

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 932443 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **932443**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08K 5/00
C08L 23/00
C08J 3/22**

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **28.05.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.05.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **30.11.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

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

29.05.1992 IT 92001335

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Montell North America Inc., 2801 Centerville Road, Wilmington, DE 19808, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Marzola, Roberto, Italia, ITALIA, (IT)

2 • Rigosi, Gian Luigi, Italia, ITALIA, (IT)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Funktionalisoitujen polyolefiinien valmistukseen soveltuvia konsentraatteja ja funktionalisointimenetelmä, jossa näitä konsentraatteja käytetään

Koncentrat, som är lämpliga för framställning av funktionaliserade polyolefiner, och funktionaliseringsprocess, där dessa koncentrat används

Funktionalisoitujen polyolefiinien valmistukseen soveltuvia konsentraatteja ja funktionalisointimenetelmä, jossa näitä konsentraatteja käytetään

Tämä keksintö koskee konsentraatteja, jotka ovat sopivia 2 - 10 hiiliatomia sisältävien α -olefiinien homopolymeerien ja sekapolymeerien funktionalisoimiseksi, sekä mainittuja konsentraatteja käyttävää funktionalisointimenetelmää.

Tunnetaan erilaisia menetelmiä, joissa muunnetaan olefiinipolymeerien apolaarista luonnetta lisäämällä polaarisia ryhmiä niiden makromolekyyliketjuihin, kuten esimerkiksi karboksyyli-, hydroksyyli-, ester- tai aminoryhmiä.

Mainituissa menetelmissä olefiinipolymeerit saatetaan reagoimaan radikaaleja tuottavien aineiden läsnäollessa orgaanisten yhdisteiden kanssa, jotka sisältävät paitsi yhden tai useamman edellä mainituista funktionaalisista ryhmistä, yleensä vähintään yhden kaksoissidoksen. Paitsi että mainittu kaksoissidos tekee mahdolliseksi polaarisen yhdisteen oksastamisen eri paikkoihin pitkin polyolefiiniketjuja, se on myös altis polymeroitumiselle, jolloin muodostuu polaarisen yhdisteen homopolymeeriketjuja, jotka sitoutuvat, mutta jäävät myös osittain sitoutumatta polyolefiiniin. Edellä mainittu oksastusreaktio saa aikaan funktionaalisia ryhmiä sisältävien polyolefiiniketjujen muodostumisen, so. polyolefiinin funktionalisoinnin.

On havaittu, että monissa käyttökohteissa, kuten metallin päällystyksessä, tai polyolefiinien ja polaaristen polymeerien, kuten polyamidien ja polyestereiden, seosten yhteensovittamisessa tai lasilla lujitettujen polyolefiinien valmistuksessa, jolloin mainituissa käyttökohteissa vaaditaan edellä mainittujen funktionalisoitujen polyolefiinien sopivien määrien käyttöä, paras teho saadaan käyttäen funktionalisoituja polyolefiineja, joissa polaarisia ryhmiä on läsnä monissa ja erillisissä yksiköissä (jotka koostuvat yksittäisistä monomeereista tai oligomeeriketjuista), jotka on oksastettu pitkin polyolefiiniketjuja, muutamien ja pitkien, riippuvien polymeeriketjujen sijasta.

Yksinkertaisin ja tehokkain tapa funktionalisoitujen polyolefiinien valmistamiseksi, jotka ovat vapaita pitkistä, riippuvista polymeeriketjuista, on käyttää tyydyttymättömiä polaarisia yhdisteitä, kuten maleiinihappoanhydridiä (tai vastaavaa happoa tai estereitä), jotka eivät kykene muodostamaan suuri-

reiden läsnäollessa. Mainittuja tyydyttymättömiä polaarisia yhdisteitä kutsutaan tässä ei-polymeroituviksi polaariseksi vinyylimonomeereiksi.

Alalla tunnetaan erilaisia menetelmiä edellä mainittujen funktionalisoitujen polyolefiinien valmistamiseksi. Mainituista menetelmistä voidaan
5 esittää yhteenveto seuraavasti:

A) Oksastaminen liuoksessa: polyolefiini, polaarinen monomeeri ja vapaita radikaaleja muodostava initiaattori liuotetaan liuottimiin (kuten ksyleeniin, dekaaniin, di-isobutyryliketoniin, klooribentseeniin) lämpötilassa, joka on tavallisesti 130 - 150 °C;

10 B) oksastaminen kiinteässä tilassa: polyolefiini, polaarinen monomeeri ja vapaita radikaaleja muodostava initiaattori sekoitetaan kuivana ympäröivässä lämpötilassa ja seos kuumennetaan sitten lämpötilaan, joka ei tavallisesti ylitä 130 °C:ta;

C) oksastaminen sulatetussa tilassa: polaarinen monomeeri ja vapaita radikaaleja tuottava initiaattori lisätään ja sekoitetaan polyolefiiniin, jota on aiemmin kuumennettu, kunnes se on täydellisesti sulanut, käyttäen sopivia sekoittimia tai suulakepuristimia 180 - 150 °C:n lämpötilassa.

Menetelmä (A) tuottaa funktionalisoituja polyolefiineja, joilla on erittäin homogeeninen polaaristen ryhmien jakautuminen, mutta niillä on se
20 haitta, että ne vaativat huomattavien liuotinmäärien käyttöä ja kierrätystä. Lisäksi monomeerin, esimerkiksi maleiinihappoanhydridin, määrä, joka voidaan oksastaa polyolefiiniin, on pieni, tavallisesti enintään 3 paino-%. Kun polyolefiini on polypropeeni, tätä menetelmää käyttävä oksastaminen käsittää merkittävän hajoamisen johtuen suhteellisen korkeista toimintalämpötiloista. Kun
25 polyolefiini on polyeteeni, niin ilmenee ei-toivottua silloittumista, joka johtuu myös melko korkeista oksastuslämpötiloista.

Menetelmän B) tapauksessa liuottimien käyttöön liittyvä haitta on eliminoitu, mutta polaaristen ryhmien jakautuminen funktionalisoituun polyolefiiniin on vähemmän homogeenista. Lisäksi menetelmä B) on myös alttiina
30 edellä mainituille hajoamis- ja/tai silloitusilmiöille. Menetelmän C) tapauksessa korkeat lämpötila aiheuttavat usein polaarisen monomeerin osittaista haihtumista sekä edellä mainittuja olefiinipolymeerin sekundaarisia hajoamis- ja/tai silloittumisreaktioita.

Nyt on keksitty uusi menetelmä, joka sopii ei-polymeroituvien polaaristen vinyylimonomeerien, edullisesti maleiinihappoanhydridin, oksastamiseksi 2 - 10 hiiliatomia sisältävien α -olefiinien homopolymeereihin ja sekapo-
35

lymeereihin, jolloin mainitussa menetelmässä edellä mainitut homopolymeerit ja sekapolymeerit sekoitetaan sopivasti valmistetun konsentraatin kanssa ja näin saadut seokset suulakepuristetaan.

Siten tämä keksintö tuottaa konsentratteja olefiinipolymeerihiukkasten muodossa, jotka on päälylystetty vähintään pinnalta ja mahdollisesti huokosten sisältä lisäaineiden seoksella, joka sisältää:

A) 0,05 - 30 paino-%, edullisesti 0,2 - 10 paino-%, yhtä tai useampaa ei-polymeroituvaa polaarista vinyylimonomeeria perustuen konsentraatin kokonaispainoon;

B) 0,05 - 30 mooli-%, edullisesti 0,5 - 5 mooliprosenttia suhteessa (A):han vapaita radikaaleja tuottavaa initiaattoria, joka ei ole aktiivinen lämpötilassa, joka on ≤ 70 °C ja mahdollisesti

C) 0,1 - 5 paino-% päälylystysainetta perustuen konsentraatin kokonaispainoon.

Edellä mainitut konsentraatit valmistetaan käyttäen menetelmää, joka käsittää seuraavat vaiheet:

1) sekoitetaan 50 - 70 °C:n lämpötilassa, edullisesti lämpötilassa, joka on $\geq 50 < 60$ °C, olefiinipolymeeri hiukkasmuodossa, yksi tai useampi ei-polymeroituva polaarinen vinyylimonomeeri ja vapaita radikaaleja tuottava initiaattori, joka ei ole aktiivinen lämpötiloissa, jotka ovat ≤ 70 °C, ja mahdollisesti

2) lisätään päälylystysaine samanaikaisesti vaiheen (1) kanssa tai jälkeen.

Vaiheen (1) sekoitusta varten voidaan käyttää mitä tahansa kiinteän tuotteen sekoitinta, kuten esimerkiksi sekoittimia, jotka toimivat joko pienellä tai suurella kierrosnopeudella. Aineosat (A), (B) ja (C) lisätään sekoittimeen edellä annetuissa suhteissa. Kun käytetään suuren kierrosnopeuden sekoittimia (kuten turbosekoittimia), sekoitusvaiheen aikana muodostuva lämpö riittää yleensä saavuttamaan 50 - 70 °C:n lämpötilan.

Voidaan toimia kuitenkin käyttäen sopivasti lämmitettyjä sekoittimia. Jotta saadaan ei-polymeroituvien polaaristen vinyylimonomeerien parempi jakautuminen polyolefiiniin, voi olla edullista, että ensimmäinen vaihe toteutetaan ympäröivässä lämpötilassa (esimerkiksi sekoittaminen käyttäen pientä kierrosnopeutta) ja sitten lisätään sekoituslämpötilaa, kunnes edellä annetut arvot saavutetaan. Kun vaiheessa (1) ei-polymeroituvana polaarisenä vinyylimonomeerina käytetään maleiinihappoanhydridiä, mainittu maleiinihappoanhydridi sulaa ja jakautuu tasaisesti olefiinipolymeerihiukkasten pinnalle ja mahdollisesti edellä

mainittujen hiukkasten huokosten sisälle ja sekoittuu homogeenisesti radikaali-initiaattorin kanssa.

Siten funktionalisimisprosessin lopussa, kun polaarinen monomeeri on maleiinihappoanhydridi, saadaan optimaaliset tulokset polaarisen monomeerin jakautumisen ja funktionalisoidun polyolefiinin tehon kannalta viitaten edellä mainittuihin käyttökohteisiin.

On myös mahdollista käyttää yhdistelmässä maleiinianhydridin kanssa tai sen vaihtoehtoina muita ei-polymeroituvia polaarisia vinyylimonomeereja, jotka ovat nestemäisiä ympäröivässä lämpötilassa tai joiden sulamispiste on alueen 50 - 70 °C ulkopuolella. Siten esimerkkejä ei-polymeroituvista polaarista vinyylimonomeereista, joita voidaan käyttää edullisesti, ovat tyydyttymättömät sykliset anhydritit ja niiden alifaattiset diesterit ja dihappojohdannaiset. Erityisesti maleiinihappoanhydridin lisäksi voidaan käyttää monomeereja, jotka on valittu lineaarisista tai haaroittuneista C₁₋₁₀-dialkyyylimaleaateista, lineaarisista ja haaroittuneista C₁₋₁₀-dialkyylifumaraateista, itakoni-

happoanhydridistä, lineaarisista tai haaroittuneista C₁₋₁₀-itakoniappodialkyyliesteistä, maleiinihaposta, fumaarihaposta, itakonihaposta ja niiden seoksista. Kuten edellä on todettu, vaiheen (1) aikana saavutetuissa lämpötiloissa radikaali-initiaattori ei ole aktiivinen, so. se ei voi pohjimmiltaan reagoida polyolefiinipolymeerin kanssa radikaalien muodostamiseksi pitkin polymeeriketjuja. Vaiheen (1) jälkeen tai sen kanssa samanaikaisesti voidaan lisätä aineita, joiden tarkoitus on päällystää polymeerihukkaset, kuten esimerkiksi parafiinivahoja, öljyjä ja epoksihartseja. Päällystysaineet on edullista lisätä vaiheen (1) jälkeen. Mainitut aineet tuottavat tämän keksinnön konsentraateille paremman stabiilisuuden ajan mittaan ja ne toimivat polaaristen vinyylimonomeerien laimennusaineena funktionalisomisvaiheen aikana, estäen siten mainittujen monomeerien haihtumisen edellä mainitun vaiheen aikana.

Erityisiä esimerkkejä mainituista aineista ovat: OIL OB 55 -parafiiniöljy, jota markkinoi ROL; W835 -petroliparafiinivaha, jota markkinoi WITCO CHEMICAL; vaseliiniöljy; EPIKOTE 882 epoksihartsi, jota markkinoi SHELL Chemical Company.

Kun vinyylimonomeerit ja radikaalien muodostaja eivät ole nestemäisiä ≤ 70 °C:n lämpötiloissa, mainittujen lisäaineiden tarttuminen polyolefiiniin varmistetaan käyttäen edellä mainittuja päällystysaineita. Näin valmistetut

konsentraatit sekoitetaan sitten funktionalisoitavien polyolefiinien kanssa, aineiden ollessa edullisesti kuivana ja käyttäen edellä kuvattuja sekoittimia. Funktionalisoitavat polyolefiinit, jotka voivat olla samanlaisia tai erilaisia kuin konsentraateissa käytetyt, voivat olla jauheen, hiutaleiden tai pellettien muodossa. Funktionalisoiminen tapahtuu suulakepuristamalla saadut seokset. Kuitenkin tämän keksinnön konsentraatit voidaan myös lisätä edullisesti käsiteltäessä sulatettuja polymeereja (so. valmistettaessa lopputuotteita). Tässä tapauksessa funktionalisoimisvaihe toteutetaan in situ. Konsentraatit voidaan myös suulakepuristaa niiden ollessa puhtaassa tilassa, so. lisäämättä muuta polymeeriä käsittelyn aikana, erityisesti kun polaaristen vinyylimonomeerien määrä konsentraateissa on 0,05 - 5 paino-%. Tässä tapauksessa saadaan konsentraatissa läsnäolevan olefiinipolymeerin funktionalisoiminen.

Funktionalisoimisvaihe voidaan toteuttaa käyttäen mitä tahansa tunnettua laitetta, joka sopii suulakepuristamiseen ja polymeerijauheiden tai hiukkasten sekoittamiseen sulatetussa tilassa. Suulakepuristaminen toteutetaan lämpötilassa, joka on edullisesti 180 - 250 °C.

Funktionalisoimisvaiheen aikana ei-polymeroituvat polaariset vinyylimonomeerit, jotka on jo dispergoitu polymeerimatriisiin ja eivätkä sen vuoksi ole helposti haihtuvia, oksastetaan pitkin polyolefiiniketjuja tasaisesti jakautuneina yksittäisinä monomeeriyksiköinä. Koska näissä olosuhteissa oksastusreaktio on hyvin tehokas, on mahdollista rajoittaa radikaali-initiaattorin määrää minimiin, joka tarvitaan tätä mainittua reaktiota varten, siten vähentäen voimakkaasti sekundaarisia hajoamis-, haaroittumis- ja/tai silloittumisreaktioita polymeerimatriisissa. Tämän keksinnön menetelmän avulla saatu oksastettu tuote osoittaa edellä mainittujen optimaalisten tarttuvuus- ja yhteensopivuusominaisuuksien lisäksi myös parannettua mekaanista suoritustehoa ja melkein olematonta keltaista värisävyä. Erityisesti tämän keksinnön mukaisesti saadaan funktionalisoituja polyolefiinikomposiittimateriaaleja, joilla on optimaalinen tarttuvuus metalleihin ja niitä voidaan lujittaa lasikuitujen avulla (tai muiden mineraalitäyteaineiden avulla, kuten talkin, kalsiumkarbonaatin, piidioksidin ja kiilteiden avulla) tuottaen siten tuotteita, joilla on hyvät mekaaniset ominaisuudet. Lisäksi konsentraatit ja/tai olefiinipolymeerit, jotka on funktionalisoitu tämän keksinnön konsentraattien avulla, ovat käyttökelpoisia komposiittimateriaalien valmistamiseksi käyttäen polaarisia polymeereja, kuten polyamideja, polyestereitä ja polykarbonaatteja, jolloin mainituilla komposiittimateriaaleilla on optimaaliset mekaaniset ominaisuudet ja iskulujuus.

Tämän keksinnön konsentraattien valmistamiseen käytetyt olefiinipolymeerit ovat jaettujen hiukkasten muodossa, so. jauheiden, hiutaleiden ja pallomaisten hiukkasten muodossa, ja niillä on hyvä - erinomainen pinta-ala (esimerkiksi 20 - 300 m²/g) ja huokoisuus (esimerkiksi huokostilavuus on 7 - 50 % kokonaistilavuudesta).

Yleisesti ottaen edellä mainitut olefiinipolymeerit on valittu kaavan $R-CH=CH_2$ mukaisten olefiinien homopolymeereista ja sekapolymeereista tai niiden seoksista, jolloin mainitussa kaavassa R on vetyatomi tai alkyyli- radikaali, jolla on 1 - 8 hiiliatomia, tai aryyli- radikaali (erityisesti fenyyli). Erityisesti mainittuihin homopolymeereihin ja sekapolymeereihin sisältyvät:

1) isotaktinen ja enimmäkseen isotaktinen polypropeeni;
 2) suuritiheysinen polyeteeni (HDPE), lineaarinen pienitiheysinen polyeteeni (LLDPE) ja pienitiheysinen polyeteeni (LDPE) ovat edullisia;
 3) propeenin kiteiset sekapolymeerit eteenin ja/tai muiden α -olefiinien, kuten 1-buteenin, 1-hekseenin, 1-okteenin ja 4-metyyli-1-penteenin, kanssa, jolloin mainitut sekapolymeerit sisältävät edullisesti 80 - 98 paino-% propeeniä;

4) eteeni/ α -olefiinin elastomeeriset sekapolymeerit ja eteeni/ α -olefiinidieeniterpolymeerit, jotka sisältävät pieniä osuuksia dieeniä, jolloin α -olefiini on edullisesti valittu propeenistä, 1-buteenista, 1-penteenistä, 1-hekseenistä, 4-metyyli-1-penteenistä ja 3-metyyli-1-buteenista. Edellä mainituissa elastomeerisissa sekapolymeereissa yleisimmin dieeneinä läsnä ovat butadieeni, eteeni-norborneeni ja 1,4-heksadieeni;

5) heterofaasiset polymeerit, jotka on saatu peräkkäisen polymeroinnin avulla ja jotka sisältävät propeenin (A) tai edellä olevan kohdan (3) yhden sekapolymeerin homopolymeerifraktion ja edellä olevan kohdan (4) elastomeerisista sekapolymeereista koostuvan sekapolymeerifraktion.

Mainittuja polymeereja voidaan saada käyttäen mitä tahansa tunnettua menetelmää, korkeassa tai matalassa paineessa, kaasufaasissa, suspensiossa tai liuoksessa, tavanomaisten tai suuren saannon tuottavien Ziegler-Natta-katalyyttien tai kromiyhdisteisiin perustuvien katalyyttien läsnäollessa, jotka on tuettu piidioksidi- tai alumiinioksidialustalle, tai radikaali- initiaattoreiden läsnäollessa.

Edullisia olefiinipolymeereja ovat olefiinipolymeerit, joilla on pallo- mainen muoto huokostilavuusfraktion ollessa ≥ 7 %, erityisesti ≥ 20 %.

Hiukkasia, joiden huokostilavuusfraktio on $\geq 20\%$, voidaan saada käyttämällä suuren saannon tuottavia Ziegler-Natta-katalyyttejä, jotka ovat EP-hakemusjulkaisun 0 395 083 esimerkeissä 2, 3 ja 4 kuvattua tyyppiä.

On myös edullista, että yli 40 %:lla polymeerihiukkasen huokosista
5 halkaisija on suurempi kuin 1 μm . Yksittäisten polymeerihiukkasten dimensiot voivat vaihdella laajalla alueella, esimerkiksi 0,1 mm:stä 10 mm:iin.

Polyolefiinit, jotka on tarkoitettu funktionalisoida lisäämällä tämän keksinnön konsentraatteja, on edullisesti valittu edellä mainituista homopolymeereista ja sekapolymeereista, mutta niiden morfologiset tunnuspiirteet,
10 pinta-ala ja huokoisuus eivät ole kuitenkaan erityisen ratkaisevia.

Mitä tahansa vapaita radikaaleja tuottavaa initiaattoria, joka ei ole aktiivinen $\leq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötiloissa, voidaan käyttää tämän keksinnön konsentraattien valmistamiseksi, mutta edullisia ovat initiaattorit, erityisesti peroksidit tai atsojohdannaiset, joiden puoliintumishajoamislämpötila (semidecomposition temperature) on 90 - 240 $^{\circ}\text{C}$. Puoliintumishajoamisaika (semidecomposition time) on edullisesti noin 1 - 60 minuuttia. Tyypillisiä esimerkkejä vapaita radikaaleja tuottavista initiaattoreista, joita voidaan käyttää edullisesti, ovat bentsoyyliperoksidi, di-tert-isobutyyliperoksidi, dikumyyliperoksidi, tert-butyyliperbentsoatti, 2,5-dimetyyli-2,5-bis(tert-butyyliperoksi)heksaani, 2,5-dimetyyli-2,5-bis(tert-butyyliperoksi)heksyyni-3 tai atsobisisobutyronitriili.
20

Funktionalisoitavaan polyolefiiniin lisättävän konsentraatin määrä riippuu ilmeisesti oksastettujen ei-polymeroituvien polaaristen vinyylimonomeerien määrästä, jota toivotaan lopputuotteeseen. Normaalisti ei-polymeroituvien polaaristen vinyylimonomeerien määrä on 0,03 - 5 paino-% perustuen polyolefiinin plus ei-polymeroituvien polaaristen vinyylimonomeerien kokonaismäärään. Esimerkkinä käytettävän konsentraatin määrä edellä mainitun funktionalisointitason saavuttamiseksi vaihtelee välillä 0,1 - 30, edullisesti 0,5 - 30 paino-% perustuen polyolefiinin plus konsentraatin kokonaismäärään.
25

Tietysti riippuen oksastettujen, ei-polymeroituvien polaaristen vinyylimonomeerien konsentraatiosta, joka halutaan saada, ja ei-polymeroituvien polaaristen vinyylimonomeerien määrästä, joka on läsnä konsentraateissa, on myös mahdollista käyttää joissakin käyttökohteissa edellä mainittujen konsentraattien suurempia määriä.
30

Seuraavat esimerkit esitetään tämän keksinnön kuvaamiseksi, mutta ei rajoittamiseksi. Esimerkit 1, 2, 3 ja 6 kuvaavat tämän keksinnön menetelmän mukaisesti funktionalisoitujen polyolefiinien valmistusta, jolloin mai-
35

nituiilla polyolefiineilla on optimaalinen tarttuvuus metalleihin (hiiliteräs). Esimerkki 5 koskee komposiittia, joka on lujitettu lasikuiduilla. Esimerkit 7 ja 8 kuvaavat polyamidiin perustuvan komposiittimateriaalin valmistusta, jolloin mainittu komposiittimateriaali on muutettu iskunkestäväksi heterofaasisen propeenin/eteenin sekopolymeerien avulla, jotka on funktionalisoitu tämän keksinnön mukaisesti. Vertaileva esimerkki 4 osoittaa, että tarttuvuus metalleihin on huomattavasti pienempi, kun olefiinipolymeeri on funktionalisoitu käyttäen menetelmää, joka on erilainen kuin tämän keksinnön menetelmä.

Esimerkki 1

10 Tämän keksinnön konsentraatti valmistetaan käyttäen seuraavia aineita ja sekoitusmenetelmää:

a) VALTEC 7026/XOS -polypropeenihomopolymeerin (saatavissa kaupallisesti yhtiöltä Himont Italia S.r.l.) pallomaisia hiukkasia, joiden huokos-tilavuus vastaa 20 % kokonaistilavuudesta (määritettynä elohopea-absortio-
15 testin avulla), tiivistetty näennäistiheys = $0,38 \text{ g/cm}^3$, ksyleeniin liukenematon fraktio = 96 % painon mukaan ja sulaindeksi M.I./L (ASTM D 1238-82) = 20 g/10 min;

b) maleiinihappoanhydridiä;

c) Trigonox C -tert-butyyliperbentsoaattia, jota markkinoi AKZO
20 CHEMIE;

d) propeenin/eteenin satunnaissekapolymeeria, jonka eteenipitoisuus = 3,4 - 4,2 paino-%, sulamislämpötila (määritettynä DSC:n avulla) = 146°C , sulaindeksi M.I./L = 9 g/10 min;

e) eteenin/propeenin elastomeeria, joka on täysin liukoinen ksyleeniin 25°C :n lämpötilassa ja jonka eteenipitoisuus = 56 paino-%, viskositeetti Mooney ML 1+4 100°C :ssa = 40.
25

Turbosekoittimeen GENERAL/MEC GTM 110 Turbomixer (2 000 rpm), joka on varustettu uppokoettimella lämpötilan jatkuvaa seuraamista varten, lisätään typpivirrassa 94 osaa painon mukaan VALTEC 7026/XOS
30 -polypropeenihomopolymeeria, 1 osaa painon mukaan peroksidia ja 5 osaa painon mukaan maleiinihappoanhydridiä, sekoittaen sisältöä typpivirrassa, kunnes lämpötila saavuttaa 60°C sekoituksesta johtuen. Sitten mainittu sekoittaminen keskeytetään ja sisällön annetaan jäähtyä, jolloin saadaan maleiinihappoanhydridin ja peroksidin konsentraatti.

35 Tämän keksinnön funktionalisoitu polyolefiini valmistetaan seuraavan menetelmän mukaan:

Painon mukaan 3 osaa edellä valmistettua konsentraattia sekoitetaan kuivana (ympäröivässä lämpötilassa) 97 osan kanssa painon mukaan pellettiseosta, joka on saatu suulakepuristamalla 87 osaa painon mukaan propeenin/eteenin satunnaissekapolymeeria ja 10 osaa painon mukaan eteenin/propeenin elastomeeria. Näin saatu kuiva seos lisätään Brabender Data Processor Plasticorder suulakepuristimeen, malli PLD 651, 200 °C:n lämpötilassa ja pelletöidään.

Tulokseksi saatua tuotetta (Polypropeeniliima = PPA) käytetään metallipintojen päällystämiseen niiden suojaamiseksi korroosiolta käyttäen seuraavia aineita:

- hiekalla käsiteltyä hiiliteräslevyä;
- 12-04 Prododin First-coat'ia, joka on nestemäinen, kaksikomponenttia käsittävä epoksipohjamaali, joka on yhtiön T.I.B tuottama;
- heterofaasista propeenin/eteenin sekapolymeeria, jonka eteenipitoisuus = 8 paino-%, 14 % uuttuu ksyleeniin 25 °C:ssa ja M.I./L = 0,8 g/10 min.

Teräslevy kuumennetaan 80 °C:n lämpötilaan ja päällystetään epoksipohjamaalilla noin 80 µm:n paksuudelta; sitten levy kuumennetaan 190 - 200 °C:n lämpötilaan ja päällystetään 400 µm:n paksuudelta PPA-kalvolla, joka on saatu edellä BRABENDER PLD 651 -suulakepuristimella, joka on varustettu litteän kalvon suulakkeella, 200 °C:n lämpötilassa. Sitten myös 200 °C:n lämpötilassa ja käyttäen samaa menetelmää levitetään noin 2 000 µm:n paksuinen heterofaasinen propeenin/eteeni-sekapolymeerikalvo. Tulokseksi saatu tuote puristetaan telan avulla eri kerrosten tiivistämiseksi toisiinsa ja ilmakuplien välttämiseksi.

Tarttuvuustesti 23 °C:n ja 120 °C:n lämpötilassa menetelmän DIN 30670 mukaan (peeling-kulma 90°) toteutetaan käyttäen edellä saatua näytettä. Saatiin seuraavat tulokset vastaavassa järjestyksessä: > 30 N/mm (suikale ei erottunut, mutta se antoi myöten) ja 10 N/mm.

30 **Esimerkki 2**

Esimerkin 1 ainekset ja menetelmät ovat samat, paitsi että käytettävä pellettiseos saadaan suulakepuristamalla 67 osaa painon mukaan propeenin/eteeni-satunnaissekapolymeeria ja 30 osaa painon mukaan eteenipropeenin-elastomeeria.

35 Tarttuvuustesti 23 °C:n ja 120 °C:n lämpötilassa tuotti seuraavat tulokset vastaavassa järjestyksessä: > 25 N/mm ja 9 N/mm.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 ainekset ja menetelmät ovat samat, paitsi että käytettävä peroksidi on Trigonox 101-50 Dpd 2,5-dimetyyli-2,5-bis(tert-butyyliperoksi)heksaani ja eteeni/propeen- elastomeerin sijasta käytetään heterofaasisia eteeni/propeen- sekapolymeeria, joka sisältää 23 paino-% eteeniä ja 25 paino-% ksyleeniin uuttuvaa ainetta ja sen M.I./L = 10 g/10 min. Lisäksi tässä testissä käytettävä pellettiseos (97 % painon mukaan) saatiin suulakepuristamalla 48,5 osaa painon mukaan samaa satunnaissekapolymeeria kuin esimerkissä 1 ja 48,5 osaa painon mukaan edellä mainittua heterofaasisia sekapolymeeria.

Tarttuvuustestin tulokset 23 °C:n ja 120 °C:n lämpötilassa vastaavassa järjestyksessä ovat seuraavat: > 30 N/mm (suikale antoi myöten) ja 8 N/mm.

Esimerkki 4 (vertailu)

Esimerkin 1 ainekset ja menetelmät ovat samat paitsi, että aineiden sekoittaminen turbosekoittimessa toteutetaan siten, että lämpötila ei nouse yli 25 °C:n. Tarttuvuustesti 23 °C:n ja 120 °C:n lämpötilassa tuotti hyvin matalat arvot, so. matalammat kuin 1 N/mm.

Esimerkki 5

Sekoitetaan 0,5 osaa painon mukaan konsentraattia, joka koostuu esimerkin 1 aineksista, paitsi että se on saatu suurinopeuksisella sekoittimella 60 °C:n lämpötilassa, 30 osan kanssa painon mukaan CP 713 -lasikuituja ja 69,5 osan kanssa painon mukaan polypropeenihomopolymeeria, jonka isotaktinen indeksi on 96,5 % ja M.I./L = 11 g/10 min. Sitten seos suulakepuristetaan 250 °C:n lämpötilassa yhden ruuvin Bandera 19 -suulakepuristimella. Saa- dusta tuotteesta analysoitiin seuraavat fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet: vetomurtolujuus (ASTM D 638) = 70,7 MPa, HDT 1820 KPa:ssa (ASTM D 648) = 146 °C, lovettu (notched) IZOD -isku -20 °C:ssa (ASTM D 256) = 74,4 J/m, taivutusviruminen (ASTM D 2990) = 1,8 % (etäisyys tukien välillä 4 cm, 120 °C:n lämpötilassa 8 tunnin ajan paineen ollessa 100 kg/cm²).

Esimerkki 6

Valmistetaan konsentraatti esimerkin 1 menetelmän mukaan paitsi, että käytetään 92 osaa painon mukaan VALTEC 7026/XOS -tuotetta, 5 osaa painon mukaan maleiinihappoanhydridiä ja 2 osaa painon mukaan Trigonox 101-50 Dpd-tuotetta. Kun lämpötila saavuttaa 60 °C:n, lisätään 1 osa painon mukaan W 835 -parafiinivahaa ja sekoittamista jatketaan joitakin minuutteja,

sitten sekoittaminen keskeytetään ja seoksen annetaan jäähtyä. Sitten 3,6 osaa näin valmistettua konsentraattia sekoitetaan suoraan suulakepuristimessa 96,4 osan kanssa painon mukaan Rigidex HD 6070 HDPE-tuotetta, jonka on tuottanut BP ja jonka MIE-arvo = 3,6 g/10 min (ASTM D 1238), kahden ruuvin Berstorff -suulakepuristimessa, joka on varustettu kahdella syöttökanavalla. Ensimmäisessä syöttökanavassa, joka sijaitsee ruuvin alussa, syötetään HDPE ja toisessa syöttökanavassa, joka sijaitsee noin 15 ruuvin halkaisijan etäisyydellä, konsentraatti lisätään ja se joutuu suoraan kosketukseen sulatetun polyeteenin kanssa. Ruuvin nopeus on 250 rpm ja sulatetun polymeerin lämpötila on 240 °C. Saadaan tarttuva polyeteeni pellettimuodossa. Mainittua tarttuvaa polyeteeniä käytetään metallipintojen päällystämiseksi niiden suojaamiseksi korroosiolta käyttäen seuraavia aineita:

- hiekalla käsiteltyä hiiliteräslevyä;
- OLE' -kaksikomponenttista nestemäistä epoksipohjamaalia, jonka on tuottanut Veneziani;
- tarttuvaa polyeteeniä;
- HDPE NCPE 6060 -polyeteeniä, jonka on tuottanut Neste ja jonka MIE-arvo = 0,3 g/10 min.

Teräslevy kuumennetaan 70 - 80 °C:n lämpötilaan ja päällystetään 40 µm:n paksuudelta epoksipohjamaalilla. Sitten levy kuumennetaan 200 °C:n lämpötilaan ja päällystetään 300 µm:n paksuisella edellä saadun tarttuvan polyeteenin kalvolla. Tarttuvalla aineella päällystetty levy kuumennetaan 225 °C:n lämpötilaan ja mainitun levyn päälle kerrostetaan kolme kerrosta sulatettua HDPE NCPE 6060:n suikaletta, joiden paksuus on 800 µm ja jotka on saatu 250 °C:n lämpötilassa samalla suulakepuristimella. Päällystetty teräslevy puristetaan käyttäen telaa eri kerrosten tiivistämiseksi ja ilmakuplien välttämiseksi.

Tarttuvuustesti toteutetaan käyttäen näin saatua näytettä 23 °C:n ja 100 °C:n lämpötilassa ja käyttäen edellä kuvattuja menetelmiä, jolloin saadaan seuraavat tulokset: 23 N/mm ja 6 N/mm vastaavassa järjestyksessä.

Esimerkki 7

Valmistetaan konsentraatti, joka sisältää 94 osaa painon mukaan heterofaasista propeenii/eteeni-sekapolymeeria (eteenipitoisuus: 22 % painon mukaan, sulaindeksi M.I./L = 0,7 g/10 min), 5 osaa painon mukaan maleiin-happoanhydridiä ja 1 osaa painon mukaan 2,5-dimetyyli-2,5-bis(t-butyyliperoksi)heksaania esimerkin 1 menetelmän mukaan. Sen jälkeen lisä-

tään 6 osaa painon mukaan mainittua konsentraattia ja 24 osaa painon mukaan edellä mainittua heterofaasista sekapolymeeria ensimmäiseen suppiloon, joka sijaitsee BUSS-70 -suulakepuristimen ensimmäisessä osassa, samalla kun 70 osaa painon mukaan PA 6 RADILON 6 -polyamidia, jota markkinoi Radici ja jonka vetolujuus = 47 MPa, lovettu Izod -kimmolujuus 0 °C:ssa = 45 J/m, lisätään toiseen suppiloon, joka sijaitsee suulakepuristimen keskellä. Suulakepuristimen lämpötila on 200 °C ensimmäisen ja toisen suppilon välillä ja 250 °C toisen suppilon ja ulostulon välillä.

Saadaan komposiittimateriaali, jonka vetolujuus on = 42 MPa ja lovettu Izod iskulujuus 0 °C:ssa = 280 J/m.

Esimerkki 8

Lisätään 6 osaa painon mukaan esimerkissä 7 saatua konsentraattia, 24 osaa painon mukaan heterofaasista propeenii/eteeni-sekapolymeeria (eteenipitoisuus: 22 % painon mukaan, sulaindeksi M.I./L = 0,7 g/10 min) ja 70 osaa painon mukaan PA 6 RADILON 6 -polyamidia esimerkissä 7 käytetyn suulakepuristimen ensimmäiseen suppiloon, jossa ne sekoitetaan ja suulakepuristetaan 250 °C:n lämpötilassa. Saadaan komposiittimateriaali, jonka vetolujuus on = 43 MPa ja lovettu Izod -kimmolujuus 0 °C:n lämpötilassa = 320 J/m.

Patenttivaatimukset

1. Konsentraatti, joka on sopiva funktionalisoitujen polyolefinien valmistamiseksi, missä mainittu konsentraatti sisältää olefiinipolymeerihiukkasia, jotka on päälyllystetty ainakin pinnalta ja mahdollisesti huokosten sisältä lisäaineiden seoksella, t u n n e t t u siitä, että se sisältää mainittujen olefiinipolymeerihiukkasten, missä olefiinipolymeeri on valittuna homo- tai sekapomeereistä, joissa olefiinilla on kaava $R-CH=CH_2$, tai niiden seoksesta, missä R on vetyatomi, alkyyliradikaali, missä on 1 - 8 hiiliatomia, tai aryyliiradikaali, lisäksi:
 - A) 0,05 - 30 paino-%, perustuen konsentraatin kokonaispainoon, yhtä tai useampaa ei-homopolymeroituvaa vinyylimonomeeria valittuna seuraavista: maleiinihappoanhydridi, lineaariset tai haaroittuneet C_{1-10} -dialkyylimaleaatit, lineaariset tai haaroittuneet C_{1-10} -dialkyylifumaraatit, itakoni-
happoanhydridi, lineaariset tai haaroittuneet C_{1-10} -itakoni-
happodialkyylesterit, maleiinihappo, fumaarihappo ja itakoni-
happo;
 - B) 0,05 - 30 mooli-% suhteessa (A):han peroksiedeja tai atsojohdannaisia, jotka eivät ole aktiivisia lämpötilassa 70 °C tai sen alapuolella; ja mahdollisesti
 - C) 0,1 - 5 paino-%, perustuen konsentraatin kokonaispainoon, päälyllystysainetta valittuna parafiinivahojen, öljyjen ja epoksihartsien joukosta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen konsentraatti, t u n n e t t u siitä, että olefiinipolymeeri on pallomaisten hiukkasten muodossa, joiden huokostilavuuden fraktio on ≥ 7 %.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen konsentraatti, t u n n e t t u siitä, että olefiinipolymeeri on valittu ryhmästä, joka koostuu isotaktisesta tai pääasiallisesti isotaktisesta polypropeenista, propeenin kiteisistä sekapolymeereistä eteenin ja/tai muiden α -olefinien kanssa, jolloin mainitut sekapolymeerit sisältävät 80 - 98 paino-% propeeniiä, suuritiheyksistä, lineaarista pienitiheyksistä tai pienitiheyksistä polyeteeniä.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen konsentraatti, t u n n e t t u siitä, että radikaali-initiaattorin puoliintumishajoamislämpötila on 90 - 240 °C ja puoliintumishajoamisaika on 1 - 60 minuuttia.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen konsentraatti, t u n n e t t u siitä, että vapaita radikaaleja tuottava initiaattori on valittu ryhmästä, joka koostuu bentsoyyliperoksidista, di-tert-butyyliperoksidista, dikumyyliperoksidista, tert-butyyliperbentsoaatista, 2,5-dimetyyli-2,5-bis(tert-butyyliperoksi)-heksaa-

nista, 2,5-dimetyyli-2,5-bis(tert-butyyliperoksi)-3-heksyynistä ja atsobisisobutyronitriilistä.

6. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisten konsentraattien valmistamiseksi, *t u n n e t t u* siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:

5 1) sekoitetaan 50 - 70 °C:en lämpötilassa hiukkasmuodossa olevan olefiinipolymeerin, missä olefiinipolymeeri on valittuna homo- tai sekapolymeereistä, joissa olefiinilla on kaava $R-CH=CH_2$, tai niiden seoksesta, missä R on vetyatomi, alkyyliradikaali, missä on 1 - 8 hiiliatomia, tai aryyli- radikaali, kanssa:

10 A) 0,05 - 30 paino-%, perustuen konsentraatin kokonaispainoon, yhtä tai useampaa ei-homopolymeroituvaa vinyylimonomeeria valittuna seuraavista: maleiinihappoanhydridi, lineaariset tai haaroittuneet C_{1-10} -dialkyylimaleaatit, lineaariset tai haaroittuneet C_{1-10} -dialkyylifumaraatit, itakoni-
happoanhydridi, lineaariset tai haaroittuneet C_{1-10} -itakoni- happodialkyyliesterit, maleiinihappo, fumaarihappo ja itakoni- happo;

15 B) 0,05 - 30 mooli-% suhteessa (A):han peroksideoja tai atso- johdannaisia, jotka eivät ole aktiivisia lämpötilassa 70 °C tai sen alapuolella; ja mahdollisesti

20 2) lisätään vaiheen 1) jälkeen 0,1 - 5 paino-%, perustuen konsent- raatin kokonaispainoon, päällystysainetta valittuna parafiinivahojen, öljyjen ja epoksi- hartsien joukosta.

25 7. Menetelmä 2 - 10 hiiliatomia sisältävien α -olefiinien homopolymeerien ja sekapolymeerien funktionalisoimiseksi, *t u n n e t t u* siitä, että sekoite- taan mainitut homopolymeerit ja sekapolymeerit patenttivaatimuksen 1 mukai- sen konsentraatin kanssa ja suulakepuristetaan näin saatu seos tai suulakepu- ristetaan edellä saatu konsentraatti puhtaassa tilassa.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, *t u n n e t t u* siitä, että konsentraattia lisätään funktionalisoitavaan polyolefiiniin määrä, joka on 0,1 - 30 paino-% perustuen polyolefiinin plus konsentraatin kokonaispainoon.

Patentkrav

1. Koncentrat, vilket lämpar sig för framställning av
5 funktionaliserade polyolefiner, varvid nämnda koncentrat innehåller olefinpolymerpartiklar, vilka är överdragna åtminstone på ytan och eventuellt på insidan av porerna med en blandning av tillsatsämnen, kännetecknat av att det förutom nämnda olefinpolymerpartiklar, där olefinpolymeren är vald från homo- eller kopolymerer, i vilka olefinen har formeln $R-CH=CH_2$, eller från
10 blandningar av dessa, där R är en väteatom, en alkylradikal med 1-8 kolatomer, eller en arylradikal, innehåller:

A) 0,05-30 vikt-% baserat på koncentratets totalvikt av en eller flera icke-homopolymeriserande vinylmonomerer valda från följande: maleinsyra-anhydrid, lineära eller förgrenade C_{1-10} -dialkylmaleater, lineära eller förgrenade
15 C_{1-10} -dialkylfumarater, itakonsyraanhydrid, lineära eller förgrenade C_{1-10} -itakonsyradialkylestrar, maleinsyra, fumarsyra och itakonsyra;

B) 0,05-30 mol-% i förhållande till (A) av peroxider eller azoderivat, vilka inte är aktiva vid en temperatur på eller under 70 °C; och eventuellt

C) 0,1-5 vikt-% baserat på koncentratets totalvikt av en
20 överdragssubstans som är vald från gruppen paraffinvax, oljor och epoxiharts.

2. Koncentrat enligt patentkrav 1, kännetecknat av att olefinpolymeren förekommer i form av sfäriska partiklar, vilkas porvolymfraktion är $\geq 7\%$.

3. Koncentrat enligt patentkrav 2, kännetecknat av att
25 olefinpolymeren är vald från gruppen bestående av isotaktiskt eller huvudsakligen isotaktiskt polypropen, kristallina kopolymerer av propen med eten och/eller andra α -olefiner, varvid nämnda kopolymerer innehåller 80-98 vikt-% propen, polyeten med hög densitet, lineärt polyeten med låg densitet eller polyeten med låg densitet.

30 4. Koncentrat enligt patentkrav 1, kännetecknat av att radikalinitiatorns halveringssönderdelningstemperatur är 90-240 °C och halveringssönderdelningstiden är 1-60 minuter.

5. Koncentrat enligt patentkrav 1, kännetecknat av att initiatoren som alstrar fria radikaler är vald från gruppen bestående av bensoylperoxid, di-tert-butyl-peroxid, dikumylperoxid, tert-butylperbensoat, 2,5-dimetyl-2,5-bis(tert-butylperoxi)-hexan, 2,5-dimetyl-2,5-bis(tert-butylperoxi)-3-hexyn och
35

azobisisobutyronitril.

6. Förfarande för framställning av koncentrat enligt patentkrav 1, kännetecknat av att det omfattar följande steg:

1) vid en temperatur på 50-70 °C blandas en olefinpolymer i partikelform, där nämnda olefinpolymer är vald från homo- eller kopolymerer, i vilka olefinen har formeln $R-CH=CH_2$, eller från blandningar av dessa, där R är en väteatom, en alkylradikal med 1-8 kolatomer, eller en arylradikal, med:

A) 0,05-30 vikt-% baserat på koncentratets totalvikt av en eller flera icke-homopolymeriserande vinylmonomerer valda från följande: maleinsyraanhydrid, lineära eller förgrenade C_{1-10} -dialkylmaleater, lineära eller förgrenade C_{1-10} -dialkylfumarater, itakonsyraanhydrid, lineära eller förgrenade C_{1-10} -itakonsyradialkylestrar, maleinsyra, fumarsyra och itakonsyra;

B) 0,05-30 mol-% i förhållande till (A) av peroxider eller azoderivat, vilka inte är aktiva vid en temperatur på eller under 70 °C; och eventuellt

2) tillsätts efter steg 1) 0,1-5 vikt-% baserat på koncentratets totalvikt av en överdragssubstans som är vald från gruppen paraffinvax, oljor och epoxiharts.

7. Förfarande för funktionalisering av homopolymerer och kopolymerer av α -olefiner som innehåller 2-10 kolatomer, kännetecknat av att nämnda homopolymerer och kopolymerer blandas med ett koncentrat enligt patentkrav 1 och den sålunda erhållna blandningen extruderas eller ovan erhålla koncentrat extruderas i rent tillstånd.

8. Förfarande enligt patentkrav 1, kännetecknat av att koncentratet tillsätts i polyolefinen som skall funktionaliseras i en mängd som är 0,1-30 vikt-% baserat på polyolefinens och koncentratets totalvikt.

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

TUTKIMUSRAPORTTI

Patentti- ja innovaatiolinja

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS C 08K 5/00, C 08L 23/00, C 08J 3/22
932443	
	☐ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut FI
C 08F 8/46, 255/00-02, C 08L 23/10 - ,51/06, C 08K 5/09, 9/00-04, C 08J 3/22, 7/00-16
☐ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto
☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT		
Kategoria^{*)}	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
	FI A 910327 C 08F 255/00	
	WO A 90/13582 C 08F 255/00	
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys	Tutkija	
20.11.2002	Erkki Koistinen	