraton G-1652 ⁷	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Taivutusmoduli, MPa	1658	1686	1631	1720	1624	1245	1004	1452
(kpsi)	(241)	(245)	(237)	(250)	(236)	(181)	(146)	(211)
Taivutuslujuus, MPa	47,2	51,1	47,2	53,9	47,4	41,4	33,0	45,3
(psi)	(6865)	(7428)	(6862)	(7838)	(6887)	(6021)	(4790)	(6590)
Lov. Izod, @23°C, J/m	842	821	804	161	338	858	890	177
(ft-lb/in)	(15,7)	(15,3)	(15)	(3)	(6,3)	(16)	(16,6)	(3,3)

32

¹ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 14,1, huokoisuus 0,61 cm³/g, 97 % ksyleeniin liukenematon huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksastettu styreenillä, lisäysmäärä 85 pph, 1,65 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butylperoksi-2-etyyliheksanoaatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 120 °C, styreenin syöttönopeus 1,0 pph/min 85 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,0388 pph/min), 30 min pito 120 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 180 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalle lisäysmenetelmällä.

² Leveän moolimassajakautuman propeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,5, huokoisuus 0,12 cm³/g, 98,2 % ksyleeniin liukenematon huoneenlämpötilassa, Mw/Mn = 40.

³ Polypropeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 5,8, huokoisuus 0,35 cm³/g, 93,8 % ksyleeniin liukenematon huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8.

⁴ Polypropeenihomopolymeeri, MFR 0,2, 96 % ksyleeniin liukenematon huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 6,5, saatavilla kaupallisesti HIMONT, U.S.A., Inc.:lta.

⁵ Polypropeenihomopolymeeri, MFR 12, 96 % ksyleeniin liukenematon huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 6,5, saatavilla kaupallisesti HIMONT, U.S.A., Inc.:lta.

⁶ Eteeni-propeenikopolymeerikumi jonka eteenipitoisuus on 57 %, valmistaja Polysar Corporation.

⁷ Hydrattu styreeni/butadieeni/styreeni-trilohkokopolymeeri, jossa on 29 % styreeniä ja 71 % eteeni-buteenikumi-keskilohkoa, valmistaja Shell Chemical Company.

5 Taulukossa 4 vertailuesimerkkien 8 - 10 koostumuksilla, jotka sisältävät oksaskopolyymeeriä, tavanomaista polypropeenaa, EPR:ää ja Kratonia, on parantunut iskulujuus verrattuna vertailuesimerkkeihin 6 ja 7, jotka eivät sisällä polypropeenaa, modulissa on kuitenkin huomattava pudotus. Toisaalta tämän keksinnön mukaisilla koostumuksilla on kohonnut iskulujuus ja moduli on olennaiselta osin säilynyt.

Esimerkit 16 - 19 ja vertailuesimerkki 11

10 Taulukossa 5 esitetyt koostumukset valmistettiin taulukon 3 esimerkkien mukaisella yleisellä menettelyllä, paitsi että sulan lämpötila ekstruusion aikana oli 229,4 °C (445 °F) ja stabilointipaketti oli 0,25 pph DSTDP:tä, 0,1 pph Irganox 1010:aa ja 0,08 pph PEP-Q:ta.

Taulukko 5

Ainekset	Esimerkit			Vertailuesimerkki
	16	17	18	11
PP-g-PS ¹	43,5	30,5	21,5	87
BMW-PP-2 ²	43,5	56,5	65,5	--
Polysar 306P ³	6,5	6,5	6,5	6,5
Kraton G-1652 ⁴	6,5	6,5	6,5	6,5
Taivutusmoduli, MPa	1569	1644	1576	1555
(kpsi)	(228)	(239)	(229)	(226)
Lov. Izod @23°C, J/m	601	660	676	172
(ft-lb/in)	(11,2)	(12,3)	(12,6)	(3,2)

¹ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 9,1, huokoisuus 0,53 cm³/g, 97,8 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,5), oksastettu styreenillä, lisäysmäärä 52 pph, 1,05 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 120 °C, styreenin syöttönopeus 1,0 pph/min 52 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,040 pph/min), 30 min pito 120 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 180 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalle lisäysmenetelmällä.

² Leveän moolimassajakautuman propeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,5, huokoisuus 0,12 cm³/g, 98,2 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 40.

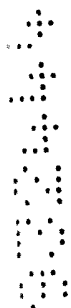
³ Eteeni-propeenikopolymeerikumi jonka eteenipitoisuus on 57 %, valmistaja Polysar Corporation.

⁴ Hydrattu styreeni/butadieeni/styreeni-trilohkokopolymeeri, jossa on 29 % styreeniä ja 71 % eteeni-buteenikumi-keskilohkoa, valmistaja Shell Chemical Company.

Taulukosta 5 voidaan nähdä, että voidaan käyttää pienempiä määriä oksaskopolymeeriä ja silti saada aikaan koostumuksia joilla on parantunut iskulujuus/jäykkyys.

Esimerkit 20 - 23 ja vertailuesimerkit 12 - 16

- 5 Valmistettiin taulukossa 6 esitetyt koostumukset taulukon 3 koostumuksissa käytetyn yleisen menettelyn mukaisesti, paitsi että käytettiin erilaista leveän mooli-massajakautuman polypropeenaa.



The figure consists of 12 diagrams arranged in two columns of six. Each diagram shows a 5x5 grid of points, with some points filled in black and others empty. The diagrams are labeled with numbers 1 through 12. The left column shows the initial stages of growth, starting from a single point (1) and expanding to a 3x3 grid (6). The right column shows more complex, branching structures, starting from a 3x3 grid (7) and expanding to a 5x5 grid (12). The diagrams are labeled with numbers 1 through 12.

Esimerkki

Ainekset	Esimerkit			Vertailuesimerkit					
	20	21	22	23	12	13	14	15	16
PP-g-PS ¹	40	37,5	24	22,5	80	75	--	--	--
BMW D-PP-2 ²	40	37,5	56	52,5	--	--	80	75	--
Profax 8501 ³	--	--	--	--	--	--	--	--	100
Polysar 306P ⁴	10	12,5	10	12,5	10	12,5	10	12,5	--
Kraton G-1652 ⁵	10	12,5	10	12,5	10	12,5	10	12,5	--
Taivutusmoduli, MPa (kpsi)	1445 (210)	1245 (181)	1472 (214)	1293 (188)	1472 (214)	1197 (174)	1541 (224)	1376 (200)	963 (140)
Taivutuslujuus, MPa (psi)	37,5 (5448)	31,1 (4521)	39,1 (5676)	31,6 (4588)	39,0 (5669)	31,6 (4587)	41,8 (6075)	36,4 (5284)	31,4 (4568)
Lov. Izod, J/m (ft-lb/in)	735	778	831	783	526	617	300	542	445
@ 23 °C	(13,7)	(14,5)	(15,5)	(14,6)	(9,8)	(11,5)	(5,6)	(10,1)	(8,3)
	440	762	499	713	204	574	69,7	134	107
0 °C	(8,2)	(14,2)	(9,3)	(13,3)	(3,8)	(10,7)	(1,3)	(2,5)	(2)
	113	590	102	493	91	182	--	--	75
-18 °C	(2,1)	(11)	(1,9)	(9,2)	(1,7)	(3,4)	--	--	(1,4)
	75	118	64	107	--	91	--	--	--
-29 °C	(1,4)	(2,2)	(1,2)	(2)	--	(1,7)	--	--	--

¹ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 14,1, huokoisuus 0,61 cm³/g, 97 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksastettu styreenillä, lisäysmäärä 85 pph, 1,65 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksa-noaatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 120 °C, styreenin syöttönopeus 1,0 pph/min 85 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,0388 pph/min), 30 min pito 120 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 180 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatku-valla lisäysmenetelmällä.

² Leveän moolimassajakautuman propeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,1, huo-koisuus 0,13 cm³/g, 98,4 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 14.

³ Iskunkestävä eteeni-propeenikumilla modifioitu polypropeenihomopolymeeri, jonka eteenipitoisuus on 25 %, saatavissa kaupallisesti HIMONT, U.S.A., Inc.:lta.

⁴ Eteeni-propeenikopolymeerikumi jonka eteenipitoisuus on 57 %, valmistaja Polysar Corporation.

⁵ Hydrattu styreeni/butadieeni/styreeni-trilohkokopolymeeri, jossa on 29 % styreeniä ja 71 % eteeni-buteenikumi-keskilohkoa, valmistaja Shell Chemical Company.

Taulukon 6 koostumukset osoittavat tämän keksinnön mukaisten koostumusten iskulujuusominaisuudet matalissa lämpötiloissa verrattuna koostumuksiin jotka sisältävät styreenioksastettua polypropeenaa tai leveän moolimassajakautuman polypropeenaa ja kumia; sekä pelkästään iskunkestävällä eteeni-propeenikumilla iskulujuudeltaan modifioitua polypropeenaa.

Esimerkit 24 - 27

Taulukossa 7 esitetyt koostumukset valmistettiin taulukon 1 koostumuksissa käytetyllä yleisellä menettelyllä, paitsi että esimerkissä 26 käytettiin heterofaasista BMWD-PP:tä eteeni-propeenikopolymeerikumin sijasta, ja esimerkissä 27 käytettiin styreeni/butadieeni/styreeni-tyyppistä lohkokopolymeeriä hydratun styreeni/butadieeni/styreeni-tyyppisen lohkokopolymeerin sijasta.

Taulukko 7Ainekset

Ainekset	Esimerkit			
	24	25	26	27
PP-g-PS ¹	22,5	25,5	25,5	25,5
BMWD-PP-1 ²	52,5	--	--	--
BMWD-PP-3 ³	--	--	53,4	59,5
BMWD-PP-5 ⁴	--	59,5	--	--
BMWD-PP-4 iskulujuusmo- difioitu eteeni-propee- nikopolymeerikumilla	--	--	13,6	--
Polysar 306P ⁶	12,5	7,5	--	7,5
Kraton G-2652 ⁷	12,5	7,5	7,5	--
Kraton D-1101 ⁸	--	--	--	7,5
Taivutusmoduli, MPa (kpsi)	1293 (188)	1582 (230)	1651 (240)	1926 (280)
Taivutuslujuus, MPa (psi)	35,7 (5195)	45,1 (6555)	47,3 (6877)	529 (7695)
Lov. Izod, @23°C, J/m (ft-lb/in)	697 (13)	751 (14)	375 (7)	182 (3,4)

¹ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 14,1, huokoisuus 0,61 cm³/g, 97 % ksyleenin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksastettu styreenillä, lisäysmäärä 85 pph, 1,65 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 120 °C, styreenin syöttönopeus 1,0 pph/min 85 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,0194 pph/min), 30 min pito 120 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 180 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalla lisäysmenetelmällä.

² Leveän moolimassajakautuman propeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 32,1, huokoisuus 0,11 cm³/g, 96,5 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 23,5.

³ Leveän moolimassajakautuman propeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,1, huokoisuus 0,13 cm³/g, 98,4 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 14.

⁴ Leveän moolimassajakautuman propeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 7,1, huokoisuus 0,38 cm³/g, 98,6 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 13.

⁵ Eteeni-propeenikumilla iskulujuusmodifioitu leveän moolimassajakautuman polypropeenihomopolymeeri, jonka eteeni-propeenipitoisuus on 60 %, MFR 10, C₂/C₃ EPR:ssä 65/35, pallomainen muoto.

⁶ Eteeni-propeenikopolymeerikumi, jonka eteenipitoisuus on 57 %, valmistaja Polysar Corporation.

⁷ Hydrattu styreeni/butadieeni/styreeni-kolmilohkokopolymeeri, jossa on 29 % styreeniä ja 71 % eteeni-buteenikumikeskilohkoa, valmistaja Shell Chemical Company.

⁸ Styreeni/butadieeni/styreeni-kolmilohkokopolymeeri, jossa on 31 % styreeniä ja 69 % eteeni-buteenikumikeskilohkoa, valmistaja Shell Chemical Company.

Esimerkit 28 ja 29

Taulukossa 8 esitetyt koostumukset valmistettiin taulukon 7 koostumuksissa käytetyn yleisen menettelyn mukaan paitsi että oksaskopolymeeri, Kraton G-1652-kumi, Polysar 306P EPR ja stabilointipaketti kuivasekoitettiin ja ekstrudoitiin Leistritz-laitteella nopeudella 375 rpm, 15,88 kg/h (35 lb/h) ja 229,4 °C:ssa (445°F), ja pelletettiin. Sitten pelletoitu tuote kuivasekoitettiin BMW-PP-komponentin kanssa ja ekstrudoitiin Leistritz-laitteella nopeudella 375 rpm, 15,88 kg/h, 229,4 °C. Valmistettu seos ruiskupuristettiin 5 unssin Battenfeld-ruiskupuristuskoneella jonka sylinterin lämpötila oli 232,2 °C ja muotin lämpötila 57,2 °C.

Taulukko 8

<u>Ainekset</u>	<u>Esimerkit</u>	
	<u>28</u>	<u>29</u>
PP-g-PS ¹	24	--
PP-g-PS ²	--	24
BMWd-PP-1 ³	56	56
Polysar 306P	10	10
Kraton G-1652	10	10
Taivutusmoduli, MPa	1465	1431
(kpsi)	(213)	(208)
Taivutuslujuus, MPa	41,6	40,5
(psi)	(6040)	(5890)
Iov. Izod, @23 °C, J/m	563	595
(ft-lb/in)	(10,5)	(11,1)

¹ Katso huomautus 1 taulukossa 7.

² Polypropeenihomopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 24,6, huokoisuus 0,51 cm³/g, 98 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 6,5), oksastettu styreenillä, lisäysmäärä 85 pph, 1,65 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 121 °C, styreenin syöttönopeus 0,9 pph/min 94,4 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,035 pph/min), 30 min pito 121 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 180 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalla lisäysmenetelmällä.

³ Katso huomautus 2 taulukossa 7.

Esimerkit 30 - 32

- Taulukossa 9 esitetyt koostumukset valmistettiin taulukon 3 koostumuksissa käytetyllä yleisellä menettelyllä, paitsi että kumikomponentti oli butyyliakrylaatin oksaskopolymeeri polypropeenirungolla Polysar 306P:n ja Kraton G-1652:n sijasta, ja stabilointipakettina käytettiin 0,25 pph DSTDP:tä, 0,07 pph Irganox 1010:aa ja 0,07 pph PEP-Q:ta, ja koostumukset ekstrudoitiin 246,1 °C:ssa (475°F) ja nopeudella 100 rpm alipainekaasutetussa, kapenevassa vastakkaisiin suuntiin pyörivässä kaksiruuviekstruuderissa jonka ruuvit ovat lomittain, valmistaja Haake, ja ruiskupuristuskoneen sylinterin lämpötila oli 232,2 °C, 42,5 g:n (1,5 unssin) Battenfeld-ruiskupuristuskoneessa.

Taulukko 9

Ainekset	Esimerkit	
	30	32
PP-g-PS ¹	36,5	6
PP-g-BA ²	48	48
BMWd-PP ³	15,5	264
Taivutusmoduli, MPa	1782	1830
(kpsi)	(259)	(266)
Taivutuslujuus, MPa	53,7	53,5
(psi)	(7800)	(7770)
Lov. Izod, @23 °C, J/m	150	231
(ft-lb/in)	(2,8)	(4,3)

¹ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 5,8, huokoisuus 0,35 cm³/g, 93,8 % ksyleenin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksastettu styreenillä, 85 pph styreeniä, 2,0 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 121 °C, styreenin syöttönopeus 0,9 pph/min 90 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,0444 pph/min), 30 min pito 121 °C:ssa, kuivaus 135 °C:ssa 180 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalla lisäysmenetelmällä.

² Polypropeeni-homopolymeeri (pallomainen muoto, MFR 4,8, huokoisuus 0,35 cm³/g) oksastettu butyyliakrylaatilla, 30,5 % butyyliakrylaattia, 0,05 pph aktiivista peroksidia (Lupersol 11 t-butyyliperoksidipivalaatti, 75 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 80 °C, butyyliakrylaatin syöttö 44 pph, syöttönopeus 1,0 pph/min 44 min ajan, deaktivointi 120 °C:ssa 30 minuutin ajan, valmistettu erillisillä peräkkäisillä peroksidin ja monomeerin lisäyksillä polymerointimenetelmässä.

³ Leveän moolimassajakautuman polypropeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,5, huokoisuus 0,12 cm³/g, 98,2 % liukenematonta ksyleeniin huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 40.

Esimerkit 33 - 39

- Taulukon 10 mukaiset koostumukset valmistettiin taulukon 5 esimerkkien mukaisesti, paitsi että käytettiin styreeni/akrylonitriilioksastettua polypropeenia styreeni-oksastetun polypropeenin sijasta ja esimerkeissä 36 - 39 hydratun lohkokopolymerin ja leveän moolimassajakautuman polypropeenin esiseosta, Kraton G-1652/BMWD-PP, käytettiin hydratun lohkokopolymerin ja eteeni-propeenikopolymerikumin sijasta; ja esimerkeissä 34 sekä 36 - 39 käytettiin stabilointipakettia joka sisälsi 0,07 % PEP-Q:ta, 0,1 % Irganox 1010:aa ja 0,5 % kalsiumstearaattia, ja esimerkeissä 33 ja 35 käytettiin stabilointipakettia joka sisälsi 0,075 % PEP-Q:ta, 0,075 % Irganox 1010:aa ja 0,5 % kalsiumstearaattia.
- Kraton G-1652/BMWD-PP-esiseos valmistettiin panostamalla 1 200 g:n Banbury-sekoittimeen 50 % Kraton G:tä, 50 % BMWD-PP:tä ja edellä esitettyä stabilointipakettia. Komponentteja sulasekoitettiin 4 minuutin ajan 171,1 °C:ssa. Kaksitelamyllä käyttäen seos puristettiin levyksi ja leikattiin suikaleiksi. Suikaleet jauhettiin murskaksi Cumberland-jauhimessa jossa oli 3/8" seula, ja sitten ne virtaussyötettiin Haake System 90 vastakkaisiin suuntiin pyörivän, täysin lomittuvan kaksiruuviekstruderin suppiloon ja ekstrudoitiin 175 rpm:llä käyttäen porrastettua sylinterin lämpötilaprofiilia välillä 246,1 - 301,7 °C. Ekstrudoitu tuote pelletoitettiin ja sitten siihen sekoitettiin muut taulukossa esitetyt ainekset taulukon 5 mukaisen yleisen menettelyn mukaan.

Taulukko 10

Ainekset

Ainekset	Esimerkit							
	33	34	35	36	37	38	39	
PP-g-PSAN ¹	42,5	--	25,5	--	--	--	--	
PP-g-PSAN ²	--	41	--	44	42,5	42,5	42,5	
BMWD-PP-3 ³	42,5	--	59,5	--	--	--	--	
BMWD-PP-2 ⁴	--	41	--	41,5	40	36,5	37,5	
Polysar G-1652P ⁵	15	18	15	9,5	12,5	9	10	
Kraton G-1652/ BMWD-PP ⁶	--	--	--	5	5	12	10	
Taivutusmoduli, MPa	1823	1582	1837	1651	1507	1555	1589	
(kpsi)	(265)	(230)	(267)	(240)	(219)	(226)	(231)	
Taivutuslujuus, MPa	49,6	43,9	49,6	48,7	44,3	46,2	46,4	
(psi)	(7210)	(6375)	(7215)	(7080)	(6436)	(6720)	(6747)	
Lov. Izod, @23 °C, J/m	107	188	134	139	188	204	193	
(ft-lb/in)	(2)	(3,5)	(2,5)	(2,6)	(3,5)	(3,8)	(3,6)	

¹ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 14,1, huokoisuus 0,61 cm³/g, 97 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksastettu styreeni/akrylonitrilillä (SAN) (painosuhte 3:1), 85 pph lisäysmäärä, 1,07 pph aktiivista peroksidia (Lupersol 11 t-butyyliperoksidipivalaatti, 75 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 90 °C, SAN:in syöttönopeus 1 pph/min 85 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,0126 pph/min), 30 min pito 90 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 120 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalla lisäysmenetelmällä.

² Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 5,8, huokoisuus 0,35 cm³/g, 93,8 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksastettu styreeni/akrylonitrilillä (SAN) (painosuhte 3:1), 85 pph lisäysmäärä, 1,6 pph aktiivista peroksidia (Lupersol 11 t-butyyliperoksidipivalaatti, 75 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 90 °C, SAN:in syöttönopeus 0,5 pph/min 170 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti).

Figure 1 illustrates the movement of particles in a 2D lattice. The top row shows a single particle at (1,1) moving to (1,2) and then (1,3). The bottom row shows a single particle at (1,1) moving to (2,1) and then (3,1).

³ Leveän moolimassajakautuman polypropeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,1, huokoisuus 0,13 cm³/g, 98,4 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 14.

⁴ Leveän moolimassajakautuman polypropeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,5, huokoisuus 0,12 cm³/g, 98,2 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 40.

⁵ Eteeni-propeenikopolymeerikumi, jonka eteenipitoisuus on 57 %, valmistaja Polysar Corporation.

⁶ 50:50-seos hydratusta styreeni/butadieeni/styreeni-trilohkokopolymeeristä jossa on 29 % styreeniä ja 71 % eteeni-buteenikumikeskilohkoa, valmistaja Shell Chemical Company, ja leveän moolimassajakautuman polypropeeni-homopolymeeristä, pallomainen muoto, MFR 3,5, huokoisuus 0,12 cm³/g, 98,2 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 40.

Esimerkit 40 - 42

5 Taulukon 11 mukaiset koostumukset valmistettiin taulukon 3 koostumuksissa käytetyllä yleisellä menettelyllä, paitsi että styreenillä oksastetun kopolymeerin sijasta käytettiin polypropeeniin oksastettua styreeni/metyyylimetakrylaatti/akrylonitriiliä, polypropeenille oksastettua styreeni/metyyylimetakrylaattia tai polypropeenille oksastettua metyyylimetakrylaattia, ja sulaekstruusiolämpötila oli 229,4 °C (445 °F).

Taulukko 11

Ainekset	40	41	42
PP-g-PS/MMA/AN ¹	25,5	--	--
PP-g-PS/MMA ²	--	25,5	--
PP-g-PMMA ³	--	--	25,5
BMWD-PP-3 ⁴	59,5	59,5	59,5
Polysar 306P ⁶	15	7,5	7,5
Kraton G-1652 ⁶	--	7,5	7,5
Taivutusmoduli, MPa	1734	1603	1699
(kpsi)	(252)	(233)	(247)
Taivutuslujuus, MPa	49,4	46,7	48,6
(psi)	(7174)	(6785)	(7063)
Izod, @23 °C, J/m	129	220	649
(ft-lb/in)	(2,4)	(4,1)	(12,1)

¹ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 14,1, huokoisuus 0,0,61 cm³/g, 97 % ksyleenin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksasastettu styreeni/metyylimetakrylaatti/akrylonitriilillä (PS/MMA/AN) (painosuhte 33,73:1:1), 70 pph lisäysmäärä (45,5 pph styreeniä, 12,3 pph MMA, 12,2 pph AN), 1,1 pph aktiivista peroksidia (Lupersol 11 t-butyyliperoksidivalaatti, 75 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 90 °C, PS/MMA/AN:in syöttönopeus 1,0 pph/min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,0157 pph/min), 30 min pito 90 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 30 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalla lisäysmenetelmällä.

² Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 14,1, huokoisuus 0,61 cm³/g, 97 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksyteeni/metyylimetakrylaatilla (PS/MMA) (painosuhte 1:1,5), 70 pph lisäysmäärä (28 pph styreeniä, 42 pph MMA), 1,24 pph aktiivista peroksidia (Lupersol 11

t-butyyliperoksidipivalaatti, 75 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 100 °C, PS/MMA:n syöttönopeus 1,0 pph/min 70 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,018 pph/min), 30 min pito 90 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 120 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalla lisäysmenetelmällä.

³ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 9,1, huokoisuus 0,53 cm³/g, 97,8 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,5), oksastettu metyyylimetakrylaatti/styreenillä (painosuhte 13:1), 70 pph lisäysmäärä (65 pph MMA, 5 pph styreeniä), 1,26 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 115 °C, MMA/PS:n syöttönopeus 1,0 pph/min 70 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,018 pph/min), 30 min pito 115 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 120 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalla lisäysmenetelmällä.

⁴ Leveän moolimassajakautuman polypropeenihomopolymeeri, pallomainen muoto, MFR 3,1, huokoisuus 0,13 cm³/g, 98,4 % liukenematonta ksyleeniin huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 14.

⁵ Eteeni-propeenikopolymeerikumi, jonka eteenipitoisuus on 57 %, valmistaja Polysar Corporation.

⁶ Hydrattu styreeni/butadieeni/styreeni-trilohkokopolymeeri jossa on 29 % styreeniä ja 71 % eteeni-buteenikumikeskilohkoa, valmistaja Shell Chemical Company.

Esimerkit 43 - 44

Nämä esimerkit kuvaavat sellaista tämän keksinnön mukaisten koostumusten valmistamista, joissa on täyteaineita.

5 Taulukossa 12 esitetyjä materiaaleja näitä esimerkkejä varten sekoitettiin Henschel-sekoittajassa kunnes saatiin homogeeninen seos (noin 1 minuutti). Sitten saatu seos seostettiin 30 mm:n Leistritz-kaksiruuviekstruuderissa, jonka ruuvit pyörivät samaan, suuntaan käyttäen panostyyppistä syöttötapaa ruuvin nopeudella 350 rpm, 13,6 -
10 15,9 kg/h syöttönopeutta ja 230 °C (tasaista) lämpötilaprofiilia. Ekstruusiossa ekstrudaatti pelletoititiin tavanomaiseen tapaan.

Vertailuesimerkit 17 - 21 valmistettiin samalla
15 tavalla, paitsi että esimerkkien 20 ja 21 Pro-fax-tuotteet ovat kaupallisesti saatavilla olevia tuotteita pellettimuodossa. Näin ollen nämä tuotteet oli jo seostettu kalsiumstearaatilla, Irganox 1010-stabilointiaineella ja Supercoat-kalsiumkarbonaatilla määrinä jotka on ilmoitettu
20 taulukossa 12.

Esimerkkien ja vertailuesimerkkien seostetut tuotteet ruiskupuristettiin 5 unssin, 75 tonnin Battenfeld-ruiskupuristuskoneella joka oli asetettu 246,1 °C:seen (475°F) ja muotin lämpötilaan 37,8 °C (100°F).

...

...

Taulukko 12

<u>Esimerkit</u>	<u>43</u>	<u>44</u>	<u>vert.17</u>	<u>vert.18</u>	<u>vert.19</u>	<u>vert.20</u>	<u>vert.21</u>
PP-g-PS ¹	8,20	6,10	--	--	--	--	--
BMWD-PP-3 ²	59,80	44,90	--	--	--	--	--
PP-g-PS ³	--	--	76,50	68,00	59,50	--	--
Pro-fax 73A6-2 ⁴	--	--	--	--	--	100,00	--
Pro-fax 73A6-4 ⁵	--	--	--	--	--	--	100,00
Kraton G 1652 ⁶	6,00	4,50	6,75	6,00	5,25	--	--
Polysar 306P EPR ⁷	6,00	4,50	6,75	6,00	5,25	--	--
Kalsiumstearaatti	0,10 pph	0,10 pph	---	---	---	0,10 pph	0,10 pph
Irganox 1010-stabilointiaine	0,10 pph	0,10 pph	0,07 pph	0,07 pph	0,07 pph	0,37 pph	0,37 pph
PEP-Q-stabilointiaine	0,08 pph	0,08 pph	0,07 pph	0,07 pph	0,07 pph	--	--
DSTDP	0,25 pph	0,25 pph	0,25 pph	0,25 pph	0,25 pph	--	--
CaCO ₃ Supercoat	20	40	10	20	30	20	40
Taivutusmoduli, MPa (kpsi)	2436 (354)	2807 (408)	1713 (249)	1858 (270)	2071 (301)	1383 (201)	2023 (294)
Taivutuslujuus, MPa (psi)	50,9 (7404)	49,3 (7165)	44,7 (6503)	44,5 (6471)	44,3 (6443)	36,46 (5300)	36,46 (5300)
Lov. Izod, J/m (ft-lb/in)	166 (3,1)	139 (2,6)	134 (2,5)	134 (2,5)	107 (2)	107 (2)	97 (1,8)

¹ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 9,1, huokoisuus 0,53 cm³/g, 97,8 % ksyleeniin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,5), oksastettu styreenillä, 85 pph styreeniä, 1,65 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 120 °C, styreenin syöttönopeus 1,0 pph/min 85 min. aikana (peroksidin syöttö saman aikaisesti 0,039 pph/min), 30 min pito 120 °C:ssa, kuivaus 140 °C:ssa 180 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalla lisäysmenetelmällä.

² Katso huomautus 2 taulukossa 6.

³ Katso huomautus 1 taulukossa 1.

⁴ Profax 73A6-2: 20 %:lla Supercoat CaCO₃:a täytetty EPR:llä iskulujuusmodifioitu polypropeeni, jota on kaupallisesti saatavilla HIMONT, U.S.A., Inc.:lta.

⁵ Profax 73A6-4: 40 %:lla Supercoat CaCO₃:a täytetty EPR:llä iskulujuusmodifioitu polypropeeni, jota on kaupallisesti saatavilla HIMONT, U.S.A., Inc.:lta.

⁶ Katso huomautus 4 taulukossa 1.

⁷ Katso huomautus 4 taulukossa 3.

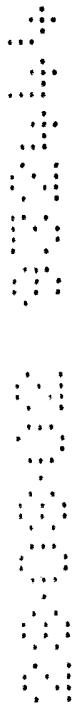
Edellä oleva taulukko osoittaa, että tämän keksinnön mukaisilla täytetyillä koostumuksilla on parantunut iskulujuus ja taivutusmoduli sekä lujuusarvot verrattuna kaupalliseen iskulujuusmodifioituun polypropeeniin ja styreenioksastettuun polypropeeniin ilman BMW-polypropeenaa.

Esimerkit 45 - 49

Taulukossa 13 esitettyjä aineksia näitä esimerkkejä varten, täyteainetta lukuun ottamatta, sekoitettiin suuressa rumpusekoittajassa kunnes saatiin homogeeninen seos (noin 10 min). Sitten saatu seos seostettiin 40 mm:n Werner & Pfleider ZSK-kaksiruuviextruuderissa, jonka ruuvit pyörivät samaan suuntaan, käyttäen täyteaineen syöttöä alavirtaan käyttäen hyväksi painohäviösyötintä, ruuvin nopeudella 400 rpm, syöttönopeudella 90,7 kg/h (200 lb/h) ja 260 °C (tasaista) lämpötilaprofiilia. Ekstruusiossa ekstrudaatti pelletoitettiin tavanomaiseen tapaan.

Vertailuesimerkki 22 valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkit 45 - 49. Vertailuesimerkkien 23 ja 24 Profax-tuotteet ovat kaupallisesti saatavilla olevia tuotteita pellettimuodossa. Täten nämä tuotteet oli jo seostettu kalsiumstearaatilla, Irganox 1010-stabilointiaineella ja Supercoat-kalsiumkarbonaatilla määrinä jotka on ilmoitettu taulukossa 13.

Esimerkkien ja vertailuesimerkkien seostetut tuotteet ruiskupuristettiin samalla tavalla kuin taulukon 12 tuotteet. Kaikki levyiskutestit suoritettiin 12,5 cm x 12,5 cm levyillä käyttäen Rheometrics RIT 8000 suurinopeuksista iskulujuuskoelaitetta 7,5 cm taustatukilevyllä ja halkaisijaltaan 12,7 mm nuolella. Iskunopeudeksi asetettiin 2,2 m/s.



Taulukko 13

Esimerkit

	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>	<u>48</u>	<u>49</u>	<u>Vert.22</u>	<u>Vert.23</u>	<u>Vert.24</u>
PP-g-PS ¹	9,20	8,20	7,10	6,10	5,10	--	--	--
BMWd-PP-3 ²	67,30	59,80	52,40	44,90	37,40	--	--	--
PP-g-PS ³	--	--	--	--	--	59,50	--	--
Pro-fax 73A6-2 ⁴	--	--	--	--	--	--	100,00	--
Pro-fax 73A6-4 ⁵	--	--	--	--	--	--	--	100,00
Kraton G 1652 ⁶	6,75	6,00	5,25	4,50	3,75	5,25	--	--
Polysar 306P EPR ⁷	6,75	6,00	5,25	4,50	3,75	5,25	--	--
Kalsiumstearaatti	0,10pph	0,10pph	0,10pph	0,10pph	0,10pph	--	0,10pph	0,10pph
Irganox 1010-stabilointiaine	0,10pph	0,10pph	0,10pph	0,10pph	0,10pph	0,10pph	0,37pph	0,37pph
PEP-Q-stabilointiaine	0,08pph	0,08pph	0,08pph	0,08pph	0,08pph	0,08pph	--	--
DSTDP	0,25pph	0,25pph	0,25pph	0,25pph	0,25pph	--	--	--
CaCO ₃ Supercoat	10	20	30	40	50	30	20	40
Taivutusmoduli, MPa (kpsi)	1878 (273)	2043 (297)	2442 (355)	2621 (381)	2662 (387)	2153 (313)	1383 (201)	2022 (294)
Taivutuslujuus, MPa (psi)	47,2 (6861)	46,7 (7076)	47,4 (6883)	44,6 (6483)	42,6 (6192)	46,8 (6807)	36,5 (5300)	36,5 (5300)

Lov. Izod, J/m (ft-lb/in)		215 (4)	182 (3,4)	150 (2,8)	139 (2,6)	177 (3,3)	80 (1,5)	107 (2)	97 (1,8)
Rheometrics									
Levyiskulujuus 23 °C, J/m (ft-lb)		27,1 (20)	28,5 (21)	25,7 (19)	25,7 (19)	24,4 (18)	25,7 (19)	23,0 (17)	21,7 (16)
0 °C		31,2 (23)	29,8 (22)	29,8 (22)	28,5 (21)	28,5 (21)	--	28,5 (21)	25,7 (19)
-18 °C		31,2 (23)	31,2 (23)	31,2 (23)	--	25,7 (19)	--	17,5 (13)	21,7 (16)
-29 °C		9,5 (7)	27,1 (20)	--	32,5 (24)	21,7 (16)	1,4 (1)	17,6 (13)	16,3 (12)
-40 °C		6,8 (5)	25,7 (19)	23,0 (17)	16,3 (12)	9,5 (7)	--	19,0 (14)	5,4 (4)

¹ Katso huomautus 1 taulukossa 12.

² Katso huomautus 2 taulukossa 6.

⁵ 6

³ Polypropeeni-homopolymeeriä (pallomainen muoto, MFR 5,8, huokoisuus 0,35 cm³/g, 93,8 % ksyleenin liukenematonta huoneen lämpötilassa, Mw/Mn = 4,8), oksastettu styreenillä, 85 pph styreeniä, 1,51 pph aktiivista peroksidia (Lupersol PMS t-butyyliperoksi-2-etyyliheksanoaatti, 50 % mineraalihiilivedyissä), oksastuslämpötila 123 °C, styreenin syöttönopeus 1,0 pph/min 85 min. aikana (peroksidin syöttö samanaikaisesti 0,036 pph/min), 30 min pito 123 °C:ssa, kuivaus 135 °C:ssa 208 min. ajan, valmistettu erillisellä, samanaikaisesti jatkuvalle lisäysmenetelmällä.

⁴ Profax 73A6-2: 20 %:lla Supercoat CaCO₃:a täytetty EPR:llä iskulujuusmodifioitu polypropeeni, jota on kaupallisesti saatavilla HIMONT, U.S.A., Inc.:lta.

⁵ Profax 73A6-4: 40 %:lla Supercoat CaCO₃:a täytetty EPR:llä iskulujuusmodifioitu polypropeeni, jota on kaupallisesti saatavilla HIMONT, U.S.A., Inc.:lta.

⁶ Katso huomautus 4 taulukossa 1.

⁷ Katso huomautus 4 taulukossa 3.

Edellä olevat arvot osoittavat, että tämän keksinnön mukaisilla täytetyillä koostumuksilla on parantunut iskulujuus ja taivutusmoduli verrattuna kaupalliseen iskulujuusmodifioituun polypropeeniin ja styreenioksastettuun polypropeeniin ilman BMWD-polypropeenaa. Lisäksi tämän keksinnön mukaisilla täytetyillä koostumuksilla on ylivoimainen biaksiaalisen levyiskulujuuden säilyminen matalissa lämpötiloissa.

Esimerkit 50 - 51

Taulukossa 14 esitetyt ainekset näitä esimerkkejä varten valmistettiin, seostettiin, pelletoititiin ja ruiskupuristettiin samalla tavoin kuin esimerkeissä 43 ja 44 taulukossa 12.

Taulukko 14

15	Esimerkit	50	51
	PP-g-PS ¹	8,20	6,10
	BMWD-PP-3 ²	59,80	44,90
	Kraton G 1652 ³	6,00	4,50
	Polysar 306P EPR ⁴	6,00	4,50
20	Kalsiumstearaatti	0,10 pph	0,10 pph
	Irganox 1010-stabilointiaine	0,10 pph	0,10 pph
	PEP-Q-stabilointiaine	0,8 pph	0,08 pph
	DSTDP	0,25 pph	0,25 pph
	Talkki, 1,8 µ ⁵	20	40
25	Taivutusmoduli MPa	3281	3804
	(kpsi)	(477)	(553)
	Lovettu Izod J/m	70	54
	(ft-lb/in)	(1,3)	(1,0)

¹ Katso huomautus 1 taulukossa 12.

30 ² Katso huomautus 2 taulukossa 6.

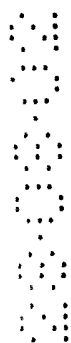
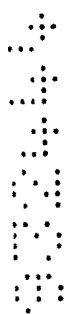
³ Katso huomautus 4 taulukossa 1.

⁴ Katso huomautus 4 taulukossa 3.

⁵ P-3 Talc, valmistaja Nippon Talc Ltd.

Muut tässä kuvatun keksinnön ominaisuudet, edut ja

suoritusmuodot käyvät helposti ilmi alan harjoittajille heidän luettuaan edeltävän kuvauksen. Tämän vuoksi, vaikka tämän keksinnön erityisiä suoritusmuotoja onkin kuvattu erittäin yksityiskohtaisesti, voidaan näihin suoritusmuotoihin tehdä poikkeuksia ja muunnelmia silti poikkeamatta tämän keksinnön hengestä ja suojapiiristä, kuten se on kuvattu ja patenttivaatimuksin esitetty.



Patenttivaatimukset

1. Iskulujuusmodifioitu oksaskopolymeerikoostumus,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää, paino-osuuksina:

5 (A) 10 - 90 % oksaskopolymeeriä propeenipolymeeri-
materiaalista johon on oksaspolymeroitu 10 - 70 paino-%,
perustuen käytetyn propeenipolymeerimateriaalin ja oksas-
tavan monomeerin (monomeerien) kokonaispainoon, yhtä tai
useampaa vinyylimonomeeriä;

10 (B) 90 - 10 % ainakin yhtä propeenipolymeerimateri-
aalia, jolla on leveä moolimassajakautuma, M_w/M_n , välil-
lä 8 - 60;

(C) 2 - 40 % ainakin yhtä kumikomponenttia,
missä kokonaismäärä (A) + (B) + (C) on 100 %.

15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että propeenipolymeerimateriaali
mainitussa oksaskopolymeerissä (A) on valittu ryhmästä jo-
hon kuuluvat propeenin homopolymeeri, propeenin satun-
nainen kopolymeeri eteenin tai C_{4-10} -alfa-olefiinien kans-
20 sa, sekä propeenin satunnainen terpolymeeri kahden erilai-
sen olefiini, jotka ovat eteeniä tai C_{4-10} -alfa-olefiinejä,
kanssa.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että mainitut yksi tai useammat
25 vinyylimonomeerit on valittu ryhmästä, johon kuuluvat sty-
reeni, metyylimetakrylaatti, styreeni/metyyliakrylaatti,
styreeni/akrylonitriili ja styreeni/metyylimetakrylaat-
ti/akrylonitriili.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
30 t u n n e t t u siitä, että mainittu leveän moolimassaja-
kautuman propeenipolymeerimateriaali on propeenin homopo-
lymeeri tai eteeni-propeenikumilla iskulujuusmodifioitu
leveän moolimassajakautuman polypropeeni.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
35 t u n n e t t u siitä, että mainittu kumikomponentti (C)
on valittu ryhmästä johon kuuluvat (i) olefiinikumi, joka

sisältää kahta tai useampaa monomeeriä, jotka on valittu eteenistä, propeenista ja buteenista, sekä valinnaisesti konjugoimattomasta dieenistä, (ii) yksi tai useampi monoalkenyyliaromaattinen hiilivety-konjugoitu dieeni-lohkoko-
5 polymeeri tai niiden hydrattu tuote, (iii) oksaskopolymeeri propeenipolymeerimateriaalista joka on oksastettu polymeroituvalla monomeerillä (monomeereillä) jotka polymeroituaan muodostavat kumimaisia polymeerejä, joiden Tg on alle 20 °C, sekä (iv) näiden seokset.

10 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnetaan siitä, että (A) on oksaskopolymeeri styreenistä, styreeni/metyylimetakrylaatista tai styreeni/akrylonitriilistä polypropeenirungossa, (B) on leveän moolimassajakautuman polypropeeni ja (C) on olefiinikumia ja
15 monoalkenyyliaromaattisen hiilivedyn ja konjugoidun dieenin lohkokopolymeeriä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, tunnetaan siitä, että olefiinikumi on eteeni-propeenikumia.

20 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnetaan siitä, että (A) on oksaskopolymeeri styreenistä polypropeenirungossa, (B) on leveän moolimassajakautuman polypropeeni ja (C) on olefiinikumia ja monoalkenyyliaromaattisen hiilivedyn ja konjugoidun dieenin loh-
25 kokopolymeerin hydrattua tuotetta.

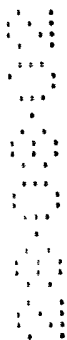
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen koostumus, tunnetaan siitä, että mainittu olefiinikumi on eteeni-propeenikumia.

30 10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnetaan siitä, että (A) on oksaskopolymeeri styreenistä polypropeenirungossa, (B) on leveän moolimassajakautuman polypropeeni ja (C) on oksaskopolymeeri propeenipolymeerimateriaalista oksastettuna polymeroituvalla monomeerillä (monomeereillä) joka (jotka) polymeroituaan
35 saan muodostaa (muodostavat) kumimaisia polymeerejä joiden Tg on alle 20 °C.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että (C) on oksaskopolymeeri bu-
tyyliakrylaatista, butyyliakrylaatti/butyylimetakrylaatis-
ta tai butyyliakrylaatti/etyyliheksyyliakrylaatista pro-
5 peenipolymeerimateriaalirungossa.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen koostumus,
t u n n e t t u siitä, että (C) on oksaskopolymeeri bu-
tyyliakrylaatista polypropeenirungossa.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus,
10 t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi noin 10 -
noin 100 osaa täyteainetta joka on valittu ryhmästä johon
kuuluvat talkki, kalsiumkarbonaatti, silikaatti ja näiden
seokset, sataa osaa mainittua koostumusta kohti (pph),
missä mainitun täyteaineen keskimääräinen partikkelikoko
15 on välillä 0,5 - 4,0 μm .



Patentkrav

1. Slagseghetsmodifierad ympsampolymerkomposition, kännetecknad av att den innehåller, räknat på vikt:

5 (A) 10 - 90 % av en ympsampolymer av propenpolymermaterial, vartill är ymppolymeriserat 10 - 70 vikt-%, baserat på den totala vikten av det använda propenpolymermaterialet och monomer (monomerer), en eller flera vinylmonomerer;

10 (B) 90 - 10 % av minst ett propenpolymermaterial med bred molekylviktsfördelning, Mw/Mn, av 8 - 60;

(C) 2 - 40 % av minst en gummikomponent;

varvid den totala mängden av (A) + (B) + (C) är 100 %.

15 2. Komposition enligt kravet 1, kännetecknad av att propenpolymermaterialet hos ympsampolymeren (A) är vald från den grupp som består av en homopolymer av propen, en slumpvis sampolymer av propen med eten eller C₄₋₁₀ alfa-olefiner, och en slumpvis terpolymer av propen
20 med två olika olefiner valda bland eten och C₄₋₁₀ alfa-olefiner.

3. Komposition enligt kravet 2, kännetecknad av att nämnda en eller flera vinylmonomerer är vald bland styren, metylmetakrylat, styren/metylakrylat, styren/akrylnitril och styren/ metylmetakrylat/akrylnitril.
25

4. Komposition enligt kravet 1, kännetecknad av att propenpolymermaterialet med bred molekylviktsfördelning är en homopolymer av propen eller en med eten-propengummi slagseghetsmodifierad polypropen med bred
30 molekylviktsfördelning .

5. Komposition enligt kravet 1, kännetecknad av att gummikomponenten (C) är vald från den grupp som består av (i) ett olefingummi innehållande två eller flera monomerer valda bland eten, propen eller buten, och
35 eventuellt en icke-konjugerad dien, (ii) en eller flera monoalkenylaromatiskt kolväte-konjugerad dien-segmentsam-

polymer eller hydrerade produkter därav, (iii) en ympsampolymer av propenpolymermaterial ympad med en eller flera polymeriserbara monomerer som vid polymerisation bildar en eller flera gummiartade polymerer med en Tg av under 20
5 °C, samt (iv) blandningar därav.

6. Komposition enligt kravet 1, kännetecknad av att (A) är en ympsampolymer av styren, styren/metylmetakrylat eller styren/akrylnitril på en propenhuvudkedja, (B) är en polypropen med bred molekylviktsfördelning, och (C) är ett olefingummi och en monoalkenylaromatiskt kolväte-konjugerad dien-segmentsampolymer.
10

7. Komposition enligt kravet 6, kännetecknad av att olefingummit är ett eten-propengummi.

8. Komposition enligt kravet 1, kännetecknad av att (A) är en ympsampolymer av styren på en propenhuvudkedja, (B) är en polypropen med bred molekylviktsfördelning, och (C) är ett olefingummi och en hydrerad produkt av en monoalkenylaromatiskt kolväte-konjugerad dien-segmentsampolymer.
15

9. Komposition enligt kravet 8, kännetecknad av att olefingummit är en eten-propengummisampolymer.
20

10. Komposition enligt kravet 1, kännetecknad av att (A) är en ympsampolymer av styren på en propenhuvudkedja, (B) är en polypropen med bred molekylviktsfördelning, och (C) är en ympsampolymer av propenpolymermaterial ympat med en eller flera polymeriserbara monomerer som vid polymerisation bildar en eller flera gummiartade polymerer med en Tg under 20 °C.
25

11. Komposition enligt kravet 10, kännetecknad av att (C) är en ympsampolymer av butylakrylat, butylakrylat/butylmetakrylat eller butylakrylat/etylhexylakrylat på en huvudkedja av propenpolymermaterial.
30

12. Komposition enligt kravet 11, kännetecknad av att (C) är en ympsampolymer av butylakrylat på en polypropenhuvudkedja.

13. Komposition enligt kravet 1, kännetecknad av att det ytterligare innehåller cirka 10 - 100 delar av ett fyllmedel, som valts från den grupp som består av talk, kalciumkarbonat, silikat, samt blandningar därav, per 100 delar (pph) av komposition, varvid fyllmedlet har en medelkornstorlek av 0,5 - 4,0 μm .

