



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 12 891 T2 2004.12.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 155 052 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 8/46**
C08F 255/00

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 12 891.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/02735**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 905 934.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/52065**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.12.2004**

(30) Unionspriorität:
261720 03.03.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(72) Erfinder:
COE, Wayne, Stephen, Longview, US

(74) Vertreter:
**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(54) Bezeichnung: **FUNKTIONALISIERTE POLYPROPELENE UND VERFAHREN ZU IHREN HERSTELLUNG**

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft neue funktionalisierte Polypropylene mit einer einmaligen Kombination aus Viskosität und Vergilbungsindexeigenschaften. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein neues Polypropylen-Funktionalisierungsverfahren.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Das Pfropfen von Monomeren auf Polyolefinen ist allgemein bekannt (siehe "Polymer Chemistry von M.P. Stevens, (Addison-Wesley), 1975, Seiten 196–202). Die Maleatisierung zum Beispiel ist ein Typ des Pfropfens, wobei Maleinsäureanhydrid auf die Grundgerüstkette eines Polymeren aufgepfropft wird. Die Maleatisierung von Polyolefinen fällt in mindestens drei Untergruppen: Maleatisierung von Polyethylen, Maleatisierung von Polypropylen und Maleatisierung von Copolymeren von Propylen und Ethylen oder anderen Monomeren.

[0003] Die Maleatisierung von Polyethylen führt zu Produkten mit höherem Molekulargewicht mit einer bemerkbaren Abnahme im Schmelzindex aufgrund einer Vernetzung, wenn nicht spezielle Vorkehrungen getroffen werden (siehe zum Beispiel "Journal of Applied Polymer Science", 44, 1941, N.G. Gaylord et al. (1992); und US-Patente Nummern 4 026 967, 4 028 436, 4 031 062; 4 071 494; 4 218 263; 4 315 863; 4 347 341; 4 358 564; 4 376 855; 4 506 056; 4 632 962; 4 780 228; 4 987 190; und 5 021 510). Die Maleatisierung von Polypropylen folgt einem gegenteiligen Trend und führt zu Produkten mit niedrem Molekulargewicht mit einer scharfen Zunahme bezüglich der Flussrate aufgrund einer Fragmentierung während des Maleatisierungsprozesses (siehe zum Beispiel US-Patente Nummern 3 414 551; 3 480 580; 3 481 910; 3 642 722; 3 862 265; 3 932 368; 4 003 874; 4 548 993; und 4 613 679). Einige Referenzen in der Literatur bemerken nicht den Unterschied zwischen Maleatisierung von Polyethylen und Polypropylen und beanspruchen eine Maleatisierung von Polyolefinen mit Bedingungen, welche nur entweder für Polyethylen oder für Polypropylen brauchbar sind. Im Allgemeinen sind Bedingungen, bei welchen Polypropylen maleatiert wird, nicht mit jenen für die Maleatisierung von Polyethylen identisch, und zwar aufgrund der gegenteiligen Natur der jeweiligen Maleatisierungsschemien: Fragmentierung zu niedrigeren Molekulargewichten von Polypropylen und Quervernetzung zu höheren Molekulargewichten für Polyethylen. Dies wird in dem US-Patent Nr. 4 404 312 gezeigt. Die Maleatisierung von Copolymeren von Propylen und Ethylen oder anderen Monomeren folgt dem Muster der Hauptkomponente.

[0004] Die Maleatisierungen von Polypropylen kön-

nen ebenfalls weiter in satzweise oder kontinuierliche Verfahren unterteilt werden. Bei satzweisen Verfahren werden allgemein die gesamten Reaktanten und Produkte in der Reaktion für die gesamte Herstellungszeit im Satzbetrieb gehalten. Im Allgemeinen sind satzweise Maleatisierungsverfahren schwierig kompetitiv in der Wirtschaft anzuwenden, und zwar aufgrund hoher Kosten. Satzweise Verfahren sind inhärent teurer aufgrund von Anlauf- und Reinigungskosten.

[0005] Die maleatierten Polypropylene, von welchen in der früheren Literatur berichtet worden ist, können in zwei Produkttypen als eine Funktion eingeteilt werden, ob Lösungsmittel involviert ist oder nicht, entweder als ein Lösungsmittel während der Reaktion oder bei der Aufarbeitung der maleatierten Produkte. In den US-Patenten 3 414 551; 4 506 056; und 5 001 197 involvierte die Aufarbeitung des Produktes das Auflösen des maleatierten Polypropylenproduktes in einem Lösungsmittel, gefolgt von einer Präzipitation oder einem Waschen mit einem Lösungsmittel. Diese Behandlung entfernt lösliche Verbindungen und verändert somit sowohl das "apparente" Molekulargewicht als auch die Säurezahl. Verfahren unter Verwendung eines Extruders erzeugen ein Produkt, in welchem lösungsmittellösliche Komponenten verbleiben. Darüber hinaus beinhalten Extruderverfahren häufig ein Vakuumsystem während der letzteren Stufen des Verfahrens, um flüchtige Verbindungen mit niedrigerem Molekulargewicht zu entfernen. Somit sind unterschiedliche Zusammensetzungen notwendigerweise in in einem Extruder hergestellten Produkten vorhanden, im Gegensatz zu jenen Produkten aus Lösungsmittelverfahren oder jenen, bei welchen ein Lösungsmittel bei der Produktaufarbeitung verwendet wird.

[0006] Eine andere Untereinteilung der Maleatisierung von Polyolefinen betrifft den Zustand des Reaktionsverfahrens. Lösungsmittelverfahren oder Verfahren, in denen Lösungsmittel zur Quellung des Polypropylen hinzugesetzt wird (siehe US-Patent Nr. 4 370 450), werden häufig bei niedrigeren Temperaturen als bei Verfahren mit geschmolzenem Polyolefin (lösungsmittelfrei) durchgeführt. Solche Verfahren involvieren nur eine Oberflächenmaleatisierung, wobei beträchtliche Mengen an Polypropylen unterhalb der Oberfläche maleatisierungsfrei sind. Verfahren unter Verwendung von geschmolzenem Polypropylen involvieren eine statistische Maleatisierung von dem gesamten Polypropylen. Lösungsmittelverfahren sind ebenfalls teurer insofern, als dass eine Lösungsmittelrückgewinnung/-reinigung notwendig ist. Eine Lösungsmittelreinigung ist sogar noch teurer, wenn das Verfahren inhärent flüchtige Nebenprodukte wie bei der Maleatisierung entstehen läßt. Es ist anzumerken, dass, wenn Wasser das "Lösungsmittel" ist, Polypropylen nicht löslich ist und die Reaktion nur auf der Oberfläche der Polypropylenfestphase auftreten

muss. Ferner reagiert im wässrigen Verfahren Maleinsäureanhydrid mit dem Wasser unter Bildung von Maleinsäure. Auf diese zwei Arten sind Wasser enthaltende Verfahren notwendigerweise von nicht wässrigen Verfahren verschieden. Bei einem Verfahren unter Schmelzung verbleibt kein Lösungsmittel oder Wasser am Ende des Verfahrens, das einer Reinigung oder Wiederverwendung bedarf. Ein solches Verfahren unter Schmelzung würde umweltmäßig "grüner" und weniger teuer sein.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die Zusammenfassung gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst ein funktionalisiertes Polypropylen mit einer Vergilbungsindexfarbe von mindestens 77 und einer Brookfield-Thermosel-Viskosität von mehr als 7000 cP bei 190°C. Vorzugsweise ist das funktionalisierte Polypropylen ferner dadurch charakterisiert, dass es eine Säurezahl von mehr als 6 Milligramm an KOH pro Gramm Polymer aufweist.

[0008] Das neue Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von funktionalisierten Polypropylenen, welches die neuen funktionalisierten Polypropylene der vorliegenden Erfindung einschließt, umfasst folgendes. Ein Polypropylen wird in eine Apparatur eingeführt, entweder in einer vorgeschmolzenen Form oder als feste Teilchen (zum Beispiel Pellets oder Pulver), welche dann geschmolzen werden; in das geschmolzene Polypropylen wird eine Portion der erforderlichen Menge eines Frei-Radikal-Initiators eingeführt, und das geschmolzene Polypropylen und der Frei-Radikal-Initiator werden gemischt; in die resultierende Mischung wird dann die gesamte Menge eines funktionalisierenden Mittels eingeführt, welches damit gemischt wird, so dass das funktionalisierende Mittel, der anfängliche Teil an Initiator und das Polypropylen umgesetzt werden; in die resultierende Reaktionsmischung wird dann der Rest der erforderlichen Menge des Frei-Radikal-Initiators eingeführt, um dadurch das gewünschte funktionalisierte Polypropylen zu bilden; und Rückgewinnung des resultierenden funktionalisierten Polypropylens.

[0009] Der restliche Teil des Frei-Radikal-Initiators, der nach der Zugabe des funktionalisierenden Mittels hinzugesetzt wird, kann in einer Vielzahl von Zonen zugesetzt werden. In jedem Fall wird der hinzugesetzte Teil des restlichen Frei-Radikal-Initiators gemischt, um ein intermediäres Reaktionsprodukt zu bilden, dem zusätzlicher Frei-Radikal-Initiator hinzugesetzt wird. Der Prozentanteil des restlichen Frei-Radikal-Initiators, welcher in jede der Vielzahl von Zonen zugesetzt werden kann, liegt zwischen 1% und 99 Gew.-% des restlichen Frei-Radikal-Initiators, der nach der Zugabe des funktionalisierenden Mittels hinzugesetzt wird. Vorzugsweise liegt die Anzahl von Injektionszonen an zusätzlichem Frei-Radikal-Initiator zwischen 2 und 10.

[0010] Das hierin genutzte Polypropylen besitzt eine Schmelzflussrate von vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 50 bei 230°C. Außerdem kann das hierin beschriebene Verfahren in einer kontinuierlichen oder satzweisen An praktiziert werden.

Genaue Beschreibung der Erfindung

[0011] Der Anmelder hat in unerwarteter Weise ein neues satzweises oder kontinuierliches Verfahren gefunden, um Polypropylene zu funktionalisieren. Das Verfahren kann verwendet werden, um eine große Vielzahl von funktionalisierten Polypropylenen herzustellen, wobei einige davon neue funktionalisierte Polypropylene sind.

[0012] Die neuen funktionalisierten Polypropylene gemäß der vorliegenden Erfindung besitzen eine Vergilbungsindexfarbe von mindestens 77. Die Vergilbungsindex-Farbanalyse wird in den Beispielen veranschaulicht). Die funktionalisierten Polypropylene gemäß der vorliegenden Erfindung besitzen vorzugsweise eine Vergilbungsindexfarbe im Bereich von mindestens 77 bis etwa 200, stärker bevorzugt von mindestens 77 bis etwa 150, wobei eine Vergilbungsindexfarbe von mindestens 77 bis etwa 120 am meisten bevorzugt ist. Eine noch weiter bevorzugte Vergilbungsindexfarbe liegt im Bereich von 81 bis etwa 120.

[0013] Das funktionalisierte Polypropylen der vorliegenden Erfindung besitzt eine Brookfield-Thermosel-Viskosität von mindestens 7000 cP bei 190°C. Die Brookfield-Thermosel-Viskosität liegt vorzugsweise bei mindestens 7000 bis etwa 100000 cP bei 190°C, wobei eine Brookfield-Thermosel-Viskosität bei 190°C von etwa 16000 bis etwa 80000 cP am meisten bevorzugt ist.

[0014] Die neuen funktionalisierten Polypropylene gemäß der vorliegenden Erfindung sind ferner dadurch gekennzeichnet, dass sie vorzugsweise eine Säurezahl von mehr als 6 Milligramm KOH pro Gramm Polymer aufweisen (das Verfahren zur Bestimmung der Säurezahl ist in den Beispielen veranschaulicht). Die funktionalisierten Polypropylene gemäß der vorliegenden Erfindung besitzen stärker bevorzugt eine Säurezahl im Bereich von mehr als 6 Milligramm KOH pro Gramm Polymer bis etwa 280 Milligramm KOH pro Gramm Polymer, stärker bevorzugt von mehr als 6 Milligramm KOH pro Gramm Polymer bis etwa 100 Milligramm KOH pro Gramm Polymer, wobei eine Säurezahl von mehr als 6 Milligramm KOH pro Gramm Polymer bis etwa 70 Milligramm KOH pro Gramm Polymer am meisten bevorzugt ist. Im Allgemeinen zeigt bei höheren Säurezahlen das resultierende funktionalisierte Polypropylen höhere Haftfähigkeit an polaren Substraten und ist somit stärker brauchbar in Kombination mit Materialien, die in Haftstoffen und Versiegelungsmitteln An-

wendung finden. Zusätzlich ist bei höheren Säurezahlen das funktionalisierte Polypropylen als Kompatibilisierungsmittel oder Kuppler brauchbar, wenn es in Mischungen von ungleichartigen Materialien verwendet wird, einschließlich Polymermischungen wie Nylon und Polypropylenmischungen. Bei höheren Säurezahlen sind niedrigere Mengen an funktionalisiertem Polypropylen im Allgemeinen für jedweden dieser Zwecke erforderlich.

[0015] Die hierin verwendeten funktionalisierten Polypropylene sind aus Polypropylen gemacht, welches weniger als 20 Gew.-% eines Comonomeren enthält. Das Comonomer kann jedes Kohlenwasserstoffmonomer mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen sein, welches mit Propylen copolymerisiert werden kann. Besonders brauchbar ist Ethylen als Comonomer.

[0016] Das hierin funktionalisierte Polypropylen kann mit vielen anderen Materialien vermischt werden, um als Kompatibilisierer zu dienen, wie in Mischungen mit Holz und Polypropylen. Dieser Typ an Mischung enthält typischerweise etwa 30 Gew.-% Holz, etwa 67 Gew.-% Polypropylen und etwa 3 Gew.-% funktionalisiertes Polypropylen.

[0017] Zusätzlich ist das funktionalisierte Polypropylen der vorliegenden Erfindung ebenfalls brauchbar, um andere polare Materialien mit dem nicht polaren Polyolefin, insbesondere Polypropylen, zu kompatibilisieren. Beispiele für andere polare Materialien schließen Glasfasern, Talkum, Glimmer und Wollastonit ein.

[0018] Das neue Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von funktionalisierten Polypropylen umfasst:

- (a) Das Einführen eines Polypropylens entweder in geschmolzener Form oder in fester Teilchenform (zum Beispiel Pulver oder Pellets) in eine Apparatur und Schmelzen des Polypropylens, wenn dieses erforderlich ist, bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Polypropylens, vorzugsweise bei einer Temperatur von oberhalb des Schmelzpunktes bis etwa 230°C, und am meisten bevorzugt bei einer Temperatur von oberhalb des Schmelzpunktes des Polypropylens bis etwa 200°C,
- (b) Das Einführen in das geschmolzene Polypropylen einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 99,99 Gew.-%, vorzugsweise einer Menge von etwa 5 bis weniger als 50 Gew.-%, der erforderlichen Menge eines Frei-Radikal-Initiators, und Mischen des Frei-Radikal-Initiators mit dem Polypropylen,
- (c) das Einführen in die resultierende Mischung von Polypropylen und Frei-Radikal-Initiator der gesamten erforderlichen Menge an funktionalisierendem Mittel, vorzugsweise zu einem Zeitpunkt von etwa 5 bis etwa 180 Sekunden nach der Einführung des anfänglichen Anteils an Frei-Radi-

kal-Initiator und Mischen des funktionalisierenden Mittels mit der Mischung von Polypropylen und Initiator, so dass das funktionalisierende Mittel, der anfängliche Anteil des Initiators und Polypropylen unter Bildung einer Reaktionsmischung umgesetzt werden,

(d) das Einführen in die resultierende Reaktionsmischung der restlichen Menge von etwa 99,99 bis etwa 0,01 Gew.-%, vorzugsweise einer Menge über 50% bis etwa 95 Gew.-%, des Frei-Radikal-Initiators, vorzugsweise zu einem Zeitpunkt von etwa 5 bis etwa 240 Sekunden nach der Einführung an funktionalisierendem Mittel in die Mischung aus Polypropylen und anfänglichem Anteil von Initiator und Mischen der restlichen Menge an Initiator mit der im voraus gebildeten Reaktionsmischung, um das gewünschte funktionalisierte Polypropylen zu bilden, und

(e) Rückgewinnen des resultierenden funktionalisierten Polypropylens.

[0019] Sofern erwünscht, kann das Hinzusetzen des restlichen Anteils an dem Frei-Radikal-Initiator, hinzugesetzt nach der Zugabe des funktionalisierenden Mittels, in einer Vielzahl von Zonen erfolgen. In jedem Fall wird der hinzugesetzte Anteil des restlichen Frei-Radikal-Initiators gemischt, um ein intermediäres Reaktionsprodukt zu bilden, zu dem zusätzlicher Frei-Radikal-Initiator gegeben wird. Der Prozentanteil an restlichem Frei-Radikal-Initiator, welcher jedem der Vielzahl von Zonen hinzugesetzt werden kann, liegt zwischen 1 Gew.-% und 99 Gew.-% des restlichen Frei-Radikal-Initiators, hinzugesetzt nach der Zugabe des funktionalisierenden Mittels. Vorzugsweise liegt die Anzahl an Injektionszonen des zusätzlichen Frei-Radikal-Initiators zwischen 2 und 10.

[0020] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung funktionalisiert ein Polypropylen.

[0021] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet einen Frei-Radikal-Initiator, um die Pfropfung des funktionalisierenden Mittels auf dem geschmolzenen Polypropylen zu initiieren. Jedwede Frei-Radikal-Quelle kann bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Gleichwohl sind Peroxide im Allgemeinen stärker bevorzugt. Bei dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung können gleiche oder unterschiedliche Frei-Radikal-Initiatoren bei jedwedem Einführungszeitpunkt verwendet werden. Die bevorzugten Peroxide sind Alkylperoxide, stärker bevorzugt Dialkylperoxide. Beispiele für geeignete Peroxide, die bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, schließen di-tertiäres Butylperoxid, tertiäres Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, p-Menthanperoxid, p-Menthanhydroperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan ein, wobei di-tertiäres Butylperoxid und 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylpero-

xy)hexan am meisten bevorzugt sind. Andere Beispiele für Peroxide, welche für die Verwendung hierin geeignet sind, sind tertiäres Butylcumylperoxid, Dicumylperoxid, Acetylperoxid, Propionylperoxid, Benzoylperoxid, tertiäres Butylperoxylaurat und tertiäres Butylperoxybenzoat. Mischungen von Peroxiden sind zur Verwendung in dem vorliegenden Verfahren geeignet.

[0022] Das funktionalisierende Mittel, welches in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommt, kann jedwedes ungesättigte Monomer, welches eine oder mehrere Carbonsäure- oder Säureanhydridgruppen enthält, sein, welches ein Polypropylen, wie es hierin definiert ist, funktionalisieren kann. Beispiele für hierin geeignete funktionalisierende Mittel sind Carbonsäuren wie Acryl- und Methacrylsäure und Säureanhydride wie Maleinsäureanhydride. Weitere beispielhafte funktionalisierende Mittel, die zur Verwendung hierin geeignet sind, sind ungesättigte Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren und cyclische Säureanhydride. Speziell hierin eingeschlossen sind Säuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Himinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure und Säureanhydride wie Maleinsäureanhydrid und Himinsäureanhydrid. Bevorzugt zur Verwendung hierin als funktionalisierendes Mittel bei der Funktionalisierung des Polypropylens ist Maleinsäureanhydrid. Mischungen von funktionalisierenden Mitteln können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0023] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird in einem kontinuierlichen oder satzweisen Verfahren durchgeführt. Jedwedes kontinuierliche Verfahren kann bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommen. Gleichwohl sind gerührte Topfreaktoren mit kräftigen Rührmechanismen oder Schneckenextruder begünstigt, wobei Schneckenextruder allgemein stärker bevorzugt sind. Doppelschneckenextruder sind die am meisten bevorzugten Schneckenextruder aufgrund der Einfachheit ihrer Verwendung und der effizienten Mischwirkung. Schneckenextruder sind ebenfalls stärker bevorzugt, da das Polypropylen kontinuierlich mit einer kürzeren Verweilzeit in den Reaktionszonen funktionalisiert wird. Die Verwendung eines Schneckenextruders bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hilft bei der Herstellung von funktionalisierten Polypropylenen.

[0024] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise bei einem Gewichtsverhältnis von Polypropylen zum funktionalisierenden Mittel von etwa 1 bis etwa 400, stärker bevorzugt von etwa 2 bis etwa 50, sogar noch stärker bevorzugt von etwa 2 bis etwa 20, durchgeführt.

[0025] Die Verweilzeit des Polypropylens in einem

kontinuierlichen Reaktor hängt von der Pumprate des Polypropylens und der Größe (Volumen) des Reaktors ab. Diese Zeit ist im Allgemeinen länger als das dreifache der Halbwertszeit des Frei-Radikal-Initiators, so dass ein zweiter Durchlauf durch den Reaktor nicht erforderlich ist, um eine ausreichende Funktionalisierung des Polypropylens zu erhalten. In einem gerührten Reaktor variiert die Verweilzeit im Allgemeinen von etwa 5 Minuten bis 1 Stunde, stärker bevorzugt von etwa 10 Minuten bis 30 Minuten. In einem Doppelschneckenextruder variiert diese Zeit im Allgemeinen von etwa 0,45 bis 5 Minuten, stärker bevorzugt von etwa 1 bis 3,5 Minuten bei Schneckengeschwindigkeiten von 100 bis 1500 Umdrehungen pro Minute (rpm).

[0026] Das Molverhältnis von Polypropylen zum Frei-Radikal-Initiator, verwendet bei dem Funktionalisierungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung in Schritt (b), liegt vorzugsweise bei etwa 200 bis 3500, und in Schritt (d) liegt vorzugsweise ein Molverhältnis von etwa 50 bis 300 vor.

[0027] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Polypropylens durchgeführt. Diese Temperatur liegt vorzugsweise von oberhalb des Schmelzpunktes bis 230°C, stärker bevorzugt bei einer Temperatur von oberhalb des Schmelzpunktes des Polypropylens bis etwa 200°C.

[0028] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird allgemein so durchgeführt, dass ein Vakuum nach Schritt (d) angewendet wird, um flüchtige Stoffe von dem funktionalisierten Polypropylen zu entfernen.

[0029] Beispiele In den folgenden Beispielen wurden die unten aufgelisteten Testprozeduren bei der Beurteilung der analytischen Eigenschaften der hierin beschriebenen funktionalisierten Polypropylene angewendet.

[0030] Säurezahl – die Säurezahl wurde gemäß ASTM D1386-83 mit den folgenden Modifikationen bestimmt: Eine 0,05 N Natriumhydroxid (NaOH)-in-Methanol-Lösung wurde für die wässrige 0,1 N Lösung von Kaliumhydroxid in Ethanol substituiert, und die Probengröße wurde von 1–2 Gramm auf 5 Gramm erhöht, und die Gewichtsgenauigkeit wurde von 0,001 auf 0,0001 Gramm verändert.

[0031] Farbe – die Farbe wurde als "Vergilbungsindex" gemäß ASTM E313-73 gemessen.

[0032] Die Viskosität wurde gemäß ASTM D-3236 unter Verwendung eines Brookfield-Modells RVDV-II+ Digital-Viskosimeter mit einer SC 4-27-Spindel und einem Brookfield-Modell 74R-Temperaturregulierer, der auf 190°C eingestellt ist, mit

den folgenden Ausnahmen bestimmt:

- Die Viskosität wurde 20 Minuten nach dem Start der Spindelrotation in der Probe aufgezeichnet;
- es wurde nur eine einzelne Messung für jede Probe vorgenommen; und
- die Rotationsgeschwindigkeit lag bei 3 rpm.

Die Einheiten wurden als Centipoise (cP) ausgedrückt.

Beispiel 1

[0033] Pellets vom Huntsman P4-026-Polypropylen-Homopolymer mit einer Schmelzflussrate von 1 g/10 min wurden in einen Einlasstrichter eines in gleicher Richtung laufenden Doppelschneckenextruders, Berstorff ZE 40 A × 55 L/D, eingeführt. Pellets wurden mit einem volumetrischen Pelletführer eingespeist. Die Extrudertemperatur wurde bei etwa 200°C gehalten. Die Polypropylenpellets wurden mit einer Rate von etwa 73 Pfund/h (33,1 kg/h) eingeführt. Die Extruder-RPM lag bei etwa 200. Der anfängliche Anteil an Frei-Radikal-Initiator (2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan)-Initiator wurde in das geschmolzene Polypropylen mit einer Rate von etwa 0,16 Pfund/h (0,07 kg/h), 5 Gew.-% Gesamtinitiator, injiziert und mit dem geschmolzenen Polypropylen gemischt. Geschmolzenes Maleinsäureanhydrid wurde danach in die Mischung aus geschmolzenem Polypropylen und dem anfänglichen Anteil an Initiator mit einer Rate von etwa 14,4 Pfund/h (6,5 kg/h) eingeführt. Das geschmolzene Maleinsäureanhydrid wurde dann mit der Mischung aus geschmolzenem Polypropylen und anfänglichem Anteil an Initiator so gemischt, dass sich eine Reaktionsmischung bildete. In die resultierende Reaktionsmischung wurde 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan mit einer Rate von etwa 3 Pfund/h (1,4 kg/h), 95 Gew.-% des gesamten Initiators, eingeführt. Die resultierende Mischung wurde so gemischt, dass das gewünschte maleatierte Polypropylen gebildet wurde. Zwei Zonen der Vakuumablüftung wurden eingesetzt, um flüchtige Stoffe zu entfernen, wobei die erste 24 Inch an Quecksilber und die zweite 27 Inch an Quecksilber aufwies. Das Produkt wurde rückgewonnen, indem das geschmolzene Produkt in ein standardmäßiges Kaltwasser-Strangbildungsbad extrudiert wurde. Die gekühlten Stränge wurden anschließend zu Pellets gehackt. Das Produkt wurde analysiert, und es wurde herausgefunden, dass es die folgenden Eigenschaften aufwies: Säurezahl von etwa 33,2 Milligramm KOH pro Gramm Polymer; Brookfield-Thermosel-Viskosität bei 190°C von etwa 27 000 cP; und eine Vergilbungsindexfarbe von 77.

Beispiel 2

[0034] Pellets vom statistischen Huntsman P5-012-Copolymer von Polypropylen mit 3 Gew.-%

Ethylen mit einer Schmelzflussrate von 1,9 g/10 min wurden in den Einlasstrichter in in gleicher Richtung laufenden Doppelschneckenextruders, Berstorff ZE 40 A × 55 L/D, eingespeist. Die Pellets wurden mittels eines volumetrischen Pelletzuführers eingespeist. Die Extrudertemperatur wurde bei etwa 177°C gehalten. Die Polypropylenpellets wurden mit einer Rate von etwa 65 Pfund/h (29,5 kg/h) eingeführt. Die Extruder-RPM lag bei etwa 300. Der anfängliche Anteil an Frei-Radikal-Initiator (2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan) wurde in das geschmolzene Polypropylen mit einer Rate von etwa 1,5 Pfund/h (0,68 kg/h), 43 Gew.-% des gesamten Initiators, injiziert und mit dem geschmolzenen Polypropylen gemischt. Geschmolzenes Maleinsäureanhydrid wurde danach in die Mischung aus geschmolzenem Polypropylen und dem anfänglichen Anteil an Initiator mit einer Rate von etwa 14,4 Pfund/h (6,5 kg/h) eingeführt. Das geschmolzene Maleinsäureanhydrid wurde dann mit der Mischung aus geschmolzenem Polypropylen und anfänglichem Anteil an Initiator in der Weise gemischt, dass eine Reaktionsmischung gebildet wurde. In die resultierende Reaktionsmischung wurde 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan-Initiator mit einer Rate von etwa 2 Pfund/h (0,9 kg/h), 57 Gew.-% des gesamten Initiators, eingeführt. Die resultierende Mischung wurde gemischt, so dass das gewünschte maleatierte Polypropylen gebildet wurde. Zwei Zonen der Vakuumablüftung wurden angewendet, um flüchtige Stoffe zu entfernen, wobei der erste 26,5 Inch Quecksilber und der zweite ebenfalls 26,5 Inch Quecksilber aufwies. Das Produkt wurde rückgewonnen, indem das geschmolzene Produkt in ein standardmäßiges Kaltwasser-Strangbildungsbad extrudiert wurde. Die gekühlten Stränge wurden anschließend zu Pellets gehackt. Das Produkt wurde analysiert, und es wurde gefunden, dass es die folgenden Eigenschaften aufwies: Säurezahl von etwa 35,6 Milligramm KOH pro Gramm Polymer; Brookfield-Thermosel-Viskosität bei 190°C von etwa 25 000 cP; und eine Vergilbungsindexfarbe von 105,6.

Beispiel 3

[0035] Pellets vom statistischen Huntsman P5-012-Copolymer aus Polypropylen mit 3 Gew.-% Ethylen mit einer Schmelzflussrate von 1,9 g/10 min wurden in einen Einlasstrichter eines in gleicher Richtung laufenden Doppelschneckenextruders, Berstorff ZE 40 A × 55 L/D, eingespeist. Die Pellets wurden mittels eines volumetrischen Pelletzuführers eingespeist. Die Extrudertemperatur wurde bei etwa 177°C gehalten. Polypropylenpellets wurden mit einer Rate von etwa 65 Pfund/h (29,5 kg/h) eingeführt. Die Extruder-RPM lag bei etwa 250. Der anfängliche Anteil an Frei-Radikal-Initiator (2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan) wurde in das geschmolzene Polypropylen mit einer Rate von etwa 1,4 Pfund/h (0,6 kg/h), 22 Gew.-% des gesamten Initiators, injiziert und mit dem geschmolzenen Polypropylen gemischt. Ge-

schmolzenes Maleinsäureanhydrid wurde danach in die Mischung aus geschmolzenem Polypropylen und anfänglichem Anteil an Initiator mit einer Rate von etwa 20,6 Pfund/h (9,3 kg/h) eingeführt. Das geschmolzene Maleinsäureanhydrid wurde dann mit der Mischung aus geschmolzenem Polypropylen und anfänglichem Anteil an Initiator so gemischt, dass eine Reaktionsmischung gebildet wurde. In die resultierende Reaktionsmischung wurde 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexan mit einer Rate von etwa 5 Pfund/h (2,3 kg/h), 78 Gew.-% des gesamten Initiators, eingeführt. Die resultierende Mischung wurde so gemischt, dass das gewünschte maleatierte Polypropylen gebildet wurde. Zwei Zonen der Vakuumablüftung wurden angewendet, um flüchtige Stoffe zu entfernen, wobei die erste 22,5 Inch Quecksilber und die zweite 27,5 Inch Quecksilber aufwies. Das Produkt wurde rückgewonnen, indem das geschmolzene Produkt in ein standardmäßiges Kaltwasser-Strangbildungsbad extrudiert wurde. Die gekühlten Stränge wurden anschließend zu Pellets gehackt. Das Produkt wurde analysiert, und es wurde gefunden, dass es folgende Eigenschaften aufwies: Säurezahl von etwa 47,2 Milligramm KOH pro Gramm Polymer; Brookfield-Thermosel-Viskosität bei 190°C von etwa 27000 cP; und eine Vergilbungsindexfarbe von 104,4.

[0036] Es sollte deutlich verstanden werden, dass die Formen der Erfindung, die hierin beschrieben sind, nur veranschaulichend sind und den Umfang der Erfindung nicht beschränken sollen. Die vorliegende Erfindung schließt alle Modifikationen ein, die in den Umfang der folgenden Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Funktionalisiertes Polypropylen, umfassend ein Polypropylen, das mit einem ungesättigten Monomer, enthaltend ein oder mehrere Carbonsäure- oder Säureanhydridgruppen, funktionalisiert ist, mit einer Vergilbungsindexfarbe von mindestens 77 und einer Brookfield-Thermosel-Viskosität von mehr als 7000 cP bei 190°C.

2. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 1, wobei das funktionalisierte Polypropylen ferner dadurch gekennzeichnet ist, dass es eine Säurezahl von mehr als 6 Milligramm KOH pro Gramm Polymer besitzt.

3. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 2, wobei die Säurezahl größer als 6 Milligramm KOH pro Gramm Polymer bis etwa 280 Milligramm KOH pro Gramm Polymer beträgt.

4. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 3, wobei die Säurezahl größer als 6 Milligramm KOH pro Gramm Polymer bis etwa 100 Milligramm KOH pro Gramm Polymer beträgt.

5. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 4, wobei die Säurezahl größer als 6 Milligramm KOH pro Gramm Polymer bis etwa 75 Milligramm KOH pro Gramm Polymer beträgt.

6. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 1, wobei die Vergilbungsindexfarbe zwischen mindestens 77 und etwa 200 liegt.

7. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 6, wobei die Vergilbungsindexfarbe zwischen mindestens 77 und etwa 150 liegt.

8. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 7, wobei die Vergilbungsindexfarbe zwischen mindestens 77 und etwa 120 liegt.

9. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 8, wobei die Vergilbungsindexfarbe zwischen 81 und etwa 120 liegt.

10. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 1, wobei die Brookfield-Thermosel-Viskosität von größer als 7000 bis etwa 100.000 cP bei 190°C beträgt.

11. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 10, wobei die Brookfield-Thermosel-Viskosität von etwa 16.000 bis etwa 80.000 cP bei 190°C beträgt.

12. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 2, wobei die Säurezahl von mehr als 6 Milligramm KOH pro Gramm Polymer bis etwa 75 Milligramm KOH pro Gramm Polymer beträgt, die Vergilbungsindexfarbe zwischen 81 und etwa 120 liegt und die Brookfield-Thermosel-Viskosität sich auf etwa 16.000 bis etwa 80.000 cP bei 190°C beläuft.

13. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 1, wobei das Polypropylen des funktionalisierten Polypropylens ein Homopolymer von Propylen ist.

14. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 1, wobei das Polypropylen des funktionalisierten Polypropylens weniger als 20 Gew.-% eines Comonomeren umfasst.

15. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 14, wobei das Comonomer Ethylen ist.

16. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 1, wobei das ungesättigte Monomer eine oder mehrere Säureanhydridgruppen umfasst.

17. Funktionalisiertes Polypropylen gemäß Anspruch 16, wobei das ungesättigte Monomer Maleinsäureanhydrid ist.

18. Verfahren zur Herstellung eines funktionalisierten Polypropylens, umfassend:

- (a) das Vorsehen von geschmolzenem Polypropylen in einer Apparatur,
- (b) das Einführen in das geschmolzene Polypropylen einer ersten Menge von etwa 0,01 bis etwa 99,99 Gew.-% der gesamten erforderlichen Menge von mindestens einem Frei-Radikal-Initiator und Mischen der ersten Menge des Frei-Radikal-Initiators mit dem geschmolzenen Polypropylen zur Bildung einer resultierenden Mischung,
- (c) das Einführen in die resultierende Mischung von geschmolzenem Polypropylen und der ersten Menge an Frei-Radikal-Initiator von mindestens einem funktionalisierenden Mittel, umfassend ein ungesättigtes Monomer, welches eine oder mehrere Carbonsäure- oder Säureanhydridgruppen enthält, und Mischen des funktionalisierenden Mittels mit der resultierenden Mischung aus geschmolzenem Polypropylen und der ersten Menge als Frei-Radikal-Initiator, in der Weise, dass das funktionalisierende Mittel, die erste Menge an Frei-Radikal-Initiator und das geschmolzene Polypropylen unter Bildung einer Reaktionsmischung umgesetzt werden,
- (d) das Einführen in die Reaktionsmischung einer restlichen zweiten Menge von etwa 99,99 bis etwa 0,01 Gew.-% an Frei-Radikal-Initiator und Mischen der restlichen Menge an Frei-Radikal-Initiator mit der Reaktionsmischung unter Bildung eines funktionalisierten Polypropylens und
- (e) das Rückgewinnen des funktionalisierten Polypropylens.

19. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das geschmolzene Polypropylen vorgesehen wird durch das Schmelzen von Polypropylen in Form fester Teilchen von einer oberhalb des Schmelzpunktes von Polypropylen liegenden Temperatur bis etwa 230°C.

20. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei die erste Menge an Frei-Radikal-Initiator eine Menge von etwa 5 bis weniger als 50 Gew.-% der insgesamt erforderlichen Menge an Frei-Radikal-Initiator ist.

21. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das funktionalisierende Mittel in die resultierende Mischung zu einem Zeitpunkt von etwa 5 bis etwa 180 Sekunden nach der Einführung der ersten Menge des Frei-Radikal-Initiators eingeführt wird.

22. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei die zweite Menge des Frei-Radikal-Initiators in die Reaktionsmischung zu einem Zeitpunkt von etwa 5 bis etwa 240 Sekunden nach der Einführung des funktionalisierenden Mittels eingeführt wird.

23. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das funktionalisierende Mittel Maleinsäureanhydrid ist.

24. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das

Gewichtsverhältnis von Polypropylen zum funktionalisierenden Mittel bei etwa 1 bis etwa 400 liegt.

25. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei die Apparatur ein Schneckenextruder ist.

26. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei der Frei-Radikal-Initiator ein Peroxid ist.

27. Verfahren gemäß Anspruch 26, wobei das Peroxid 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-Butylperoxy)hexan ist.

28. Verfahren gemäß Anspruch 18, ferner umfassend das Entfernen von flüchtigen Stoffen durch mindestens ein Vakuum von dem in Schritt (d) gebildeten funktionalisierten Polypropylen vor dem Rückgewinnen des funktionalisierten Propylens.

29. Verfahren gemäß Anspruch 18, ferner umfassend das Halten des Verfahrens bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Polypropylens.

30. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei die restliche zweite Menge von etwa 99,99 bis etwa 0,01 Gew.-% an Frei-Radikal-Initiator unter Anwendung von mehr als einer Injektion eingeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen