



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

214 016 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 02228

(22) A bejelentés napja: 1993. 07. 30.

(30) Elsőbbségi adatok:

MI 01894/92 1992. 07. 31. IT

(51) Int. Cl.⁶

C 08 F 255/02

(40) A közzététel napja: 1994. 12. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1997. 12. 29.

(72) Feltalálók:

Delfino, Sebastiano, Milánó (IT)

Princiotta, Gualtiero, Brolo (IT)

(73) Szabadalmas:

ENICHEM S.p.A., Milánó (IT)

(74) Képvisező:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54)

Folyamatos eljárás etilénpolimerek funkcionálizálására

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás etilén (ko)polimerek graftolással történő funkcionálizálásának folyamatos eljárására vonatkozik extruderben, maleinsavanhidriddel, peroxitípusú gyökinitiator jelenlétében.

Az eljárás lényege, hogy

- i) a graftolandó polimer nem tartalmaz stabilizálószereket,

- ii) a teljes graftolandó polimernek legfeljebb 95 tömeg%-nyi mennyiségét pelleték formájában adagolják be, és a maradék részt a maleinsavanhidrid és a gyökinitiator teljes mennyiségével alaposan elkevert por formájában adagolják be,
- iii) az egész reakciókeveréket átnyomatják a szállító csigaelemekkel felszerelt első extruderszakaszon a polimer por legalább részleges megolvadása közben, a polimer pelletekkel történő homogenizálódásáig.

A bejelentés tárgya eljárás etilén(ko)polimerek peroxi-típusú gyökinitiatorok jelenlétében, maleinsavanhidrid-del (MA) végzett graftolással történő funkcionálisálása.

A szakirodalomban nagyszámú leírást találunk arról, hogy a poliolefinnek – alapvetően apoláros jellegüknek tulajdoníthatóan – elégtelen kompatibilitást mutatnak a különféle poláros, polimer vagy nempolimer jellegű szubsztrátokkal szemben.

Poláros funkciós csoportoknak, így például karbon-savaknak és/vagy ezek származékainak (anhidrideknek, észtereknek) a poliolefin gerincbe történő bevezetése javítja a kompatibilitási tulajdonságokat, és elősegíti a poláros szubsztrátokkal történő kölcsönhatások lehetőségét, illetve adhézios kötések kialakulását, különösen az olyan szubsztrátok esetén, amelyek például olyan funkciós csoportokat tartalmaznak, mint az $-R-NH_2$ általános képletű csoport (például poliamidok) vagy az $-R-OH$ általános képletű csoport (például etilén/vinil-alkohol kopolimerek), valamint a fémfelületek esetén.

Egy savas vagy anhidrid jellegű funkció bevitelével javítja az adhézios és a kompatibilitási tulajdonságokat a fentiekben említett poláros szubsztrátokkal szemben; hasonló változást tapasztalunk, ha etilénesen telítetlen észterek kopolimerjeiből indulunk ki, így például etilén/vinil-acetát (EVA) kopolimerből, amely már kezdet-től bizonyos polaritást mutat.

Az ilyen tulajdonságokkal rendelkező, funkcion-alizált polimerek a szakirodalom alapján jól alkalmaz-hatók a többrétegű összetett anyagok területén kötő-anyagokként; az ilyen típusú anyagokat ko-extrudálási módszerekkel lehet előállítani, így például film ko-extrudálással vagy fúvási (blow-moulding) eljárásokkal alakíthatók ki.

Valóban, amint az jól ismert, a funkcionizált poli-merek közbelső adhézios és kompatibilizáló réteggént történő alkalmazásával gyenge kompatibilitású polime-rekből többréteges szerkezetek nyerhetők, így például poliolefin/nylon vagy poliolefin/(etilén/vinil-alkohol) kopolimerek, amelyek hatalmas mennyiségben kerülnek felhasználásra az élelmiszer-csomagolás legkülönbö-zőbb területein. Jól ismert, hogy ezekben a struktúrákban jól ötvöződnének a poliolefinekre jellemző tulajdonságok (így például a toxicitás hiánya, a hegeszthetőség és az impermeabilitás) a poliamidok, etilén/vinil-alkohol kopolimerek stb. karakterisztikus tulajdonságaival (ami-lyen például az oxigén és szén-dioxid visszatartása, illet-ve elzárása), s ennek köszönhetően az ilyen típusú cso-magolóanyagokban hosszú időn keresztül is a változás veszélye nélkül tárolhatók az élelmiszerek.

A savas és/vagy anhidrid jellegű funkciós csoportokat tartalmazó etilén (ko)polimereket graftolási módszerek-kel lehet előállítani, amelyek során gyökinitiatorok se-gítségével telítetlen monomereket graftolnak a polimer láncra.

A graftolási eljárások végrehajthatók szakaszosan vagy folyamatosan egy egycsigás vagy egy kétszigás extruder segítségével, amelyre az utóbbiak nagy keve-rőereje és a rugalmasság kihasználása nyújt lehetősé- get.

Súlyos nehézségekkel találja szemben magát az, aki az etilén polimereket extrúziós graftolási módszerrel próbálja funkcionálisálni. A tapasztalat azt mutatja, hogy a nagy nyírófeszültségek hatásának kitett polimer lánc mechanokémiai reakciók eredményeképpen deg-radálódik, illetve termomechanikus úton térhálósodik (Comprehensive Polymer Science, 6, 621. oldal).

Nyilvánvaló, hogy a fenti hátrányok még súlyosabban jelentkeznek abban az esetben, ha gyökinhibitorokat nem tartalmazó polimereket használunk az eljárás során.

Gyökinhibitorokat több-kevesebb mennyiségben tar-talmazó polimerek alkalmazása esetén radikálisan le-csökken az ilyen átalakulások veszélye. Ugyanakkor ilyen stabilizáló ágensek jelenlétében ugyanolyan körülmények között – azonos graftolási fok eléréséhez – a gyökinitiatorok nagyobb mennyiségre van szükség, ami elkerülhetetlenül maga után vonja a (stabilizálószerrel történő reakcióból és az iniciátor bomlásából származó) melléktermékek mennyiségének növekedését, amelyek megjelennek a termékben, s mivel eltávolításuk rendkí-vül nehéz, a termék tulajdonságait hátrányosan befolyá-solják, nemegyszer bűdössé teszik azt.

Az utóbbi időben számos eljárásra tettek javaslatot a korábbi eljárásoknak a fentiekben röviden ismertetett hátrányainak kiküszöbölése érdekében. Ezek közül meg-említésre érdemes a 4 762 890. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, amely polietilének maleinsavanhidriddel (MA) végzett szabadgyökös graftolási eljárását ismerteti. Az eljárást egy kétszigás extruderben végzik, amelynek során az extruderben már megolvadt állapotban lévő polimerre töltik a maleinsav-anhidrid és egy peroxid poláros oldószerrel készült olda-tát.

Sajnálatos módon a maleinsavanhidrid jó oldhatósá-gához szükséges poláros oldószer alkalmazása magában foglalja azt a lényeges hátrányt, hogy az alkalmazott poláros oldószerekben elkerülhetetlenül mindig jelen van víz is. A jelenlévő víz hidratációt okozhat, amelynek következtében az anhidridgyűrű felnyílik és a megfelelő dikarbonsav képződik. Ezen túlmenően az élelmiszer-csomagolás területén történő alkalmazást veszélyeztető kellemetlen szag megjelenésének megelőzése érdekében a funkcionizált polimerből tökéletesen el kell távolítani az alkalmazott oldószer utolsó maradékait is.

A 3 177 269. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint a polimer degradációjának kor-látozása céljából a peroxidot és a graftolandó monomert a megolvadt polimerhez kell hozzáadni, miközben a keveréket az extruder belsejében kell megfelelőképpen szét-dörzsölni.

A 4 639 495. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás értelmében a polimer degradációját speciális csigaforma alkalmazásával csökkentik. Az így nyert graftolt polimer alkalmas a poliamidokkal történő összekeverésre, azonban a leírásban nem tesznek emlí-tést arról, hogy a kapott polimer vajon alkalmas-e film-képzésre az e célra szokásosan alkalmazott berendezé-sekben, mégpedig olyan filmeket eredményezve, ame-lyek tökéletesen átlátszóak, s csak igen kevés hibát (úgy-nevezett „halszem”-et) tartalmaznak.

A 4 612 155. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint a degradációs jelenség minimalizálása céljából a graftolandó polimert egy második polimer kis részletével összekeverve adagolják be; az utóbbi polimert az jellemzi, hogy nagyon kis viszkozitással, a fő polimer viszkozitásértékének kevesebb, mint 50%-ával rendelkezik. Ily módon az első olvasztózónában fellépő, a polimerre ható nagy nyírófeszültségek következtében jelentkező mechanokémiai reakciók és a térhálósodás minimális értékre csökken, miközben – amint az a kitanításban megfogalmazásra kerül – a graftolt polimer kereskedelmi szempontból elfogadható lesz.

Új eljárást találtunk a termoplasztikus etilén polimerek funkcionálisítására, amelynek során – folyamatos üzemmódban – telítetlen monomereket, mindenekelőtt maleinsavanhidridet gyökiniált graftolással viszünk fel a polimer láncra. Az eljárás lehetővé teszi, hogy reaktorként egy szokásos, együtt forgó kétszigás extrudert alkalmazva és stabilizálószerektől mentes polimereket felhasználva jelentősen visszaszorítsuk az ismert körülmények között fellépő degradációs és térhálósodási reakciókat. A stabilizálószerektől mentes polimerek alkalmazása azonos körülmények között – amint azt a korábbiakban már említettük – lehetőséget nyújt az alkalmazandó peroxid mennyiségének korlátozására, s ebből következően tisztább funkcionizált polimereket nyerünk.

Az eljárás során nitrogénatmoszféra alatt folyamatosan betöltjük egy kétszigás extruderbe a végső polimer tömege 95%-ának megfelelő mennyiségű graftolandó, pelletek formájában lévő és stabilizátoroktól mentes polimert és por formájában a maradék 5 tömeg% mennyiségű polimert, amely tartalmazza az összes telítetlen monomert a gyökiniátorral együttesen. Az egész reakciókeveréket kellőképpen hosszú idő alatt nyomatjuk át a szállító csavarelemekkel felszerelt első extruder-szakaszon ahhoz, hogy a polimer por legalább részlegesen megolvadjon, s egyidejűleg homogenizálódjon a polimer pelletekkel. A kétszigás extruder a hossztengele mentén változtatható hőmérsékleti gradienssel működik, oly módon, hogy a kezdeti hőmérsékleti érték a graftolandó polimer olvadási hőmérsékletével legalább egyenlő vagy annál valamivel magasabb, s egészen a közel 250 °C hőmérséklet eléréséig növekszik.

A találmány szerinti graftolási eljárás végrehajtásával degradált polimerek csak csekély mennyiségben képződnek, s a termékek rendkívül jó kötőerővel rendelkeznek mind a polimer szubsztátokkal, mind a fém szubsztátokkal szemben, továbbá a termékek kiváló optikai tulajdonságokkal és alacsony hibaszázalékkal bírnak, ami lehetővé teszi a fentiekben hivatkozott célokra történő felhasználásukat.

A fentiek alapján a találmány etilén (ko)polimerek graftolással történő funkcionizálásának folyamatos eljárására vonatkozik, amely eljárás során az etilén (ko)polimereket egy peroxid típusú gyökiniátor jelenlétében maleinsavanhidriddel graftoljuk egy extruderben, úgy, hogy

(a) a graftolandó polimert, a maleinsavanhidridet és a gyökiniátort nitrogénatmoszféra alatt folyamato-

san egy kétszigás extruder kezdeti szakaszához tápláljuk be, amely extruder kezdeti szakaszában polimer olvadási hőmérsékleténél 5–20 °C-kal magasabb hőmérsékletet tartunk,

- 5 (b) a teljes extruderhossz háromnegyed részénél lévő ponton folyamatosan beadagoljuk egy antioxidáns hexánnal készült 5–10 tömeg% koncentrációjú oldatának olyan mennyiségét, hogy a kapott termék-polimer az antioxidáns 150–200 ppm mennyiségben tartalmazza,
- 10 (c) a hexánt az extruder kimeneti végének közelében eltávolítjuk,
- (d) az olvadáskállapotban lévő graftolt polimert átaramoltatjuk egy az extruder végénél elhelyezett extrudáló szerszámon,
- 15 s amely eljárásra az jellemző, hogy
- i) a graftolandó polimer nem tartalmaz stabilizálószerket,
- ii) a graftolandó polimernek a teljes polimer legfeljebb
- 20 95 tömeg%-nyi mennyiségét pelletek formájában adagoljuk be, és a maradék részt a maleinsavanhidrid és a gyökiniátor teljes mennyiségével alaposan elkevert por formájában adagoljuk be,
- iii) az egész reakciókeveréket annyi idő alatt nyomatjuk
- 25 át a szállító csigaelemekkel felszerelt első extruder-szakaszon, ami elegendő ahhoz, hogy a polimer port legalább részlegesen megolvasszunk, s egyidejűleg homogenizáljuk a polimer pelletekkel.

A találmány szerinti, etilén polimerek funkcionálisítására vonatkozó eljárás jellemző tulajdonsága, hogy a betáplált összes polimer egy részét a maleinsavanhidridet és a gyökiniátort egyaránt tartalmazó por formájában juttatjuk be. Ez a rész a beadagolt összes polimer 5–50 tömeg%-nyi mennyiségét jelenti, de – a polimer őrlésével kapcsolatban felmerülő költségek nyilvánvaló következményeként – előnyösen a funkcionizálendő polimer 5–15 tömeg%-nyi mennyiség tartományba esik. Meglepetéssel tapasztaltuk, hogy a funkcionizálendő polimer ily módon történő beadagolása csökkenti a polimer degradációját és egyidejűleg visszaszorítja a térhálósodási reakciókat, amelyek – amint azt a fentiekben már említettük – az eljárás során fellépő termotechnikai erőktől függenek.

Az eljárásra jellemző az is, hogy a graftolandó polimer mentes az antioxidánsoktól; ez az eljárás jelentős előnye, mivel lehetővé teszi a graftolási reakció csökkentett mennyiségű gyökiniátorral történő végrehajtását ahhoz képest, mint amilyen mennyiségű gyökiniátorra van szükség azonos körülmények között az antioxidánsokat tartalmazó polimerek graftolási reakciója során.

A találmány szerinti eljárás további jellemző tulajdonsága, hogy az egész reakciókeveréket kellőképpen hosszú idő alatt nyomatjuk át a szállító csigaelemekkel felszerelt első extruder-szakaszon ahhoz, hogy a por formában beadagolt polimer legalább részlegesen megolvadjon, s egyidejűleg homogenizálódjon a pelletel formájában bejuttatott polimerrésszel.

A találmány szerinti, etilén polimerek funkcionálisítására vonatkozó eljárás részletesebb ismertetését

az 1. ábra segítségével végezzük. Az 1. ábra a polimernek egy extruder belsejében történő graftolási eljárását mutatja be vázlatos formában.

Az 1. ábrán látható módon egy stabilizálószerektől mentes, pelleték formájában lévő etilén (ko)polimert betöltünk a kettő darab tölcséres adagolóval felszerelt extruder nagyobbik A tölcséres adagolójába. A pelleték formájában betöltött polimerrészhez képest kisebb mennyiségű, por alakú polimerrészt a reaktánsokkal, azaz a maleinsavanhidriddel és a gyökiniciátorral alaposan összekeverve a B tölcséres adagolóba töltjük. A kereskedelmi forgalomban lemezes formában beszerezhető maleinsavanhidridet előzetesen megőröljük.

Az extruderbe történő betáplálást nitrogénatmoszféra alatt végezzük. A nitrogént ahhoz a csőhöz vezetjük be, amely a polimereket az extruder I első extrudálózónájához (a betáplálózónához) juttatja, s a nitrogén-elvezetés a cső tetején át az F szűrőn keresztül történik. A szűrő feladata a nitrogénárammal magával ragadott bármely reagens teljes mennyiségének kiszűrése a távozó gázáramból.

Az első zóna, azaz a betáplálózóna után az első extruderszakasz (II zóna) következik, amelyet a fentiekben már említettünk. Egy ilyen zónában az extruder szállító típusú csigaelemekkel van felszerelve. Ennek a zónának a hossza – amint már hivatkoztunk rá – olyan, hogy a rajta keresztűlszállított polimer kellőképpen hosszú ideig tartózkodjon benne ahhoz, hogy a por alakban bejuttatott polimerrész legalább részlegesen megolvadjon és ezzel egyidejűleg homogenizálódjon a polimer granuláival. Ez az idő az extruder első szakaszának (II zóna) meghosszabbításával növelhető; a II zóna hossza elérheti az extruder teljes hosszának 35–60%-át. A II zóna hossza előnyösen az extruder teljes hosszának 40–50%-át teszi ki. Ennek a zónának a végén a reakciókeverék melaszhoz hasonló megjelenésű, amelyben a polimer granulák egyenletesen diszpergált állapotban vannak.

Közvetlenül a szállító típusú csigaelemekkel ellátott első extruderszakasz alsó vége mellett, azaz – az előbbiekben kifejtett okok miatt – a polimer betáplálási ponttól a teljes extruderhossz 35–65%-ának megfelelő távolságban egy olyan III zóna van, amelyben dagasztó típusú csigaelemek vannak elhelyezve, valamint amilyen belül a hőmérsékletet 200 °C és 250 °C között, előnyösen 220 °C és 230 °C között tartjuk. A III zóna belsejében a polimer teljesen megolvad és homogenizálódik. Abban az esetben, amikor szabadgyök-iniciátorként dikumil-peroxidot (Di-Cup vagy DCP) alkalmazunk, az előbbi hőmérsékleti értékek mellett a teljes megolvadáshoz és homogenizálódáshoz szükséges felezési idő néhány másodperc.

A III zóna végénél, azzal közvetlenül szomszédos helyzetben van elhelyezve egy fordított menetes csigaelem, amelyet az úgynevezett „szélső hidraulikus ugrási effektus” (banking hydraulic jump effect) biztosítása érdekében alkalmazunk.

A szétdőrszölő- és dagasztózóna (III zóna) végénél, közvetlenül a fordított menetes csigaelem mellett egy további, direkt menetes szállító csigaelemekkel rendel-

kező szállító típusú zóna (IV zóna) helyezkedik el (azaz a csigaelemeket újra megfordítottuk). A polimer stabilizálása érdekében az antioxidáns hexánnal készült oldatát injektáljuk az extruderbe a IV zóna C pontjánál. Azt követően, hogy az antioxidáns megfelelőképpen bekevertük az V zónában, az oldószert és az összes illékony anyagot egy vákuumpumpához csatlakoztatott D szellőzőnyíláson keresztül eltávolítjuk. A graftolt polimer az extruder végénél elhelyezett H extrudáló szerszámot spagettiszálak formájában hagyja el, amelyeket ezt követően egy nyíróegység segítségével pelletizálunk. Az extruder zárózónáiban (azaz az 1. ábra szerinti IV, V és VI zónában) a hőmérsékletet 210 °C és 180 °C közötti tartományban tartjuk.

A korábban ismertetett okokból nyilvánvaló, hogy a találmány szerinti graftolási eljárás gyakorlati megvalósítása során az extruder első szétdőrszölőzónája (azaz a III zóna, amelyben az első dagasztóelemek vannak elhelyezve) nem helyezhető el a fő betápláló helyhez túlságosan közel.

Amennyiben egy első dagasztózónát (vagy más néven szétdőrszölőzónát) túlságosan közel helyezünk el a polimer betáplálásának helyéhez, továbbá ugyanakkor a graftolandó polimer teljes mennyiségét pelleték formájában adagoljuk be, a graftolt polimer lényegesen nagyobb fokú degradációját figyelhetjük meg; egyéb szempontból azonos körülmények között megnövekszik a hibaszám („halszemek” száma) is az olyan, többretegű filmekben, amelyeket egy ilyen módon funkcionizált polimer felhasználásával állítunk elő.

Ez a figyelemre méltó és érdekes hatás azzal magyarázható, hogy mivel a polimer por a pelletékénél nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik, az extruder fémes felületeiről nagyobb hőmennyiséget képes abszorbeálni; ebből következően az első szétdőrszölőzónában (III zóna), azaz a nyírófeszültség szempontjából kritikus helyen a reaktánsok magasabb hőmérsékleten, ennél fogva jobb fluiditási körülmények között lesznek jelen.

Ennek eredményeképpen a polimer rövid időperiódus alatt megolvadhat és összekeveredhet anélkül, hogy nagyobb nyíróerő hatásának lenne kitéve; az ilyen, mechanokémiai és termális reakciókat okozó nyíróerők a polimerfilmekben megfigyelhető nemkívánt hatásokért felelős tényezők egyik leglényegesebb csoportját alkotják.

Amint azt a fentiekben már említettük, a találmány szerinti eljárás segítségével lehetőség nyílik arra, hogy a graftolandó polimert gyökinhibitoroktól mentesen is beadagolhassuk. A gyökinhibitorok – a reakciórendszerben lévő nagyszámú gyökös reakcióban dezaktiváló ágensként működve – a graftolt polimerképződési sebességét csökkentő kinetikai hatást okozhatnak, miáltal egyrészt azonos időtartam alatt csökken a graftolás hozama, másrészt bizonyos esetekben jelentős, nemkívánatos elszíntelenedési jelenség léphet fel.

Ezen túlmenően, gyökinhibitorokat nem tartalmazó polimerekből kiindulva lehetőség nyílik arra, hogy – egyéb szempontokból azonos körülmények között – a gyökiniciátorokat csak rendkívül kis mennyiségben kelljen alkalmaznunk. Ennek köszönhetően a graftolt poli-

mer csak kisebb mennyiségben tartalmazza a gyakran egészségtelen és/vagy nemritkán igen kellemetlen szagú melléktermékeket.

A találmány szerinti új eljárás alkalmazásával ráadásul lehetővé válik, hogy a stabilizációt csak a monomerek a polimerekre gyökös reakcióval végzett graftolását követően végezzük el, azaz az extruderen belül, annak kimeneti nyílásának közelében adagoljuk be a stabilizálószeret, ott ahol már elértük a kívánt átalakulási (graftolási) fokot (az 1. ábra szerinti C pontnál).

A találmány szerinti eljárásban, azaz a maleinsavanhidrid és/vagy más telítetlen monomerek alkalmazásával végzett graftolós funkcionálizációs reakcióban alkalmazható etilén polimerek közül megemlíthetjük a homopolimereket – így például a nagy sűrűségű polietilént (HDPE) – és/vagy ezek kopolimereit – amilyen például a lineáris, kis sűrűségű polietilén (LLDPE) –, vagy általánosabban az α -olefinekkel alkotott etilén kopolimereket és a vinil-acetáttal képzett etilén kopolimereket (EVA).

Az etilén polimerek funkcionálizációs reakcióiban alkalmazott maleinsavanhidrid (MA) mennyisége olyan, hogy a funkcionálizációs reakció végén, azaz az extruder kimeneténél a kapott graftolt polimer 0,05–0,20 tömeg% maleinsavanhidridet tartalmazzon. A végtermékben lévő ennek megfelelő maleinsavanhidrid-koncentrációt – amely elegendő a megfelelően jó kompatibilitási és adhéziós tulajdonságok eléréséhez – úgy tudjuk kialakítani, hogy a teljes polimer tömegére vonatkoztatva 0,07–0,30 tömeg% maleinsavanhidridet táplálunk be.

A polimer porral és a telítetlen monomerrel együttesen beadagolandó gyökénciátorok mennyisége az extruderbe betáplálendő teljes etilén polimer tömegére (azaz a polimer por és a polimer pelleték együttes tömegére) vonatkoztatva a 0,003 tömeg% és 0,008 tömeg% közötti tartományban van.

A pellet formában lévő polimert és a por alakú, a két további reaktáns (azaz a maleinsavanhidridet és a szabadgyök-iniciátort) is magában foglaló polimert előre meghatározott tömegarányban adagoljuk be az extruderbe a betáplálásnál alkalmazott megfelelő A és B tölcserés adagolókból. Az előre meghatározott tömegarány 50 : 50–95 : 5 (pellet formájú polimer):(por alakú polimer) értékek között változik; előnyösen ez az arány – az előbbi sorrendnek megfelelően – a 95 : 5 és 85 : 15 közötti tartományban van.

A graftolási reakció iniciátoraként igen jól alkalmazhatók a peroxitípusú iniciátorok, azaz a szerves peroxidok, amelyek közül külön említést érdemel a dikumil-peroxid (Di-Cup vagy DCP).

A maleinsavanhidrid port és a gyökénciátor porát egy közönséges terelőlapátos keverő segítségével, a szakterületen jól ismert módszereket követve keverjük össze a polimer porral.

A polimer pelleteket általában hengeres testek formájában nyerjük az extrudálás során kapott spagettiszál formájú polimereknek egy nyíróegységben végzett nyírását követően. A hengeres testek átmérője a 2–3 mm közötti tartományban van, előnyösen körülbelül 2 mm.

Ezzel szemben a polimer por olyan szemcsékből áll, amelyek átlagos mérete – azaz a por alakú polimer 90%-ának mérete – a 150 μ m és 500 μ m közötti tartományban van.

5 Az előzőekben általánosan ismertettük a találmány jellemzőit. A továbbiakban bemutatandó egyedi példákkal csak a találmány részleteire kívánunk rávilágítani, anélkül azonban, hogy ezekkel a példákkal bármilyen módon is korlátoznánk a találmány oltalmi körét.

10 A következő példákban alkalmazott polimereket a Company Enichem Polimeri cég állította elő, – a találmány céljainak megfelelően – antioxidánsok hozzáadása nélkül.

A maleinsavanhidrid, az aceton és a hexán a FLUKA 15 cég termékei; a dikumil-peroxidot az AKZO cég gyártotta, s a vegyületet az eredeti formában használtuk fel; az alkalmazott antioxidáns az ANOX PP 18 {oktadecil-3-[3',5'-di(terc-butil)-4'-hidroxifenil-propionát]}, amely a Company Enichem Synthesis cég gyártmányainak egyike.

1. PÉLDA

(Összehasonlító példa)

25 A következőkben egy nagy sűrűségű polietilén funkcionálizálását ismertetjük, amelynek során a polietilén teljes mennyiségét pelletek formájában juttattuk be az extruderbe (lásd alább).

A polietilén egy nagy sűrűségű polietilén (HDPE), amelyet Eraclane MM 95 márkanéven a Company 30 Enichem Polimeri cég hoz forgalomba. A terméket – a fentieknek megfelelően – antioxidánstól mentesen gyártották. A kiindulási anyag fizikai-kémiai jellemzőit az 1. Táblázatban mutatjuk be, együttesen a további példák során bemutatandó kísérletekben felhasznált további polimerek adataival.

A maleinsavanhidridből álló funkcionálizáló ágenszt és a dikumil-peroxidból álló gyökénciátort a polietilén pelleték bevonása útján – a következő módszernek megfelelően – egyenletesen eldiszpergáltuk a polietilénnel.

40 (a) A FUNKCIONÁLIZÁLANDÓ POLIMER

PELLETJEINEK A FUNKCIONÁLIZÁLÓ MONOMER RÉTEGÉVEL TÖRTÉNŐ BEVONÁSA

45 Egy 15 liter térfogatú edénybe bemérünk 0,5 liter acetont, 14 g maleinsavanhidridet (MA) és 0,35 g dikumil-peroxidot (DCP). A kapott keveréket a reaktánsok teljes feloldásáig egy buktatókeverővel kevertetjük. Ezt követően a kevertetést megszakítjuk, és hozzáadunk a keverékhez 7 kg polimer pelletet (HDPE). A kevertetést ismét megindítjuk, s folytatjuk addig, amíg a reakciókeverék tökéletesen homogenizálódik. Ekkor a kevertetést ismét megszakítjuk, és 50 nitrogéngáz áramának megfelelő alkalmazásával az acetont elpárologtatjuk. A bevont polimert vákuum alatt (40 kPa; 300 Hgmm), 40 °C hőmérsékleten körülbelül 30 percen keresztül szárítjuk.

55 Ily módon a polimernek a peroxidot is tartalmazó, maleinsavanhidridből álló vékony filmmel bevont pelletjeit nyerjük. Az említett három komponens a következő tömegarányokban van jelen a termékben: (polimer) : (maleinsavanhidrid) : (szabadgyök-iniciátor) = 60 100 : 0,2 : 0,005.

Az előbbi műveletsort tízszer megismételjük, s végül a maleinsavanhidrid és a peroxid vékony rétegével bevont polimert hozzávetőlegesen 70 kg mennyiségben nyerjük. Ez a polimer mennyiség elegendően nagy ahhoz, hogy a későbbiekben részletesebben ismertetendő (Werner ZSK 53L) típusú kétszigás extruderbe legalább egy órán keresztül tudjuk végezni ezeknek a reaktánsoknak a beadagolását.

(b) KÍSÉRLET POLIETILÉN (HDPE ERACLENE MM 95) MALEINSAVANHIDRIDDEL VÉGZETT GRAFTOLÁSÁRA, AZ ÖSSZES POLIETILÉN PELLETEK FORMÁJÁBAN, A MALEINSAVANHIDRIDDEL ÉS A GYÖKINICIÁTORRAL EGYÜTTESEN TÖRTÉNŐ BEADAGOLÁSÁVAL

Inert gázatmoszféra (nitrogén) jelenlétében, eltávolítja a levegő legnagyobb részét, a fentiekben ismertetett körülmények között maleinsavanhidrid és peroxid vékony rétegével előzetesen bevont, nagy sűrűségű polietilén pelleteteket töltöttünk be egy tölcseres adagolóból (1. ábra: A) körülbelül 66 kg/óra betáplálási sebességgel a Werner ZSK 53L (L/D = 32; L: hosszúság; D: átmérő) típusú, együttforgó kétszigás extruder kezdőpontjába.

Az említett extruder vázlatos rajza az 1. ábrán látható. Az alkalmazott csigaprofil hasonló a 2. ábrán láthatóhoz, azzal az egyetlen különbséggel, hogy a szállító típusú csigaelemekkel ellátott II zóna sokkal rövidebb, nevezetesen az átmérő 6,8-szerese (36 cm).

A tér műveleti hőmérsékletét a 140 °C és 240 °C közötti tartományban tartottuk. A hőmérsékletet termoelemekkel az extruder négy különböző pontján mértük (lásd az 1. ábra T₁, T₂, T₃ és T₄ pontjait). Ebben az egyedi esetben a megfelelő hőmérsékleti értékek a következők voltak: T₁ = 140 °C; T₂ = 240 °C; T₃ = 210 °C és T₄ = 180 °C.

Az extruder hosszának körülbelül háromnegyed részénél az extruderbe injektáljuk az antioxidáns (ANOX PP18) 8 tömeg% koncentrációjú, hexánnal készült oldatát, olyan mennyiségben, hogy az extruder kimeneténél a polimer összesen 150–200 ppm mennyiségben tartalmazza az antioxidánsot. Az oldószert (hexánt), együtt a többi lehetséges illékony anyaggal egy szellőzőnyíláson (1. ábra D pont) keresztül eltávolítjuk. A szellőzőnyílás a második, azaz az utóbb említett duzzasztózónától (1. ábra V zóna) valamivel lejjebb helyezkedik el. Az V zóna belsejében egy vákuumszivattyú segítségével körülbelül 1,33 kPa (10 Hgmm) csökkentett nyomásértéket tartunk fenn.

Az extruder végénél elhelyezett extrudáló szerszám kimeneténél (1. ábra H pont) 2 mm átmérőjű spagettiszálak formájában nyert funkcionizált polimert vízbe merítve lehűtöttük, szárítottuk, majd egy nyíróegység segítségével pelletizáltuk. A funkcionizált polimer fizikai-kémiai jellemzőit a 3. Táblázatban adjuk meg, együttesen a következő példákban nyert további polimerek adataival.

(c) TÖBBRÉTEGŰ FILM KÉSZÍTÉSE AZ ELŐZETESEN ELŐÁLLÍTOTT, MALEINSAVVAL FUNKCIONALIZÁLT POLIETILÉN KÖTŐANYAGKÉNT TÖRTÉNŐ FELHASZNÁLÁSÁVAL

Az előzetesen előállított [lásd a megelőző (a) és (b) pontot] funkcionizált polimert kötőanyagként alkalmaztuk egy olyan többrétegű film előállítására, amely film két, egymással kölcsönösen inkompatibilis polimer filmjeiből állt. Ilyen inkompatibilis pár volt a polietilén és a nylon. A jellemzőket a későbbiekben következő 2. Táblázatban mutatjuk be.

A ko-extrudálást egy háromréteges síkfejes koextrudáló berendezéssel végeztük, amely berendezés a következő részegységekből épült fel:

- (i) egy GHIOLDI extruder (a nylonnal való felhasználáshoz), 30 mm-es átmérőjű csigával, L/D = 25, egy Mylefer-típusú csigával ellátva;
- (ii) egy GOTTFERT extruder (a polietilénnel való felhasználáshoz), 30 mm-es átmérőjű MYLEFER-típusú duplamenetes csigával, L/D = 26, kompressziós arány C.R. = 2,6;
- (iii) egy REFENHAUSER extruder (a graftolt polimerrel való felhasználáshoz), 30 mm-es átmérőjű egymenes csigával, L/D = 28, kompressziós arány C.R. = 4.

A SIMPLAST cég által gyártott háromréteges fej szélessége 330 mm. A ko-extrudálás hőmérséklete (fejhőmérséklet) 250 °C volt.

Az extrudálófej elhagyása után a többrétegű film áthalad egy hűtőhengeren (amely 17 °C hőmérsékleten termosztálva van), majd egy állítható GHIOLDI csévéelőegységgel a filmet felcsévézzük.

A három réteg vastagsága a következő volt: 70 mikrométer az első polietilén réteg esetén (Riblene FL 30); 10 mikrométer az 1. Példa szerinti funkcionizált polimer esetén; és 30 mikrométer a nylon 6 esetén (ADS 40 T ex SNIA BPD típus).

A kapott filmekben vizsgáltuk a rétegsztésválasztási (peeling) erőt, valamint az összetett film hibáinak vagy halszemeinek számát.

A rétegsztésválasztási vizsgálatokat egy INSTRON dinamométerrel végeztük, 100 mm/perc stésválasztási sebességgel, 90°-os nyílásszöggel.

A hibák (halszemek, azaz a megolvadt részecskék) számát vizuálisan határoztuk meg, minden egyes minta esetén tíz példányban (esetenként 1000 cm² felületen).

A kapott többrétegű filmek jellemző adatait a későbbiekben következő 4. Táblázatban mutatjuk be.

2. PÉLDA

(Összehasonlító példa)

Megismételtük az 1. Példa szerinti kísérletet, azzal az eltéréssel, hogy a 2. ábrán vázlatosan feltüntetett csigaprofilat alkalmaztuk, amelyben az első dagasztózóna (III zóna) az extruder hosszúságának a felénél van (az átmérő 16-szorosa; 84 cm).

A 2. ábrán az I, II, IV és VI zónákban jelenlévő szállító típusú csigaelemekkel két számmal jellemezzük (például 180/90), amelyben az első szám az elem mm egységeiben megadott hosszát jelenti, míg a második szám ugyancsak mm egységeiben a menetemelkedés értékét adja meg.

A III és V zónákban elhelyezett keverőelemeket négy számmal jellemezzük (például 60\12*5\30°), ahol az

első szám mm egységekben adja meg a dagasztóelem teljes hosszát, a harmadik szám a fogak számát adja meg, amelyeknek a vastagságát ugyancsak mm egységekben a második szám jelöli, végül a negyedik szám a fogak inklinációját jellemzi.

A számcsoportok végén található „s” jelzés arra utal, hogy az elem fordított menetes (azaz balmenetes csiga).

A funkcionáliszt polimer fizikai-kémiai jellemzőit a következő 3. Táblázatban adjuk meg, míg a közbenső kötőréteggént [az 1. Példa (c) pontja szerinti módszernek megfelelően] alkalmazott graftolt polimer felhasználásával nyert többrétegű film jellemzői a 4. Táblázatban szerepelnek.

A 4. Táblázat adatai közül összehasonlítva az 1. és a 2. Példa szerinti funkcionáliszt polimerek felhasználásával nyert filmek jellemzőit, megállapítható, hogy a szállító típusú csigaelemekkel ellátott első extruder-szakasz (II zóna) hosszának megnövelése javítja a kapott filmek optikai jellemzőit.

3. PÉLDA

(Összehasonlító példa)

Megismételtük a 2. Példa szerinti kísérletet, azonban ebben az esetben egy FLEXIRENE CM 30 típusú lineáris, kis sűrűségű polietilént (LLDPE) alkalmaztunk. A felhasznált polietilén fizikai-kémiai jellemzőit az 1. Táblázatban tüntettük fel.

A funkcionáliszt polimer tulajdonságait a 3. Táblázatban tüntettük fel, míg a közbenső kötőréteggént [az 1. Példa (c) pontja szerinti módszernek megfelelően] alkalmazott graftolt polimer felhasználásával nyert háromrétegű film jellemzői a 4. Táblázatban szerepelnek.

4. PÉLDA

(Összehasonlító példa)

Megismételtük a 2. Példa szerinti kísérletet, azonban ebben az esetben egy FLEXIRENE CL 10 típusú lineáris, kis sűrűségű polietilént (LLDPE) alkalmaztunk. A felhasznált polietilén fizikai-kémiai jellemzőit az 1. Táblázatban tüntettük fel.

A funkcionáliszt polimer tulajdonságait a 3. Táblázatban tüntettük fel, míg a közbenső kötőréteggént [az 1. Példa (c) pontja szerinti módszernek megfelelően] alkalmazott graftolt polimer felhasználásával nyert háromrétegű film jellemzői a 4. Táblázatban szerepelnek.

5. PÉLDA

(Összehasonlító példa)

Megismételtük a 2. Példa szerinti kísérletet, azonban ebben az esetben egy GREENFLEX ML 30 típusú EVA (etilén/vinil-acetát) kopolimert alkalmaztunk. A felhasznált polietilén fizikai-kémiai jellemzőit az 1. Táblázatban tüntettük fel.

A funkcionáliszt polimer tulajdonságait a 3. Táblázatban tüntettük fel, míg a közbenső kötőréteggént [az 1. Példa (c) pontja szerinti módszernek megfelelően] alkalmazott graftolt polimer felhasználásával nyert háromrétegű film jellemzői a 4. Táblázatban szerepelnek.

A fentiekben ismertetett, összehasonlítási céllal végzett 1–5. Példák kísérleti vizsgálatainak eredményeit

összehasonlítjuk azokkal az eredményekkel, amelyet a 6–10. Példáknak megfelelően, a találmány szerinti eljárás alapján végzett kísérleti vizsgálatokból nyertünk.

5 6. PÉLDA

(Ez a példa a 2. Példával hasonlítandó össze.)

Inert gázatmoszféra (nitrogén) jelenlétében, eltávolítja a levegő legnagyobb részét, nagy sűrűségű polietilén pelleteteket (HDPE ERACLENE MM 95; Enichem Polimeri gyártmány; antioxidáns nélkül) töltöttünk be egy tölcseres adagolóból (1. ábra: A) 60 kg/óra betáplálási sebességgel a Werner ZSK 53L (L/D = 32; L: hosszúság; D: átmérő) típusú, együttforgó csigás extruder kezdő-pontjába.

15 Egy második tölcseres adagolóból (1. ábra: B) ugyanazt a polimert (HDPE ERACLENE MM 95) 6 kg/óra (a teljes polietilén tömegre vonatkoztatva körülbelül 10 tömeg%) sebességgel töltöttük be, azonban ezt a polimert előzetesen megőröltük (a kapott por olyan szemcseméret-eloszlással rendelkezik, amelyben a részecskék 90%-ának átmérője a 150 mikrométer és 500 mikrométer közötti tartományba esik), és igen alaposan összekevertük olyan mennyiségű maleinsavanhidriddel, hogy a termékben a maleinsavanhidrid végkoncentrációja a betáplált polimer teljes mennyiségére (polimer pelletet és polimer por együttes mennyiségére) vonatkoztatva 0,2 tömeg% legyen, valamint olyan mennyiségű dikumil-peroxiddal (DCP), hogy a termékben a dikumil-peroxid végkoncentrációja a betáplált polimer teljes mennyiségére (polimer pelletet és polimer por együttes mennyiségére) vonatkoztatva 0,005 tömeg% legyen.

A gyakorlati megvalósítás során ez azt jelenti, hogy az egymással alaposan összekevert komponenseket a következő egyedi sebességekkel adagoljuk be a második adagolótölcseréből az extruderbe: polietilén por: 6 kg/óra; maleinsavanhidrid: 13,2 g/óra; és dikumil-peroxid: 0,33 g/óra.

Az extruder vázlatos rajza az 1. ábrán látható. Az alkalmazott csigaprofil a 2. ábrán mutatjuk be vázlatos formában. A első dagasztózóna (1. ábra III zóna) hozzátevőlegesen az extruder hosszának felénél van (16-szoros átmérő; 84 cm).

A tér műveleti hőmérsékletét a 120 °C és 250 °C közötti tartományban tartottuk. A hőmérsékletet termoelemekkel az extruder négy különböző pontján mértük (lásd az 1. ábra T₁, T₂, T₃ és T₄ pontjait). A hőmérsékletek közel azonosak az 1. Példa (b) eljárásban alkalmazott értékekkel; ebben a konkrét esetben a megfelelő hőmérsékleti értékek a következők voltak: T₁ = 140 °C; T₂ = 240 °C; T₃ = 210 °C és T₄ = 180 °C.

Az extruder hosszának háromnegyed részénél az extruderbe injektáljuk az antioxidáns (ANOX PP18) 8 tömeg% koncentrációjú, hexánnal készült oldatát, olyan mennyiségben, hogy az extruder kimeneténél a polimer összesen 160 ppm mennyiségben tartalmazza az antioxidáns. Az oldószert (hexánt), együtt a többi lehetséges illékony anyaggal egy szellőzőnyíláson (1. ábra D pont) keresztül eltávolítjuk. A szellőzőnyílás a második, azaz az utóbb említett duzzasztózónától (1. ábra V zóna) valamivel lejjebb helyezkedik el. Az V zóna belsejében

egy vákuumszivattyú segítségével 1,33 kPa (10 Hgmm) csökkentett nyomásértéket tartunk fenn.

Az extruder végénél elhelyezett extrudáló szerszám kimeneténél (1. ábra H pont) 2 mm átmérőjű spagettiszálak formájában nyert funkcionálisított polimert vízbe merítve lehűtöttük, szárítottuk, majd egy nyíróegység segítségével pelletizáltuk.

A funkcionálisított polimer fizikai-kémiai jellemzőit a 3. Táblázatban adjuk meg, míg a közbenső kötőréteggént [az 1. Példa (c) pontja szerinti módszernek megfelelően] alkalmazott graftolt polimer felhasználásával nyert több-rétegű film jellemzői a 4. Táblázatban szerepelnek.

A 4. Táblázat adatai közül összehasonlítva a 6. és a 2. Példa szerinti funkcionálisított polimer felhasználásával nyert filmek jellemzőit, megállapítható, hogy a találmány szerinti eljárással a filmek optikai jellemzői jelentős mértékben javíthatók (a hibák száma lényegesen csökken), anélkül azonban, hogy ez a kompatibilitási tulajdonságokat és a nylonhoz történő adhéziót bármilyen szempontból is veszélyeztetné (lásd a rétegszétválasztási (peeling) erő megfelelő értékeit a 4. Táblázatban).

7. PÉLDA

(Ez a példa a 3. Példával hasonlítandó össze.)

Megismételtük a 6. Példa szerinti kísérletet, azonban ebben az esetben egy FLEXIRENE CM 30 típusú lineáris, kis sűrűségű polietilént (LLDPE) alkalmaztunk. A felhasznált polietilén fizikai-kémiai jellemzőit az 1. Táblázatban tüntettük fel.

A funkcionálisított polimer tulajdonságait a 3. Táblázatban tüntettük fel, míg a közbenső kötőréteggént [az 1. Példa (c) pontja szerinti módszernek megfelelően] alkalmazott graftolt polimer felhasználásával nyert háromrétegű film jellemzői a 4. Táblázatban szerepelnek.

8. PÉLDA

(Ez a példa a 4. Példával hasonlítandó össze.)

Megismételtük a 6. Példa szerinti kísérletet, azonban ebben az esetben egy FLEXIRENE CL 10 típusú lineáris, kis sűrűségű polietilént (LLDPE) alkalmaztunk. A felhasznált polietilén fizikai-kémiai jellemzőit az 1. Táblázatban tüntettük fel.

A funkcionálisított polimer tulajdonságait a 3. Táblázatban tüntettük fel, míg a közbenső kötőréteggént [az 1. Példa (c) pontja szerinti módszernek megfelelően] alkalmazott graftolt polimer felhasználásával nyert háromrétegű film jellemzői a 4. Táblázatban szerepelnek.

9. PÉLDA

(Ez a példa a 5. Példával hasonlítandó össze.)

Megismételtük a 6. Példa szerinti kísérletet, azonban ebben az esetben egy GREENFLEX ML 30 típusú EVA (etilén/vinil-acetát) kopolimert alkalmaztunk. A felhasznált polietilén fizikai-kémiai jellemzőit az 1. Táblázatban tüntettük fel.

A funkcionálisított polimer tulajdonságait a 3. Táblázatban tüntettük fel, míg a közbenső kötőréteggént [az 1. Példa (c) pontja szerinti módszernek megfelelően] alkalmazott graftolt polimer felhasználásával nyert háromrétegű film jellemzői a 4. Táblázatban szerepelnek.

1. TÁBLÁZAT

A funkcionálisálási vizsgálatokban alkalmazott polimer fizikai-kémiai jellemzői

Polimer típus	Márkanév	MFI (*)	Sűrűség (g/cm ³)
HDPE	ERACLANE MM 85	4,0	0,953
LLDPE	FLEXIRENE CM 30	4,0	0,923
LLDPE	FLEXIRENE CL 10	2,5	0,918
EVA (**)	GREENFLEX ML 30	2,5	–

(*) Az ASTM D 1238 szerint mérve

(*) 9 tömeg% vinil-acetátot tartalmazó etilén/vinil-acetát kopolimer

2. TÁBLÁZAT

A ko-extrudált, egymással kölcsönösen inkompatibilis polimer jellemzői

Márkanév	Gyártó cég	Polimer típus	Olvadáspont (°C)
SNIAMID	SNIA	poliamid	222 (*)
ADS 40 T		6	
RIBLENE	ENICHEM	LDPE	113
FL 30	POLIMERI		

(*) DSC-vel mérve

3. TÁBLÁZAT

A funkcionálisított polimer jellemzői

Példa száma	A funkcionálisított polimer típusa	MFI (*)	MA tartalom (tömeg%) (**)
1	HDPEgMA	3,1	0,14
2	HDPEgMA	3,3	0,13
3	LLDPEgMA	3,1	0,09
4	LLDPEgMA	1,4	0,11
5	EVAgMA	2,0	0,08 (***)
6	HDPEgMA	3,4	0,16
7	LLDPEgMA	3,5	0,14
8	LLDPEgMA	1,8	0,15
9	EVAgMA	2,1	0,12 (***)

(*) ASTM D 1505

(**) IR-rel

(***) Savbázis titrálással meghatározva

4. TÁBLÁZAT

Az 1–9. Példák szerinti eljárással előállított, maleinsavanhidriddel funkcionálisított polimeret tartalmazó, polietilén/graftolt polimer/nylon típusú összetett filmek jellemzői

Példa száma	A kötőréteggént alkalmazott funkcionálisított polimer típusa	Szétválás (g/15 mm) (*)	Halszemek (1000 cm ² -en lévő szám)
1	HDPEgMA	1000	57

Példa száma	A kötőágensként alkalmazott funkcionáliszt polimer típusa	Szétválás (g/15 mm) (*)	Halszemek (1000 cm ² -en lévő szám)
2	HDPEgMA	800	40
3	LLDPEgMA	700	35
4	LLDPEgMA	750	37
5	EVAgMA	600	32
6	HDPEgMA	(**) nem választható szét	14
7	LLDPEgMA	900	16
8	LLDPEgMA	1000	18
9	EVAgMA	(**) nem választható szét	13

(*) Szétválasztási sebesség 100 mm/perc

(**) 1000 g/15 mm-nél nagyobb rétegszétválasztási erő a film törését okozhatja, ezért ezekben az esetekben a táblázatban a „nem választható szét” jelölést alkalmaztuk.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás etilén (ko)polimerek graftolással történő funkcionálisztásának folyamatos eljárására, amely eljárás során az etilén (ko)polimereket egy peroxi típusú gyökiniciátor jelenlétében maleinsavanhidriddel graftoljuk egy extruderben, úgy, hogy

(a) a graftolandó polimert, a maleinsavanhidridet és a gyökiniciátort nitrogénatmoszféra alatt folyamatosan egy kétcsigás extruder kezdeti szakaszához tápláljuk be, amely extruder kezdeti szakaszában a polimer olvadási hőmérsékleténél 5–20 °C-kal magasabb hőmérsékletet tartunk,

(b) a teljes extruderhossz háromnegyed részénél lévő ponton folyamatosan beadagoljuk egy antioxidáns hexánnal készült 5–10 tömeg% koncentrációjú oldatának olyan mennyiségét, hogy a kapott termék-polimer az antioxidáns 150–200 ppm mennyiségben tartalmazza,

(c) a hexánt az extruder kimeneti végének közelében eltávolítjuk,

(d) az olvadéállapotban lévő graftolt polimert átáramoltatjuk egy, az extruder végénél elhelyezett extrudáló szerszámon, *azzal jellemezve*, hogy

5 i) a graftolandó polimer nem tartalmaz stabilizálószereket,

10 ii) a teljes graftolandó polimernek legfeljebb 95 tömeg%-nyi mennyiségét pelletek formájában adagoljuk be, és a maradék részt a maleinsavanhidrid és a gyökiniciátor teljes mennyiségével alaposan elkevert por formájában adagoljuk be,

15 iii) az egész reakciókeveréket átnyomatjuk a szállító csigaelemekkel felszerelt első extruderszakaszon a polimer por legalább részleges megolvadása közben, a polimer pelletekkel történő homogenizálódásáig.

2. Az 1. igénypont szerinti folyamatos eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szállító típusú csigaelemekkel ellátott első extruderszakasz hosszúsága az extruder teljes hosszának 35–60%-a, előnyösen a teljes hossz 40–50%-a.

20 3. Az 1. igénypont szerinti folyamatos eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a graftolandó polimerek a következő csoportba tartozó etilén (ko)polimerek: nagy sűrűségű polietilén (HDPE), lineáris, kis sűrűségű polietilén (LLDPE), α -olefinekkel alkotott etilén kopolimerek és

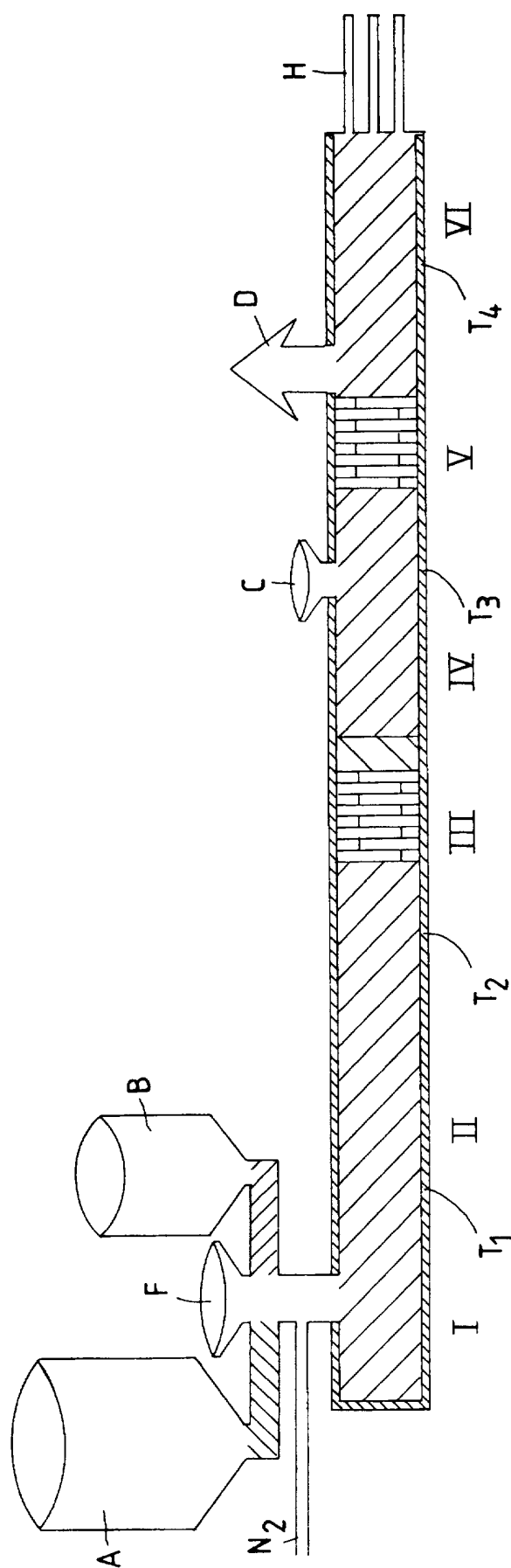
25 vinil-acetáttal képzett etilén kopolimerek (EVA).
4. Az 1. igénypont szerinti folyamatos eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a polimer por olyan szemcsékből áll, amelyek átlagos mérete a 150 μ m és 500 μ m közötti tartományban van.

30 5. Az 1. igénypont szerinti folyamatos eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az extruder pellet formájában beadagolt polimerész és az extruderbe a pellet formájú polimer és a por alakú polimer tömegaránya (95 : 5)–(85 : 15) tartományban van.

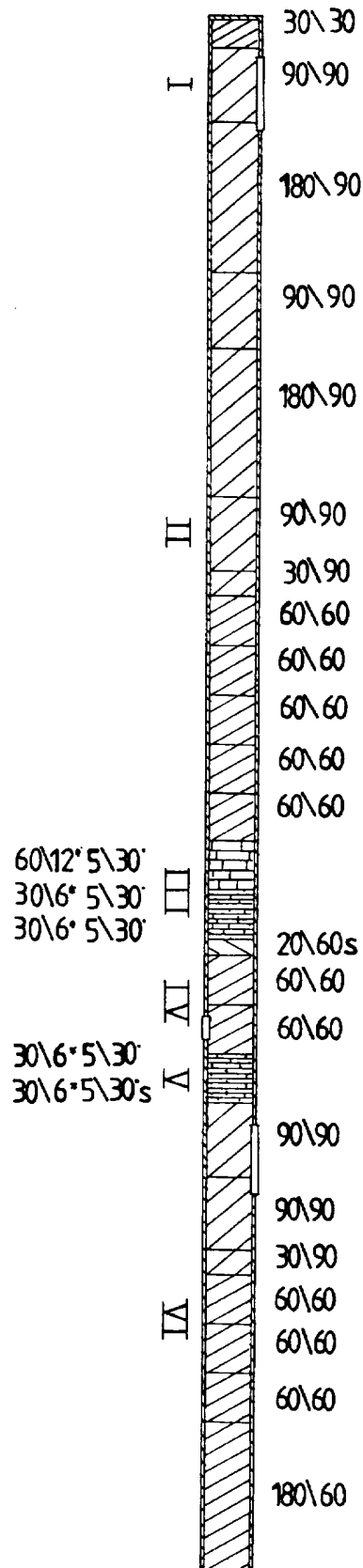
35 6. Az 1. igénypont szerinti folyamatos eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a beadagolt maleinsavanhidrid mennyisége az összes beadagolt polimer tömegének 0,07–0,30%-a.

7. Az 1. igénypont szerinti folyamatos eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a gyökiniciátor egy szerves peroxid, 40 előnyösen dikumil-peroxid.

8. A 7. igénypont szerinti folyamatos eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a beadagolt dikumil-peroxid mennyisége az összes beadagolt polimer tömegének 0,003–0,008%-a.



1. ábra



2. ábra