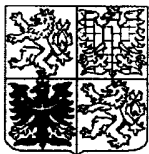


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 923

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1993 - 1411**

(22) Přihlášeno: **15.07.1993**

(30) Právo přednosti:
31.07.1992 IT 1992/001894

(40) Zveřejněno: **16.02.1994**
(Věstník č. 2/1994)

(47) Uděleno: **11.01.2001**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14.03.2001**
(Věstník č. 3/2001)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷ :
C 08 F 255/02

(73) Majitel patentu:

ENICHEM S.p.A., Milan, IT;

(72) Původce vynálezu:

Princiotta Gualtiero, Brolo, IT;
Delfino Sebastiano, Milan, IT;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA, Jívanská 1/1273, Praha
4, 14021;

(54) Název vynálezu:

**Způsob plynulého funkcionalizování
ethylenových (ko)polymerů**

(57) Anotace:

Ethylenové (ko)polymery, jako je lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE), vysokohustotní polyethylen (HDPE) a kopolymer ethylen-vinylacetát (EVA), neobsahující stabilizátor, se mohou funkcionalizovat v objemu a plynule maleinanhydridem ve vytlačovacím stroji, aniž by byly patrné podstatné změny polymeru. Vícevrstvé filmy, získávané za použití takových funkcionalizovaných (ko)polymerů jako pojiv pro vzájemně nekompatibilní polymery, jako je polyethylen-polyamid (PE-PA), zachovávají dobré charakteristické transparence a rovnoměrnosti (nízký počet rybích ok jako vad) ve spojení s výjimečně dobrými vlastnostmi kompatibilizování a adheze.

CZ 287923 B6

Způsob plynulého funkcionalizování ethylenových (ko)polymerů

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu plynulého funkcionalizování ethylenových (ko)polymerů jejich roubováním maleinovým anhydridem (AM) v přítomnosti radikálových iniciátorů peroxidového typu.

10 Dosavadní stav techniky

Je známo, že v četných aplikacích polyolefinů se vzhledem k jejich v podstatě nepolární povaze poukazuje na nedostatečnou kompatibilitu s různými polárními látkami, buď polymerními nebo nepolymerními.

15

Zaváděním polárních funkčních skupin, jako jsou karboxykyseliny a/nebo jejich deriváty (anhydridy, estery), do hlavního polyolefinového řetězce se zlepšují charakteristiky kompatibility jakož i možnosti interakce a vytváření adhezních vazeb s takovými polárními látkami, zejména s těmi, jež obsahují takové funkční zbytky jako $-R-NH_2$, jako polyamidy, nebo $-R-OH$, jako kopolymery ethylenu s vinylalkoholem, a s kovovými povrchy.

20

Zaváděním kyselinových nebo anhydridových funkčních zbytků se zlepšují charakteristiky adheze a kompatibility se shora uvedenými polárními látkami (substráty) také tehdy, vychází-li se z kopolymerů ethylenu s nenasycenými estery, jako je ethylen-vinylacetát (EVA), který již

25

projevuje jistou polaritu od samého začátku.

Funkcionalizované polymery s těmito charakteristikami se používají, kromě jiných aplikací, jako pojiva v oboru vícevrstevných složných materiálů, které lze vyrábět postupy společného vytlačování, jako jsou postupy současného vytlačování filmů a tváření vyfukováním.

30

Jak je známo, lze skutečně používáním funkcionalizovaných polymerů jako mezilehlého pojiva a kompatibilizátorové vrstvy získávat vícevrstvé struktury z málo kompatibilních polymerů, jako jsou např. kopolymery polyolefin/nylon nebo polyolefin/ethylen-vinylalkohol, které se hojně používají v oboru balení potravin. V těchto strukturách jsou, jak je známo, vlastnosti zaručující

35

netoxičnost, svařitelnost a nepropustnost, typické pro olefiny, spojené s charakteristikami určujícími bariéru pro kyslík a kysličník uhličitý, jež jsou typické pro polyamidy, kopolymery ethylen-vinylalkohol a tak dále, čímž se dosahuje možnosti uchovávat potravinový výrobek po značně dlouhou dobu, aniž by stárnul.

40

Ethylenové (ko)polymery obsahující kyselinové a/nebo anhydridové funkční skupiny se mohou získávat roubovacími technikami, při nichž se nenasycené monomery naroubují na polymerní řetězce pomocí radikálových iniciátorů.

Roubování lze provádět v objemu a plynule pomocí jednošnekového nebo dvoušnekového

45

vytlačovacího stroje vzhledem k jejich značné míchací výkonnosti a snadné použitelnosti.

Je-li snahou funkcionalizovat ethylenové polymery technikou roubování vytlačováním, projevují se vážné nedostatky vlivem degradace a termomechanického síťování polymerních řetězců (mechanicko-chemickými reakcemi), což způsobuje střížné namáhání, jemuž je polymer vystaven (Comprehensive Polymer Science, 6, strana 621).

50

Takové nedostatky jsou zřejmě vážnější především v případě, kdy se vyrábějí polymery neobsahující radikálové inhibitory.

Použitím polymerů obsahujících větší či menší množství radikálových inhibitorů se pronikavě zmenšuje výskyt takovýchto změn. Přítomnost takových stabilizačních činidel vyžaduje však při stejném stupni roubování a stejných ostatních podmínkách používání větších množství radikálových iniciátorů a proto při tom vzniká větší množství vedlejších produktů (odvozených z rozkladu iniciátoru a z reakcí podstoupených stabilizačním činidlem). Tyto vedlejší produkty se objevují v hlavním produktu, jsou nesnadno odstranitelné a zdravotně závadné a někdy nepřípustně zapáchající.

Poněkud později bylo navrženo mnoho postupů zaměřených k překonání nedostatků, jež jsou součástí dosavadního stavu techniky, jak byl před tím krátce uveden; mezi jiným je to způsob popisovaný v patentu US 4 762 890, který se týká volně radikálového roubovacího postupu za použití polyethylenů a maleinového anhydridu (AM) uskutečňovaného v dvoušnekovém vytlačovacím stroji, přičemž se roztoky maleinového anhydridu a peroxidu v polárním rozpouštědle přivádění na polymer, jenž je již v roztaveném stavu.

Používá-li se však polární rozpouštědlo, jež je nezbytné pro dobrou rozpustnost maleinanhydridu, je jeho hlavním nedostatkem, že obsahuje nevyhnutelně vodu. Přítomnost vody může způsobovat hydrataci a v důsledku toho otevření anhydridového kruhu za vzniku odpovídající dikarboxylové kyseliny. Kromě toho každé použité rozpouštědlo se musí z funkcionalizovaného polymeru zcela odstranit, aby se zabránilo vzniku nevhodných pachů, které by mohly ohrozit použití materiálu v oboru balení potravin.

V patentu US 3 177 269 se konstatuje, že za účelem omezení degradace polymeru se peroxid a k roubování určený monomer mají přidávat do roztaveného polymeru se směsí malaxovanou ve vytlačovacím stroji.

V patentu US 4 639 495 se uvádí návod ke snížení degradace polymeru za použití zvláštního uspořádání šneků. Výsledný roubovaný polymer je vhodný pro smíchávání s polyamidy. Nespecifikuje se zde však, zda se výsledný polymer může zpracovávat na film na obvyklých strojích používaných k tomuto účelu, přičemž by vznikaly dokonale transparentní filmy s malým počtem vad (rybích ok).

Podle patentu US 4 612 155, který se zabývá shora citovaným požadavkem na minimalizování degradačních jevů, se polymer, jenž se má roubovat, přivádí ve směsi s malou dávkou druhého polymeru. Tato směs má velmi malou viskozitu, nižší než 50 % viskozity hlavního polymeru. Takto se mechanochemické reakce nastávající vlivem vysokých střižných napětí, jímž je polymer vystaven v prvním pásmu tavení, a síťování zmenšují na minimum, přičemž, jak se v popise uvádí, získává se obchodně přijatelný roubovaný polymer.

40 Podstata vynálezu

Nyní bylo vynálezci s překvapením zjištěno, že uvedené nedostatky lze z převážné části odstranit způsobem podle tohoto vynálezu. Nový způsob funkcionalizování termoplastických ethylenových polymerů pomocí radikálově iniciovaného roubování, v objemu a plynule, nenasycených monomerů, především maleinanhydridu, umožňuje pronikavě omezit obvykle se vyskytující degradační a síťovací reakce. Přitom se jako reaktoru používá obvyklých dvoušnekových vytlačovacích strojů se současně se otáčejícími šneky a používají se polymery zbavené stabilizátorů. Jak bylo shora uvedeno, posléze uvedenou skutečností se umožňuje používat omezených množství peroxidu, přičemž ostatní podmínky zůstávají stejné. V důsledku toho se získávají čistší funkcionalizované polymery.

Podstata způsobu podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se do dvoušnekového vytlačovacího stroje přivádí plynule pod ochrannou dusíkovou atmosférou polymer, který se má roubovat, v množství nanejvýše 95 % hmotnostních, zbavený stabilizátorů a upravený do pelet, společně se

- zbylým množstvím polymeru přiváděním ve formě prášku, jenž obsahuje veškerý nenasyčený monomer spolu s radikálovým iniciátorem, přičemž se veškerá reakční hmota nechá protékat první sekcí vytlačovacího stroje, opatřenou šnekovými prvky přiváděcího typu, po dostatečně dlouhou dobu, aby se umožnilo alespoň částečné roztavení alikvotního podílu polymerního
- 5 prášku a jeho současná homogenizace s peletami polymeru. Dvoušnekový vytlačovací stroj pracuje s proměnným teplotním gradientem ve směru jeho podélné osy, přičemž výchozí teplota se rovná alespoň teplotě tání polymeru určeného k roubování anebo je poněkud vyšší a maximálně dosahovaná teplota se blíží 250 °C.
- 10 Při postupu roubování způsobem podle tohoto vynálezu se získávají málo degradované polymery, které mají výjimečně dobrou přilnavost (adhezi) k polymerním substrátům, jakož i kovovým substrátům, a které poskytují filmy s velmi dobrými optickými charakteristikami a s malým množstvím vad, takže jsou vhodné pro shora uvedená použití.
- 15 Na základě uvedeného se tento vynález týká způsobu plynulého funkcionalizování ethylenových (ko)polymerů roubováním maleinanhydridem ve vytlačovacím stroji v přítomnosti radikálového iniciátoru peroxidového typu, který v podstatě zahrnuje následující stupně:
- (a) plynulé přivádění polymeru určeného k roubování, maleinanhydridu a radikálového iniciátoru pod ochrannou vrstvou dusíku do počáteční sekce dvoušnekového vytlačovacího stroje, v níž se udržuje teplota o 5 až 20 °C vyšší než je teplota tání polymeru,
- 20 (b) plynulé přivádění, a to v místě, které leží asi ve třech čtvrtinách celkové délky vytlačovacího stroje, hexanového roztoku obsahujícího 5 až 10 % hmotnostních antioxidantu v množství postačujícím k získání konečného polymeru, který obsahuje 150 až 200 dílů nebo milion (ppm) antioxidantu,
- 25 (c) odstranění hexanu někde v protiproudu z konce vytlačovacího stroje,
- (d) uvádění roubovaného polymeru v roztaveném stavu do lisovadla instalovaného na konci vytlačovacího stroje, přičemž tento způsob je charakterizován tím, že
- 30 (i) polymer, jenž se má roubovat, je zbavený stabilizátoru,
- (ii) alikvotní podíl polymeru určeného k roubování, nanejvýše 95 % hmotnostních celkového polymeru, se přivádí jako pelety se zbývajícím podílem přiváděným jako prášek obsahující veškeré množství maleinanhydridu a radikálový iniciátor, důkladně smíchané s práškem, a
- 35 (iii) veškerá reakční hmota se nechá téci do první sekce vytlačovacího stroje, vybavené šnekovými prvky přiváděcího typu, po dostatečně dlouhou dobu, během níž se alikvotní podíl polymeru v práškové formě alespoň částečně roztaví a současně homogenizuje s peletami polymeru.
- 40 Typickým znakem způsobu funkcionalizování ethylenových polymerů podle tohoto vynálezu je, že část veškerého uváděného polymeru, která může činit množství v rozsahu 5 až 50 % hmotnostních, ale bývá obvykle s výhodou, vzhledem ke zřejmým nákladům souvisejícím s mělněním, v rozsahu 5 až 15 % polymeru, který se má funkcionalizovat, se přivádí jako prášek obsahující jak maleinanhydrid, tak i radikálový iniciátor. Bylo ve skutečnosti s překvapením zjištěno, že tímto zásahem se zmenší degradace polymeru a vznik síťovacích reakcí, jak bylo uvedeno shora,
- 50 kteréžto škodlivé jevy vznikají vlivem termomechanických sil vyplývajících z postupu.
- Dalším znakem způsobu je, že k roubování určený polymer je bez antioxidantů; toto je velká výhoda, protože se roubovací reakce může provádět s menšími množstvími radikálového iniciátoru ve srovnání se stejnou reakcí prováděnou na polymerech obsahujících naopak antioxidanty.
- 55

Dalším význakem tohoto vynálezu je, že veškerá reakční hmota musí protékat první sekci vytlačovacího stroje, vybavenou šnekovými prvky přiváděcího typu, po dostatečně dlouhou dobu umožňující částečné roztavení alikvotního podílu polymeru, který se přivádí v práškové formě a homogenizuje s alikvotním podílem polymeru přiváděného jako pelety.

Vynález je dále blíže popisován na podkladě obrázků uvedených na připojených výkresech.

Přehled obrázků na výkresech

Obrázek 1 schematicky znázorňuje vytlačovací stroj a průběh roubování polymeru uvnitř vytlačovacího stroje a

obrázek 2 představuje profil šneku používaného při způsobu podle tohoto vynálezu.

Praktické provádění způsobu funkcionalizování ethylenových (ko)polymerů postupem podle tohoto vynálezu je dále popisováno s odvoláním na obrázek 1, kde je schematicky znázorněn průběh roubování uvedeného polymeru uvnitř vytlačovacího stroje.

S odvoláním na uvedený obrázek se ethylenový (ko)polymer zbavený stabilizátorů uvádí ve formě pelet do větší násypky A ze dvou násypek, jimiž je vytlačovací stroj opatřen, a reakční složky, např. maleinhydrid a radikálový iniciátor, se naproti tomu přivádějí důkladně promíchané s menší dávkou práškového polymeru, ve srovnání s dávkou polymeru uváděného ve formě pelet, do násypky B. Maleinanhydrid komerčně získatelný na trhu ve vločkové formě se předem rozeemele.

Přívod do vytlačovacího stroje se děje pod ochrannou atmosférou dusíku, který se přivádí do kanálu dopravujícího polymery do prvního pásma vytlačovacího stroje (přiváděcí pásmo I na obrázku 1) a odchází horní částí uvedeného kanálu, přičemž protéká filtrem F; tento filtr se používá proto, aby se z proudu odstranila případná množství reakčních složek strhávaných proudem dusíku.

Po prvním pásmu, tj. přiváděcím pásmu, následuje první sekce vytlačovacího stroje (pásmo II na obr. 1), o němž již byla zmínka shora; v tomto pásmu je vytlačovací stroj vybaven šnekovými prvky přiváděcího typu. Jak již bylo uvedeno, je délka uvedeného pásma taková, aby polymer jím procházel po dostatečně dlouhou dobu a aby se alikvotní podíl polymeru přiváděného v práškové formě alespoň částečně roztavil a současně se homogenizoval s granulemi polymeru; takové doby se dosáhne zvětšením délky první sekce téhož vytlačovacího stroje (pásmo II na obr. 1) až na hodnoty v rozsahu 35 až 60 % celkové délky vytlačovacího stroje; takové hodnoty se s výhodou dosáhne v rozsahu 40 až 50 %. Na konci takového reakčního pásma má reakční hmota vzhled jako melasa, v níž jsou granule polymeru rovnoměrně dispergované. Bezprostředně po proudu od první vytlačovací sekce opatřené šnekovými prvky přiváděcího typu je proto ze shora uvedených důvodů pásmo III (obr. 1) ve vzdálenosti od místa přívodu polymeru odpovídající 35 až 60 % celkové délky vytlačovacího stroje. V pásmu III je vytlačovací stroj vybaven šnekovými prvky hnětacího typu a teplota je zde v rozsahu 200 až 250 °C, s výhodou 220 až 230 °C, během níž se polymer zcela taví a homogenizuje. V případě, kdy se jako volnoradikálový iniciátor používá dikumylperoxid, má tento při uvedených teplotách poločas životnosti několik sekund.

Na konci pásma III a přilehlého prostoru je šnekový prvek s obráceným stoupáním, který se používá k tomu, aby se dosáhlo takzvaného „utlumení hydraulického přechovacího účinku“.

Na konci malaxačního nebo hnětacího pásma III (obr. 1) přímo po proudu od šnekového prvku s obráceným stoupáním je jiný přiváděcí typ pásma s přímým stoupáním přiváděcích šnekových prvků (pásmo IV na obr. 1) (šnekové prvky se mění ještě jednou), kterým se do vytlačovacího stroje vstříkuje v místě C hexanový roztok antioxidantu ke stabilizování polymeru. Po

dostačujícím míchání antioxidantu v pásnu V se rozpouštědlo a případně jiné těkavé zplodiny odstraňují z odplynovacího místa D, s nímž je spojená vývěva. Roubovaný polymer opouští vytlačovací hubici H, umístěnou na konci vytlačovacího stroje, v podobě nudlí, které se potom peletizují pomocí střížných jednotek. Teplota v koncových pásmech vytlačovacího stroje (tj. pásmech IV, V a VI jednotlivě) se udržuje v rozsahu 210 až 180 °C.

Ze shora uvedeného vyplývá, že při praktickém provádění roubovacího postupu podle vynálezu se první malaxační pásmo vytlačovacího stroje (pásmo III, v němž jsou umístěné první hnětací prvky) nesmí instalovat příliš blízko hlavního přívodu.

V případě, že se první hnětací pásmo (zvané také „malaxační pásmo“) umístí příliš blízko přívodu polymeru a současně veškerý k roubování určený polymer se přivádí jako pelety, pozoruje se větší degradace roubovaného polymeru; to by vedlo ke zvětšení počtu vad (rybích ok), při jinak stejných podmínkách, přítomných ve vícevrstvých filmech získávaných z takového funkcionalizovaného polymeru.

Tak značný a zajímavý účinek lze vysvětlit s přihlédnutím k tomu, že práškový polymer má větší měrný povrch než pelety a může tudíž pohltit větší množství tepla z kovových povrchů vytlačovacího stroje; proto v prvním malaxačním pásmu III, jež je velmi kritické pokud se jedná o napětí stříhem, jsou reakční složky vystavené vyšší teplotě a proto jsou tekutější.

Proto se polymer může roztavit a dobře probíhat během krátké doby, aniž by byl vystavován vyššímu stříhovému napětí, které tím, že vyvolává mechanochemické a tepelné reakce, je jedním z činitelů způsobujících nežádoucí účinky, které lze potom pozorovat na polymerních filmech.

Jak již bylo uvedeno, lze při postupu způsobem podle tohoto vynálezu přivádět k roubování určený polymer také zbavený radikálových inhibitorů, které, jelikož působí jako deaktivátory při četných radikálových reakcích probíhajících v reakční soustavě, mohou způsobovat zdržení v kinetice roubování polymeru a při stejných reakčních dobách mohou proto zmenšovat výtěžek roubování a v některých případech rovněž značné a nežádoucí jevy odbarvování.

Vychází-li se z polymerů neobsahujících radikálové inhibitory, lze kromě toho používat krajně malých množství radikálových inhibitorů za jinak stejných ostatních podmínek; roubovaný polymer bude proto obsahovat menší množství vedlejších produktů, které jsou často zdraví škodlivé a nepříjemně zapáchající.

Novým způsobem lze naopak provádět stabilizaci po radikálové reakci roubování monomeru na polymery, tj. uvnitř vytlačovacího stroje, v blízkosti výstupu z něho, kde se již dosáhlo požadovaného stupně přeměny (bod C na obr. 1).

Mezi ethylenové polymery, které lze vystavovat funkcionalizační reakci roubováním s malein-anhydridem a/nebo jinými nenasycenými monomery s hlediska tohoto vynálezu, lze zde uvést homopolymery, jako je vysokohustotní (vysokotlaký) polyethylen (HDPE) a/nebo jeho kopolymery, jako lineární nízkohustotní (nízkotlaký) polyethylen (LLDPE) a obecněji ethylenové kopolymery s alfa-olefiny a ethylenové kopolymery s vinylacetátem (EVA).

Množství malein-anhydridu (AM) používaná při reakci funkcionalizování ethylenových polymerů jsou taková, aby se na konci funkcionalizační reakce, tj. u výstupu z vytlačovacího stroje, získal roubovaný ethylenový polymer, který obsahuje 0,05 až 0,20 % hmotnostních AM; takových hladin, které dostačují k zajištění dobrého kompatibilizování a adhezních vlastností, se dosahuje použitím 0,07 až 0,30 % hmotnostních malein-anhydridu, vztaženo na celkový polymer.

Pokud se jedná o množství radikálových iniciátorů přidávaných společně s polymerním práškem a nenasyceným monomerem, pohybuje se v rozsahu 0,003 až 0,008 % hmotnostního, vztaženo na

celkovou hmotnost ethylenového polymeru (tj. polymerní prášek plus polymerní pelety) přiváděného do vytlačovacího stroje.

5 Polymer v peletové formě a polymer v práškové formě obsahující ostatní dvě reakční složky (tj. maleinanhydrid a volnoradikálový iniciátor) se uvádějí do vytlačovacího stroje z příslušných jejich násypek A a B (obr. 1) v předem zvolených poměrech, tj. 50:50 až 95:5 dílů polymeru v peletové formě: dílů polymeru v práškové formě; je výhodné, je-li tato hodnota v rozsahu 95:5 až 85:15.

10 Jako radikálové iniciátory roubovací reakce se velmi dobře hodí iniciátory peroxidového typu (organické peroxidy) a mezi nimi především dikumylperoxid (DCP).

Práškovitý maleinanhydrid a práškovitý iniciátor se smísí s práškovým polymerem v míchacím stroji známým způsobem.

15 Pelety polymeru jsou obvykle tvořené malými válcovitými tělísky získávanými stříháním ve stříhací jednotce a nudlemi polymeru získávanými zase vytlačováním; průměr uvedených válcovitých tělísek se pohybuje v rozsahu 2 až 3 mm, s výhodou asi 2 mm. Naproti tomu je práškový polymer složený s částic o průměrné velikosti odpovídající skutečné velikosti 90 % samotného polymeru v rozsahu 150 až 500 μm .

Vzhledem k tomu, že celkové rysy předkládaného vynálezu byly dostatečně popsány, uvádějí se v následujících specifických příkladech pouze některé podrobnosti postupu, aniž by se jimi vynález nějak omezoval.

25 Polymery použité v těchto příkladech jsou vyráběny firmou Company Enichem Polimeri bez přídavku antioxidantů v souladu s účely tohoto vynálezu.

30 Použitý maleinanhydrid, aceton a hexan jsou výrobky společnosti Fluka; dikumylperoxid (DCP) je vyráběn firmou Akzo a byl použit jak je dodáván; použitým antioxidantem jako Anox PP 18 [oktadexyl-3-(3'-5'-di-terc.-butyl-4'-hydroxyfenyl-propionát)], což je výrobek společnosti Company Enichem Synthesis.

35 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 (srovnávací příklad)

40 V následujícím textu se popisuje funkcionalizace vysokohustotního polyethylenu, jenž byl veškerý nasypán do vytlačovacího stroje ve formě pelet (viz dále).

45 Uvedený polyethylen je vysokohustotní (HDPE) prodáván firmou Company Enichem Polimeri pod obchodním označením Eraclene MM 95, který se však vyrábí bez oxidantu, jak již bylo uvedeno; jeho fyzikálně-chemické vlastnosti jsou uvedené v následující tabulce 1 společně s vlastnostmi jiných polymerů používaných v následujících příkladech.

50 Funkcionalizační činidlo tvořené maleinanhydridem a radikálový iniciátor tvořený dikumylperoxidem se jednoduše dispergují s polyethylenem povlečením jeho pelet, což se děje následující metodou.

(a) Povlékání pelet polymeru, který se má funkcionalizovat, vrstvou funkcionalizačního monomeru

5 Do nádoby o objemu 15 litrů se vsadí 0,5 litru acetonu, 14 g maleinanhydridu (AM) a 0,35 g dikumylperoxidu (DCP). Výsledná směs se mísí v bubnové míchačce, až se reakční složka zcela rozpustí. Potom se míchání přeruší a přidá se 7 kg pelet polymeru (HDPE). V míchání se pokračuje, až reakční směs se zcela zhomogenizuje. Míchání se přeruší a pomocí proudu dusíku se odpaří aceton. Povlečený polymer se vysuší ve vakuu 300 mm Hg (39,99 kPa) a zahřeje na 40 °C po dobu asi 30 minut.

10 Takto se získá polymer, jehož pelety jsou povlečené tenkým filmem maleinanhydridu obsahujícím také peroxid. Vzájemné hmotnostní poměry shora uvedených tří složek jsou polymer : maleinanhydrid : volnoradikálový iniciátor = 100 : 0,2 : 0,005.

15 Tato operace se opakuje desetkrát, takže se konečně získá přibližně 70 kg polymeru povlečeného tenkou vrstvou maleinanhydridu a peroxidu. Takové množství polymeru je dostatečné pro alespoň jednohodinové zásobování dvoušnekového vytlačovacího stroje typu popsaného dále (Werner ZSK 53L).

20 (b) Zkouška roubování polyethylenu (HDPE Eraclene MM 95) maleinanhydridem přiváděním veškerého polyethylenu jako pelety společně s maleinanhydridem a radikálovým iniciátorem

25 V přítomnosti ochranné atmosféry inertního plynu (dusíku), použitého k odstranění vzduchu, se ze zásobovací násypky A (obr. 1) uvádí rychlostí asi 66 kg/h do výchozího bodu vytlačovacího stroje se dvěma společně rotujícími šneky (se třemi základními šneky), typu Werner ZSK 53L, L/D=32, peletovaný vysokohustotní polyethylen povlečený předem tenkou vrstvou maleinanhydridu a peroxidu shora popsaným postupem.

30 Vytlačovací stroj je schematicky znázorněn na připojeném obrázku 1. Profil použitého šneku je podobný tomu, jenž je znázorněn na obr. 2, pouze s tím rozdílem, že pásmo II, které je vybavené šnekovými prvky přírodního typu, je mnohem kratší a jeho délka je asi 6,8 průměru (36 cm).

35 Teploty v pracovním prostoru se udržují v rozsahu 140 až 240 °C a měří se ve 4 různých bodech ve vytlačovacím stroji pomocí termočlánků (viz obr. 1, body T_1 , T_2 , T_3 a T_4). V tomto specifickém případě jsou tyto teploty jednotlivě: $T_1 = 140$ °C, $T_2 = 240$ °C, $T_3 = 210$ °C a $T_4 = 180$ °C.

40 Asi ve třech čtvrtinách délky vytlačovacího stroje se do něho vstříkne hexanový roztok, obsahující hmotnostně 8 % antioxidantu (Anox PP18) v takovém množství, aby se na výstupu z vytlačovacího stroje získával polymer obsahující celkem 150 až 200 ppm antioxidantu. Rozpouštědlo (hexan) společně s jinými těkavými zplodinami se odstraňuje v odvzdušňovacím místě (bod D na obr. 1), slabě po proudu z druhého, tj. dalšího hnětacího pásma V, v němž se pomocí vývěvy udržuje zbytkový tlak asi 10 mm Hg (1333 Pa).

45 Funkcionalizovaný polymer získávaný ve formě nudlí o průměru 2 mm na výstupu z vytlačovací hubice umístěné na konci vytlačovacího stroje (bod H na obr. 1) se ochlazuje ponořením do vody, potom se usuší a peletizují pomocí stříhací jednotky. Fyzikálně-chemické vlastnosti takového funkcionalizovaného polymeru jsou uvedeny v následující tabulce 3 společně s vlastnostmi funkcionalizovaných polymerů z následujících příkladů.

50 (c) Příprava vícevrstvého filmu použitím předem připraveného polyethylenu, funkcionalizovaného maleinanhydridem, jako pojiva

55 Polymer funkcionalizovaný maleinanhydridem, připravený předem postupem podle bodů (a) a (b), se použije jako pojiva při přípravě vícevrstvého filmu složeného ze dvou filmů ze vzájemně

nekompatibilních polymerů, tj. polyethylenu a nylonu, jejichž vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce 2.

5 Společné vytlačování se provádí pomocí plynulého třívrstvého současného vytlačování (tváření) soupravou s plochou hlavou, jejíž součástí jsou:

(i) Vytlačovací stroj Ghioldi (používaný pro nylon) se šnekem o průměru 30 mm, $L/D = 25$, vybavený šnekem typu Mylefer,

10 (ii) vytlačovací stroj Gottfert (používaný pro polyethylen) se šnekem s dvojitém závitem typu Mylefer o průměru 30 mm, $L/D = 26$, s kompresním poměrem 2,6, a

(iii) vytlačovací stroj Refenhauser (používaný pro roubovaný polymer) s jednozávitovým šnekem průměru 30 mm, $L/D = 28$ a kompresním poměrem (KP) = 4.

15 Třívrstvá hlava, dodávaná firmou Simplast, má šířku 330 mm. Teplota současného vytlačování (teplota hlavy) je 250 °C.

20 Po opuštění vytlačovací hlavy přichází vícevrstvý film na chladicí válec (udržovaný na teplotě 17 °C) a ochlazuje se regulovatelnou větrací jednotkou Ghioldi.

Tloušťky tří vrstev jsou: 70 mikrometrů pro první vrstvu polyethylenu (Riblene FL 30), 10 mikrometrů pro funkcionalizovaný polymer z příkladu 1 a 30 mikrometrů pro nylon (typ ADS 40 T ex SNIA BPD).

25 Na výsledných filmech se měří pevnost adheze (odlupování) a počet vad nebo rybích ok na kompozitním filmu.

30 Testy odlupování se provádějí na siloměru typu Instron při rychlosti odlupování 100 mm/minutu s otevíracím úhlem 90°.

Počet vad (rybích ok, tj. neroztavených částic) se zjistí prohlédnutím 10 vzorků (každý 1000 cm²) pro každý jednotlivý vzorek.

35 Charakteristiky získaných vícevrstvných filmů jsou uvedené v následující tabulce 4.

Příklad 2 (srovnávací příklad)

40 Postup podle příkladu 1 se opakuje, použije se však šnek s průřezem schematicky znázorněným na obrázku 2, v němž první hnětací pásmo (pásmo III) je asi v polovině délky vytlačovacího stroje (asi 16 průměrů, 84 cm).

45 Na uvedeném obrázku 2 jsou šnekové prvky příváděcího typu v pásmech I, II, IV a VI charakterizovány dvěma čísly (např. 180/90), přičemž první z nich značí délku prvku v mm a druhé číslo značí stoupání vyjádřené rovněž v mm. Míchací prvky instalované v pásmech III a V jsou charakterizovány čtyřmi čísly (např. 60/12x5/30°), přičemž první z nich znamená celkovou délku (mm) hnětacího šnekového prvku, třetí číslo značí počet zubů, jejichž tloušťka (v mm) je vyjádřena druhým číslem a konečně čtvrté číslo udává sklon těchto zubů.

50 Označení „s“, které je na konci sady dvou nebo čtyř čísel, udává, že prvek je s obráceným závitem (tj. vlevo podávácí šnek).

Fyzikálně–chemické charakteristiky funkcionalizovaného polymeru jsou uvedeny v následující tabulce 3 a charakteristiky vícevrstvého filmu, který se získá použitím roubovaného polymeru jako vnitřního spojovací vrstvy [postupem podle příkladu 1 (c)], jsou v tabulce 4.

- 5 Údaje patrné z tabulky 4 charakterizující funkcionalizovaný polymer z příkladu 2 ukazují ve srovnání se stejnými údaji pro polymer z příkladu 1, že prodloužením délky první vytlačovací sekce, opatřené šnekovými prvky příváděcího typu (pásma II), se zlepšují optické charakteristiky výsledných filmů.

10

Příklad 3 (srovnávací příklad)

- Postup podle příkladu 2 se opakuje za použití v tomto případě lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE) typu Flexiren CM 30, jehož fyzikálně–chemické charakteristiky jsou
15 uvedeny v tabulce 1.

Vlastnosti funkcionalizovaného polymeru jsou uvedeny v následující tabulce 3 a charakteristiky třívrstvého filmu, získaného použitím uvedeného roubovaného polymeru jako pojiva [postupem podle příkladu 1 (c)], jsou uvedeny v následující tabulce.

20

Příklad 4 (srovnávací příklad)

- Postup podle příkladu 2 se opakuje, přičemž se v tomto případě použije LLDPE polyethylen typu
25 Flexirene CL 10, jehož fyzikálně–chemické charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 1.

Vlastnosti funkcionalizovaného polymeru jsou uvedeny v následující tabulce 3 a charakteristiky třívrstvého filmu, který se získá za použití uvedeného roubovaného polymeru jako pojiva [postupem podle příkladu 1 (c)], jsou uvedeny v následující tabulce 4.

30

Příklad 5 (srovnávací příklad)

- Postup podle příkladu 2 se opakuje, přičemž se použije kopolymer EVA (ethylen–vinylacetát)
35 typu Greenflex ML 30, jehož fyzikálně–chemické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Vlastnosti funkcionalizovaného polymeru jsou uvedeny v následující tabulce 3 a charakteristiky třívrstvého filmu, který se získá použitím uvedeného roubovaného polymeru jako pojiva [postupem podle příkladu 1 (c)], jsou uvedeny v následující tabulce 4.

40

Výsledky experimentálních testů podle příkladů 1 až 5, uvedených shora za účelem srovnání, se v dalším textu srovnávají s výsledky z odpovídajících příkladů 6 až 10, u nichž se postupovalo způsobem podle tohoto vynálezu.

45

Příklad 6

Tento příklad se srovnává s příkladem 2.

- 50 V přítomnosti ochranné vrstvy inertního plynu (dusíku), použitého k odstranění převážné části vzduchu, se ze zásobovací násypky (násypky A na obr. 1) přivádí vysokohustotní polyethylen ve formě pelet (HDPE Eaclene MM 95, vyráběný firmou Enichem Polimeri bez antioxidantu) rychlostí asi 60 kg/h, a to do výchozího bodu vytlačovacího stroje se dvěma souhlasně se otáčejícími šneky (se třemi základními šneky), typu Werner ZSK 53L, L/D=32.

Z druhé zásobovací násypky (násypka B na obr. 1) se přivádí 6 kg/h (asi 10 % hmotnostně, vztaženo na celkovou hmotnost polyethylenu) stejného polyethylenu (HDPE Eraclene MM 95), který se předem rozele (výsledný prášek má takovou distribuci velikosti částic, že 90 % částic má průměr v rozsahu 150 až 500 mikrometrů) a důkladně promísí s takovým množstvím maleinanhydridu, aby konečné množství maleinanhydridu činilo hmotnostně 0,2 % vztaženo na celkovou hmotnost přiváděného polymeru (peletovaný polymer + práškový polymer), a s takovým množstvím dikumylperoxidu (DCP), aby konečné množství dikumylperoxidu bylo 0,005 % hmotnostních vztaženo na celkovou hmotnost přiváděného polymeru (peletovaný polymer + práškový polymer).

Z druhé násypky se přivádí 6 kg/h práškového polymeru, 13,2 g/h maleinanhydridu a 0,33 g/h dikumylperoxidu, vzájemně důkladně smíchaných.

Vytlačovací stroj je schematicky znázorněn na připojeném obrázku 1. Průřez použitého šneku je schematicky znázorněn na obrázku 2. První hnětací pásmo (pásmo III na obr. 1) je přibližně polovina délky vytlačovacího stroje (16 průměrů, 84 cm).

Teploty při zpracovávání se udržují v rozsahu 120 až 250 °C a měří se ve 4 různých místech vytlačovacího stroje termočlánky (viz obr. 1, boty T_1 , T_2 , T_3 a T_4). Teploty jsou zhruba stejné jako v předcházejícím příkladu 1 (b); v tomto specifickém případě byly jednotlivé teploty: $T_1 = 140$ °C, $T_2 = 240$ °C, $T_3 = 215$ °C a $T_4 = 190$ °C.

V asi třech čtvrtinách délky vytlačovacího stroje se do něho vstříkuje hexanový roztok obsahující 8 % hmotnostních antioxidantu (ANOX PP18) v takovém množství, aby polymer vystupující z vytlačovacího stroje obsahoval celkově 160 ppm antioxidantu. Rozpouštědlo (hexan) společně s jinými případnými těkavými zplodinami se odstraní z odvětrávacího místa (bod C na obr. 1) slabě po proudu ze druhého, tj. následujícího hnětacího pásma (pásmo V na obr. 1), uvnitř něhož se pomocí vývěvy udržuje zbytkový tlak asi 10 mm Hg.

Funkcionalizovaný polymer získávaný v podobě nudlí o průměru 2 mm na výstupu z hubice, umístěné na konci vytlačovacího stroje (bod H na obr. 1), se ochladí ponorem do vody, potom se vysuší a peletizuje ve střížné jednotce.

Fyzikálně-chemické charakteristiky uvedeného funkcionalizovaného polymeru jsou uvedeny v následující tabulce 3 a charakteristiky několikavrstvého filmu, který se získá použitím roubovaného polymeru jako vnitřní pojivové vrstvy [stejným postupem jako v příkladě 1 (c)], jsou uvedeny v tabulce 4.

Srovnají-li se hodnoty uváděné v tabulce 4 pro funkcionalizovaný polymer podle příkladu 6 se stejnými hodnotami pro funkcionalizovaný polymer podle příkladu 2, vyplne, že postupem podle tohoto vynálezu lze význačně zlepšit optické charakteristiky filmů (značným snížením počtu vad), aniž by se nějak zhoršovaly charakteristiky kompatibility a adheze k nylonu, jak to vyplývá z příslušných hodnot pevnosti v odlupování.

Příklad 7

Tento příklad se srovnává s příkladem 3.

Postup podle příkladu 6 se opakuje s tím, že se v tomto případě použije LLDPE polyethylen typu Flexirene CM 30, jehož fyzikálně-chemické vlastnosti jsou patrné z tabulky 1.

Vlastnosti funkcionalizovaného polymeru vyplývají z následující tabulky 3 a charakteristiky třívrstvého filmu, který se získá použitím uvedeného roubovaného polymeru jako pojiva [způsobem podle příkladu 1 (c)], jsou uvedeny v následující tabulce 4.

5

Příklad 8

Tento příklad se srovnává s příkladem 4.

- 10 Opakuje se postup podle příkladu 6, přičemž se v tomto případě použije LLDPE polyethylen typu Flexirene CL 10, jehož fyzikálně–chemické vlastnosti jsou zřejmé z tabulky 1.

- 15 Vlastnosti funkcionalizovaného polymeru jsou uvedeny v následující tabulce 3 a charakteristiky třívrstvého filmu, jenž se získá použitím uvedeného roubovaného polymeru jako pojiva [postupem podle příkladu 1 (c)], vyplývající z následující tabulky 4.

Příklad 9

- 20 Tento příklad se srovnává s příkladem 5.

Opakuje se postup podle příkladu 6 za použití kopolymeru EVA (ethylen–vinylacetát) typu Greenflex ML 30, jehož fyzikálně–chemické charakteristiky jsou zřejmé z tabulky 1.

- 25 Vlastnosti funkcionalizovaného polymeru jsou uvedeny v následující tabulce 3 a charakteristiky třívrstvého filmu, který se získá použitím uvedeného roubovaného polymeru jako pojiva [postupem podle příkladu 1 (c)], jsou uvedeny v následující tabulce 4.

- 30 Tabulka 1

Fyzikálně–chemické charakteristiky polymerů použitých ve funkcionalizačních testech

Typ polymeru	Obchodní označení	MFI (x)	Hustota (g/cm ³)
HDPE	Eracene MM 85	4,0	0,953
LLDPE	Flexirene CM 30	4,0	0,923
LLDPE	Flexirene CL 10	2,5	0,918
EVA (xx)	Greenflex ML 30	2,5	–

- 35 (x) Měřeno podle ASTM D 1238

(xx) Ethylen–vinylacetátový kopolymer obsahující hmotnostně 9 % vinylacetátu

Tabulka 2

- 40 Charakteristiky vzájemně nekompatibilních polymerů, které se vytlačují současně

Obchodní označení	Výrobce	Typ polymeru	Teplota tání, °C
Sniamid	Snia	Polyamid	222 (x)
ADS 40 T		6	
Riblene	Enichem	LDPE	113
FL 30	Polimeri		

(x) Měřeno DSC

Tabulka 3

Charakteristiky funkcionalizovaných polymerů

Příklad č.	Typ funkcionalizovaného polymeru	MFI (x)	Obsah AM, % hmotn. (xx)
1	HDPErAM ^(xxx)	3,1	0,14
2	HDPErAM	3,3	0,13
3	LLDPErAM	3,1	0,09
4	LLDPErAM	1,4	0,11
5	EVArAM	2,0	0,08 (xxxx)
6	HDPErAM	3,4	0,16
7	LLDPErAM	3,5	0,14
8	LLDPErAM	1,8	0,15
9	EVArAM	2,1	0,12 (xxxx)

(x) ASTM D 1505

(xx) I.R.

(xxx) r = roubovaný

(xxxx) stanoveno titrací kyselina–zásada

Tabulka 4

Charakteristiky kompozitních filmů typu PE/roubovaný polymer/nylon obsahujících polymery funkcionalizované maleinanhydridem, vyráběných postupem podle příkladu 1 až 9

Příklad č.	Typ funkcionalizovaného polymeru použitého jako pojivo	Odlupování (g/15 mm) (x)	Počet rybích ok na 1000 cm ²
1	HDPErAM	1000	57
2	HDPErAM	800	40
3	LLDPErAM	700	35
4	LLDPErAM	750	37
5	EVArAM	600	32
6	HDPErAM	(xx) neodlup.	14
7	LLDPErAM	900	16
8	LLDPErAM	1000	18
9	EVArAM	(xx) neodlup.	13

(x) Rychlost odlupování 100 mm/minutu

(xx) Namáhání a odlupování větší než 1000 g/15 mm může způsobit přetržení filmu a proto je uveden údaj „neodlupovatelný“

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob plynulého funkcionalizování ethylenových (ko)polymerů roubováním ve vytlačovací
stroji maleinanhydridem v přítomnosti radikálového iniciátoru peroxidového typu, při němž se

(a) polymer určený k roubování plynule přivádí pod ochrannou vrstvou dusíku společně s maleinanhydridem a radikálovým iniciátorem do výchozí sekce dvoušnekového vytlačovacího stroje, v němž se počáteční sekce udržuje při teplotě o 5 až 20 °C vyšší než je teplota tání polymeru,

(b) v místě ležícím zhruba ve třech čtvrtinách celkové délky vytlačovacího stroje se plynule přivádí hexanový roztok obsahující 5 až 10 % hmotnostních antioxidantu v takovém množství, aby polymer obsahoval 150 až 200 dílů na milion dílů (ppm) antioxidantu,

(c) hexan se odstraňuje na konci vytlačovacího stroje a

(d) roubovaný polymer se v roztaveném stavu uvádí hubicí na konci vytlačovacího stroje, **vyznačující se tím, že se**

(i) k roubování používá polymer bez stabilizátorů a antioxidantů,

(ii) alikvotní podíl polymeru, který se roubuje, se přivádí ve formě pelet a zbývající podíl ve formě prášku obsahujícího přimíchané veškeré množství maleinanhydridu a radikálový iniciátor, přičemž se alikvotní podíl polymeru ve formě pelet a alikvotní podíl polymeru ve formě prášku, přiváděných do vytlačovacího stroje, udržuje ve vzájemném hmotnostním poměru v rozsahu 95:5 až 85:15 pelety:prášek, a

(iii) reakční hmota se propouští první sekci vytlačovacího stroje, opatřenou šnekovými přiváděcími prvky, po dobu, při níž se alikvotní podíl práškového polymeru alespoň částečně roztaví a současně zhomogenizuje s peletovaným polymerem.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že se provádí ve vytlačovacím stroji, jehož první sekce, vybavená šnekovými přiváděcími prvky, má délku v rozsahu 35 až 60 %, s výhodou 40 až 50 %, celkové délky vytlačovacího stroje.**

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že se jako polymery, které se roubojí, zpracovávají (ko)polymery patřící do skupiny, která zahrnuje vysokohustotní polyethyleny HDPE, lineární nízkohustotní polyethyleny LLDPE, kopolymery ethyleny s alfa-olefiny a kopolymery ethyleny s vinylacetátem EVA.**

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že se používá práškový polymer s částicemi o průměrné velikosti v rozsahu 150 až 500 mikrometrů.**

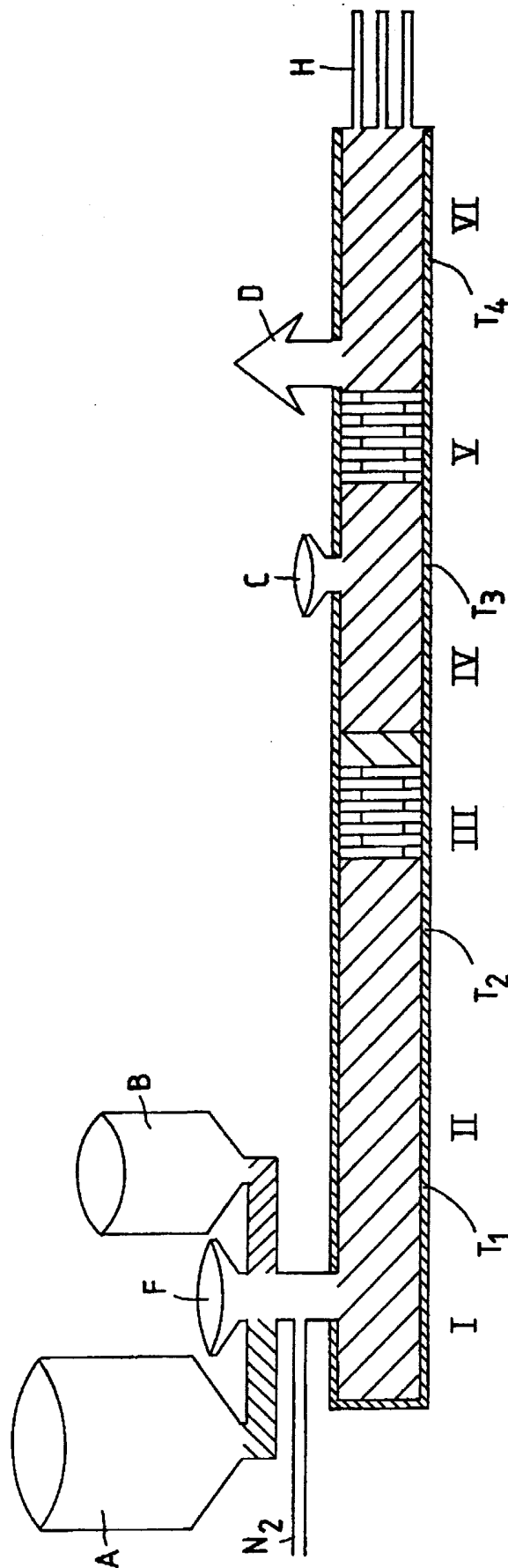
5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že se maleinanhydrid přivádí v množství 0,07 až 0,30 % hmotnostních celkově přiváděného polymeru.**

6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím, že se jako radikálový iniciátor používá organický peroxid, s výhodou dikumylperoxid.**

7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím, že se dikumylperoxid přivádí v množství 0,003 až 0,008 % hmotnostních celkově přiváděného polymeru.**

2 výkresy

Fig. 1



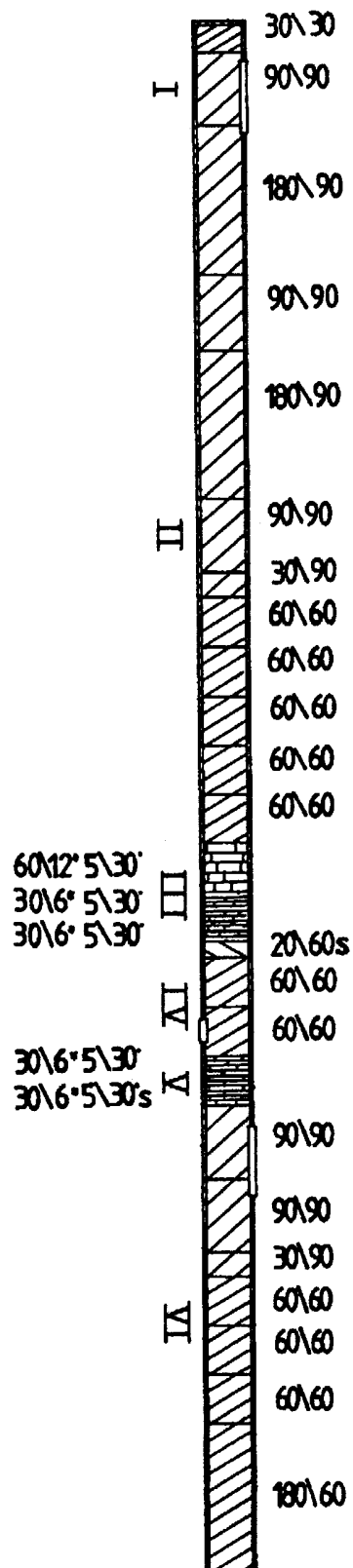


Fig. 2

Konec dokumentu