

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

211 069 B

(21) A bejelentés ügyszáma: 1575/89

(22) A bejelentés napja: 1989. 03. 29.

(51) Int. Cl.⁶

C 08 F 255/00

C 08 L 23/00

C 08 L 51/06

(40) A közzététel napja: 1989. 10. 30.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1995. 10. 30.

(72) Feltalálók:

Ilenda, Casmir Stanislaus, Hulmeville, Pennsylvania (US)
Work, William James, Huntingdon Valley,
Pennsylvania (US)

Graham, Roger Kenneth, Moorestown, New Jersey (US)

Bortnick, Newman, Orland, Pennsylvania (US)

(73) Szabadalmas:

Rohm and Haas Co., Philadelphia,
Pennsylvania (US)

(74) Képviselő:

ADVOPATENT Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

**Eljárás ojtott kopolimerek előállítására, e kopolimerek
poliolefinekkel képezett keverékei, valamint eljárás
poliolefinek tulajdonságainak és összeférhetőségének javítására**

(57) KIVONAT

A találmány új eljárás ojtott kopolimerek előállítására legalább egyfajta metakrilát homopolimer vagy kopolimer láncnak egy nempoláris poliolefin törzsre 1:9 és 4:1 közötti tömegarányban történő ojtásos rápolimerizálása útján oly módon, hogy egy 50 000 és 1 000 000 közötti tömegátlagos molekulatömegű nempoláris poliolefint ismert oldószerben melegítéssel oldanak, majd egy legalább 80 tömeg% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}$ általános képletű metakrilsav-észtert – ahol R jelölése 1–8 szénatomos alkilcsoport – és adott esetben legfeljebb 20 tömeg% más kopolimerizálható akrilát-monomert tartalmazó monomert illetőleg monomer-

elegyet adnak hozzá és ezt ojtással 60–200 °C-on, szabadgyök-iniciátor hozzáadásával 20 000 és 200 000 közötti átlagos móltömegű lánczá polimerizálják a törzsre.

A találmány tárgyát képezik továbbá a fenti módon előállított ojtásos kopolimerek poliolefinekkel képezett keverékei és ezek alkalmazása extrudált, kalanderezett vagy öntött termékek előállítására, valamint poliolefinek nyúlási modulusának és megereszkedéssel szembeni ellenállásának továbbá különböző polaritásszintű polimerek egymás közötti összeférhetőségének javítására.

A találmány tárgya eljárás poliolefinok fizikai tulajdonságainak javítására alkalmas, adott esetben nem-oltott poliolefin-adalékot is tartalmazó ojtott kopolimer-készítmény előállítására; kiterjed a találmány a poliolefinok nyúlási modulusának és megereszkedéssel szembeni ellenállóképességének javítására alkalmas készítményre, valamint formázott termékeknek a találmány szerinti készítmény felhasználásával történő előállítására is.

A találmány szerint előállított ojtott kopolimerek olyan olefin kopolimerek, amelyekre kovalens kötással nagy móltömegű metakrilát polimerlánc van ojtva. A metakrilát-lánc tömegátlag-móltömege 20 000 és 200 000 között, előnyösen 30 000 és 150 000 között lehet.

A találmány szerinti ojtott kopolimer-készítmény lényegileg oly módon állítható elő, hogy egy önmagában ismert apoláris poliolefint, előnyösen polipropilént vagy polietilént olyan iners szénhidrogén oldószerbe viszünk be, amely azt feloldja (vagy duzzasztja), majd felmelegítjük olyan hőmérsékletre, hogy a poliolefin feloldódjék. Az oldatba keverés közben, fokozatosan metil-metakrilát (MMA) monomert és vele olyan iniciátort adunk be, amely állandó, kis gyökkoncentrációt biztosít ahhoz, hogy az oldat hőmérsékletén a monomer polymerizációját iniciálja, és kovalens kötések alakítsanak ki. Az ojtott oldalláncú poliolefint ezután úgy nyerjük ki az oldatból, hogy az oldószert elpárologtatjuk, előnyösen elpárologtató extruder alkalmazásával. Végül az ojtott polimert alkalmas poliolefinnel, így polipropilénnel vagy polietilénnel keverhetjük, és a kívánt alakra extrudálhatjuk.

Az apoláris poliolefinok, elsősorban a polipropilén és a polietilén, ezek keverékei és különféle kissűrűségű, nagysűrűségű és lineáris kissűrűségű változatai fő kereskedelmi termékek a legkülönbözőbb célokra. Ennek ellenére vannak olyan speciális igények a piacon, amelyekre még nem adtak kielégítő megoldást ezek az anyagok. Többek között nem küzdötték le a hőformázás nehézségeit és különösen a töltetlen poliolefinok feldolgozási problémáit ömlesztett vagy félig ömlesztett formában (lényegesen a megömlési hőmérséklet fölött); a polimer ugyanis a saját tömege alatt könnyen behajlik, mivel a kívánatosnál kisebb a merevsége, így hőformázáskor nagy mértékben egyenetlen falvastagság alakul ki. Ezt úgy próbálták leküzdeni, hogy növelték a polimer móltömegét; a nagy móltömegű polimer feldolgozása azonban olyan nehézségekkel járt, amilyenek a kismóltömegű típusoknál nem fordultak elő.

A polibutilénként is ismert izotaktikus poli(butén-1) alacsony olvadáspontja megnehezíti a polimer kristályosítását a feldolgozás után, a megfelelő tulajdonságok kialakulását és a kristályosság nyújtotta könnyű kezelhetőséget. Ezek javítására alkalmas göcképzők eddig még nem kerültek piacra.

A szívósság vagy az ütésállóság javítására is keresik a megoldást, például a polipropilén esetében. Kopolimerek vagy etilén/propilén kaucsukkal módosított polipropilén alkalmazása javítja a szívósságot, de azon az áron, hogy a merevség még kisebb lesz, és a hőalak-

tartósság értéke is csökken. Kíváncos lenne a kopolimerek ütésállóságának kombinálása a polipropilén homopolimer merevségével és hőalaktartóssági tulajdonságaival.

5 Vinil-polymerizációra alkalmas monomerek, így sztirol, metil-metakrilát és hasonlókat ojtását poliolefinokra, így polietilénre, polipropilénre, etilén/propilén kopolimerekre és etilén/propilén/dién terpolimerekre szinte azóta vizsgálják, amióta az ilyen szerkezetek gyakorlati előállítási módjait feltalálták. Kipróbálták már a szilárd polimerekre való ojtást gőzfázisú polymerizációval, extrúderben végrehajtott reakcióval, az olefin vázszerkezet peroxidálásával és ezt követő ojtással az oldalcsoport kettőskötéseire. Mégis hiányzik olyan módszer, amely viszonylag nagy móltömegű ojtást tesz lehetővé viszonylag jó ojtási hatásfokkal (azaz a nem kapcsolódó polimer molekulák kismértékű képződésével), gélmentesen és az ojtott polimer előállításának és kinyerésének hatásos és olcsó gyakorlati módszerével.

20 Két vagy több polimerből gyakran készítenek keverékeket, például a keverendő egyedi polimerek kívánatos tulajdonságainak kombinálása céljából, vagy hogy a keverékkel különleges tulajdonságokat hozzanak létre, vagy csak olcsóbb termékek előállítása érdekében, olcsóbb vagy hulladék polimerek bevitelével. Összeférhető polimerek olyan keverékeket alkotnak, amelyekben az egyedi polimerek kisméretű doméneket képeznek; „elegyedő” polimerek esetén ezek molekuláris méretűek, és a tulajdonságok olyanok, mintha egyetlen polimer volna jelen, vagyis csak egy üvegesedési hőmérsékletet mutatnak, és optikailag tiszták. Az ilyen keverékeket gyakran „ötvözeteknek” nevezik. Azok az összeférhető polimerek, amelyek nem egyértelműen elegyedők a fentiek értelmében, mégis olyan tulajdonságú keverékeket alkotnak, amelyek megközelítik az elegyedő keverékekét. Ilyen tulajdonság a szakítószilárdság, amely a domének egymáshoz való tapadásával függ össze, és amely nem romlik, ha összeférhető polimereket keverünk össze.

40 Sajnos sok polimer egymás közötti összeférhetősége rossz. A csekély összeférhetőséget nem lehet szükségképpen pontosan előre látni adott polimer kombinációk esetén, de általánosságban az várható, hogy apoláris és polárisabb polimerek nem adnak összeférhető keverékeket. A gyenge összeférhetőséget tapasztalt szakember észreveszi, mivel az legtöbbször kis szakítószilárdságban és más fizikai tulajdonságok romlásában jelentkezik a keveréket alkotó polimerekhez képest. A csekély összeférhetőség mikroszkópos megfigyeléssel is igazolható, mivel az egyes polimer komponensek nagyméretű, rosszul tapadó doménjei láthatók a másik polimer folytonos közegében. Egnél több üvegesedési hőmérséklet is jelentkezik, az egyébként átlátszó polimerek keverékei pedig homályosakká válnak, mivel a domének nagysága akkora, hogy a látható fényt is szórja.

Jelentős kutatást fordítottak arra, hogy keverni kívánt, gyengén összeférhető polimerek összeférhetőségét növeljék. Így a keverékhez olyan további polimereket adtak, amelyek a kölcsönösen nem összeférhető

polimerekkel külön-külön összeférhetők; az így hozzáadott polimerek hídként hatnak az összeférhetetlen komponensek határfelületein, ami gyakran csökkenti a domének nagyságát. Ilyen polimer adalékként klórozott polietilént használnak, különösen poliolefinek más, gyengén összeférhető polimerekkel alkotott keverékeihez.

Ha a nem összeférhető A polimert B polimerre ojtjuk, az ojtott polimer elősegíti az A és B polimer keveredését. Sőt az ilyen ojtott polimerek más összeférhetetlen polimer párok (C és D) keverését is megkönnyíthetik, ha A és C, illetve B és D összeférhető.

Az is nehezen látható előre a polimerek tudományában, hogy az ilyen ojtott polimer milyen mennyiségig hatásos a keverék kívánatos tulajdonságainak javításában az összeférhetetlen keverék tulajdonságaihoz képest. Ezért a gyakorlott szakembernek is ki kell próbálnia az ojtott polimer és az adott keverék polimer komponenseinek minden kombinációját, és az adott speciális esetre kísérletileg meg kell határozni, hogy az olyan tulajdonságok javulását, mint a szakítószilárdság, elérheti-e meghatározott ojtott polimer hozzáadásával a meghatározott keverékhez.

A 4 094 927 sz. USA-beli szabadalmi leírásban hosszabb láncú alkil-metakrilátok (met)akrilsavval alkotott kopolimerjei szerepelnek a polipropilén adalékanyagaként, az ömledékszilárdság növelésére, a stabilitás javítására és feldolgozásjavítóként. Ezek a polimerek azonban nem teljesen összeférhető a polipropilénnel, és az adalék hajlamos arra, hogy kipelyhesedjék, és károsítsa a berendezést olyan műveletek során, mint például a kalanderezés.

Az USA 4 409 345 sz. szabadalmi leírása polimerizálható, telítetlen karbonsav-észterrel módosított poliolefin ismert, amellyel polipropilén, nagysűrűségű polietilén és finomeloszlású növényi szálak keverékeinek feldolgozását javítják. Úgy tűnik, hogy ez a szabadalom csupán az ojtott kopolimerrel a poliolefinhez kötött szálanyag erősítő hatását kívánja bemutatni. Mindegyik példa az ojtott maleinsav-anhidridre vagy akrilsavra korlátozódik, ahol az „ojtvány” móltömege kisszámú monomeregységre utal.

A 826 440 sz. dél-afrikai szabadalmi leírás „javított olvadáviszkozitás”-ról (enyhébb nyírási körülmények között nagyobb viszkozitás, míg nagy nyírás mellett megtartja a módosítatlan polipropilén kis ömledékvizkozitását) és javított hőformázási jellemzőkről tesz említést polipropilén és bizonyos savval módosított propilén polimerek sóinak keverékei esetében.

A 4 370 450 sz. USA-beli szabadalmi leírásban a polipropilén poláris vinil-monomerekkel van módosítva. Ez úgy készül, hogy duzzasztószert tartalmazó vizet szuszpenzióban polimerizálják 85 °C fölött, olyan gyökös láncátvivő iniciátorral, amelynek felezési ideje 80 és 135 °C között legalább 2 óra. A szabadalom nem említ közvetlen ojtást oldatban, csupán „csak viszonylag kis ojtási fok”-ról beszél. A példákban duzzasztószerekként szénhidrogéneket sorol fel.

A 4 161 452 sz. USA-szabadalom csak telítetlen karbonsavak vagy anhidridek és (met)akrilsav-észterek

ojtását írja le etilén/propilén kopolimerekre oldatban, 60 és 220 °C között hidrogénfelvonásra képes, szabadgyökös iniciátorok jelenlétében. Az igénypontja olajban oldódó polimerre vonatkozik.

5 A 4 595 726 sz. USA-beli szabadalmi leírás C_2-C_6 -alkil-metakrilátok polipropilénnel ojtott kopolimerjeire vonatkozik, amelyek oldószermentes, gőzfázisú polimerizációval készülnek, amelyben az ojtott láncok számát és móltömegét úgy szabályozzák, hogy a kívánt (bár nem meghatározott) lánc hossz és láncsűrűség alakuljon ki, amely alkalmassá teszi ragasztóként való alkalmazásra polipropilén és polárisabb szubsztátumok között. A szabadalom szerint hasonló ojtott kopolimerek metil-metakrilátból is készíthetők, de ezek nem mutatják a kívánt ragasztási tulajdonságokat. A szabadalom igénypontja szerint a polimerizációt a polipropilén lágyuláspontja alatti hőmérsékleteken kell vezetni, amelynek értékét azonban nem adja meg, de ismeretes, hogy monomerek jelenlétében ez csökken, a példákban pedig 140 °C-nál magasabb hőmérséklet nem fordul elő oldószermentes körülmények között. Semmi jel vagy utalás nincs arra, hogy viszonylag nagy móltömegű láncot ojtának kovalens kötéssel a poliolefinre. Sőt a kialakuló gyökfluxus túl nagyra tűnik ahhoz, hogy nagy móltömegű, mondjuk 20 000-nél nagyobb lánc jöjjön létre.

Az USA 4 692 992 sz. szabadalmi leírása szerint az ojtást 60 és 160 °C között hajtják végre, miközben az olefin polimer oldatban marad a szénhidrogén és keton keverékből álló oldószerben, és az ojtott polimer csak akkor csapódik ki, amikor a reakcióelegyet 40 °C alá hűtik. Nem említik a nagy móltömeg eléréséhez szükséges reakciókörülményeket, sem annak előnyét, hogy a reakciót csak kis láncátvivő aktivitású oldószer jelenlétében vezetik.

A 3 862 265 sz. USA-beli szabadalmi leírásban a poliolefineket extrúderben megömlesztik, majd telítetlen savakkal ojtják, hogy „javított reológiát” érjenek el, abban az értelemben, ahogy azt a 826 440 sz. dél-afrikai szabadalom definiálja.

Az USA 3 886 227 sz. szabadalmi leírása telítetlen savak és észterek ojtását ismerteti (bár az észterekre nem ad meg példát), olyan anyag előállítására, amely polipropilén módosítóanyagaként használható. Az ojtást extrúderben végzik. Közlik azt is, hogy a polipropilén főlánc móltömegét csökkenti a 200 °C fölött végrehajtott ojtási eljárás során bekövetkező bomlás. Az ojtott terméket polipropilénnel keverik, ami tulajdonságváltozásokat eredményez, így a göcképződésben, a feldolgozás utáni vetemedés kiküszöbölésében és hasonlóknál. Bár a hőaktartósági hőmérséklet javulásáról számot adnak, a javított reológiai tulajdonságokról a hőformázáshoz szükséges vagy ehhez hasonló hőmérsékleteken nem történik említés.

55 Az 59-164 347 sz. japán Kokai szabadalmi leírás telítetlen savak vagy származékaik (köztük észterek) igen kis ojtási fokig (10-5 és 10-8 grammegyenérték között 1 g poliolefinre) vezetett ojtását, e termékek összekeverését poliolefinekkel és alkalmazásukat az olvadt állapotú poliolefin felületi feszültségének mó-

dosítására anélkül, hogy a nagy nyírás mellett mérhető viszkozitása megváltozna, ami alkalmassá teszi pl. palackok fúvóformázására.

Kallitis és mtsai. [Eur. Polym. J. 27, 117 (1987)] etilén/propilén kopolimerek gócképzőként való alkalmazásáról számolnak be polibutilén esetén. Nincs szó, még utalás sem a jelen találmány szerinti polipropilén/metakrilát ojtott termékek használhatóságáról.

A 2 987 501 sz. USA-beli szabadalmi leírásban Reike és Moore vinil-monomerek polimerjeinek polietilénre vagy polipropilénre való ojtásáról számol be. A poliolefin füstölő salétromsavval vagy nitrogén-tetroxiddal oxidálják, majd az így aktivált poliolefinat a vinil-monomerrel melegítik. A példák szerint metilmetakrilátot ojtanak polietilénre és polipropilénre.

A 223 250/87. sz. japán Kokai szabadalmi leírásban a poliolefinat és a poliamidot úgy teszik összeférhetővé, hogy a poliolefin és a poliamid keverékére telítetlen karbonsavat vagy származékát ojtják rá, és ezt a két vagy több polimer keverékének jelenlétében kialakult reakcióterméket használják fel. A törzspolimerrel reagáltatott sav vagy savszármazék mennyisége 10%-nál kisebb, és az egyetlen megadott példából kitűnik, hogy a nem homopolimerizálódó, telítetlen savak alkalmazásával kis móltömegű egységek kapcsolódnak vagy ojtódnak fel. Közlük a reakciókörülményeket is, amelyek szerint viszonylag kis mennyiségű telítetlen savat és viszonylag sok peroxidot használnak, ami nem visz közelebb ahhoz, hogy az ojtott lánc móltömege olyan legyen, mint a jelen találmány szerint alább ismertetett egyes esetekben. Ebben a szabadalomban egy különleges módosítóanyagot ismertetnek, amely úgy keletkezik, hogy két nempolimerizálható savat reagáltatnak négy törzspolimer keverékével, és amely befolyásolja a poliamid és a poliolefin összeférhetőségét. Az összehasonlító adatok azonban azt sugallják, hogy a savak reagáltatása egyedül a polipropilénnel nem hatásos a két polimer összeférhetőségének javításában. Továbbá kis mennyiségű, kis móltömegű, telítetlen savval vagy származékaival ojtott polimerek sem hatékony összeférhetőségek-javítók a poliamidok és a poliolefinek között.

A 86 040/87 sz. japán Kokai szabadalmi leírás polimer ragasztókra vonatkozik. Olyan olefin polimer ragasztót mutat be, amelyet karboxil vagy karboxil-anhidrid csoporttal módosítanak, majd alkohol funkcionalitású poliolefinnel reagáltatnak, végül további reakcióba visznek aromás sav-haliddal.

Boutevin és mtsai., [Angewandte Makromolekulare Chemie, 162 (1988), p. 175] polietilén törzsre poli(metil-metakrilát) kopolimer előállítását közli. A kissűrűségű polietilént ozonolízisnek vetik alá, majd az aktivált polietilént metil-metakrilát jelenlétében melegítik. Az így ráojtott metil-metakrilát lánc számátlag móltömege legfeljebb 21 400. Ezeket az ojtott polimereket kissűrűségű polietilén és poli(vinil-klorid) keverékeihez használják emulgeátorként vagy összeférhetőséget javító adalékként. Közlésük szerint az összeférhetővé tett keverék törési feszültsége határozott növekedést mutat, a domenek mérete a keverékben pedig csökken. A poli-

etilén móltömegének érzékelhető csökkenéséről is beszámolnak, amikor az ojtás előtt ózonnal kezelik. Ez a közlemény nem foglalkozik a nagyobb móltömegekkel, és nem ad semmiféle utalást arra, hogy az ojtott polimer hatásos lehet a poliolefin mátrix-polimer behajlásának csökkentésében vagy hogy egyébként is kifejtene kívánatos reológiai hatásokat a polimerre.

A jelenlegi ismeretek tehát magukba foglalják poliolefin szubsztátumokra ojtott metil-metakrilát homós és kopolimerek megvalósítását, de a találmány szerinti összetételű ojtott polimereket még nem állítottak elő. Sőt fel sem ismerték az itt leírt polimerizációs eljárás előnyeit a nagy móltömegű, új, ojtott polimerek gyors és hatékony előállítására, gélképződés nélkül és a termék könnyű elkülönítésével. Az kitűnik, hogy egyes ojtott polimerek keverhetők poliolefinekkel, de az új, ojtott polimerek nem várt hasznosságát mind a kis nyírás melletti ömledékreológia, mind a szilárdfázisú tulajdonságok javításában nem ismerték fel, különös tekintettel arra, hogy a nagy nyírás melletti viselkedést alig vagy egyáltalán nem befolyásolják. Azt sem észlelték vagy tárták fel, hogy a találmány szerinti ojtott polimerekkel előnyösen befolyásolható a megereszkedésre való hajlam.

A találmány célja tehát javított eljárást szolgáltatni új, metakrilát észterekkel ojtott poliolefinek előállítására. A találmány másik célja legalább egy, viszonylag nagy, vagyis legalább 20 000 átlagos móltömegű metakrilát polimer láncsal rendelkező ojtott kopolimereket készíteni poliolefin homo- vagy kopolimer vázon. A találmány további célja olyan ojtott kopolimerek előállítása, amelyek egyébként rossz összeférhetőségű polimerek keverékeihez összeférhetőség javító adalékként használhatók. Célja még a találmánynak olyan, poliolefin mátrixú, ojtott kopolimer keverékek készítése, amelyek javítják az ömledék fizikai tulajdonságait a lehűtés során, és még a szilárd fázisban is.

A találmány fentemlített célkitűzései és előnyei úgy valósíthatók meg, hogy apoláris poliolefin törzspolimerre oldatban legalább egy olyan polimer láncot ojtunk, amelynek 20 000-nél nagyobb a tömegátlag móltömege, és a poliolefinre számított tömegaránya 1:9 és 4:1 között van. Az ojtott polimer rész legalább 80% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ általános képlettel jellemezhető metakrilát észter monomeregységekből áll, ahol R 1-8 szénatomos alkilcsoportot képvisel, ennek az ojtott polimer-résznek legfeljebb 20 t%-a pedig tetszőlegesen lehet a metakrilát észterrel kopolimerizálható sztirol vagy más akrilát monomer. Ez a szintézis úgy valósítható meg, hogy a poliolefin oldatához hozzáadjuk a metakrilát monomert olyan iniciátorral együtt, amely állandó, kis gyökkoncentrációt, ill. gyökfluxust biztosít az oldat hőmérsékletén. Ezek a gyökök iniciálják a monomer polimerizációját, és kovalens kötések hoznak létre a törzspolimerrel.

Az így képződő kopolimer terméket a továbbiakban „koncentrátum”-nak nevezzük. Ez keveréket alkothat a poliolefinnel közvetlenül az előállítás eredményeként, de összekeverhető utólag is. A keverék a kívánt alakra extrudálható akár közvetlenül, akár granulálás

után. A kapott termék mindegyik esetben előnyösen egyesíti a kedvező húzó modulust és a csökkent meg-
ereszkedési hajlamot a jó olvadékvizkozitással, a megfelelő ojtatlan polimerekkel összehasonlítva, vagyis a nagymóltömegű láncot vagy láncokat kovalens
kötéssel kapcsolva nem tartalmazó poliolefinekhez ké-
pest.

A koncentrátumot nem poliolefin típusú, egyéb po-
limerekkel is keverhetjük, különösen olyan két vagy
több polimer keverékével, amelyek egymással rosszul
összeférhetők, és amelyekben lehet poliolefin is, abból
a célból, hogy a képződő keverék összeférhetőségét
javítsuk.

A találmány vonatkozik a találmány szerinti ojtott
polimerek előállítására vonatkozó eljárásra is. A talá-
lmány szerinti eljárás röviden a következő: A poliolefint
inert szénhidrogén oldószerben feloldjuk vagy duz-
asztjuk, majd a poliolefin teljes feloldódásáig melegít-
jük, vagyis legalább 140 °C-ig. Az oldathoz állandó
keverés közben monomert adagolunk, olyan iniciátor-
ral együtt, amely állandó, kis gyökfluxust biztosít az
oldat hőmérsékletén; a gyökök iniciálják a monomer
polimerizációját és kovalens kötések kialakulását a po-
liolefin vázzal. A reagáltatott elegyet az oldószer elpá-
rologtatásával szilárd állapotba hozzuk. Az így kapott
termék, a koncentrátum tartalmazza a polimer láncsal
ojtott poliolefint, reagálatlan polimert, vagyis ojtatlan
poliolefint és a törzspolimerhez nem kapcsolt metakri-
lát észter polimert. Ez a rendszer granulálható, kever-
hető további poliolefinnel és extrudálható kívánt alak-
ra. Extrudálható a reakcióelegy közvetlenül is, elpáro-
logtató extruderrel, ahonnan az oldószer és a monomer
maradék eltávolozhat; ez után keverhető további poliole-
finnel és extrudálható formacikké, így lemezzé, csővé
vagy hasonló profilá.

A továbbiakban a kissűrűségű polietilén (LDPE)
általában elágazó láncú, sűrűsége 0,91 és 0,94 g/cm³
között mozog; a nagysűrűségű polietilén (HDPE) sűrű-
sége 0,95 g/cm³ körüli érték; a lineáris kissűrűségű
polietilén (LLDPE) sűrűsége 0,91 és 0,95 g/cm³ között
van; az EPDM etilén, propilén és nem konjugált dién,
például 1,4-hexadién vagy etilidén-norbornén kaucsuk-
jellegű terpolimerje.

Az alábbiakban használt „poláris szubsztátum”
vagy „apoláris” polimer megjelölést nehéz mennyisé-
gileg meghatározni. Az „apoláris” olyan polimerekre
utal, amelyek túlnyomórészt mono- vagy diolefin mo-
nomeregységekből épülnek fel; „poláris”-nak a poli-
mer szakmában általában olyan monomereket tekinte-
nek, amelyekben oxigén-, nitrogén- vagy kéntartalmú
funkcionalitás van. Így a metil-metakrilát, az akril-nitril
vagy a vinil-fenil-szulfon „poláris” monomer, míg a
polipropilén „apoláris” polimer.

Az ojtási eljárással módosított polimerek apoláris
olefin polimerek és kopolimerek, így polipropilén, po-
lietilén (HDPE, LDPE és LLDPE), polibutén, etil-
lén/propilén kopolimerek bármilyen etilén/propilén
arányban, EPDM terpolimerek bármilyen etilén/propil-
lén aránnyal és 10%-ig terjedő dién monomer tartalom-
mal, poli(butén-1), poli(metil-pentén), etilén/vinil-ace-

tát kopolimerek legfeljebb 25% vinil-acetát tartalom-
mal, etilén/metil-akrilát kopolimerek, etilén/metil-me-
takrilát kopolimerek és etilén/etil-akrilát kopolimerek,
továbbá mindezek bármilyen arányú keverékei.

5 Használható ojtott kopolimerek azok, amelyekben
a poliolefin és az akrilát polimer vagy kopolimer tö-
megaránya 20:80 és 80:20 között változik.

Az ojtott kopolimer törzspolimerjét alkotó olefin
polimer móltömegének elég nagyra kell lennie ahhoz,
hogy ojtás után is nagymennyiségű apoláris polimert
adjon, de elég kicsinek ahhoz, hogy a törzspolimer
mindegyik poliolefin láncán túlnyomórészt egy-egy
akrilát polimer lánc legyen ojtva. Különösen előnyös,
ha a törzs-poliolefin M_w tömegátlag móltömege
20 000–800 000, de a 800 000–1 000 000 és az
10 50 000–200 000 móltömegű poliolefinnek is van jóté-
kony hatásuk. Általában az ojtott kopolimer a nagy
móltömegű poliolefin ömledékreológiai tulajdonságait
jobban javítja. Ez különösen akkor igaz, ha az ojtott
polimer poliolefin törzsének móltömege viszonylag ki-
csi.

Ismeretes, hogy az ömledékfolyási sebesség (MFR)
jó korrelációban van a tömegátlag móltömeggel. A
találmány szerinti ojtott polimerek előállítására hasz-
nált poliolefin törzspolimer MFR értéke célszerűen
20 és 0,6 g/10 min közé essen az ASTM D-1238 sz.
szabvány szerint mérve.

Metakrilát-monomerként különösen előnyösen met-
til-metakrilátot használunk, de előnyösen alkalmazhat-
juk a metakrilsav 2–4 szénatomos alkilcsoportot tartal-
mazó észtereit is. Jó eredményeket érhetünk el azonban
olyan metakrilát-elegyekkel is, amelyek részben vagy
egészben, de előnyösen legfeljebb 20 tömeg%-ig terje-
dő részben hosszabb láncon, 5–8 szénatomos alkilcso-
portokkal képezett metakrilsav-alkilésztereket tartal-
maznak.

A találmány tárgya tehát olyan új eljárás a poliolefi-
nek fizikai tulajdonságainak javítására alkalmas, adott
esetben nem-ojtott poliolefin adalékot is tartalmazó
ojtott kopolimer-készítmény előállítására, amelynek
során

a) egy reaktor-edénybe beviszünk egy inert oldó-
szert és egy 50 000 és 1 000 000 közötti tömegszerinti
átlagos molekulatömegű apoláris poliolefint, amely
egy- vagy többféle monomer- és pedig etilén-, propilén-,
butilén- és/vagy 4-metil-pentén-monomer egységeket
tartalmaz;

b) az a) alatt említett apoláris poliolefint feloldjuk
az oldószerben az oldáshoz szükséges mértékű melegí-
tés útján;

c) a fenti módon kapott elegyhez keverés közben
hozzáadunk egy legalább 80 tömeg% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-$
 COOR általános képletű metakrilsav-észtert – ahol R
jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport – és adott eset-
ben legfeljebb 20 tömeg% más kopolimerizálható akri-
lát-monomert tartalmazó monomert, illetőleg mono-
mer-elegyet;

d) a c) lépésben hozzáadott monomert illetőleg mo-
nomer-elegyet ojtással egy 20 000 és 200 000 közötti
átlagos móltömegű láncú polimerizáljuk a törzsre oly

módon, hogy az elegyhez egy olajban oldódó, a 60 °C és 200 °C közötti hőmérséklet-tartományban 1 órai felezési idejű szabadgyök-iniciátort adunk, a reakcióelegy hőmérsékletén 0,0001–0,0005 ekvivalens/liter/perc gyökfluxust biztosító számított mennyiségben és ezt az iniciátor-adagolást és hőmérsékletet az ojtásos polimerizáció befejeződéséig fenntartjuk, és

e) az oldószert eltávolítjuk a polimerizációs elegyből, és kívánt esetben az előállított kopolimerhez fizikailag hozzákeverünk még egy olefin-polimert is.

Az eljárás gyakorlati megvalósítása során célszerű ügyelni arra is, hogy a polimerizálódó láncban a saját polimerre történő láncátvitel minimális legyen a poli-olefin láncokra való átvitelhez képest. Ez szükséges ahhoz, hogy jó kitermeléssel homogén, nem gélesedő, ojtott polimert lehessen hatékonyan előállítani.

Az ojtott akrilát lánc móltömegét úgy határoztuk meg, hogy mértük a vele együtt készített, ojtatlan akrilát polimer tömegátlag móltömegét. Ez előnyösen 20 000 és 200 000 között legyen, még előnyösebben 30 000-tól 150 000-ig terjedjen.

A monomer ojtásos polimerizációjának folyamata ojtatlan és ojtott anyag képződését eredményezi. Az ojtott anyag részaránya az összes képződő akrilát polimer vagy kopolimer 5–50%-a. Az ojtott kopolimert olyan eljárással állítjuk elő, amely a monomert az apoláris poliolefin jelenlétében polimerizálja. Az eljárást olyan oldószerben vezetjük, amely az apoláris polimert oldja vagy duzzasztja. Az oldószernek sem szabad számottevő láncátvivő hatást mutatnia. Alkalmazhatók például nem elágazó vagy elágazó alifás szénhidrogének, benzol, klór-benzol, terc.butil-benzol, anizol, ciklohexán, kőolajtermékek és dibutil-éter. Előnyös, ha az oldószert könnyű extrúziós elpárologtatással eltávolítani. ezért jó, ha forráspontja 200 °C alatt van, célszerűen 150 °C alatt legyen. A túl nagy nyomás elkerülése érdekében viszont előnyös, ha a forrpont 100 °C felett van.

A végső szilárdanyag-tartalom (a poliolefin és az akrilát polimer együtt) függ a viszkozitástól és a jó keverhetőségtől. A gyakorlati határ 20 és 70% között van, de a szilárdanyag-tartalom akkora lehet, amekkorát a jó keverhetőség gazdasági szempontból megkövetel. Előnyösen a szilárdanyag-tartalom 35 és 60% közé esik.

Célszerű a monomert fokozatosan vagy részenként beadagolni. Szükség szerint a monomer mennyiségnek nem kell végig azonosnak lennie, például az utolsó 0–20% tartalmazhatja az összes kis mennyiségben alkalmazott monomert, hogy ezek egy adagban koncentráldjanak a polimeren.

A polimerizáció alatt a hőmérséklet 110 és 200 °C között lehet, de előnyösebb, ha 130–175 °C, különösen előnyös 145 és 160 °C között. A nyomás lehet légköri vagy annál nagyobb, egészen 2100 kPa-ig vagy bármekkora, amely ahhoz szükséges, hogy a reakcióelegyet a polimerizáció hőmérsékletén folyadékfázisban tartsa.

A reagálatlan monomer koncentrációját alacsonyan kell tartani a reakció során. Ez a gyökfluxus és a monomerbeadagolás egyensúlyban tartásával szabályozható.

A polimerizációhoz termikus szabadgyököket szolgáltató, olajban oldódó iniciátort használunk. Ebben a folyamatban azokat alkalmazzuk, amelyeknek 60 és 200 °C között egy óra a felezési idejük. Előnyösen a 90 és 170 °C közötti tartományban legyen a felezési idő egy óra. Alkalmasságú szabadgyökös iniciátorok a következők: peroxi iniciátorok, így terc.butil-peroxi-pivalát, lauril-peroxid, 1,1,3,3-tetrametil-butil-peroxi-2-etil-hexanoát, 2,5-dimetil-2,5-bisz(2-etil-hexanoil-peroxi)-hexán, acetyl-peroxid, terc.butil-peroxi-izobutirát, borostyánkősav-peroxid, terc.butil-peroxoát, benzil-peroxid, terc.butil-peroxi-maleinsav, 1-hidroxi-1-hidropoxi-diciklohexil-peroxid, 1,1-bisz(terc.butil-peroxi)-3,3,5-trimetil-ciklohexán, terc.butil-peroxi-krotonát, 2,2-bisz(terc.butil-peroxi-bután), terc.butil-peroxi-izopropil-karbonát, 2,5-dimetil-2,5-bisz(benzoil-peroxi)-hexán, terc.butil-peracetát, metil-etil-ke-ton-peroxid, di(terc.butil)-diperoxi-ftalát, terc.butil-perbenzoát, dikumil-peroxid, 2,5-dimetil-2,5-di(terc.butil-peroxi)-hexán, 2,4-pentándion-peroxid, di(terc.butil)-peroxid, 2,5-dimetil-2,5-di(terc.butil-peroxi)-hexin-3, 1,1,3,3-tetrametil-butil-hidropoxid, kumol-hidropoxid, 2,5-dimetil-2,5-di(hidropoxi)-hexán, terc.butil-hidropoxid, terc.butil-kumil-peroxid, p-mentán-hidropoxid és azo-bisz-izobutironitril.

Az iniciátort a monomerrel együtt visszük be a polimerizációs során úgy, hogy megfelelően állandó gyökfluxust biztosítsunk a polimerizáció időtartamának legnagyobb részén. Ez szükséges a kívánt nagy móltömeg, a nagy ojtási hatásosság, a szükséges móltömegeloszlás és a gélmentesség érdekében.

A gyökfluxus a szabadgyökök számított képződési sebessége gyökegyenérték/liter/perc egységben kifejezve. Mivel ezt kísérletileg nem tudjuk mérni, az adott időpontban jelen lévő szabadgyökös iniciátor pillanatnyi koncentrációjából és ismert bomlási sebességéből számíthatjuk ki. Az iniciátorok bomlási sebességét a szakirodalomban megtalálhatjuk, a koncentráció pedig vagy állandó, ha az iniciátort egyenletesen adagoljuk be, vagy számítható (egy iniciátor-betöltésre) az ismert bomlási sebességi állandóból és a betáplálástól eltelt időből.

Jó eredményeket akkor érünk el, ha egyenletes gyökfluxust tartunk fenn, és ha a számított gyökfluxus 0,00001 és 0,0005 gyökegyenérték/liter/perc közé esik, előnyösen 0,00002 és 0,0002 gyökegyenérték/liter/perc közé. A gyökfluxus függ az adott iniciátor anyagi minőségétől, koncentrációjától és bomlási sebességétől, továbbá a választott reakcióhőmérséklettől. A bomlási sebességek táblázatokban megtalálhatók, így a 2. kiadású The Polymer Handbook-ban (ed. Brandrup and Immergut, Wiley and Sons, New York, 1975), ha a gyártók nem adják meg. Ha a kérdéses hőmérsékleten a pontos sebességi állandó mégsem volna ismeretes, sokszor rendelkezésre állnak az aktiválási energiák, amelyekből szintén számítható a sebesség. A gyökfluxus számítására szolgáló egyenlet:

$$\text{Gyökfluxus} = 2 (k_d) (60) (I)$$

ahol k_d az adott iniciátor bomlásának sebességi állandója reciprok másodperc egységben, I pedig az iniciá-

tor koncentrációja mol/dm^3 -ben. Szakaszos reakcióban I folyamatosan csökken I_0 értékről kiindulva, amely a betöltéskor érvényes érték, a gyökfluxus tehát nem állandó. Ha az iniciátort folyamatosan adagoljuk be, az iniciátor mindenkori koncentrációját számítással kell megállapítani, de értéke sokkal állandóbb szinten tartható, mint a szakaszos reakcióban, különösen akkor, ha az iniciátor beadagolását gondosan szabályozzuk.

A folyamatot félfolyamatos vagy folyamatos üzemmódban játszathatjuk le. A monomert, az oldószert és az iniciátort a fent leírtakhoz hasonló módon lehet beadagolni. A polimert külön fel kell oldani az oldószerben, és a termékéltetéssel egyenértékű ütemben lehet bevinni, de lehet a polimert ömledék vagy szilárd formában is bevinni a reakcióba extruder segítségével.

A polimerizáció után, némi várakozási idő elteltével az oldószert és a reagálatlan monomer egy részét elpárologtatással eltávolítjuk az elegyből. Elfogadható elpárologtató berendezés lehet elpárologtató extruder, forgó filmbepárló vagy bármilyen más kényelmes gyorsbepárló készülék. A polimerizációs reakcióelegyet szakaszosan vagy folyamatosan juttathatjuk az elpárologtató berendezésbe.

Az elpárologtatási lépés előtt, alatt vagy után adhatjuk a szükséges adalékanyagokat az ojtott kopolimer oldatához, ill. szuszpenzióhoz, amelyeket az izolált ojtott kopolimerbe be kívánunk vinni. Ha az adalék nem befolyásolja az ojtási reakciót, akkor bevitethetjük a polimerizációs folyamat előtt, alatt vagy után is. Az ilyen adalékokat akkor is hozzáadhatjuk, amikor már az ojtott kopolimert a törzspolimerrel összekeverjük. Ilyen adalékanyagok lehetnek fény- vagy hőstabilizátorok, így benzotriazolok, gátolt aminok, alkil-poliszulfidok, például dialkil-diszulfidok, csúsztatóanyagok vagy lágyítók és égésgátlók anyagok. Célszerűen a hozzáadott diszulfid, így di(n-dodecil)-diszulfid vagy di(t-dodecil-diszulfid) mennyisége 0,001 és 0,05 tömeg% között legyen az ojtott kopolimer és a törzspolimer együttes tömegére vonatkoztatva, az ojtott kopolimer akrilát részének stabilizálására az olvadékfeldolgozás közbeni hőbomlással szemben a mátrix-polimerrel való összekeverés és az extrudálás során.

A stabilizátorok másik csoportját a trisz(poli-alkil-hidroxi-benzil)-s-triazintronok alkotják. Előnyösen a trisz(4-terc.butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-benzil)-s-triazin-(1H,3H,5H)-trion használható 0,001 és 0,1 tömeg% közötti mennyiségben, a polimer össztömegére vonatkoztatva.

Az ojtott kopolimer akrilát részének stabilitása úgy is elérhető, hogy az ojtásos polimerizáció során az akrilát monomerral vagy monomerekkel együtt alkiltioalkil-(met)akrilátot, előnyösen etil-tioetil-metakrilátot is beviszünk.

A terméket végül kinyerjük extrudálással, lehűtssel, feldarabolással és szárítással, majd zsákolhatjuk, illetve más ismert módon kiszerezhetjük.

A poliolefin és az ojtott kopolimer koncentrátumot összekeverhetjük a száraz anyagkeverék extrudálásával, akár közvetlenül fólia, lemez vagy hasonló formában, akár a keverék összegyűjtésével és újrafeldolgozá-

sával a kívánt cikké, de hozzáadhatjuk a poliolefin az elpárologtatás során is.

A poliolefineket gyakran egy vagy több stabilizátorral gyártják, hogy a polimer külső megjelenését és fizikai tulajdonságait megőrizzék a feldolgozás és/vagy a végső felhasználás során. Ilyen stabilizátorok lehetnek fémsók, így fém-sztearátok, amelyek savfogóként hatnak, gátolt fenolok mint antioxidánsok, kén-tartalmú szerves észterek vagy származékaik mint hőstabilizátorok. Például ezekre az adalékanyagokra, melyek általában a forgalomba hozók saját receptúrái: fém-sztearátok, 2,6-dimetil-fenol-származékok és hosszúláncú alkoholok tiodiészterei. A poliolefinnek tartalmazhatnak még fénystabilizátorokat is, így gátolt aminokat, benzotriazolokat és hasonlókat. A találmányi példákban használt valamennyi poliolefin véleményünk szerint tartalmaz kis mennyiségben ilyen, saját receptúrán alapuló stabilizátorokat.

Az előnyös keverék kompozíciók egyik jellemzése szerint a teljes kompozíció (poliolefin és ojtott kopolimer együtt) legalább 0,2 tömeg%-a ojtott polimer vagy kopolimer kell legyen a találmány szerint. Előnyösen a találmány szerinti ojtott polimer maximális mennyisége 10 tömeg%, még előnyösebben legfeljebb 5 tömeg%, ami a keveréket mind költség, mind a legtöbb tulajdonság szempontjából optimálja.

A koncentrátum és a poliolefin keveréke tetszőlegesen tovább is módosítható szervetlen vagy szerves töltőanyagok, szálak, ütésállóságjavítók, színezékek, stabilizátorok, égésgátlók és/vagy habosítóanyagok bevitelével.

A habosítóanyagok lehetnek gázok, így nitrogén vagy szén-dioxid, amelyeket a polimer ömledékhez az extruderben keverünk hozzá, és amelyekből az extrúzió végén az ömledék felhabosodik. Többnyire azonban a habosítóanyagok szilárdak, amelyek csak meghatározott ömledékhőmérsékleten bocsátanak ki gázt, általában nitrogént, és amelyeket az ömledékbe keverünk be, esetleg a polimer mátrixban elosztatott előkeverék formájában. A poliolefinnek olvadékhőmérséklete tipikusan 200–230 °C, noha az adott habosítóanyagtól függően más hőmérsékletek is alkalmazhatók. A szilárd habosítóanyagok lehetnek azovegyületek, így azo-dikarbonamidok, azo-izobutironitrilek, hidroazo-vegyületek vagy nitrozo-csoportot tartalmazó vegyületek.

Az ojtott kopolimer és a poliolefin keveréke alkalmas hőformázásra, fóliagyártásra (különösen fúvással és extrudálással), fúvóformázásra, szálhúzásra, savanyú és bázikus festésre, habosításra, extrudálásra (lemez, cső és profil), koextrudálásra (többretegű fóliává, lemezzé, előformává és fúvóformázó tömlővé, kötőretegekkel vagy anélkül), ömledékragasztóként, kalanderezésre és extrúziós bevonásra (polimer/textil kombinációk, szőnyegek, fóliák és más többretegű szerkezetek előállítására). Ilyen ojtott kopolimer, különösen kis mennyiségű, kopolimerizált sav-funkcionalitással hasznosak, ha bekeverésükkel a poliolefinnek nyomtathatóságát kívánjuk javítani. Az ojtott polimerek önmagukban használhatók amúgy összeférhetetlen polimerek kötőretegeként.

Extrudáláshoz, különösen LLDPE-hez az ojtott kopolimer hasznos, mivel csökkenti az olvadáktörést anélkül, hogy befolyásolná az ömledék folyóképességét. Eltérően a 4 094 297 sz. USA-beli szabadalmi leírás adalékanyagaitól, az itt alkalmazott adalékanyagok nem rétegződnek szét, amikor a módosított poliolefin hosszabb ideig extrudáljuk.

Ha a polipropilént a találmány szerinti ojtott kopolimerrel módosítjuk, számos hasznos cikk gyártására válik alkalmassá, így extrúziós vagy fröccsöntéses fűvóformázással élelmiszerek, vizes oldatok, így infúziós folyadékok vagy melegben betöltött termékek, így mártások csomagolására készült palackok avagy profiljellegű extrudált formák, így csipeszek, kaparószerszámok, nyílászáró keretek és hasonlóak előállítására. A habosított cikkek használhatók fa helyettesítésére, csomagolóanyagként, szigetelő vagy hangelnyelő anyagokként, élelmiszerek csomagolószereiként és más merev cikkek készítésére. A fóliák alkalmazhatók sokféle védő- és burkolóanyagként, így élelmiszer-csomagolásra, hólyagfóliaként közszükségleti cikkek csomagolására és hasonlókra.

A találmány szerinti ojtott kopolimerek alkalmasak poliolefin szálak előállítására, elsősorban polipropilén szálak céljára; különösen alkalmasak, ha az ojtott kopolimer polipropilén törzspolimerből készült. A polipropilént viszonylag könnyű feldolgozni nagyszilárd-ságú, szívós szálakká.

A polipropilén szálaknak vannak bizonyos hátrányos tulajdonságaik, így nehezen színezhetők és csekély a hosszútávú alaktartósságuk. Funkciós helyeket tartalmazó, ráojtott láncokkal azonban festhetővé válnak. Ezek a találmány szerinti eljárással úgy készíthetők, hogy kis mennyiségben színezékfelvevő monomereket, így metakrilsavat, dimetil-amino-etil-metakrilátot, N-vinil-piridint vagy hasonlókat építünk be az ojtott láncba. A polipropilén mátrixra épített, találmány szerinti ojtott polimer kisebb megereszkedési hajlama szükségképpen javulást jelent a szál kúszási tulajdonságaiban is.

A polipropilén szálképzés végezhető extrudált szalagfólia hasításával nagy denier-értékű, durva szálakká; elemiszál extrudálással szabályozott keresztmetszetű, szintén nagy denier-értékű szálakká; többszörös szálképzéssel szálhúzófejen keresztül történő extrudálással finomszál-kötegekké. A szálak textúrája mindegyik esetben a húzás nyomait viseli. Például kis denier-értékű polipropilén szálkötegek extrudálhatók olyan 25,4 mm-es, egycsigás extruderrel, amelyben a csiga hossz/átmérő aránya 24:1, így a Cedar Grove (New Jersey) cég Killion-extruderével, amely sztatikus keverővel, adagolószivattyúval és soknyílású szálhúzófejjel van ellátva. Ilyen gép alkalmazásával az extrudált polipropilén először hűtőfürdőbe kerül, majd egy sorozat háromszög-elrendezésű fémhengeren halad át, amelyek fűthetők-hűthetők, hogy a polimerben orientációt hozzanak létre, és azt befagyasszák.

A polipropilén szálakat többek között kötözésre, hálókészítésre (például halászhaló), hasított szalagként, kötélként, cérnaként, zsákként, szőnyeg hátoldalaként,

fellazított szalagként, kárpitozásra, takaróként, takaróponyvaként, uszodaburkolatként, vitorlavázonként, kertibutor fonataként, ellenzőként, kefeként, sebvarró fonalként, cigarettaszűrőként, nemszőtt kelmék készítésére, így teatasakként, ágylepedőként, pelenkaburkolatként, kötözőpólyaként és hasonló célokra, végül babaként, ruházati célokra és mindezekhez hasonlókra alkalmazhatjuk.

A találmány szerint ojtott kopolimer felhasználható polimerek összeférhetőségének javítására is olyan keverékekben, ahol egyébként összeférhetőségük nem volna megfelelő. Az ojtott kopolimert ilyen keverékekbe előnyösen 0,2–10 tömeg% arányban vigyük be, még előnyösebben 0,5–5 tömeg%-ban, legkedvezőbben 0,8 és 2,5 tömeg% közötti mennyiségben, hogy az összeférhetőség kívánt javulását elérjük. Több ojtott kopolimert is használhatunk, de a jelzett szintek fölötti mennyiségek már csak kevésbé javítják az összeférhetőséget.

Mint fentebb említettük, az összeférhetőséget nem könnyű előre megbecsülni. Általános szabályként tekinthető, hogy apoláris polimerek a polárisabbakkal rosszul férnek össze, de keverékek gyenge összeférhetősége tapasztalható kísérletileg poláris, illetve apoláris polimerek egymás közötti keverékei között is. Az apoláris polimerek közé tartoznak a poliolefinok, így a nagy- és kissűrűségű polietilén, a lineáris kissűrűségű polietilén, a polipropilén, beleértve az ataktikus polipropilént is, a poli(butén-1), a poliizobutilén, az etilén/propilén kaucsuk, az etilén/akrilsav kopolimer, az etilén/propilén/dién terpolimer kaucsuk, az etilén/vinil-acetát kopolimer, az etilén/propilén kopolimerek, a poli(metil-pentén)-ek és olyan ionomerek, mint az etilén kopolimerje fémsóvá semlegesített akrilsavval.

Ezekhez képest polárisabb polimerek, amelyeket a továbbiakban poláris polimerekként említünk, a következők: akrilnitril/butadién/sztirol polimer, acetál polimerek, poliariátok, akrilát/sztirol kopolimerek, akrilnitril/sztirol/akrilát polimerek, etilén/propilén kaucsukkal módosított akrilnitril/sztirol polimerek, cellulózszármazékok, poliészter/poliéter blokk kopolimerek, poliészterek, így a poli(butilén-tereftalát), a poli(etilén-tereftalát) és a folyadékkristályos poliészterek, poli(éter-amid)-ok, poli(éter-éter-ke-ton)-ok, poli(éter-imid)-ek, poli(éter-szulfon)-ok, etilén/vinil-alkohol kopolimerek, poli(vinil-klorid), klórozott poli(vinil-klorid), poli(vinilidén-klorid és -fluorid), sztirol polimerek, így a polisztirol, az ütésálló polisztirol, a sztirol/akrilnitril kopolimerek, a sztirol/butadién kopolimerek, a sztirol/maleinsav-anhidrid kopolimerek, az alkil-szubsztitutált sztirolok kopolimerjei vagy magával a sztirollal, vagy a sztirolnál felsorolt más monomerekkel, poli(fenilén-éter), poli(fenilén-szulfid), poli-szulfon, poliuretán, poliamidok, azaz nylonok, így a nylon-6, a nylon-6.6, a nylon-6.9, a nylon-6.10, a nylon-6.12, a nylon-11, a nylon-12, az amorf nylonok, poli(amid-imid), poli(kapro-lak-ton), poliglutar-imid, poli(metil-metakrilát) és más poli[(C₁–C₈)-alkil-(met)akrilát]-ok. A fentiekben hivatkozott, különös érdeklődésünkre számottartó akrilát polimerek legalább

50 tömeg%-ban, előnyösen legalább 80 tömeg%-ban akrilsav és/vagy metakrilsav [a továbbiakban együttesen (met)akrilsavként jelölve] vagy -észter, előnyösen alkil-észter, még előnyösebben 1–8 szénatomot, legelőnyösebben 1–4 szénatomot tartalmazó alkil-csoporttal alkotott észter monomeregységet tartalmaznak. A fennmaradó rész olyan monomer(ek)ből áll, amelyek kopolimerizálhatók (met)akrilsavval vagy -észterrel szabadgyökös polimerizációval, előnyösen vinil-aromás monomerek, vinil-észterek, vinil-nitrilek, legelőnyösebben sztirol vagy akrilnitril.

Poláris/apoláris kombinációk, amelyeket különösen lényeges összeférhetővé tenni a találmány szerinti ojtott polimerekkel a következők: (a) etilén/vinil-acetát kopolimer és poli(vinil-klorid) és/vagy akrilát polimer; (b) etilén/propilén/nemkonjugált dién terpolimer és akrilát polimer és/vagy poliészter, elsősorban poli(etilén-tereftalát) és/vagy poli(vinil-klorid) és/vagy polikarbonát és/vagy polikarbonát/poliészter keverék; (c) nagysűrűségű poli-
etilén és etilén/vinil-alkohol kopolimer és/vagy poliészter, elsősorban poli(etilén-tereftalát) és/vagy poli(vinil-klorid) és/vagy poli(vinilidén-klorid).

A példákban a polimer koncentrátumokat és a polimer keverékeket az alábbi szabványos eljárásokkal minősítettük.

Az elreagálatlan monomert a reakcióelegyben az oldószer eltávolítása előtt vagy az extrúziós elpárologtatás után gázkromatográfiás módszerrel határoztuk meg.

Az összegyűjtött illó anyagot gázkromatográfiásan elemeztük 25 m hosszú, CP wax 57 CB-vel nedvesített falú, ömlesztett kvarc kapilláris oszlopon 40 °C-on. Az oldószer főcsúcsának a MMA csúcsával való összevetéséből határoztuk meg a maradék monomer mennyiségét a reaktorban, és ezzel közvetlenül mértük a konverziót. A konverzió pontosabb mérésére elvégeztük az ojtott polimer C,H,O-elemzését. A széntartalmat használtuk az EPDM- vagy polipropilén-tartalom kiszámítására, interpolálva az EPDM (85,49 t%) vagy a polipropilén (85,87 t%) és az akrilát polimer (60,6 t%) széntartalma között.

Az ojtott kopolimereket úgy elemeztük, hogy oldószeres extrakcióval eltávolítottuk az ojtatlan (met)akrilát részt, amelynek a móltömegét azután gélpermeációs kromatográfiával határoztuk meg. Olyan eljárás nem állt rendelkezésünkre, amellyel az ojtott kopolimert az ojtatlan poliolefintől elválaszthattuk. Koncentrátum esetében 0,8–1,3 g polimert és 17 cm³ xilolt centrifugacsőbe mértünk be, a csövet egy éjszakán át ráztuk, majd 138 °C-os olajfürdőbe helyeztük, ahonnan időnként kiemeltük és rázogattuk, mindaddig, amíg a polimer fel nem oldódott. A teljes feloldódás azt mutatta, hogy térhálósodás nem következett be. A csövet lehűtöttük, miközben a polipropiléntartalmú anyag kicsapódott. 15 000 ford/min sebességű, kétórás centrifugálás után a xilolos oldatot óvatosan, az úszó rész eltávolítása nélkül leöntöttük. A xilollal extrahált akrilát polimer móltömegét gélpermeációs kromatográfiával meghatároztuk. Az eljárást a szilárd maradékkal megismételtük, hogy a maradék(met)akrilátot is extraháljuk. A

szilárd maradék összetételét a széntartalom meghatározásával állapítottuk meg.

A polipropilén koncentrátumot és a szükséges adalékanyagokat olvadékban kevertük össze 7,6×17,8 cm-es, villamos meghajtású hengerszéken, 3,8 mm-es minimális rést állítva be 190 °C-on. A hengerlést az anyag megolvadása után még 3 percig folytattuk. Nagyobb viszkozitású anyagokhoz magasabb hőmérsékletet választottunk (például 0,5 és 2 közötti MFR esetén 195–210 °C-ot). Az anyagot még melegen vagy préseltük, vagy kis (minden irányban 1–2 cm-es) darabkákra vágtuk granulálás céljából (5 mm-es szűrőméretre). Érdekes, hogy a találmány szerinti adalékanyagok segítik a meleg fémfelületről való leválást, így a Haake Rheocord golyósmalom golyóiról is.

A polietilént hasonló módon hengereltük, azzal a különbséggel, hogy a HDPE keverékeket 200 °C-on, az LLDPE keverékeket pedig 170 °C-on hengereltük.

2,5 cm-es Killion extrudert használtunk az extrúziós keveréshez. A kétfokozatú csigát 150 ford/min sebességgel hajtottuk. Mindhárom zóna hőmérsékletét 190 °C-ra állítottuk be. Az egyutas szerszámot is ugyanerre a hőfokra szabályoztuk. Az illó anyagok vákuum-kimenetben távoztak. A szálát vízzel hűtöttük és granuláltuk. Az extrudálás kihozatala 4,5 kg/h volt.

Az ömledékben végzett keverést Haake Rheocord szakaszos ömledékkeverőben hajtottuk végre 50 g-os mintákon, 190 vagy 210 °C-on, 100 ford/min sebességgel, levegőn. A keverést a maximális forgatónyomaték elérése után 3 perccel hagytuk abba. A mintanagyság 50 g volt.

A poliolefin keverékeket villamos fűtésű, 15×15 cm-es Carver-présben vagy 30,5×30,5 cm-es Farrel-présben sajtoltuk. A mintákat alumíniumlemezek között sajtoltuk, megfelelő térkitöltő alkalmazásával, hogy a kívánt 0,25–3,8 mm-es vastagságot biztosítsuk. Az egyik módszer szerint a meleg ömledéket közvetlenül a golyósmalomból vittük át a két alumíniumlemez közé, és így helyeztük be őket a 190 °C-ra beállított présgéphez, ahol nagy nyomáson elvégeztük a sajtolást (68–91 t a Farrel-gépen és 6820 kg a Carver-présben). Három perc után a formát fűtetlen présbe helyeztük, és a nagy nyomást három percig alkalmaztuk. Másik eljárásban extrudálással, Haake berendezéssel vagy őrléssel készült granulált vagy pasztillázott anyagot sajtoltuk szárítás után. Az eljárás megegyezett az ömledéksajtolással, azzal az eltéréssel, hogy ötperces előfűtést alkalmaztunk, amely alatt a présre csak kis nyomást adtunk. Ezt követte a nagynyomású sajtolás a fűtött és a hideg présben. A meleg prés 190 °C-os hőmérséklete általában megfelelő volt a 4-es MFR-értékű polipropilénekhez, viszont a nagyobb viszkozitású polipropilének felhasadtak a megereszkedési vizsgálat során, ha a sajtolási hőmérsékletük nem volt magasabb (195–210 °C).

A polietilént ugyanígy préseltük, azzal a különbséggel, hogy a HDPE-t 170 °C-on, az LLDPE-t 150 °C-on sajtoltuk.

A polipropilént Newbury fröccsöntőgéppel fröccsöntöttük az ASTM családba tartozó szerszámba. A fel-

dolgozandó anyagot 16 órát 60 °C-on szárítottuk. A csigahenger első zónáját 204 °C-ra, a másik két zónát és a fúvókát 218 °C-ra állítottuk be. A befröccsöntési idő 3 másodperc, a fröccsöntési ciklus 15 s, a teljes ciklusidő pedig 45 s volt. A fröccsnyomás 2100 kPa, a torlónyomás 690 kPa volt. A csiga sebessége 100 ford/min volt. Mindkét szerszámfél hőmérsékletét 60 °C-ra állítottuk be.

A megereszkedési vizsgálatot 10×10×0,15 cm-es préselt lemezen végeztük. A lemezt 7,6 cm²-es nyílású keretre erősítettük fel. A keret elő- és hátoldalán fémvonalzók vannak a behajlás mérésére. A keretet a lemezzel együtt fűtött, légcirkulációs termosztátba helyeztük (tipikusan 190 °C-ra). A lemez közepének behajlását feljegyeztük az idő függvényében. Tipikusan a behajlást először akkor regisztráltuk, amikor elérte a 2,5 cm-t, de lassan megereszkedő anyagoknál már 16 mm-nél észleltünk. Az adatokat 10,2 cm-es behajlásig, illetőleg 30 percig mértük, ha ennyi idő után egyáltalán volt észlelés.

„Íránytangens”-nek a cm-ben mért behajlás természetes logaritmusának időfüggése által adott egyenes meredekségét nevezzük. Nagy iránytangens gyors megereszkedést jelez, kis iránytangens pedig lassú megereszkedésre utal. Az iránytangensek ilyen jellegű összehasonlításának az az előnye, hogy kiküszöböli a termosztátban való lehűlés különbözőségét a minta bevitelekor (a termosztát nyitvatartási idejének, a szoba-hőmérsékletnek vagy egyéb különbségeknek a következtében).

Durva hőformázást végeztünk a laboratóriumban, az ömledékszilárdság hatásának illusztrálására. Polipropilén vagy módosított polipropilén lemezt légcirkulációs termosztátban 190 °C-ra melegítettünk, majd kivettük a termosztátból, anyaszerszám fölé feszítettük, és vákuummal rászívattuk a formára.

A kapilláris folyást Sieglaff McKelvey reométerrel mértük. A folyási sebességet tízféle nyírósebességnél (1-től 100 reciprokok másodpercig) határoztuk meg mindegyik hőmérsékleten. Az eredmények illeszkedtek a hatványfüggvényhez, azaz viszkozitás = $k(\text{hőmérséklet})^X(\text{nyírósebesség})^Y$. Az 1 és 1000 reciprokok másodperchez tartozó értékeket a legjobban illeszkedő egyenlettel számítottuk. A párhuzamos lemezek közötti viszkozitást Rheometrics Dynamic Spectrometerrel mértük, 5%-os nyújtásnál.

Az olvadás és a göcképződés pásztázó kalorimetriás (DSC) méréseit duPont készüléken végeztük. Kristályosodási hőnek 59 cal/g-ot tekintettük, és a kristályosodási százalékot korrigáltuk a folyásjavító adalék jelenléte szerint. A göcképződési hőmérsékletet olyan kísérletben határoztuk meg, amelyben a polipropilént 2 perc alatt 200 °C-on megolvasztottuk, majd 10 °C/min sebességgel lehűtöttük. Azt a hőmérsékletet, ahol a kristályosodási csúcs megjelent, göcképződési hőmérsékletnek neveztük. Az izoterm kristályosodási időt úgy mértük, hogy a polipropilén ömledéket gyorsan lehűtöttük 127 °C-ra, és az exoterm effektust vettük fel az idő függvényében.

A polipropilén homopolimer és a „közepes ütésál-

lóságú” kopolimer fizikai tulajdonságait extrudált és fröccsöntött mintákon határoztuk meg, noha hasonló eredményeket kaptunk a hengerelt és sajtoló minták esetén is. Bizonyos alábbi példákban speciális berendezéseket ismertettünk habosított lemezek, pálcák vagy profilok, extrudált pálcák vagy csövek, szálak, öntött fóliák, egyirányban nyújtott és kétirányban nyújtott fóliák és fröccsöntéses fúvóformázással készült palackok vagy üreges csomagolószerek készítésére.

A példák részletesebben szemléltetik a találmányt, de nem korlátozzák. Minden százalék tömegszázalék, hacsak nem jelzünk mást. Minden reagens jó technikai minőségű, ha más minősítést nem adunk meg.

1. példa

Ez a példa polipropilén (PP), metil-metakrilát (MMA) és etil-akrilát (EA) ojtott kopolimerjének (GCP) előállítását szemlélteti.

Az ojtott polipropilén/akrilát kopolimert 5% etil-akrilát (EA) és 95% metil-metakrilát (MMA) monomer elegynek polimerizációjával készítjük 430 000 átlagos móltömegű polipropilén jelenlétében (a polipropilén/monomer tömegarány 0,67:1). A gyökök di(terc.butil-peroxid)-ból (DTBPO) képződnek 0,00010 mol/dm³/min sebességgel (gyökfluxussal). A monomert és az iniciátort 60 perc alatt adagoljuk be. A reakció végén az elméleti (100%-os konverzióknak megfelelő) szilárdanyag mennyiség 55%-a található meg.

Kettős spirálkeverővel (115 ford/perc) felszerelt 6,6 dm³-es reaktorba betöltünk 1780 g iners szénhidrogénelegyet 6–12 szénatomos 2-metil-alkánoknak és 880 g polipropilént (MFR = 4), és felmelegítjük 175 °C-ra. 2 óra után a hőmérsékletet 155 °C-ra csökkentjük, és a töltetet még egy óráig tovább keverjük. Ekkor két percen belül két oldatot adunk be. Az első 1,04 g di(terc.butil)-peroxid 21 g szénhidrogén oldószerben, a második 0,06 g di(terc.butil)-peroxid, 2,1 g etil-akrilát és 42 g metil-metakrilát elegye. A következő 58 percen a második beadagolással azonos betárolási sebességgel beadjuk 1,87 g di(terc.butil)-peroxid, 62 g etil-akrilát és 1215 g metil-metakrilát keverékét. Ez a betárolási program 0,00010 gyökfluxust eredményez a beadagolási idő alatt. A beadagolás befejezése után a reakciót további 15 percig 155 °C-on tartjuk, majd bepároljuk vákuum gázalanítóval ellátott, Werner-Pfleiderer gyártmányú, 30 mm-es extruderben 200–250 °C-on. A koncentrált termék (koncentrátum) olyan elegy, amelyben az elemanalízis szerint 56% (met)akrilát van. Az extrahálási eredmények 15,9% polimerizált (met)akrilát monomer ráajtását mutatják, és a (met)akrilát polimer M_w értéke 91 300. A koncentrátum más, hőre lágyuló polimerekkel, így polipropilénnel keverhető.

Az alábbi táblázat a fenti koncentrátum hatásosságát mutatja, ha különböző mennyiségben polipropilén homopolimerhez keverjük, amelynek ömledékfolyási száma (MFR) 4, amennyiben csökkenti a megereszkedési hajlamot.

I. táblázat

A koncentrá- tómeg%-a a keverék- ben	Megeresz- kedési iránytan- gens (min ⁻¹)	Mintavas- tagság (mm)	Behajlás 17 perc után (mm)	2,5 cm-es behajlási idő (min)
0	0,18	1,75	>10	8,0
1,5	0,12	1,45	6,16	9,3
2,5	0,12	1,70	4,6	9,8
3,3	0,06	1,78	3,0	14,9
5,0	0,045	1,73	1,3	19,2
7,5	0,030	1,75	1,0	>33

2–51. példák

Akriláttal ojtott polipropilén kopolimert állítunk elő 5% etil-akrilát (EA) és 95% metil-metakrilát (MMA) monomer elegyének polimerizációjával polipropilén jelenlétében (a polipropilén/monomer tömegarány 0,67:1). A gyököket di(terc.butil)-peroxid (DTBPO) szolgáltatja 0,00010 mol/dm³/min sebességgel (gyökfluxus). A monomert és az iniciátort 60 perc alatt adagoljuk be, és a reakció végén az elméleti (100% konverzióknak megfelelő) szilárdanyag 52,5%-a keletkezik.

Egymásba illeszkedő keverőlapátos turbinakeverővel (375 ford/min) felszerelt, 6,6 dm³-es reaktorba betöltünk 1880 g szénhidrogén oldószert és 840 g poli-

propilént. A 155 °C-ra felmelegített töltetet 3 órán át keverjük. Két perc alatt két oldatot adunk hozzá. Az első 1,06 g di(terc.butil)-peroxidból és 21 g szénhidrogén oldószerből áll, akárcsak az 1. példában. A másodikban 0,06 g di(terc.butil)-peroxid van feloldva 2,1 g etil-akrilát és 40 g metil-metakrilát elegyében. További 58 perc alatt 1,87 g di(terc.butil)-peroxid, 61 g etil-akrilát és 1157 g metil-metakrilát elegyét adjuk be ugyanolyan sebességgel, mint a második oldatot. Ez a beadagolási program a beadagolási idő alatt 0,00010 mol/dm³/min gyökfluxust eredményez. A teljes beadagolás után a reakcióelegyet még 15 percig 170 °C-on tartjuk, majd 30 mm-es Werner-Pfleiderer extruderen átbocsátva 200–250 °C-on bepároljuk az extruder vákuum-kigázósító nyílásán keresztül. Az így kapott koncentrátság 51%-a akrilát.

E példa szerinti eljárással további, akriláttal ojtott polipropilén kopolimereket állítunk elő (2–51. példák), és értékeljük ömledékszilárdító hatásukat 3,5%-ban hozzákeverve 4-es ömledékfolyási számú polipropilénhez. A II. táblázat bemutatja a koncentrátság polimerizációs körülményeit és a koncentrátságban jelenlévő akrilát polimer százalékos mennyiségét, továbbá polipropilénal alkotott keverékének megereszkedési szilárdságát.

A II. táblázatban DTBPO di(terc.butil)-peroxidot, TBPB terc.butil-perbenzoátot, DDBH pedig 2,5-dimetil-2,5-di(terc.butil-peroxi)-hexánt jelent.

II. táblázat

Példa	Megereszke- dési irány- tangens (min ⁻¹)	Akrilát a koncentrá- tumban (%)	Iniciátor	Szilárd anyag (%)	Polimerizá- ció hőfoka (°C)	Betáplálási idő (min)	Gyökfluxus	EA-% MMA-ban
Kontr.*	0,15–0,18	–	–	–	–	–	–	–
1	0,03–0,05	56	DTBPO	55	155	60	0,00010	5
2	0,06	61	DTBPO	52,5	155	60	0,00010	5
3	0,06	52	DTBPO	55	155	60	0,00010	5
4	0,045	55	DTBPO	55	150	60	0,00010	5
5	0,08	57	DTBPO	55	145	60	0,00010	5
6	0,05	57	DTBPO	57	150	60	0,00010	5
7	0,10	49	DTBPO	55	150	60	0,00007	5
8	0,06	53	DTBPO	55	150	60	0,00015	5
9	0,06	55	DTBPO	55	150	60	0,00010	10
10	0,11	53	DTBPO	55	150	60	0,00010	0
11	0,056	48	DTBPO	55	155	60	0,00010	10
12	0,07	51	DTBPO	50	150	60	0,00010	5
13	0,11	58	DTBPO	55	145	120	0,00007	5
14	0,10	57	TBPB	55	145	120	0,00007	5
15	0,09	56	TBPB	55	150	120	0,00010	5
16	0,12	54	TBPB	55	150	120	0,00007	5

Példa	Megereszkedési iránytangens (min ⁻¹)	Akrilát a koncentrációban (%)	Iniciátor	Szilárd anyag (%)	Polimerizáció hőfoka (°C)	Betáplálási idő (min)	Gyökfluxus	EA-% MMA-ban
17	0,13	55	TBPB	55	150	120	0,00015	5
18	0,06	55	DTBPO	55	150	120	0,00007	5
19	0,06	49	TBPB	55	150	60	0,00010	5
20	0,10	51	TBPB	55	150	120	0,00010	5
21	0,14	57	TBPB	56	150	120	0,00010	5
22	0,13	51	TBPB	55	150	60	0,00010	5
23	0,15	55	TBPB	55	150	120	0,00010	0
24	0,15	56	DDBH	55	150	120	0,00010	5
25	0,14	57	TBPB	55	150	120	0,00015	5
26	0,09	51	TBPB	55	150	60	0,00010	5
27	0,15	54	DDBH	55	150	120	0,00010	0
28	0,11	51	DDBH	55	155	120	0,00010	5
29	0,10	53	DTBPO	50	150	120	0,00007	5
30	0,10	54	DTBPO	50	150	120	0,00005	5
31	0,15	53	DTBPO	50	150	120	0,00005	5
32	0,10	51	DTBPO	55	150	120	0,00007	5
33	0,12	55	TBPB	55	150	120	0,00007	5
34	0,18	55	DDBH	55	150	120	0,00007	5
35	0,07	53	DTBPO	55	150	120	0,00005	5
36	0,09	51	DTBPO	55	150	120	0,00010	5
37	0,14	51	TBPB	55	150	120	0,00005	5
38	0,10	37	DTBPO	55	155	60	0,00010	5
39	0,11	43	DTBPO	55	155	120	0,00007	5
40	0,08	48	DTBPO	55	155	120	0,00005	5
41	0,10	47	DTBPO	55	155	120	0,00007	5
42	0,07	48	DTBPO	55	155	60	0,00010	5
43	0,10	43	DTBPO	55	155	120	0,00005	5
44	0,10	50	DTBPO	55	155	120	0,00007	5
45	0,10	54	DTBPO	55	150	120	0,00010	5
46	0,10	54	DTBPO	55	150	120	0,00007	5
47	0,07	54	DTBPO	55	150	120	0,00005	5
48	0,08	56	DTBPO	55	150	120	0,00007	5
49	0,08	55	DTBPO	55	145	120	0,00007	5
50	0,09	56	DTBPO	55	145	120	0,00005	5
51	0,08	55	DTBPO	55	145	120	0,00010	5

*Kontroll = PP koncentráció nélkül

A ráójtott akrilát polimer számított százalékos mennyiségét és az ojtatlan akrilátok tömegátlag mól-tömegét (M_w) a III. táblázatban foglaljuk össze egyes

60 kiválasztott minták esetén, amelyekből az ojtatlan akrilát polimert extrahálással kinyertük a koncentrá-tumból.

III. táblázat

Példa	Akrilát polimer rá- ojtott %-a a PP-re	M _w
2	12,3	107 000
10	10,6	119 000
11	29,8	71 800
45	14,8	43 000
46	10,7	62 600
47	21,7	87 300

Megjegyzés: M_w = tömegátlag móltömeg.

52–54. példák

Ez a példa akriláttal ojtott polipropilén kopolimer nagyobb léptékű előállítását mutatja be 5% etil-akrilát (EA) és 95% metil-metakrilát (MMA) monomer elegyének polimerizációjával polipropilén jelenlétében (a polipropilén/monomer tömegarány 0,67:1). A gyököket di(ter.butil)-peroxid (DTBPO) szolgáltatja 0,000065 mol/dm³/min sebességgel (gyökfluxus). A monomert és az iniciátort 122 perc alatt tápláljuk be, és a reakció végén az elméleti (100% konverzióhoz megfelelő) szilárdanyag 47%-a keletkezik.

Visszahajló lapátú turbinakeverővel felszerelt,

380 dm³-es reaktorba betöltünk 102,3 kg szénhidrogén oldószert és 36,4 kg 4-es ömledékfolyási számú polipropilén homopolimert, és 150 °C-on 4 órát keverjük. Húsz perc alatt két oldatot adunk hozzá. Az első 82 g di(terc.butil)-peroxidból és 828 g szénhidrogén oldószerből áll. A második 454 g EA-ot és 8,6 kg MMA-ot tartalmaz. Az első oldat beadagolását tovább is folytatjuk, úgy, hogy 90 perc alatt további 82 g di(terc.butil)-peroxid és 826 g szénhidrogén oldószer jusson a rendszerbe. Egyidejűleg 2,3 kg EA és 47,5 kg MMA monomer beadagolását is folytatjuk 102 percig (vagyis 12 perccel az iniciátorbetáplálás befejezése utánig). A reakcióelegyet további 15 percig 150 °C-on tartjuk, majd 30 perc alatt még 23 kg szénhidrogén oldószert szivattyúzunk be. A reakcióelegyet ezután 20 mm-es, Welding Engineers gyártmányú, ikercsigás extruderen áthajtva bepároljuk 200–250 °C-on, 200 ford/min csigasebességgel 14 óra alatt. Az így nyert koncentrátum képezi az 52. példát. Az 53. és 54. példában hasonló szintézist hajtunk végre, azzal a különbséggel, hogy a betáplálási időt és a gyökfluxust a IV. táblázatban bemutatottak szerint változtatjuk. Mindhárom (52., 53. és 54.) példa szerinti koncentrátum megereszkedési szilárdságot javító hatását is a IV. táblázat mutatja, 4-es ömledékfolyási számú polipropilénhez keverve.

IV. táblázat

Példa	Konc. a ke- verékben (%)	Megereszkedési irány- tangens (min ⁻¹)	Akrilát tö- meghányja a koncentrá- tumban	Iniciátor	Szilárdanyag (%)	Polimerizá- ció hőfoka (°C)	Betáplálási idő (min)	Gyökfluxus
Kontr.	0	0,19	–					
52	2,5	0,11	0,6	DTBPO	47	150	122	0,000065
	3,5	0,10						
53	3,5	0,11	0,6	DTBPO	45	150	90	0,00007
	5,0	0,10						
54	3,5	0,15	0,6	DTBPO	49	150	78	0,00008
	5,0	0,09						

55. példa

Ez a példa és az V. táblázat a 4. példa szerinti koncentrátum nem várt előnyét mutatja a megereszkedési szilárdság javításában mind a nagysűrűségű polietilén (HDPE), mind a lineáris kissűrűségű polietilén (LLDPE) esetében. Két különböző MFR-értékű

(4 és 8) HDPE adatai 150 °C-ra vonatkoznak. Az LLDPE értékeit egyetlen, 0,917 g/cm³ sűrűségű polimeren mérjük, de két különböző hőmérsékleten. A példa szerint sajtolt polietilén minták fényessége is jelentősen növekszik a módosítatlan kontrollmintákéhoz képest.

V. táblázat

Polietilén	Adalékanyag (tömeg%)	Hőmérséklet (°C)	Megereszkedési idő (min)	
			508 mm	762 mm
HDPE, MFR = 8	0	150	8,7	9,3
	2		10,2	11,9
	3,5		15,8	30,0
	5		31,4	–

Polietilén	Adalékanyag (tömeg%)	Hőmérséklet (°C)	Megereszkedési idő (min)	
			508 mm	762 mm
HDPE, MFR = 4	0	150	8,0	9,0
	3,5		10,5	12,0
	5		26,0	–
LLDPE, MFR = 2	0	170	5,3	6,0
	5		17,7	21,4
LLDPE, MFR = 2	0	180	4,6	5,2
	5		8,5	10,0

56. példa

Metakriláttal ojtott polietilén kopolimer koncentrátumot szintetizálunk hasonlóan az előzőleg leírt, akriláttal ojtott polipropilénhez. Az akriláttal ojtott polietilén koncentrátumot úgy állítjuk elő, hogy 100%-os metil-metakrilát monomert polimerizálunk polietilén jelenlétében (a polietilén/monomer tömegarány 0,5:1). A gyököket di(terc.butil)-peroxid szolgáltatja 0,00010 mol/dm³/min sebességgel (gyökfluxus). A monomert és az iniciátort 60 perc alatt tápláljuk be, és a reakció végén az elméleti (100% konverzióknak megfelelő) szilárdanyag 55%-a keletkezik.

Kettős spirálkeverővel (115 ford/min) felszerelt, 6,6 dm³-es reaktorba betöltünk 1760 g szénhidrogén oldószert és 725 g polietilént (MFR = 4, sűrűség = 0,95). Az elegyet 150 °C-on 3 órát keverjük. Két perc alatt beadagolunk két oldatot. Az első 1,63 g di(terc.butil)-peroxid és 48 g metil-metakrilát alkotja.

Az ezt követő 58 percben 1,73 g di(terc.butil)-peroxid és 1401 g metil-metakrilát elegyét tápláljuk be

15 ugyanolyan ütemben, mint a második oldatot. Ez a beadagolási program a teljes időtartam alatt 0,00010 mol/dm³/min gyökfluxust biztosít. A teljes beadagolás után még 15 percig tovább keverjük 150 °C-on. Ezután a reakcióelegyet vákuum kimenettel ellátott, 30 mm-es Werner-Pfleiderer gyártmányú extruderben 200–250 °C-on bepároljuk. Az elemanalízis szerint a koncentrátum 64% (met)akrilátot tartalmaz.

57. példa

25 Ez a példa azt mutatja, hogy mind az akriláttal ojtott polietilén, mind az akriláttal ojtott polipropilén kopolimer koncentrátum hatásosan csökkenti a HDPE megereszkedési hajlamát. A koncentrátum és a 4-es ömledékfolyási számú, 0,95-ös sűrűségű HDPE keverékét hengerléssel állítjuk elő 220 °C-on, majd a hengerszékről lekerülő anyagot 210 °C-on sajtoljuk. A megereszkedést ugyanúgy mérjük, mint a polipropilén lemezek esetén, azzal a különbséggel, hogy a termosztát hőmérsékletét 150 °C-ra állítjuk be.

VI. táblázat

Koncentrátkészítési példa száma	Koncentrátum bekeverési aránya (%)	Megereszkedési irány- tangens (min ⁻¹)	Megereszkedési idő (min)	
			25,4 mm	76,2 mm
Kontroll	0	0,57	7,4	9,4
56	5	0,27	9,0	13,0
56	10	0,11	10,0	19,8
4	5	<0,015	15,0	30 perc 31,7 mm-ig

58. példa

Ez a példa azt mutatja be, hogy az ojtott polietilén és polipropilén koncentrátumok hatásosan javítják a HDPE megereszkedési hajlamát, míg a hasonló M_w értékű, ojtatlan akrilát polimer nem. Még 5% kereskedelmi poli(metil-metakrilát) présor („A” jelzésű, M_w = 105 000) sem eredményezi a megereszkedési sebesség csökkenését, ugyanakkor az ojtott kopolimerben 3% poli(metil-metakrilát) jelenléte már nagymértékben csökkenti a megereszkedési sebességet.

A példában szereplő, speciális koncentrátumot a következőképpen szintetizáljuk: Az akriláttal ojtott polipropilén kopolimer előállításához 5% etil-akrilát

(EA) és 95% metil-metakrilát (MMA) monomer elegyét polimerizáljuk 0,4 ömledékfolyási számú polipropilén jelenlétében (a polipropilén/monomer tömegarány 0,67:1). A gyököket di(terc.butil)-peroxid (DTBPO) szolgáltatja 0,00007 mol/dm³/min sebességgel (gyökfluxus). A monomert és az iniciátort 120 perc alatt tápláljuk be, és a reakció végén az elméleti (100% konverzióknak megfelelő) szilárdanyag 55%-a keletkezik.

55 Egymásba hatoló keverőlapátos turbinakeverővel (375 ford/min) felszerelt, 6,6 dm³-es reaktorba betöltünk 1780 g szénhidrogén oldószert és 880 g polipropilént (MFR = 0,4). Az elegyet 160 °C-on 2 órát kever-

jük, majd a hőmérsékletet egy órára 150 °C-ra csökkentjük. Két perc alatt beadagolunk két oldatot. Az első 1,22 g di(terc.butil)-peroxidból és 20 g szénhidrogén oldószerből áll. A másodikban 0,0002 mg hidrokinonmonometiléter (MEHQ) és 0,05 g di(terc.butil)-peroxid van 1,1 g etil-akrilát és 21 g metil-metakrilát elegyében. Az ezt követő 118 percen 13 mg MEHQ, 2,70 g di(terc.butil)-peroxid, 66 g etil-akrilát és 1253 g metil-metakrilát keverékét tápláljuk be ugyanolyan ütemben, mint a második oldatot. Ez a beadagolási program a teljes időtartam alatt 0,00007 mol/dm³/min gyökfluxust szolgáltat. A teljes beadagolás után a reakcióelegyet még 15 percig 150 °C-on tartjuk, majd két vákuumkimenettel ellátott, 30 mm-es Werner-Pfleiderer extruderen átbocsátva, 200–250 °C-on bepároljuk. Az elemanalízis szerint a koncentráció 53% (met)akrilátot tartalmaz.

A HDPE (MFR = 7, sűrűség = 0,95) és az ojtott kopolimer koncentráció összekeverését 200 °C-os hengerléssel végezzük, majd a hengerszékről lekerülő, forró anyagot 170 °C-on lemezzé préseljük. A megerezkedést ugyanúgy mérjük, mint a polipropilén lemez esetén, azzal az eltéréssel, hogy a termosztát hőmérsékletét 150 °C-ra állítjuk be.

VII. táblázat

Példa	Koncentráció bekeverési aránya (t%)	Megereszke- dési iránytan- gens (min ⁻¹)	Megereszke- dési idő (min)	
			25,4 mm	50,8 mm
Kontroll	0	0,59	7,4	8,7
A	3,0	0,58	7,1	8,3
A	5,0	0,54	7,6	9,0
56	5,0	0,27	–	10,3
4	2,0	0,28	8,2	10,2
4	3,5	0,056	9,4	15,8
4	5,0	0,038	10,4	31,4
58	3,5	0,37	7,4	9,2
58	5,0	0,30	8,1	10,0

59. példa

A 4. példa szerinti koncentrációt LLDPE-vel keverjük. A megerezkedési szilárdság javulásának eredményeit a VIII. táblázat mutatja. A módosító és az LLDPE keverékét 170 °C-on hengereljük, és a hengerszékről kikerülő, forró anyagot még 150 °C-on tovább hengereljük. A megerezkedést ugyanúgy mérjük, mint a polipropilén lemezek esetén, a táblázatban feltüntetett hőmérsékleteken.

„A” öntésre és extrudálásra javasolt LLDPE, MFR = 2,3, sűrűsége 0,92.

„B” fúvóformázásra és extrudálásra javasolt LLDPE, MFR = 1, sűrűsége 0,92.

VIII. táblázat

LLDPE	Koncentrá- tóm	Hőfok (°C)	Megereszke- dési		
			iránytan- gens (min ⁻¹)	idő (25,4 mm (min))	idő (101,6 mm (min))
A	nincs	180	0,58	3,4	5,6
A	5% 4. példa	180	0,24	5,2	10,6
A	nincs	170	0,54	3,9	6,4
A	5% 4. példa	170	0,096	9,5	23,0
B	nincs	150	–	7,8	15,6
B	5% 4. példa	150	–	33,7 perc	
				19 mm- ig	

60. példa

Ez a példa a polibutilén megnövekedett megerezke-
dési szilárdságát és magasabb göcképződési hőmér-
sékletét szemlélteti a koncentráció hozzákeverésének
hatására. Fröccsöntési minőségű polibutilént (MFR =
4) 2,44 tömeg% 20. példa szerinti koncentrációm
vagy anélkül 190 °C-on hengerelünk, majd mintegy
1,7 mm vastag lapokká préselünk. Mérjük különböző
behajlásokig eltelt időket 145 °C-on és felvesszük a
DSC-görbék 20 °C/min fűtési és hűtési sebességek
mellett. A magasabb kristályosodási hőmérséklet a na-
gyobb göcképződési sebességgel és a felmelegített po-
limer gyorsabb megszilárdulásával függ össze.

IX. táblázat

Kon- centrá- tóm tö- meg%-a	Megereszke- dési idő (min:s)			DSC hőmérsékle- tek (°C)	
	25,4 mm	50,8 mm	101,6 mm	Olvasás	Kris- tályoso dás
Kont- roll (O)	5:20	7:50	10:23	128	45
2,44	7:24	15:53	>30	129	55

61. példa

Ez a példa akriláttal ojtott polipropilén kopolimer
koncentráció előállítását írja le. 5% etil-akrilát (EA) és
95% metil-metakrilát (MMA) monomer elegyét polime-
rizáljuk azonos mennyiségű polipropilén jelenlétében. A
gyököt di(terc.butil)-peroxid (DTBPO) szolgáltatja
0,00017 mol/dm³/min sebességgel (gyökfluxus). A mo-
nomert és az iniciátort 30 perc alatt adagoljuk be, és a re-
akció végére az elméleti (100% konverzióknak megfelelő)
szilárdanyag 50%-a keletkezik.

Kettős spirálkeverővel (115 ford/min) felszerelt,
6,6 dm³-es reaktorba beviszünk 1980 g szénhidrogén
oldószert, és felmelegítjük 170 °C-ra. 1000 g polipropi-
lént (MFR = 5) adagolunk hozzá 200 °C-ra beállított
olvadékextruderrel, mintegy 10 g/min sebességgel. 45

percig 170 °C-on tartjuk, majd megkezdjük a monomer és az iniciátor oldatainak betáplálását. Két perc alatt két oldatot viszünk be. Az első 0,44 g di(terc.butil)-peroxidból és 21 g szénhidrogén oldószerből áll. A második 0,11 g di(terc.butil)-peroxid, 1,3 g etil-akrilát és 65 g metil-metakrilát elegye. A további 28 percen 1,59 g di(terc.butil)-peroxid, 19 g etil-akrilát és 914 g metil-metakrilát elegyét visszük be ugyanolyan ütemben, mint a második oldatot. Ez a betáplálási program a beadagolási idő alatt 0,00017 mol/dm³/min gyökfluxust biztosít. A teljes beadagolás után a reakcióelegyet még 15 percig 170 °C-on tartjuk, majd vákuum-kimennekkel ellátott, 30 mm-es Werner-Pfleiderer extruderen átbocsátva bepároljuk. Az elemanalízis szerint (széntartalom) a koncentrációt 35% (met)akrilátot tartalmaz.

A példa szerinti koncentrációt tartalmazó vagy nem tartalmazó polipropilén lemezt (MFR = 4) légtermosztátban 190 °C-ra melegítünk, majd onnan kivéve, azonnal anyaszerszám fölé feszítjük, és vákuumformázzuk. A felső és az alsó sarok falvastagságának meghatározásához 8 mérés átlagát vettük mm-ben mind a négy oldalfelületén a dobozformának. Ezeket a méréseket foglalja össze a X. táblázat, amelyből kitűnik, hogy a koncentrációt jelenlétében a falvastagság ingadozása kisebb.

X. táblázat

A falvastagság változása vákuumformázott mintákon

	Polipropilén	Falvastagság (mm)			
		Fent középen	Fent sarkon	Lent középen	Lent sarkon
5	Módosítatlan	1,14	0,88	0,75	0,025
10	5% 61. példa	0,97	0,97	0,35	0,21

62. példa

Ez a példa a meglepően magas göcképződési hőmérsékletet és a rövid kristályosodási időt mutatja be annak következtében, hogy az 1. és 52. példa szerinti polimer koncentrációt 4-es ömledékfolyási számú polipropilénhez keverjük. A göcképződési hőmérsékletet 10 °C/min hűtési sebesség, az olvadási hőmérsékletet 0 °C/min fűtési sebesség mellett, a kristályosodási időt pedig izoterm körülmények között, 127 vagy 130 °C-on mérjük. A kristályossági fokot mind a hűtő, mind a fűtő mérésakor megadjuk. Az összehasonlítást hasonló M_w értékű, ojtatlan PMMA-val végezzük.

XI. táblázat

Kristályosodási hőmérséklet (°C)	127	127	130	130	130	130	130
Koncentrációt a keverékben (%)	0	5	0	1,1	2,2	3,9	7,8
Koncentrációt példa-száma	–	52	–	52	52	PMMA	PMMA
Kristályosodási idő (min)	16,3	3,6	24,5	3,7	3,0	8,1	10,6
Göcképződési hőmérséklet (°C)	105	112	107	118	118	112	110
Kristályossági fok (%)	39	40	41	46	42	42	41
Olvadási hőmérséklet (°C)	165	166	169	170	168	170	168
Kristályossági fok (%)	41	44	44	44	46	46	44

63. példa

Ez a példa a csökkent egyensúlyi forgatónyomaték és a kedvezőbb folyási időt mutatja be, ha az 1. példa szerinti koncentrációt 4-es ömledékfolyási számú polipropilénhez keverjük. A méréseket Haake Rheocord készüléken végezzük, a fent leírt vizsgálati körülmények között. A folyás kezdetekor mért maximális forgatónyomaték is csökken.

XII. táblázat

Koncentrációt tömeg% a polipropilénben	Megfolyásig eltelt idő (s)	Egyensúlyi forgatónyomaték (m. g 215 °C-on)
0	109	695
3	50	690
5	50	670

64. példa

Ez a példa azt mutatja, hogy az akriláttal ojtott polipropilén kopolimer koncentrációt alkalmas akrilát lemez megereszkedési szilárdságának javítására. 20 tömegrész 1. példa szerinti ojtott polimert és 100 tömegrész 105 000 M_w értékű, kereskedelmi akrilát présport összehengerlünk, majd sajtolunk. A megereszkedési vizsgálatok azt mutatják, hogy a koncentrációt tartalmazó lemez 5–10 °C-kal magasabb hőmérsékletre melegíthető megfolyás nélkül, mint a módosítatlan lemez.

65–66. példák

Az 52–54. példák szerint készítünk ojtott kopolimer koncentrációt a XIII. táblázatban feltüntetett körülmények között.

XIII. táblázat

Koncentrátum	Akrilát-% a koncentrátumban	Iniciátor	Szilárdanyag	Monomer betáplálás		
				hőfok (°C)	idő (min)	gyökfluxus
A	55	DTBPO	50%	150	120	0,00010
B	55	DTBPO	50%	150	120	0,00007

Az A és B koncentrátumokat 2,8:1 tömegarányban összekeverve C koncentrátumot állítunk elő. Amint a XIV. táblázat mutatja, a C koncentrátumot 4%-nyi mennyiség-

ben keverjük a polipropilénhez, és a feltüntetett mennyiségű di(t-dodecil)-diszulfiddal (DTDDS) extrudáljuk. E keverékek megereszkedési adatai a XIV. táblázatban láthatók.

XIV. táblázat

Példa	Koncentrátum-%	DTDDS %	Megereszkedési irántangens (min ⁻¹)
65	4	nincs	0,07
66/a	4	0,03	0,05
66/b	4	0,3	0,03

A feldolgozás során a koncentrátum stabilizálása DTDDS alkalmazásával láthatólag még tovább javítja az ömledékszilárdságot.

67. példa

Ez a példa azt mutatja be, hogy az ojtott kopolimer kevésbé befolyásolja a polipropilén nagy nyírás melletti viszkozitását, de jelentős hatást gyakorol a kis nyírás esetén mért viszkozításra.

Az 1. példa szerinti ojtott kopolimert 5 tömeg%-nyi

mennyiségben hozzákeverjük 4-es ömledékfolyási számú, fröccsöntési minőségű polipropilén homopolimerhez, mint a 63. példában. Kapilláris és tárcsás viszkoziméterrel méréseket végzünk különböző hőmérsékleteken, mind kis, mind nagy nyírás mellett, a fent leírt körülmények között. A XV. táblázatban látható eredmények mutatják a kis nyírás melletti viszkozitás növekedését, különösen 210 °C alatti hőmérsékleteken, miközben a nagy nyírósebességen mért viszkozitás gyakorlatilag nem változik.

XV. táblázat

Vizsgálat	Körülmények: Koncentrátum %-a Hőfok (°C)	Kis nyírás		Nagy nyírás	
		0	5	0	5
Kapilláris viszk. ^a	180	94 000	133 000	1900	2000
Kapilláris viszk. ^a	190	80 000	110 000	1900	1600
Kapilláris viszk. ^a	210	57 000	75 000	1200	1100
Tárcsás viszkozitás ^b	190	63 000	99 000	2100	2100
Tárcsás viszkozitás ^b	210	54 000	58 000	1800	1800
Tárcsás viszkozitás ^b	230	37 000	39 000	1500	1400

Nyírási körülmények:

a: kis nyírás = 1,0 s⁻¹; nagy nyírás = 1000 s⁻¹

b: kis nyírás = 0,1 s⁻¹; nagy nyírás = 500 s⁻¹

68. példa

Ez a példa a megnövekedett hőállóságot, vagyis a hő hatására bekövetkező kisebb tömegvesztést mutatja diszulfid vagy szubsztituált triazin stabilizátor alkalmazásának hatására. A 4. példa szerintihez hasonló, akriláttal ojtott polipropilén kopolimert hengerekkel stabilizátorokkal keverünk össze. 98 g ojtott kopolimert hengerekkel 195 °C-on megömlesztünk, majd 2 g stabilizátort adunk hozzá, és még 2 percig hengereljük. Az anyagot eltávolítjuk a hengerekből, dara-

bokra vágjuk, és granuláljuk. Egy vagy több, így készült stabilizátor-koncentrátumot hasonló módszerrel további ojtott kopolimerrel keverünk össze úgy, hogy 100–5000 ppm stabilizátortartalmú ojtott kopolimert nyerjünk. A stabilizálás TGA mérésekkel kimutatott eredményeit a XVI. táblázat mutatja. A tömegvesztégi hőmérséklet az a hőfok, amelyen az adott százalékos tömegvesztés jelentkezik 20 °C/min fűtési sebességnél, nitrogén alatt, DuPont ThermoGravimetric Analyzer készüléken mérve. Bár egyik stabilizátor sem káros

a hőállóságra, csak az alábbi felsorolás 2. és 7. tétele mutat jelentős stabilitásnövekedést.

A vizsgált stabilizátorok a következők:

1. DLTPD (dilauryl-tiodipropionát)
2. TNPP [tris(nonil-fenil)-foszfit]
3. Irganox 1010 <tetrakis[metilén-[3,5-di(terc.butil)-4-hidroxi-hidrocinnamát]]-metán>
4. DTDDS [di(terc.dodecil)-diszulfid]

5. Irgafos 168 {tris[2,4-di(terc.butil)-fenil]-foszfit}
6. Weston 618 (disztearyl-pentaeritritol-difoszfit)
7. Cyanox 1790 [tris(4-terc.butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-benzil)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion]
8. Irganox 1076 [oktadecil-3,5-di(terc.butil)-4-hidroxi-hidrocinnamát]
9. Topanol CA (3-metil-6-terc.butil-fenol és krotonaldehid 3:1 arányú kondenzátuma).

XVI. táblázat

Stabilizátor (ppm)									Tömegveszteségi hőmérséklet (°C)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	1%	10%
									279	325
600									274	318
2000									281	328
	600								280	327
	2000								271	317
		2000							275	320
			300						286	345
			1000						297	368
									272	317
600		2000							279	323
2000		2000							278	322
	600	2000							280	323
	2000	2000							278	321
		2000	300						291	358
600		2000	S600						280	324
									273	319
				600					273	318
				2000					271	318
					600				272	319
					2000				272	319
				600		2000			273	320
				2000		2000			274	321
					600	2000			285	328
					2000	2000			279	322
600						2000			296	333
2000						2000			298	338
	600					2000			286	328
	2000					2000			285	325
						2000			285	325
		2000		600					278	321
		2000		2000					277	321
		2000			600				276	321
		2000			2000				277	319
						1000			280	319

Stabilizátor (ppm)									Tömegvesztési hőmérséklet (°C)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	1%	10%
						2000			285	323
						4000			291	329
			100			1000			285	329
			300			1000			289	331
			100			2000			289	327
			300			2000			292	335
600						2000			282	325
1000						2000			288	325
1000						4000			291	331
2000						4000			291	331
							2000		278	318
								2000	278	322
1000							2000		277	316
			300				2000		285	326
1000								2000	280	321
			600					2000	286	327

69. példa

Ez a példa nagyobb mennyiségű ojtott kopolimer előállítását szemlélteti. Számos alábbi vizsgálathoz ezeket használjuk. Az eljárás és az összetétel némi változtatással megegyezik az 52. példával. Többféle előállítást kombinálunk. Az utolsó kivétellel mindegyik előállítás során a gyökök 0,000070 mol/dm³/min sebességgel (gyökfluxus) képződnek. A monomert és az iniciátort 120 perc alatt adagoljuk be, és a reakció végére az elméleti (100% konverciónak megfelelő) szilárdanyag 50%-a keletkezik.

Egymásba hatoló keverőlapátos turbinakeverővel felszerelt, 380 dm³-es reaktorba betöltünk 86,4 kg szénhidrogén oldószert és 34,5 kg polipropilén homopolimert (MFR = 4). Három ciklusban végzett oxigénmentesítés után (vákuum kigázosítás, majd feltöltés nitrogénnel légköri nyomásig) a reaktort nitrogénnel 103 kPa nyomás alá helyezzük, és 2 órát 150 °C-on melegítjük. A nyomást ezután 241 kPa-ra állítjuk be, és a reakcióelegyet még 3 órát 150 °C-on tartjuk. 15 perc alatt két oldatot viszünk be. Az első 59 g DTBPO 841 g szénhidrogén oldószert. A második 0,32 kg etil-akrilát és 6,14 kg metil-metakrilát elegye. Az első oldat beadagolását tovább folytatjuk kisebb sebességgel úgy, hogy még további 103 g DTBPO-t és 1479 g szénhidrogén oldószert vigyünk be 105 perc alatt. Eközben, ugyancsak 105 perc alatt, 2,26 kg etil-akrilát és 43,0 kg metil-metakrilát monomert is bevezetünk. Az exoterm reakció a hőmérsékletet mintegy 160 °C-ra emeli. A teljes mennyiség beadagolása után még 5 kg szénhidrogén oldószert táplálunk be a reakcióelegybe.

A reakcióelegyet további 30 percig a reaktorban hagyjuk, majd másik edénybe visszük át, amely szintén nyomás alatt áll 150 °C-on. Az áttöltés közben a másod-

dik edénybe beviszünk 80 g (di(terc.dodecil)-diszulfidot 320 g szénhidrogén oldószertben oldva. Ugyanezen áttöltési idő alatt háromszor 4,53 kg szénhidrogén oldószert is beviszünk a második edénybe. Ez utóbbi edény tartalmát 20,3 mm-es, Welding Engineers gyártmányú, ikercsigás extruderbe ürítjük, ahol bepárlódik.

A bepárlás alatt már készíthetjük a következő adagot a reakcióedényben. Sőt már a második edénybe is átvihetjük, mialatt az extrúzió folyik. Ily módon több adagot is készíthetünk „félszakaszos” üzemmódban, vagyis szakaszosan a reaktorban és folyamatos betáplálással az extruderben.

A keverék végső előállításánál a gyökfluxus 0,000050 (42 g DTBPO és 858 g szénhidrogén oldószert az első beadagoláskor, 73 g DTBPO és 1502 g szénhidrogén oldószert a másodikban).

A 69. példa végső keverékét úgy állítjuk elő, hogy 13 fentiek szerint készült adagot és a végső variáns egy adagját pasztillázott formájukban összekeverjük. Az egyes adagok mindegyikéből vett minta polipropilénhez keverve elfogadható megereszkedési szilárdságot mutat.

70. példa

Ez a példa azt szemlélteti, hogy a találmány szerinti ojtott kopolimerek megnövekedett stabilitást eredményeznek, ha alkil-tioalkil monomerral, elsősorban etil-tioetil-metakriláttal kopolimerizáljuk őket.

Változó monomerösszetételű ojtott kopolimerek stabilitását értékeljük. Mindegyiket a 4. példa szerint készítjük, csupán a monomer-összetételt változtatjuk, és a terméket az oldószert elpárologtatásával nyerjük ki az extrúziós bepárlás helyett. A monomer-összetételeket és a TGA eredményeket a XVII. táblázat foglalja össze. A rö-

vidítések a következők: EA = etil-akrilát, MMA = metil-metakrilát, ETEMA = etil-tioetil-metakrilát, MA = metil-akrilát. A %-os tömegvesztési hőmérséklet az a hőfok, amelyen az adott, százalékos tömegvesztést elérjük 20 °C/min fűtési sebességgel, nitrogén alatt, DuPont ThermoGravimetrix Analyzer készüléken mérve.

XVII. táblázat

Az ojtott akrilát polimer összetétele	Tömegvesztési hőmérséklet (°C)			
	1%	2%	5%	10%
95% MMA+5% EA	221	274	307	333
95% MMA+5% EA+0,05% ETEMA	260	289	314	346
95% MMA+5% EA+0,25% ETEMA	281	305	335	360
95% MMA+5% MA	254	290	317	325

71. példa

Ez a példa azt szemlélteti, hogy más módszer a metakrilát észterrel ojtott poliolefin kopolimerek előállítására nem szolgáltat olyan polimert, amely hatásosan javítja a polipropilén megereszkedési tulajdonságát. A 2 987 501 sz. USA-beli szabadalmi leírás 2. példáját követve, lineáris kissűrűségű polietilén homopolimert (MFR = 2,3) 30 percre 70 °C-os füstölő salétromsavba merítünk. Kiemelés után vízzel lemoszuk és megszáritjuk. Az így kezelt polietilént visszafolyó hűtő alatt forralt metil-metakrilát fölé függesztjük 4 órára. A polimerből az ojtatlan poli(metil-metakrilát)-ot a hivatkozott leírás szerint metil-etil-ketonos extrahálással távolítjuk el. Az ojtatlan polimer gélpermeációs kromatográfiával meghatározott móltömege: $M_w = 430\ 000$, $M_n = 170\ 000$. A XVIII. táblázat adatai alapján 43 t% PMMA és 57 t% PE tartalmú, ojtott kopolimer képződik. Extrahálás előtt a teljes minta 67% PMMA-t és 33% PE-t tartalmaz, a PMMA ojtási hatásfoka tehát 63,1%.

XVIII. táblázat

Polietilén tömege (g)	Tömeg a reakció előtt (nitrálás után) (g)	Tömeg a reakció és extraháció után (g)	Extrahált polimer tömege (g)
3,397	3,48	5,964	4,40

A képződött ojtott polimert, amelyből az ojtatlan polimert nem távolítjuk el, 4 t%-nyi mennyiségben 4-es ömledékfolyási számú polipropilénhez keverjük. Ez utóbbit használjuk a megereszkedés mérési standardjaként. Az e példa szerinti ojtott kopolimer rosszul diszpergálódik, és szemmel látható, durva diszpergálatlan töredékek maradnak meg. A megereszkedési érték (0,31) rosszabb, mint a módosítatlan polimeré (0,18), illetve mint az azonos mennyiségű, 69. példabeli ojtott kopolimerrel módosított anyagé (0,02).

A példa szerinti, ojtott kopolimert lineáris kissűrűségű polietilénbe (MFR = 2,3) is belehengerezük az 59. példában leírt módon. Ismét rossz diszperziót kapunk, a

diszpergálatlan módosító jól látható, nagy darabkáival. A megereszkedési szilárdságot az 59. példa szerint, 150 °C-on mérjük. A módosítatlan kontroll megereszkedési iránytangense 0,39, a példa szerinti ojtott kopolimeré 0,23. Ha ezt összehasonlítjuk a 4. példabeli ojtott kopolimerével, ezt jóval kisebb értéknek találjuk (0,10).

72–77. példák

E példák az ojtott kopolimer és polipropilén homopolimer keverékének előállítását szemléltetik granulátum formájában, amelyből további feldolgozással extrudált vagy sajtolat formacikkék készíthetők.

A 69. példa szerinti ojtott kopolimert nem különítjük el az ojtatlan polipropiléntől és az akrilát polimer-től. Így használjuk 3,2 mm hosszú granulátum formájában, amelyet extrudált zsinórból szabdalunk fel.

A következő polipropiléneket használjuk: Aristech T1-4020F (Aristech Chemical Corporation, Pittsburgh, PA, USA), Himont 6523 (Himont Corporation, Wilmington, Delaware, USA) és Rexene 14S4A (Rexene Corporation, Dallas, Texas, USA). Tulajdonságaikat a XIII. táblázat mutatja; „kopolimer” a táblázatban etilénal alkotott kopolimert jelent.

Az ojtott kopolimert 5%-nyi mennyiségben keverjük a polipropilénhez bolygókeverővel. A keverékből zsinórt extrudálunk Egan típusú, 60 mm-es, ikercsigás extrudérral, amelyben a csiga hossz/átmérő aránya 32:1. A zsinórt lehűtés után granulátumra vágjuk. Különböző betáplálási sebességeket és csigafordulatszámokat alkalmazunk. A nagyléptékű mintagyártás körülményeit módosítatlan és módosított polimerek esetén a XX. táblázat foglalja össze. Az 1. példa szerinti megereszkedési vizsgálatokat számos más, módosított polimer mintán is elvégezzük, más körülmények között végzett feldolgozás után. Az eredmények összevethetők a XIX. táblázatban közölt adatokkal.

XIX. táblázat

Metil-metakriláttal ojtott kopolimerrel kevert polipropilének és kontrolljaik

40

Példa	69. példabeli ojtott polimer phr*	Polipropilén alappolimer			Megereszkedés
		neve	MFR	összetétele	
72	–	Aristech T1 4020F	2	kopolimer	0,23
73	5				0,02
74	–	Himont 6523	4	homopolimer	0,36
75	5			m	0,11**
76	–	Rexene 14S4A	4	kopolimer	0,35
77	5				0,14

*100 tömegrész alappolimerre vonatkoztatott tömegrész.

**A minta a vizsgálat során elszakad; kissé eltérő körülmények között feldolgozott keverékek megereszkedése 0,06–0,09.

XX. táblázat
A XIX. táblázatban szereplő előkeverékek feldolgozási körülményei

Példa:	72	73	74	75	76	77
Módosító:	–	5%	–	5%	–	5%
Beállított betáplálási sebesség (kg/h)	90,7	181,4	90,7	181,4	181,4	181,4
Tényleges betáplálási sebesség (kg/h)	90,2	185	89,8	181,4	178,7	182,3
Csigasebesség (ford/m)	101	200	100	200	200	200
Meghajtás	103	121	97	111	112	112
Csigateljesítmény (mkg/s)	1258	3033	1184	2811	2811	2811
Fejnyomás (kPa)	2137	2758	1448	2068	2275	2206
Hengerhőmérsékletek (°C)						
1. zóna	163	163	163	163	163	163
2–8. zónák	204	204	204	204	204	204
Szerszámhőfok (°C)	204	204	204	204	204	204
Ömledékhőfok (°C)	213	222	208	216	217	217

78–83. példák

E példák az ojtott kopolimer és más polipropilének keverékeinek előállítását szemléltetik különböző keverő berendezéseken, olyan granulátum formájában, amelyből további feldolgozással fólia vagy profil készíthető. Az Amoco 6214 jelű, fóliaminőségű polipropilén átlátszóvá tevő adalékanyagot tartalmaz. Az Eastman 4E11 jelű pedig ütésálló, extrúziós minőségű propilén/etilén kopolimer, amelyet profilextrudálásra használnak. Jelen esetben a 69. példa szerinti ojtott kopolimerből 1 és 5 tömeg%-ot használunk a keverékekbe.

A két polimert bolygókeverővel dolgozzuk össze, majd a keveréket 83 mm-es Werner–Pfleiderer gyártmányú, egymásba hatoló, együttforgó ikercsigás extruderben dolgozzuk fel 24/1 hossz/átmérő arányú csigákkal. A granulátumot folyamatosan tápláljuk be az extruderbe Acrison típusú „tömegcsökkenésmérő” adagolószerkezettel. Az extruderben megömlő és összekeveredő masszát 33-nyílású szerszámmal zsinórokká extrudáljuk, vízestálcán lehűtjük, megszártjuk, granulátummá vágjuk és csomagoljuk. Az egyes menetek gépbeállítási körülményeit a XXI–XXII. táblázat mutatja.

XXI. táblázat
A keverékek és az alappolimer összetétele

Példa	Módosító %	Alappolimer
78	–	Eastman 4E11 kopolimer
79	1	

30

Példa	Módosító %	Alappolimer
80	5	
81	–	Amoco 6214 homopolimer
82	1	
83	5	

35

40

45

50

55

60

XXII. táblázat

A XXI. táblázat különféle keverékeinek előállítási körülményei

Példa	Zóna	Hőmérséklet (°C) beállított/tényleges	Körülmények
79	Z–1	229/229	
	Z–2	235/216	ford/min: 125
	Z–3	249/227	forgatónyomaték: 73–75%
	Z–4	213/302	beállított betáp: 65
	Z–5	235/221	vákuum: 380 torr
	Z–6 (szerszám)	227/227	ömledékhőfok (zsinór): 227 °C
	Z–7 (szerszám)	238/241	kihozatal: 150 kg/h
80	Z–1	229/229	ford/min: 125

Példa	Zóna	Hőmérséklet (°C) beállított/tényleges	Körülmények
	Z-2	235/216	forгатónyomaték. 73–75%
	Z-3	249/235	beállított betáp: 65
	Z-4	213/302	vákuum: 47,2–50,5 kPa
	Z-5	235/232	ömledékhőfok: 205–207 °C
	Z-6	241/241	kihozatal: 218 kg/h
	Z-7	238/238	
82	Z-1	288/288	ford/min: 90
	Z-2	296/304	forгатónyomaték: 50–53%
	Z-3	299/260	beállított betáp: 50
	Z-4	252/316	vákuum: 40,4–43,8 kPa
	Z-5	293/293	ömledékhőfok: 223 °C
	Z-6	266/232	kihozatal: 116 kg/h
	Z-7	268/266	
83	Z-1	288/285	ford/min: 90
	Z-2	293/272	forгатónyomaték: 50–56%
	Z-3	299/254	beállított betáp: 50
	Z-4	224/310	vákuum: 27,0–33,7 kPa
	Z-5	266/249	ömledékhőfok: 226 °C
	Z-6	266/229	kihozatal: 122 kg/h
	Z-7	268/272	

84–87. példák

Ezek a példák a találmány szerinti ojtott kopolimer alkalmazását szemléltetik polipropilén alapú palackok készítésére.

A 69. példa szerinti ojtott polimert különböző mennyiségben, 5%-ig bekeverjük két, palackfúvásra szánt, kereskedelmi polipropilén valamelyikébe. A 84. példa szerinti alappolimer statisztikus etilén/propilén kopolimer, vélhetőleg 2–4% etiléntartalommal, a Fina Oil and Chemical Co. (Dallas, Texas, USA) Fina 7231 jelű terméke (MFR = 2). A 86. példa alappolimerje propilén homopolimer (MFR = 2) a Quantum Chemical, USI Divisiontól (Rolling Meadows, Illinois, USA), Norchem 7200GF márkánéven. A keverékeket bolygókeverővel készítjük.

A minták fröccsöntéssel fúvóformázását Jomar Model 40 típusú gépen (Jomar Corporation, Pleasantville, N. J.) végezzük. A polimer keveréket ömledék formában négyüreges szerszámba fröccsöntjük (amelyből két üreget elzárunk). középen elhelyezett tűske köré, a végén légbefúvó nyílással. Így felfújható tömlőhöz jutunk. A fűtött szerszám konstrukciója olyan, hogy a távolabbi végén kupak felerősítésére szolgáló kiképzés jön létre. A szerszám hőmérsékletét a palack nyakánál, oldalfalánál és fenekénél szabályozzuk. A tömlők innen a második állomásra kerülnek, ahol palackformára fúvódnak fel, majd a harmadik állomáson lehűlnek és kikerülnek a gépből. Az így készült, 103,5 cm³-es fűszerpalackok felületi fényességét, átlátszóságát, vastagságának egyenletességét, falvastagságát és egyéb tulajdonságait, továbbá feldolgozhatóságát értékeljük, összehasonlítva a módosítatlan kontroll anyagokkal.

Összehasonlítva a 85. példa palackját a 84. példabeli kontrolljával, csekély fényességjavulást, a kontakt átlátszóság jelentős növekedését és érzékelhető merevség-növekedést észlelünk. Hasonlóan előnyös a kontrollhoz képest az 1% ojtott polimert tartalmazó, 84. példabeli appolimer is. Az átlátszóságra gyakorolt hatás nem látható a 87. példa szerinti palack esetén, a 86. példához viszonyítva.

XXIII. táblázat

A palackok feldolgozási körülményei

Példa	Alappolimer	Ojtás		Hőmérsékletek (°C)			
		Példa	t%	Ömledék	Fenek	Fal	Nyak
84	84	–	–	243	77,7	104	48,9
85	84	69	5	249	82,2	110	48,9
86	86	–	–	243	77,7	104	48,9
87	86	69	5	249	82,2	110	48,9

Nem teljesen tisztázott okok miatt ugyanez az adalék 5%-nyi mennyiségben káros a nagyobb ömledékfolyási sebességű homopolimerekből vagy kopolimerekből készülő palackok kialakulására, még a feldolgozási hőmérséklet megfelelő beállítása esetén is; a legtöbb probléma a módosító rossz eloszlásával függ össze. Ilyen gyenge eloszlást más keverő, feldolgozó és vizsgáló műveletek esetén nem kapunk. Kicsit merevebb és javított fényességű palack fújható 0,5 tömeg% ojtott polimer bekeverésével, az adalékmentes kontrollhoz képest.

5 t% ojtott kopolimert és egy másik, ütésálló kopolimert (MFR = 2) tartalmazó előkeverékből (73. példa) olyan palack gyártható, amelyben komoly anyag-egyenletlenségek fordulnak elő. 0,5% ojtott kopolimert tartalmazó szárazkeverékből (a 72. példa szerinti polimerrel) jobb fényességű és kontakt átlátszóságú palackok készíthetők.

88–94. példák

Ezek a példák a találmány szerinti ojtott polimer használhatóságát szemléltetik polipropilén hab és ha-

bosított lemez gyártásánál. A példákban a 72. példa szerinti polipropilén homopolimer (MFR = 2), e polimer metakrilát/polipropilén ojtott kopolimerrel alkotott előkeverékét (73. példa) és 1% talkumot tartalmazó, 73. példa szerinti előkeverékét (ez képezi a 88. példát) alkalmazunk. Mindegyiket granulájuk, miközben Ampacet 40104 habosítószeret keverünk beléjük. Az Ampacet azodikarbonsavamid-alapú hajtóanyag 10%-os aktivitású, szabadalmazott kémiai habosítószer polietilénben diszpergálva. Gyártója az Ampacet Corporation, 250 South Terrace Avenue, Mt. Vernon, N. Y. 10550. 10 tömegrész Ampacet bekeverése 1 tömegrész szabadalmazott hajtóanyag bevitelét jelenti.

A polimer keverékét 25,4 mm-es, egycsigás, Killion Extruders Corporation által gyártott extruderrel dolgozzuk fel, 24:1 hossz/átmérő arányú csigával, 4:1 kompresszióarányú és 1 mm átmérőjű szerszámmal. Az extrudálási körülményeket az alábbiakban ismertetjük. A módosítatlan polimer szerszámmal való nyomása komoly ingadozásokat mutat (6900 és 12 400 kPa között), míg 5 t%-os ojtott kopolimerrel tartalmazó keverékét állandó szerszámmal való nyomással lehet extrudálni. Mindkét esetben jó cellaméret-eloszlást észlelünk. Az ojtott polimerrel módosított keverékben nagyobb méretű, egyenletes cellák képződnek, ha az aktív habosítószer mennyiségét 2 t%-ra növeljük. 1 t% talkum jelenléte a módosított poliolefinben a legjobb cellaszerkezetet és megnövekedett lineáris sebességet eredményez.

A pálcák habosítását az ASTM D-792 szabvány A-L módszere szerint mérjük. Bár a módosítatlan alappolimer szolgáltatja a legkisebb sűrűségű habot, a módosított polimer habjainak cellaszerkezete általában szabályos.

Ugyanezt a három anyagot hasonló technológiával 202 mm széles síkfóliaszerszámmal dolgoztuk fel. A habosított lemez fűtött gyűjtőhengerre kerül. A háromféle polimer keverék feldolgozási tulajdonságai között nincs szignifikáns különbség. Az egyes minták elkészítése és eredményei a XXIV. táblázatban láthatók.

XXIV. táblázat

Forma:	Pálca	Pálca	Pálca	Le- mez	Le- mez	Le- mez
Példa:	89	90	91	92	93	94
Polimer példa:	72	73	88	21	73	73
Talkum tömeg%			1			
Hajtóanyag tömeg%	1	1	1	1	1	1
Extruder ford/min.	80	80	80	75	75	75
Ömledékhőmérséklet (°C)	214	208	209	227	227	227
Ömledéknyomás (kg/cm ²)	127	127	140	56	42	42
Kihozatal (m/min)	13	15	23			
Mintasűrűség (g/cm ³)	0,469	0,664	0,733			

95–98. példák

Ezek a példák a metil-metakriláttal ojtott polipropilén kopolimer alkalmazását szemléltetik fűvott polipropilén fólia előállításánál. A 74. példa szerinti kontroll polipropilén homopolimerből, az 5 tömeg% 69. példabeli ojtott kopolimerrel tartalmazó, 75. példa szerinti előkeverékből és az 1, illetve 5% 69. példa szerinti ojtott kopolimerrel tartalmazó, 74. példabeli polipropilén szárazkeverékből fóliát fűvünk.

A fűvott fóliát Killion gyártmányú (Killion Extruders Co., Cedar Grove, N. J.) fóliafűvő soron állítjuk elő, amelyben 25,4 mm-es egycsigás extruder üzemel mintegy 216 °C-os ömledékhőmérsékleten, 50 mm-es spirális tuskéjú szerszámmal, légbefűvással működő tömlőfűvővel és Killion-féle függőleges fóliafűvő toronnyal. A fóliafűvő torony után szorító hengerpár van a tömlő összenyomására, mögötte pedig húzóberendezés, amely a fóliát a hengerpáron áthúzza. A szerszám és a húzóberendezés sebességét úgy állítjuk be, hogy 5,6 mm kettős vastagságú fólia keletkezzék vagy 108, vagy 165 mm szélességben, amelyekhez rendre 2,125 és 3,25 fűvési arány tartozik, míg a hengerpár maximális sebessége 7,65, illetve 5,94 m/min.

XXV. táblázat

Példa	Anyag	Vastagság
95	74. példa, adalék nélkül	0,051–0,066
96	75. példa 5 t% adalékkal, massa	0,056–0,064
97	74. példa 5 t% adalékkal, szárazkeverék	0,051–0,058
98	74. példa 1 t% adalékkal, szárazkeverék	0,051–0,058

Himont 6523 jelű polipropilén homopolimer (MFR = 4) 0,025 mm vastag fóliává (egy réteg) fűvünk. Ez a 95. példa mint kontroll. A tömlőnek kis dőlése van, így a dermedésvonal (a kristályosodás kezdete) bizonyos szöget zár be a szerszámmal. A tömlő dőlése miatt csökken a filmvastagság egyenletessége.

Ha a 69. példa ojtott kopolimerjéből 5% van a masszában, mint a 96. példa esetén, a tömlő stabilizálódik, a dermedésvonal szintben húzódik, és közelebb kerül a szerszámmal. Mind 108, mind 165 mm-es kiterített síkfóliát készítettünk. Bár a szerszámmal való nyomás némi ingadozást mutat, ez utóbbi fólia formázásakor kapjuk a legstabilabb tömlőt.

A tömlőstabilitás növekedését a 97. és 98. példában is észleljük, 1, illetve 5 t%-os ojtott kopolimerrel tartalmazó szárazkeverékek esetén. A fólia külső megjelenésében nem figyelhető meg szignifikáns különbség az 5 t% adaléktartalmú előkevert massa és szárazkeverék között.

A módosított fóliának kisebb az átlátszóssága. A kontakt átlátszósság változatlan. Ugyancsak azonos a módosított és módosítatlan fólia tekercsének oldalnézeti színe.

A kontroll és a módosított fólia „felynyithatóságát” is vizsgáljuk. Noha ez igen kvalitatív vizsgálat (az összenyomott fóliátömlőt ujjunkkal megcsipkedjük, és

érzékeljük, hogy milyen könnyen nyílik fel), nem észlelünk különbséget a módosítatlan és a módosított polimerek között.

99–104. példák

Ezek a kísérletek a találmány szerinti ojtott polimer alkalmazását mutatják be öntött polipropilén fólia gyártásában. A Killion Co. által gyártott, egycsigás extrudert 3,81 cm-es, 24:1 hossz/átmérő arányú csigával, 20,3 cm széles és 0,635 mm nyílásméretű szerszámmal, hűtőhengerrel és forgatónyomatékkal működtetett fóliafeltekercselővel szerelünk fel. Az ömledékhőmérséklet az extruderben 226 °C. A szerszámon extrudált és a hűtőhengert elhagyó fólia lehúzási sebességét úgy állítjuk be, hogy különböző fóliavastagságok alakuljanak ki. A fóliavastagságot a „nyakasodásnak” nevezett nemkívánatos szélességzsugorodás figyelembevételével mérjük. A fólia merevségét és a fóliafeltekercs oldalnézeti színét kvalitatív módon határozzuk meg. A fóliavastagságot a forgatónyomatékkal működtetett feltekercselő kerületi sebességének növelésével és a csigasebesség csökkentése révén csökkenő extruder-kihozatal révén állítjuk be.

XXVI. táblázat

Fóliapélda	Kiindulási anyag	Forma
99	74. példa	Módosítatlan
100	75. példa	Előkeverék, 5% GCP
101	74. és 69. példa	Szárazkeverék, 5% gcp
102	81. példa	Módosítatlan
103	82. példa	Előkeverék, 1% GCP
104	83. példa	Előkeverék, 5% gcp

GCP = a 69. példa szerinti ojtott kopolimer.

A 99. példa szerinti összetételű fólia vastagsága egyenletes és reprodukálható 0,25 mm fölött és 2,5 mm alatt. A 100. példa alapján elfogadható fóliát nyerünk, javított oldalnézeti színnel és kisebb „elnyakasodással”. A 101. példa szerint is kisebb nyakasodást kapunk, de az oldalnézeti szín nem javul. Mindkét módosított termék az adott vastagsághoz képest merevebb, mint a kontroll fólia, ezáltal könnyebb feltekercselni. Az ojtott polimer hozzáadása növeli a fólia átlátszatlanságát.

A 102–104. példákban a nyakasodásban nem észlelhető különbség az ojtott kopolimer hozzáadásának hatására. Mind az 1, mind az 5 tömeg% ojtott polimert tartalmazó fólia merevebb, mint a módosítatlan kontroll (103. és 104. példa a 102. példával összehasonlítva).

105. példa

Ez a példa azt szemlélteti, hogy kétirányban nyújtott fólia is készíthető 5 t% polipropilén/metil-metakrilát ojtott kopolimert tartalmazó polipropilénből. A vizsgált, behatárolt körülmények között, amely a módosítatlan polimer számára optimális, az adaléknak semmilyen konkrét előnye nem tapasztalható. Azonos extru-

dálási és hosszirányú nyújtási (MDO) viszonyok mellett a módosított polimerrel nem érhető el és nem tartható fenn az a lehúzási sebesség, amely lehetséges a módosítatlan anyaggal a keresztirányú nyújtás (TDO) során.

A kontroll polimer a 81. példa szerinti, 2,2 ömledékfolyási számú, nagy átlátszóságú, kereskedelmi homopolimer, amely fóliagyártásra alkalmas. Az előkevert kompozíciók 1 és 5% ojtott kopolimert tartalmaznak a 82., illetve 83. példának megfelelően, a 69. példa szerint készítve (az adott extrudálási körülmények között az 5 t% 69. példa szerinti ojtott kopolimert a 81. példa szerinti alappolimerben tartalmazó szárazkeverék igen rossz diszperziót ad, a fóliában sok gél képződik, és gyakori a szakadás). A keverékeket 50,8 mm-es, Davis-Standard gyártmányú, egycsigás extruderrel dolgozzuk fel, 0,48 m széles szerszámon keresztül, és 1,02 m-es nyújtóhengerrel adjuk meg végső formáját, ahová az extrudált tömlő sűrített levegőárammal való felvágás után kerül. A henger vízfürdőben forog, így a fólia teljesen lehül. A fólia hosszirányú nyújtását Marshall and Williams Co. (Providence, RI, USA) által szállított berendezéssel végezzük, amely fűtött hengersorból áll. Sebességük úgy van beállítva, hogy egyirányú nyújtást hozzanak létre.

Az MDO-t követően a fóliát megfelelő szélességű szalagokra hasítjuk fel, és feltekercseljük. Ezekről a hengerekről adagoljuk a fóliát a TDO berendezésbe, amely három fűtőzónájú kemencéből, fóliatovábbító hengerekből és az oldalirányú nyújtáshoz alkalmazott befogócsipeszekből áll.

A 81. példa szerinti (módosítatlan polimer) fóliát MDO irányban 4,75:1 és 5,0:1 arányban, TDO irányban 9:1 arányban nyújtjuk. A 4,75:1 arányban nyújtott, módosítatlan polimer tartani tudja a 8,69 m/min továbbítási sebességet a TDO-hoz, az 5,0:1 MDO-arányú, módosítatlan polimer fólia sebessége 6,85 m/min.

A 82. példa szerinti (1% ojtott polimert tartalmazó) fólia MDO-aránya 4,75:1, TDO-aránya 9:1 lehet, így 6,85 m/min továbbítási sebesség tartható fenn. Gyakori fóliaszakadást tapasztalunk, ha az MDO-arány és a továbbítási sebesség nagyobb. Ez a kétirányban nyújtott fólia láthatólag kissé fedettebb, mint a 80. példabeli, kétirányban nyújtott fólia. A feltekercselt állapotban észlelt oldalnézeti szín tekintetében nincs különbség a 81. és 82. példabeli fóliák között.

A 83. példa fóliáinak MDO-aránya 4,75:1 vagy 5,0:1 vagy 5,25:1, TDO-aránya 9:1. A legjobb fóliát 6,85 m/min lehúzási sebességgel és a legkisebb MDO-aránnyal kapjuk; ennél nagyobb feszítési körülmények között szakadás következhet be. A 83. példabeli fóliák érzékelhetően fedettebbek, dermedésvonaluk pedig közelebb van a szerszámmhoz, mint a 81. példa kontrollfóliája esetén.

106. példa

Ez a példa profilextrudálási kísérletet mutat be a találmány szerinti ojtott kopolimerrel módosított polipropilén alkalmazásával. Egycsigás extrudert megfelelő szerszámmal, hűtő, lehúzó és méretalakító berende-

zéssel szerelünk fel, és hosszirányban bordázott, tömör pálca alakú profilt extrudálunk. A pálca átmérője 4,83 cm 2,67 cm-es bordákkal (amelyek a pálcan kívülre nyúlnak). A bordák szélessége 1,52 cm. A módosítatlan polimerrel (Tenite 4E11 jelű kopolimer az Eastman Chemicaltól, lásd 78. példa) nehéz volt a profil szimmetriáját megtartani megereszkedés és torzulás miatt. Ha a 79. vagy 80. példa szerinti (1, illetve 5% ojtott kopolimert tartalmazó) keveréket használunk, az alaktartósság javul.

107. példa

Ez a példa a találmány szerinti ojtott kopolimer keverék alkalmazását szemlélteti jobb minőségű műanyagcsövek készítésére szolgáló polipropilén módosítására. Erre a célra a 69. példa módosítatlan polimerjét és 5% ojtott kopolimerrel előkevert masszáját használtuk, a 72–77. példákban leírtak szerint.

25,4 mm-es, egycsigás Killion extrudert (Killion Extruders Co., Cedar Grove, N. J.) 24:1 hossz/átmérő arányú csigával, 11,4 mm külső átmérőjű és változtatható belső átmérőjű csőszerszámmal, 0,25 m hosszú hűtővizet tálcával, légfúvóval, lehúzó és vágó berendezéssel szerelünk fel. A feldolgozási körülmények és az észlelések a XXVII. táblázatban láthatók. Oválisság a legkisebb és a legnagyobb külső átmérő aránya, kaliberkörzövel mérve; ha értéke 1, a cső tökéletesen kör alakú.

XXVII. táblázat

Polipropilénből és módosított polipropilénből készült csövek

Polimer	Ömledék-hőfok (°C)	Ömledék-nyomás (kPa) (a)	Beállított belső átmérő (mm)	Oválisság
72. példa	217	8270	8,1	0,75
73. példa	214	6890	8,1	0,88 (b)
74. példa	185	9650	8,1	0,97
75. példa	197	6890	8,1 (c)	0,77
76. példa	184	6890	8,1 (d)	0,92
77. példa	180	8270	8,1 (d)	0,90 (b, e)

(a) Az extrudálási sebesség a párba állított módosítatlan és módosított polimerek esetén egyenértékű.

(b) A módosított anyagból extrudált cső merevebb.

(c) Magasabb ömledékhőmérséklet szükséges a cső „cápadór” felületének kialakulását elkerülendő.

(d) E nagyobb MFR értékű polimer esetén alacsonyabb ömledékhőmérséklet és nagyobb lehúzási sebesség kisebb külső átmérőjű csövet eredményez.

(e) A módosított anyagból készült cső fedettebb.

Ha a módosítatlan polimerből kedvező oválisságú csövet készítünk, az adalék fő hatása a cső merevségének javítása. A 72. példa szerinti polimer esetén az oválisságot nehéz szabályozni elfogadható kihozatali sebesség mellett, de a módosított polimerrel (73. példa) mindenképpen jobb az oválisság is és a merevség is.

108.–109. példák

E példák talkumot tartalmazó előkevert masszák készítését szemléltetik. A felhasznált fehér, lágy, lemezes talkum részecskemérete 40 µm-nél kisebb; ismert márkanevén Cantal MM-45-90 (Canada Talc Industries Limited, Madoc, Ontario). Bekeverési mennyisége 20%. A polipropilén Himont 6523 jelű homopolimer (MFR = 4). Az ojtott kopolimert 5 tömeg%-nyi mennyiségben a 69. példa szerinti termék. A minták keverését és előállítását 30 mm-es, Werner-Pfleiderer gyártmányú, együttforgó ikercsigás extruderben véghezvük. A polimer keverékeket bolygókeverőben készítjük az extrudálás előtt.

A keverékek készítésének körülményeit a XXIX. táblázat mutatja. Az extruder csigasebessége 200 ford/min, vákuum alkalmazása nélkül, 4,5–4,6 kg/h kihozattal, 85–86% forgatónyomattal.

XXVIII. táblázat

Keverék	Talkum-%	Módosító	Alappolimer
108. példa (kontroll)	20 Cantal	–	80 t% Himont 6523
109. példa	20 Cantal	69. példa 5 t%	75 t% Himont 6523

XXIX. táblázat

Zóna	Extruder zónahőmérsékletek (°C)	
	108. példa beállított/tényl.	109. példa beállított/tényl.,
Z-1	125/148	125/151
Z-2	220/218	220/219
Z-3	230/228	230/229
Z-4	230/242	230/241
Z-5	240/239	240/239
Z-6	240/239	240/239
Z-7	240/242	240/239
Z-8 (szerszám)	225/239	225/239
Ömledék	239	243

110–112. példák

Ezek a példák megmutatják különböző összetételű és ömledékfolyási sebességű, a találmány szerinti ojtott kopolimert tartalmazó polipropilének fröccsöntését. Két példában 20% lemezes talkum is van a polimerben.

A polipropilén fröccsönthető hasznos formacikké legöccsigás fröccsöntőgépekkel, így az Arburg Maschinen Fabrik (Lossburg, NSZK) Model 221–51–250 gépével. A kísérleti minták előállításához különböző próbadarabok készítésére alkalmas ASTM számmal felszerelt extrudert használunk. A megválasztott feldolgozási körülményeket nem változtatjuk a különféle módosított és módosítatlan polimerek esetén. A feldolgozás során nem voltak nehézségek. A XXX. táblázat ismerteti a fröccsöntött keverékeket; a XXXI. táblázat a feldolgozási körülményeket; a XXXII. táblázat a modulus értékeket; a XXXIII. táblázat a Dynatup

készülékkel mért ütőmunkákat; a XXXIV. táblázat a hőalaktartóssági hőmérsékleteket a módosított polimerek és a kontrollok esetén.

A fröccsöntött polimerek és keverékek e listáin mindegyik minta a 69. példa szerinti ojtott kopolimer I vagy 5 tömeg%-át tartalmazza. A polipropilén alappolimerek azonosak az előző példákban szereplőkkel; HP homopolimert, CP kopolimert jelent, a számok az MFR értékeket jelzik. A talkumot tartalmazó keverékek a 108. és 109. példának felelnek meg. Mindegyik anyag ömledékben készült előkeverék, kivéve a szárazkeverékeket, amelyeket porból közvetlenül fröccsöntünk. (C) módosítatlan kontroll, (CT) talkummal töltött, de ojtott kopolimert nem tartalmazó kontrollt jelöl.

Mindegyik vizsgálati módszer ASTM szabványos eljárás: a hajlító modulust és szilárdságot az ASTM D-790, a hőalaktartóssági hőmérsékletet az ASTM D-648, a Dynatup ütőmunkát az ASTM D-3763 szabvány szerint mérjük.

A XXX. táblázat a módosítatlan és az előkevert anyagok ömledékfolyási sebességét (MFR) is feltünteti. A legtöbb esetben az ömledékfolyási sebesség változatlan marad, vagy csak kis mértékben csökken az ojtott kopolimer jelenléte következtében, úgyhogy az ömledékviszkózitás e közepes nyíróhatások mellett nem nő meg túlságosan. Az ASTM D-1238 sz. szabványos módszerrel mért ömledékfolyási sebesség „L” körülmények között (230 °C, 298,2 kPa) g/10 min extrudált mennyiség egységben szerepel.

XXX. táblázat

Példa	Alappolimer	Ojtott (%)	Talkum (%)	Szárazkeverék?	MFR
74 (C)	HP.4	–	–	–	4,40; 4,06
75	HP.4	5	–	–	6,07
110	HP.4	5	–	igen	
108 (CT)	HP.4	–	20	–	
109	HP.4	5	20	–	
76 (C)	CP.4	–	–	–	4,47
77	CP.4	5	–	–	3,75
111	CP.4	5	–	igen	
72 (C)	CP.2	–	–	–	2,37
73	CP.2	5	–	–	2,02
112	CP.2	5	–	igen	
78 (C)	CP	–	–	–	2,92
79	CP	1	–	–	2,04
80	CP	5	–	–	2,12
81 (C)	CP	–	–	–	2,33
82	CP	1	–	–	3,81
83	CP	5	–	–	2,16

XXXI. táblázat
A polipropilén fröccsöntési körülményei

Hengerhőmérsékletek (°C)	Beállított/mért
Etetőzóna	216/216
Kompressziós zóna	216/216
Adagoló zóna	216/216
Fúvóka	216/216
Rögzített félszerszám	49/49
Mozgó félszerszám	49/49
Ciklusidők (s): Befröccsöntés	14
Megszilárdulás	14
Szerszámzárás	1,2
Szerszámnyitás	0,5
Teljes ciklus	0,5
Gép működési paraméterei: Csigasebesség (ford/min)	400
Torlónyomás (kPa)	172
Kezdeti fröccsnyomás (kPa)	861

XXXII. táblázat

Példa	Hajlító modulus (MPa)	Maximális hajlítófeszültség (MPa)
74 (C)	1470,6	43,8
75	1744,4	47,5
110	1783,1	46,9
108 (CT)	2768,0	52,0
109	2867,0	54,5

A XXXII. táblázat hajlító modulus értékei az ojtott kopolimer merevítő hatását mutatják.

A XXXIII. táblázat a Dynatup ütőmunkát adja meg joule-ban, különböző hőmérsékleteken, a vizsgált keverékekre és kontrollanyagokra. Az adagok általában csekély javulást jeleznek az előkevert anyagok esetén, de az ütési szilárdság romlik, ha az ojtott kopolimer és az alappolimer szárazkeverékét fröccsöntjük; javul viszont, ha a talkummal töltött keverék ojtott kopolimert is tartalmaz.

XXXIII. táblázat
Dynatup ütőmunka (joule)

Példa	Hőfok			
	23 °C	15 °C	+5 °C	–5 °C
74 (C)	4,9±2,7	4,4±1,5	3,8±0,3	2,6±0,41
75	5,7±3,4	4,6±0,8	2,7±1,5	3,4±1,09
110	3,4±1,1	2,0±0,5	1,9±1,0	1,5±0,41
108 (CT)	3,0±0,5	3,4±0,8	4,2±1,6	5,0±2,5
109	1,9±0,5	4,1±2,3	4,8±1,8	5,0±2,5
76 (C)	40,0±0,5			
77	43,9±0,4			

Példa	Hőfok			
	23 °C	15 °C	+5 °C	-5 °C
111	14,0±6,4			
72 (C)	37,9±1,8			
73	43,1±10,3			
112	32,4±9,5			
78 (C)	36,7±0,4			
79	36,3±1,1			
80	37,1±0,7			
81* (C)	13,3±10,7	–	3,3±0,8	2,7±0,2
82	4,9±0,7	–	3,0±1,4	3,0±0,8
83	7,6±3,7	–	3,3±0,8	3,5±1,1

* A szobahőmérsékleten megadott nagy standard deviáció két-ségeket támaszt.

A XXXIV. táblázat az egyik sorozat hőalakítási hőmérsékleteit és keménységi értékeit mutatja. Úgy tűnik, hogy a módosított polimer hőalakítási hőmérséklete kissé magasabb, és keménysége is nagyobb, bár ezek az eredmények nem teljesen következtetések. A Rockwell-keménységeket mindegyik példa esetén két-két mintán külön-külön határozzuk meg.

XXXIV. táblázat

Példa	Behajlási hőmérséklet (°C)		Rockwell-keménység „C”-skála	
	2 °C/min felfűtéssel			
	411 kPa	1645 kPa		
74 (C)	110,9	61.0	58,4	56,5
75	113,8	63,3	60,7	59,3
110	117,3	68,7	57,9	46,9
108 (CT)	128,2	76,8	57,3	64,7
109	124,7	81,9	65,4	63,7

113. példa

Ez a példa az ojtott kopolimer törzspolimerjeként szereplő polipropilén móltömegének hatását szemlélteti a különböző móltömegű polipropilének megereszkedési hajlamának megváltoztatására. Az ojtott polimert különböző ömledékfolyási sebességű polipropilénből készítjük. Mindegyik módosítót az 58. példa szerint állítjuk elő. A 35-ös MFR-értékű Himont PD-701 polipropilénből a szilárdanyag kitermelés 65%, a Himont Pro-fax 6323 polipropilénből (MFR = 12) 60%, a Himont Pro-fax 6523-ból (MFR = 4) és a Himont Pro-fax 6723-ból (MFR = 0,8) 55%. A polipropilén alappolimernek móltömegei, amennyiben ismertek, a XXXV. táblázatban láthatók.

Az értékelés szerint néhány ilyen polipropilénben ömledékszilárdság javítóként hatnak 4 tömeg%-nyi mennyiségben. Mindegyik keverék készítésekor szabványos hengerlési és sajtolási körülményeket alkalmazunk, kivéve a 0,8 ömledékfolyási számú polipropilén és ugyanilyen módosító keverékeit, amelyeket 215 °C-on

hengerlünk és 215 °C-on préselünk. A megereszkedési sebességet szabványos eljárással mérjük. A 190 °C-on mért megereszkedési iránytangenseket a XXXVI. táblázat mutatja.

XXXV. táblázat

Polipropilén alapú keverékek móltömeg és mfr adatai

Móltömeg-forrás	Tömegátlag móltömeg (10 ⁵ móltömeg)		
	MFR = 12	MFR = 4	MFR = 0,8
(a)	3	4,3	7,1
(b)	2,45	3,05	2,5; 4,7
(c)	0,27*	0,45*	–

Móltömeg értékek forrásai: (a) A szállító cég adatai. (b) Sheehan és mtsai., J. Appl., Polym. Sci., 8, 2359 (1964). (c) Mays és mtsai., J. Appl. Polym. Sci., 34, 2619 (1987).

* Ezek az értékek számátlag móltömegek.

XXXVI. táblázat

Polipropilén alapú poliolefin keverékek megereszkedési iránytangense (min⁻¹) 190 °C-on

Módosító (4%)	Polipropilén (96%)			
	MFR = 35	MFR = 12	MFR = 4	MFR = 0,8
–	1,6	0,52	0,25	0,099
MFR = 35 PP alapú	1,8	0,52	0,23	0,074
MFR = 12 PP alapú	1,2	0,41	0,034	<0,02
MFR = 4 PP alapú	1,0	0,16	0,022	<0,02
MFR = 0,8 PP ala- pú	0,64	0,16	0,031	<0,02

Mindegyik esetben a megereszkedési sebesség csökkenését észleljük, kivéve a nagy ömledékfolyású (kis móltömegű) polipropilénre ojtott polimerrel módosított, nagy ömledékfolyású alappolimer esetét. A 35-ös ömledékfolyási számú polimer móltömegét pontosan nem ismerjük; vélhetően nagyobb móltömegű polimerből termikus/oxidációs feldolgozással készült. Az ilyen eljárás nemcsak csökkenti a móltömeget, de szűkíti is az eredetileg széles móltömegeloszlást.

114. példa

Ez a példa a találmány szerinti ojtott kopolimer hatását szemlélteti olyan polimernek összeférhetővé tételében, amelyek különben gyengén összeférhetők. Ebben a példában a találmány szerinti ojtott kopolimert poliolefinnel és egy poláris polimerrel keverjük össze együttforgó ikercsigás extruderben (Baker-Perkins MPC/V 30) 10:1 hossz/átmérőjű csigával. Az extrudert 200 ford/min sebességgel működtetjük, a hőmérsékleteket úgy állítjuk be, hogy elősegítse a polimer keveredését, és jó ömledék alakuljon ki. A keve-

rő zónában mért ömledékhőmérsékletek a XXXVIII. táblázat második oszlopában láthatók. Az ömledéket közvetlenül adagoljuk 38 mm-es, egycsigás, 8:1 hossz/átmérő arányú granulálóextruderbe. A keverő és a granuláló extruder közötti zónában az ömledékhőmérsékleteket a XXXVIII. táblázat 3. oszlopa mutatja. Az ömledéket zsinorra extrudáljuk, vízfürdőn lehűtjük, és granulátummá vágdaljuk.

A jelen példa keverékeihez használt polimereket a XXXVII. táblázat foglalja össze. A XXXIX. táblázat azt mutatja, hogy az ojtott kopolimer csekély hatást gyakorol a keveretlen polimer szakítószilárdságára, vagyis jelentősen nem hat mint szívóssá tevő adalékanyag. A XL. és XLI. táblázat szerint a polimer keverékek szakítószilárdságának javulása a keverék komponensek egymás közötti összeférhetőségének javulását jelzi a találmány szerinti ojtott kopolimerek hatására.

Alkalmos keverési körülmények között az összeférhetőség javulása a keverékben lévő polimer domenek méretének csökkenését is eredményezheti. A pásztázó elektronmikroszkópia is megerősíti, hogy egyes példákban a domenek mérete szignifikánsan csökken, ha ojtott kopolimert keverünk be. Például a polipropilén domenek átlagos nagysága 2 mikrométer a 114. példa szerinti 70:30 arányú PMMA/PP keverékben. 5 t% összeférhetőség-javító hozzáadására a domenek mérete 0,43 μm lesz. Noha nem az összes fomen nagysága csökken, 5 t% adalék hatására sok esetben 10–30%-os csökkenés jelentkezik. Ez is arra utal, hogy az összeférhetőség-javító inkább a polimer domenek határfelületein hat, és nem magukra az egyes polimerekre.

A XLI. táblázat összefoglalja az ojtott kopolimerek összeférhetőség-javító hatását különböző polimer keverékekre.

XXXVII. táblázat
A keverési példákban használt polimerek

Polimerek a táblázatokban		Gyártó	Márkanév	Sűrűség	Egyéb jellemzők
Jelölés	Név				
SAN	Sztirol/akrilnitril polimer	Monsanto	Lustran SAN 33	1,07	MFR = 14 ASTM D-1238 (I) körülm.
PA66	Nylon 6.6	DuPont	Zytel 101	1,14	op. = 255 °C ASTM D-2117
PET	Poli(etilén-tereftalát)	Eastman Kodak	Kodapak PET7352	1,4	44 mól% E Op. = 164 °F MFR = 5,5 190 °C-on 2160 g terh.
EVOH	Etilén/vinilalkohol kopolimer	Eval Co. America	Eval EP-E105	1,14	44 mól% E op. = 164 °C MFR = 5,5 190 °C-on 2160 g terh.
PC	Polikarbonát	General Electric Plastics	Lexan 121	1,20	MFR = 16,5 ASTM D 1238 (O) körülm.
PVC	Poli(vinil-klorid)	Georgia Gulf Co.	SP-7107	1,35	
PMMA	Poli(metil-metakrilát)	Rohm and Haas Co.	Pexiglas VM	1,18	MFR = 15
EP	Etilén/propilén kopolimer	Exxon	Vistalon 719	0,89	54 Mooney ASTM D-1646
HDPE	Nagysűrűségű polietilén	Phillips 66 Co.	Marlex HMN 5060	0,950	MFR = 4
PP	Polipropilén	Himont	Pro-fax 6523	0,903	MFR = 4
EVA	Etilén/vinil-acetát kopolimer	DuPont	Elvas 650	0,933	12% VA MFR = 8
LLDPE	Lineáris kissűrűségű polietilén	Exxon	Escorene LL-6202	0,926	MFR = 12
PS	Polisztirol	Huntsman Chemical	PS-203 (kristály)	1,06	MFR = 8
PBT	Poli(butilén-tereftalát)	General Electric	Valox 6120		
PA6	Nylon 6	Allied Signal	Capron 8253	1,09	op. = 21 °C
ABS	Akrlitril/butadién/sztirol polimer	Dow Chemical	Magnum 341	1,05	MFR = 5
PC/PBT	PC/PBT ötvözet	General Electric	Xenoy 110L	1,21	

XXXVIII. táblázat

Polimer	Ömledékhőmérsékletek (°C)	
	Keverőben	Átvitelkor
PMMA	225–235	210–220
SAN	220–230	210–220
EVOH	205–225	200–215
PA66	260–275	255–270
PET	245–275	245–255
PVC	205–230	190–215
PC	250–290	240–270

A granulátumot szárítjuk, majd lengőcsigas fröccsöntőgépen (New Britain Model 75) próbatestet fröccsöntünk belőle.

XXXIX. táblázat

Az összeférhetőség-javító hatása a polimer szakítószilárdságára

Polimer	Szakítószilárdság (MPa) Adalék koncentrációja		
	0 t%	5 t%	15 t%
PMMA	65,44	64,79	61,27
SAN	71,91	62,74	55,89
EVOH	68,78	66,21	63,78
PA66	64,82	64,68	66,60
PET	58,26	59,33	59,72
PVC	45,25	44,97	45,22
PC	62,63	63,05	63,70
HDPE	22,59	22,66	24,14
PP	33,02	34,03	33,95
EP	4,79	5,50	5,84
LLDPE	10,91	11,80	12,99
EVA	8,64	8,67	8,17

XL. táblázat

Poliolefinék és poláris polimerek keverékeinek szakítószilárdsága (MPa)

Poláris polimer	30 t% poláris polimer			55 t% poláris polimer			80 t% poláris polimer		
	0 t%	5 t%	15 t%	0 t%	5 t%	15 t%	0 t%	5 t%	15 t%
HDPE									
* PMMA	25,26	27,00	30,26	31,42	38,30	39,54	50,78	53,77	55,55
* SAN	25,77	28,09	30,57	34,71	41,51	38,33	51,88	55,08	51,23
* EVOH	26,57	26,80	27,74	33,18	38,00	39,58	49,24	51,32	50,79
PA66	26,94	28,85	29,72	38,34	38,11	38,33	61,22	65,62	69,23
PET	25,97	28,61	30,98	37,70	37,93	40,09	50,23	51,72	50,91
PVC	20,89	22,92	24,86	19,91	23,67	27,34	26,18	30,72	34,87
PC	25,66	28,80	30,93	31,11	35,20	38,53	55,61	50,41	51,92
PP									
* PMMA	34,02	35,37	37,81	40,23	43,45	45,84	46,40	53,70	56,6
* SAN	33,67	38,76	41,05	37,67	47,65	46,08	41,11	54,12	51,81
* EVOH	32,85	37,40	38,56	35,01	44,65	45,60	42,73	53,38	52,57
PA66	32,06	40,29	40,38	42,72	52,17	51,10	64,71	67,84	66,15

Poláris polimer	30 t% poláris polimer			55 t% poláris polimer			80 t% poláris polimer		
	0 t%	5 t%	15 t%	0 t%	5 t%	15 t%	0 t%	5 t%	15 t%
PET	32,93	33,80	35,15	39,47	43,87	43,64	37,67	53,12	54,04
PVC	36,32	37,68	39,35	35,28	37,87	40,79	30,88	40,00	42,56
PC	33,82	36,68	39,09	36,69	40,13	44,64	42,38	46,24	51,64
EP									
PMMA	8,20	10,87	12,51	19,99	24,17	27,81	42,47	44,59	46,93
AAN	8,10	12,53	14,11	22,14	28,82	28,15	45,92	50,68	44,58
EVOH	12,19	12,04	11,69	24,92	24,66	23,17	41,29	42,39	42,70
PA66	13,04	13,04	12,36	27,62	27,98	26,33	40,87	48,77	43,48
PET	7,94	8,40	11,13	20,22	20,43	22,27	33,72	37,00	38,87
PVC	6,17	9,05	12,88	12,93	18,28	19,22	25,50	28,41	30,60
PC	10,31	12,05	13,66	23,10	24,34	25,60	40,18	41,79	42,76
LLDPE									
PMMA	15,23	18,63	20,90	24,88	30,68	32,84	48,95	55,36	54,14
SAN	15,78	21,08	22,57	26,50	35,76	36,71	47,52	56,92	48,84
EVOH	16,83	17,26	18,26	30,02	31,74	31,87	51,83	50,71	52,29
PA66	17,93	17,99	19,98	29,67	28,49	25,23	64,65	67,55	67,26
PET	15,33	18,09	20,35	25,53	28,23	30,78	45,02	46,16	42,87
PVC	14,72	14,12	15,73	12,45	18,09	20,50	25,99	30,54	33,69
PC	13,64	19,20	18,48	19,22	27,83	30,46	38,45	40,59	38,86
EVA									
PMMA	10,57	11,28	14,38	23,06	21,10	28,31	45,99	47,02	50,87
SAN	12,40	13,62	15,22	27,97	27,29	29,35	48,94	52,01	46,14
EVOH	13,13	13,97	16,59	32,41	28,65	35,43	50,97	50,28	48,81
PA66	14,15	13,54	14,42	27,36	24,59	26,92	40,75	38,35	31,60
PET	14,55	14,35	12,31	21,22	23,90	26,45	43,20	43,91	48,44
PVC	7,69	8,28	10,25	13,40	14,29	18,17	19,22	23,76	28,12
PC	14,05	14,54	13,52	19,78	21,79	24,85	39,26	40,55	41,46

* A poláris polimer aránya 20, 45 és 70 t% (30, 55, ill. 80 t% helyett)

XLI. táblázat

Az összeférhetőség-javító hatása poliolefinnek és poláris polimerek keverékeinek szakítószilárdságára

Poláris polimer	Szakítószilárdság növekedés (MPa) az adaléktól					
	30 t% poláris polimer		55 t% poláris polimer		80 t% poláris polimer	
	5 t%	15 t%	5 t%	15 t%	5 t%	15 t%
HDPE						
PMMA	1,74	5,01	7,38	8,12	2,99	4,77
SAN	2,32	4,80	6,80	3,63	3,21	-0,64
* EVOH	0,23	1,17	4,81	6,39	2,08	1,54
PA66	1,90	2,77	-0,23	-0,01	4,40	8,00
PET	2,65	5,01	0,23	2,39	1,48	0,68
PVC	2,03	3,97	3,76	7,43	4,54	8,69
PC	3,14	5,27	4,10	7,42	-5,20	-3,69

Poláris polimer	Szakítószilárdság növekedés (MPa) az adaléktól					
	30 t% poláris polimer		55 t% poláris polimer		80 t% poláris polimer	
	5 t%	15 t%	5 t%	15 t%	5 t%	15 t%
PP						
* PMMA	1,35	3,79	3,22	5,61	7,29	10,22
SAN	5,09	7,38	9,98	8,41	13,02	10,70
* EVOH	4,56	5,72	9,64	10,59	10,65	9,83
PA66	8,23	8,32	9,45	8,38	3,13	1,44
PET	0,86	2,22	4,34	4,17	15,44	16,37
PVC	1,36	3,03	2,59	5,51	9,11	11,68
PC	2,86	5,27	3,43	7,94	3,85	9,26
EP						
PMMA	2,66	4,30	4,18	7,82	2,12	4,46
SAN	4,43	6,01	6,68	6,01	4,76	-1,34
EVOH	-0,15	-0,50	-0,27	-1,75	1,10	1,41
PA66	0,01	-0,68	0,36	-1,29	7,90	2,61
PET	0,46	3,19	0,21	2,05	3,29	5,16
PVC	2,86	6,71	5,35	6,29	2,91	5,10
PC	1,74	3,35	1,24	2,50	1,61	2,59
LLDPE						
PMMA	3,40	5,67	5,80	7,96	6,42	5,19
SAN	5,31	6,80	9,26	10,21	9,40	1,32
EVOH	0,43	1,43	1,72	1,85	-1,12	0,45
PA66	0,06	2,05	-1,19	-4,44	2,90	2,61
PET	2,76	5,01	2,70	5,25	1,14	-2,14
PVC	-0,59	1,01	5,64	8,05	4,56	7,70
PC	5,56	4,85	8,61	11,24	2,14	0,41
EVA						
PMMA	0,71	3,81	-1,95	5,25	1,03	4,87
SAN	1,22	2,81	-0,68	1,38	3,07	-2,80
EVOH	0,83	3,45	-3,75	3,02	-0,68	-2,16
PA66	-0,61	0,27	-2,77	-0,44	-2,40	-9,15
PET	-0,20	-2,25	2,68	5,23	0,70	5,24
PVC	0,59	2,56	0,89	4,76	4,54	8,89
PC	0,49	-0,53	2,01	5,07	1,30	2,20

* A poláris polimer aránya 20, 45, és 70 t% (30, 55, ill. 80 t% helyett).

XLII. táblázat
összeférhetőség-javító hatás

	HDPE	PP	EP	LLDPE	EVA
PMMA	+++	+++ ¹	+++	+++	+++
SAN	+++	+++	+++	+++	+
EVOH	+	+++ ¹	0	0	+
PA66	+	+++ ¹	+	+	0
PET	+	++ ¹	+	+	+
PVC	+++	+++	+++	++ ¹	+
PC	+	+++ ¹	+	+	+

+++ = Mindhárom poliolefin/poláris polimer arány mellett összeférhetőség-javító (nem szükségképpen minden adalék-koncentrációnál).

++ = A három poliolefin/poláris polimer arány közül kettő összeférhetőség-javító.

+ = A három poliolefin/poláris polimer arány közül egy összeférhetőség-javító.

0 = Egyik poliolefin/poláris polimer aránynál sem javítja az összeférhetőséget, az összeférhetőség-javító semelyik koncentrációja mellett.

(1) = Az összeférhetőség javításának további bizonyítékeként 10–80%-os domenméret-csökkenés mutatkozik.

115. példa

Ebben a példában további, kiválasztott polimer párokra gyakorolt összeférhetőség-javító hatásokat értékelünk. A keverékeket masszává egyesítjük, sajtoljuk, majd szakítószilárdságra vizsgáljuk, az előzőekben leírtak szerint. A XLIII. táblázat eredményei ismét megmutatják, hogy az összeférhetőség-javító hatása a poláris polimerekre minimális vagy negatív, a poláris/apoláris polimer keverékekre viszont pozitív hatást gyakorol. Nagy szakítószilárdság javulást tapasztalunk az ABS/PP keveréken. Kisebb, de szignifikáns a javulás a PP keverékeinél PA6-tal és PC/PBT-vel. PS keverékei esetén a hatás elhanyagolható.

XLIII. táblázat – Szakítószilárdság (MPa)

Poláris polimer	Apoláris polimer	Poláris polimer	Poláris polimer 15 t% ojtott kopolimerrel	Keverék ¹	Keverék ¹ 15 t% ojtott kopolimerrel
PBT	PP	43,02	45,11	36,96	38,96
PA6	PP	56,11	51,67	43,50	47,04
PS	HDPE	45,26	40,45	36,48	33,76
PS	PP	45,26	40,45	38,88	37,36
ABS	PP	51,25	52,25	32,25	42,55
PC/PBT	PP	51,77	51,79	38,99	41,88

(1) A keverék mindegyik esetben 55 tömegrész poláris polimer és 45 tömegrész apoláris polimer keverékét jelenti.

Az ojtott kopolimer hatása a sokkomponensű keverékekre, amelyeket kevert polimerhulladékok példának, a XLIV. táblázaton látható. A szakítószilárdság mindegyik esetben szignifikáns növekedést mutat, amikor az összeférhetőség-javító is jelen van.

XLIV. táblázat
Sokkomponensű keverékek összeférhetővé tétele

10	Poláris polimerek			Apoláris polimerek			összeférhetőség-javító	Szakítószilárdság (MPa)
	PS	PET	PVC	HDPE	LLDPE	PP		
15	12	7	5	33,5	33,5	9	nincs	16,27
	12	7	5	33,5	33,5	9	5	17,67
	12	7	5	33,5	33,5	9	15	21,77
20	12	8	–	35	35	10	nincs	18,62
	12	8	–	35	35	10	5	19,98
	12	8	–	35	35	10	15	22,16
25	12	–	6	36	36	10	nincs	17,06
	12	–	6	36	36	10	5	19,21
	12	–	6	36	36	10	15	21,91

116. példa

Ez a példa további adatokat nyújt a találmány szerinti ojtott kopolimerekkel alkotott polimer keverékek összeférhetőségének javulására.

35 Etilén/vinil-alkohol kopolimer (Kuraray EP-F101A), polipropilén (Himont 6523) és az ojtott kopolimer keverékeit 7,62×17,78 cm-es villamos hengerezéken 204 °C-on folyós állapotba hozzuk, majd 3 percig még tovább hengereljük. A masszát 204 °C-on 103 MPa nyomással 3 percig préseljük (Carver Press, 12,7 cm×12,7 cm×3,175 mm-es szerszámban), majd szobahőmérsékleten további 3 percig folytatjuk a préselést 103 MPa-on. Ebben a példában két ojtott kopolimert használunk. Az első (A-kopolimer) 100 tömegrész polipropilén homopolimerből (MFR = 4) és 100 tömegrész 93:2:5 arányú metil-metakrilát/etil-akrilát/metakrilsav elegyből készül, a polimerizációt Isopar E oldószerben vezetve, 160 °C-on 1 óráig, 50 t% szilárdanyag-tartalommal, 0,00012 mol/dm³/min gyökfluxus mellett, amelyet di(terc.butil)-peroxid szolgáltat. Az elkülönített termék 44% akrilátot tartalmaz. A második ojtott kopolimer (B-kopolimer) 100 tömegrész polipropilén homopolimerből (MFR = 4) és 150 tömegrész 95:5 arányú metil-metakrilát/etil-akrilát elegyből készül, ugyancsak Isopar E oldószerben végzett polimerizációval 155 °C-on 60% szilárdanyag-tartalomig, 60 perc alatt, 0,00010 mol/dm³/min gyökfluxus mellett. A termék akriláttartalma 53%. Az ojtott kopolimerek bekeverése növeli a szakítószilárdságot és a húzó modulust.

XLV. táblázat
EVOH és polipropilén összeférhetővé tétele

EVOH (g)	PP (g)	Ojtott kopolimer (g)	Hor-nyolt Izod húzóerő (J/m)	Szakító-szilárd-ság (MPa)	Húzó modu-lus (MPa)
90	30	0	21	29,85	2570
90	25	5 ¹	21	48,06	3190
90	25	5 ²	22	46,75	3270
30	90	0	18	21,37	1930
30	75	15 ¹	18	29,79	2140
30	75	15 ²	13	30,41	2030

(1) A-kopolimer (lásd a fenti szövegben).

(2) B-kopolimer (lásd a fenti szövegben).

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás poliolefinnek fizikai tulajdonságainak javítására alkalmas, adott esetben ojtatlan poliolefin-adalékot is tartalmazó ojtott kopolimer-készítmény előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

a) reaktor-edénybe beviszünk inert oldószert és 50 000 és 1 000 000 közötti tömegszerinti átlagos molekulatömegű apoláris poliolefin, amely egy- vagy többféle monomer-, éspedig etilén-, propilén-, butilén- és/vagy 4-metil-pentén-monomer egységeket tartalmaz;

b) az a) alatt említett apoláris poliolefin feloldjuk az oldószerben az oldáshoz szükséges mértékű melegítés útján;

c) a fenti módon kapott elegyhez keverés közben hozzáadunk egy legalább 80 tömeg% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}$ általános képletű metakrilsav-észtert – ahol R jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport – és adott esetben legfeljebb 20 tömeg% más kopolimerizálható akrilát-monomert tartalmazó monomert, illetőleg monomer-elegyet;

d) a c) lépésben hozzáadott monomert illetőleg monomer-elegyet ojtással egy 20 000 és 200 000 közötti átlagos móltömegű lánccá polimerizáljuk a törzsre oly módon, hogy az elegyhez egy olajban oldódó, a 60 °C és 200 °C közötti hőmérséklet-tartományban 1 órai felezési idejű szabadgyök-iniciátort adunk, a reakcióelegy hőmérsékletén 0,0001–0,0005 ekvivalens/liter/perc gyökfluxust biztosító számított mennyiségben és ezt az iniciátor-adagolást és hőmérsékletet az ojtásos polimerizáció befejeződéséig fenntartjuk, és

e) az oldószert eltávolítjuk a polimerizációs elegyből, és adott esetben ojtatlan poliolefinnek az előállított kopolimerhez történő hozzákeverése útján a kopolimert és az ojtatlan poliolefin 0,2:99,8 és 10:90 közötti tömegarányban tartalmazó keveréket állítunk elő. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az oldószert egy illékony anyagokat elpárologtató extruderrel távolítjuk el. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oldószerként szénhidrogén oldószert alkalmazunk. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

5 4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy poliolefin-törzsként egy polipropilént és/vagy metakrilát monomerként metil-metakrilátot tartalmazó poliolefin alkalmazunk. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

10 5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy poliolefin-törzsként polipropilént, polietilént, polibutilént és/vagy legalább 80 tömeg% propilén- és emellett etilénből készült kopolimert alkalmazunk. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

15 6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az előállított ojtásos kopolimerhez ojtatlan poliolefin keverünk fizikailag hozzá. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

20 7. Poliolefinnek nyúlási modulusának és megereszkedéssel szembeni ellenállóképességének javítására alkalmas, (A) poliolefin és (B) ojtásos kopolimert tartalmazó fizikai keverék, *azzal jellemezve*, hogy ojtásos kopolimer komponensként az 1. igénypont szerint előállított ojtásos kopolimer készítményt tartalmaz, mellette az (A) és (B) komponens tömegaránya 99,8:0,2 és 0,2:99,8 között van. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

25 8. A 7. igénypont szerinti keverék, *azzal jellemezve*, hogy abban az (A) és (B) komponens tömegaránya 99,8:0,2 és 90:10 között van. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

30 9. A 7. vagy 8. igénypont szerinti keverék, *azzal jellemezve*, hogy az a 7. igénypont szerinti (A) és (B) komponens mellett (C) komponensként egy ojtatlan metakrilát polimert is tartalmaz, amelynek monomer-összetétele egyezik a 7. igénypont b) bekezdésében megadott monomer-összetétellel. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

35 10. Poliolefinnek nyúlási modulusának és megereszkedéssel szembeni ellenállóképességének javítására alkalmas, poliolefin és ojtásos kopolimert tartalmazó fizikai keverék, *azzal jellemezve*, hogy az

40 a) ojtatlan polimer mellett a keverék össztömegére számítva 5–50 tömeg% 1. igénypont szerint előállított ojtásos kopolimer készítményt tartalmazó koncentrátum, vagy

45 b) olyan kompozíció, amely 0,2–5 tömeg% ojtott kopolimer készítmény és 99,8–95 tömeg% poliolefin mellett adott esetben egyéb ismert adalékot, mint stabilizáló-, lágyító-, égésgátló- vagy habosítószert, célszerűen 0,001–0,5 tömeg% alkil-poliszulfidot, előnyösen di(terc-dodecil)-diszulfidot vagy adott esetben 0,001–0,1 tömeg% trisz(polialkil-hidroxi-benzil)-s-triazintriont, előnyösen trisz(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-benzil)-s-triazin-(1H,3H,5H)-triont és/vagy adott esetben habosítószert, előnyösen a teljes kompozíció tömegére számítva 1–2 tömeg% mennyiségben, mégpedig előnyösen olyan habosítószert tartalmaz, amelyből 55 200 °C és 230 °C közötti hőmérsékleten nitrogéngáz szabadul fel. (Elsőbbség: 1989. 03. 01.)

60 11. A 10. igénypont szerinti keverék, *azzal jellemezve*, hogy az ojtatlan metakrilát polimert a keverék tömegére számítva legalább 80 tömeg% mennyiségben tartalmazza. (Elsőbbség: 1989. 03. 01.)

12. Eljárás formázott termékek előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a terméket a 7–9. igénypont szerinti polimer keverékből, ismert formázási műveletekkel állítjuk elő. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a formázott terméket kalanderezéssel, extrudálással vagy őrléssel, adott esetben habosítással vagy pasztillák alakjában állítjuk elő. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a terméket a teljes polimer anyag tömegére számítva legalább 80 t% ojtatlan polipropilént tartalmazó keverékből állítjuk elő. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

15. Eljárás szál, lap, film vagy szilárd profilú test vagy üreges cső előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a terméket a 7–9. igénypont szerinti polimer keverékből ismert módon extrudálással állítjuk elő. (Elsőbbség: 1989. 03. 01.)

16. A 15. igénypont szerinti eljárás film vagy szál előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a terméket a polimerláncok ismert módon történő orientálásával, és pedig szálak esetében monoaxiális, film esetében biaxiális orientálásával állítjuk elő. (Elsőbbség: 1989. 03. 01.)

17. Egy vagy több poláris polimer és egy vagy több nempoláris polimer javított összeférhetőségű keveréke, *azzal jellemezve*, hogy kompatibilizálószerként a keverék annak teljes tömegére számítva 0,2–10 tömeg% mennyiségben az 1–4. igénypontok bármelyike szerint előállított ojtott kopolimer készítményt tartalmaz. (Elsőbbség: 1989. 03. 01.)

18. A 17. igénypont szerinti javított összeférhetőségű keverék, *azzal jellemezve*, hogy apoláris polimerként poliolefin, előnyösen polipropilént és vagy polietilént, különösen nagysűrűségű polietilént és/vagy etilén/vinil-acetát és/vagy etilén/propilén/konjugátlan dién terpolimert, és poláris polimerként akril-polimert, sztirol/akril-nitril polimert, etilén/vinil-alkohol polimert, poliamidot, poliésztert, különösen poli(etilén-tereftalát)-ot, polikarbonátot, poli(vinil-klorid)-ot, akril-nitril/butadién/sztirol polimert, poli(vinilidén-kloridot), poliészterek és polikarbonátok keverékét és/vagy poli(vinil-klorid) és egy poliészter keverékét, kompatibilizálószerként pedig az 1–4. igénypontok bármelyike szerint előállított ojtott kopolimer készítményt tartalmaz, és az egész keverékben a poláris polimer(ek) és az apoláris polimer(ek) egymáshoz viszonyított tömegaránya 95:5 és 5:95 között van, az ojtott polimer mennyisége pedig a poláris, apoláris és ojtott polimereket tartalmazó teljes keverék 100 tömegrészében 0,2–10 tömegrész. (Elsőbbség: 1989. 03. 01.)

19. A 18. igénypont szerinti keverék, *azzal jellemezve*, hogy poláris polimer(ek) és az apoláris polimer(ek) egymáshoz viszonyított tömegaránya 80:20 és 20:80 között van. (Elsőbbség: 1989. 03. 01.)

20. A 18. vagy 19. igénypont szerinti keverék, *azzal jellemezve*, hogy az ojtott polimer a poláris, apoláris és ojtott polimerek keverékének 100 tömegrészében 0,5–5 tömegrész mennyiségben van jelen. (Elsőbbség: 1989. 03. 01.)

21. Eljárás poliolefinnek nyúlási modulusának és/vagy megereszkedéssel szembeni ellenállásának javítására, *azzal jellemezve*, hogy a poliolefinhez az ojtott polimer és az ojtatlan poliolefin közötti 0,2:99,8–20:80 tömegarány eléréséhez elegendő mennyiségben egy az 1. igénypont szerint előállított ojtott polimert keverünk, amely

a) egy apoláris, 50 000 és 1 000 000 közötti tömeg szerinti átlagos molekulatömegű, egy- vagy többféle etilén-, propilén-, butilén- és/vagy 4-metil-pentén-egységeket tartalmazó poliolefin-törzseket, és

b) legalább egyfajta, 20 000 és 200 000 közötti tömeg szerinti átlagos molekulatömegű, az említett törzsre kovalens kötésekkel rápolimerizált poliolefin-láncot tartalmaz, mivellet ez a lánc a poliolefin-törzs tömegére számítva 1:9 és 4:1 közötti tömegarányban van jelen, és legalább 80 tömeg% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}$ általános képletű metakrilsav-észter egységet – ahol R jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport – és adott esetben legfeljebb 20 tömeg% más akril-monomer egységet tartalmaz, és az a) és b) komponens egymáshoz viszonyított tömegaránya 0,2:99,8 és 99,8:0,2 között van. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

22. A 21. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a keverést legalább 150 °C hőmérsékleten végezzük és az összekeverés előtt az összekeverendő elegyhez a teljes keverék tömegére számítva 0,001–0,05 tömeg% alkil-poliszulfidot, előnyösen di(terc-dodecyl)-poliszulfidot adunk. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

23. A 21. vagy 22. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy poliolefinként polietilént, polipropilént, polibutilént vagy polietilén/prolipropilén vagy polipropilén/polibutilén keveréket alkalmazunk. (Elsőbbség: 1988. 03. 29.)

24. Eljárás különböző polaritásszintű polimerek egymás közötti összeférhetőségének javítására, *azzal jellemezve*, hogy a polimerkeverékhez, annak teljes tömegére számítva 0,2–20 t% olyan, az 1. igénypont szerinti eljárással előállított ojtott polimert keverünk, amely

a) egy apoláris, 50 000 és 1 000 000 közötti tömeg szerinti átlagos molekulatömegű, egy- vagy többféle etilén-, propilén-, butilén- és/vagy 4-metil-pentén-egységeket tartalmazó poliolefin-törzset, és

b) legalább egyfajta, 20 000 és 200 000 közötti tömeg szerinti átlagos molekulatömegű, az említett törzsre kovalens kötésekkel rápolimerizált poliolefin-láncot tartalmaz, mivellet ez a lánc a poliolefin-törzs tömegére számítva 1:9 és 4:1 közötti tömegarányban van jelen, és legalább 80 tömeg% $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}$ általános képletű metakrilsav-észter egységet – ahol R jelentése 1–8 szénatomos alkilcsoport – és adott esetben legfeljebb 20 tömeg% más akril-monomer egységet tartalmaz, és az a) és b) komponens egymáshoz viszonyított tömegaránya 0,2:99,8 és 99,8:0,2 között van, mégpedig olyan mennyiségben, amellyel az ojtott polimer legfeljebb 20 és a poliolefin legalább 80 tömegrész arányban van a keverékben. (Elsőbbség: 1988. 03. 01.)