
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7900503**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van thermoplastisch elastomeer.**
- ⑤1 Int.Cl³: C08L23/02.
- ⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7900503.
- ②2 Ingediend 23 januari 1979.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 25 juli 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Stamcarbon B.V.

Uitvinder: Herman A.J. SCHEPERS te Stein

1

3052

WERKWIJZE VOOR HET BEREIDEN VAN EEN THERMOPLASTISCH ELASTOMEER

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een thermoplastisch elastomeer door mengen van een rubberachtig copolymeer van etheen, een andere α -alkeen en eventueel een of meer polyenen met een kristallijn polyolefine.

5 Thermoplastische elastomeren bestaande uit een rubberachtig copolymeer van etheen en een kristallijn polyolefine zijn bekend uit European Polymer Journal 11 (1975), pag. 837 en uit het Amerikaans octrooischrift 3.851.411. De eigenschappen van deze mengsels kunnen slechts binnen beperkte grenzen worden gevarieerd, voornamelijk door
10 variatie in de verhouding tussen het rubberachtige copolymeer en het kristallijn polyolefine. Verandering van de verhouding betekent dat alle eigenschappen veranderen, ten dele in gunstige zin, maar ook in ongunstige zin. Zo neemt bij toename van het gehalte kristallijn polyolefine de stijfheid, hardheid en smeltindex toe, maar de taatheid
15 bij lage temperatuur en de blijvende vervorming na deformatie worden slechter. De variatiemogelijkheden in het type rubberachtig copolymeer- of kristallijn polyolefine zijn beperkt. Toepassing van een kristallijn polyolefine met een lager molecuulgewicht geeft weliswaar een hogere smeltindex en dus een verbeterde verwerkbaarheid, maar dit gaat ten
20 koste van de stijfheid, sterkte en taatheid. Toepassing van een rubberachtig copolymeer van etheen met een lager molecuulgewicht geeft eveneens een hogere smeltindex maar daarnaast een duidelijke afname van de stijfheid, sterkte en hardheid.

Uit het Duitse Offenlegungsschrift 2316614 is bekend om

790 0503

- een carbonzuur op een thermoplast, een elastomeer of op een mengsel van beide te enten voor het bereiden van smeltkleefstoffen. Bij voorkeur wordt de thermoplast geënt met acrylzuur, waarbij deze een zeer hoge smeltindex verkrijgt. Deze hoge smeltindex is noodzakelijk bij het
- 5 toepassen van de kleefstof.
- De smeltindex (MFR) van dit geënte polymeer ligt tussen 1 en 1.000, bij voorkeur tussen 10 en 250 en is in het bijzonder tenminste 25 tot 300 % hoger als die van het uitgangsmateriaal (Een MFR van 10 komt overeen met een smeltindex van 30 gemeten bij 230 °C en 2,16 kg).
- 10 Vanwege deze eisen is het polymeer tenminste met 4 gew.% acrylzuur gemodificeerd. Zoals hierna in de voorbeelden zal worden aangetoond bezitten produkten met hoge smeltindices zeer slechte mechanische eigenschappen. Uit deze voorbeelden blijkt zelfs dat deze eigenschappen aanzienlijk slechter zijn dan die van de ongemodificeerde mengsels.
- 15 Volgens de uitvinding worden daarentegen produkten verkregen met zeer goede mechanische eigenschappen.

Het doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een thermoplastisch elastomeer dat een verbeterd optimum geeft van de belangrijkste eigenschappen zoals stijfheid, hardheid, sterkte, taaiheid

20 bij lage temperatuur en goede verwerkbaarheid.

Dit wordt bereikt doordat het rubberachtig copolymeer van etheen, een ander α -alkeen en eventueel een of meer polymeren is omgezet met een onverzadigd carbonzuur. Dit onverzadigd carbonzuur is bij voorkeur meerbasisch en kan worden toegepast als zuur, anhydride

25 of halfester. Het rubberachtige copolymeer vertoont na de omzetting een gelgehalte dat gemeten in benzeen bij voorkeur groter is als 50 gew.% en in het bijzonder groter als 65 gew.%, en dat gemeten in tetrahydrofuran groter is als 5 gew.%, en in het bijzonder groter als 7,5 gew.%. Het is gebleken dat dit een optimale combinatie van mechanische eigenschappen

30 en verwerkbaarheid oplevert.

In het bijzonder mengt men 30-90 gew.delen van het eventueel reeds omgezette rubberachtig etheencopolymeer met 10-70 gew.delen kristallijn polyolefine. De grootste voorkeur gaat uit naar mengsels waarin meer als 60 gew.% rubberachtig polymeer aanwezig is.

Verder verdient het de voorkeur dat het in het mengsel opgenomen kristallijn polyolefine eveneens is omgezet met een onverzadigd carbonzuur aangezien daardoor de meest gunstige resultaten worden verkregen. Dit kan het doelmatigst geschieden door een mengsel van
 5 rubberachtig copolymeer en kristallijn polyolefine om te zetten met het onverzadigd carbonzuur.

Door de omzetting met het onverzadigde carbonzuur, (eventueel het anhydride of de halfester ervan) worden de mengsels stijver, harder en sterker bij kamertemperatuur, taaier bij hogere temperaturen en
 10 behouden langer een redelijke stijfheid bij temperatuursverhoging. Tevens is de relatie tussen smeltviscositeit en afschuifsnelheid zodanig gunstiger dat ook bij lage smeltindex (lage afschuifsnelheid) een goede verwerkbaarheid (hoge afschuifsnelheid) kan worden verkregen. Naast de hierboven genoemde verbeterde eigenschappen verkrijgen de
 15 mengsels nog een aantal andere aantrekkelijke eigenschappen zoals een sterk verbeterde hechting op metalen, een betere hechting op vulstoffen, een verbeterde lakbaarheid en een grotere olie-bestendigheid.

Indien men de hoeveelheden onverzadigd carbonzuur in het rubberachtig copolymeer en het kristallijn polyolefine onafhankelijk
 20 van elkaar wil kiezen, dienen de betreffende omzettingen apart uitgevoerd te worden. Het is echter van voordeel het omzetten tijdens de mengprocedure uit te voeren, onder meer omdat daardoor een processtap wordt geëlimineerd.

Het volgens de uitvinding toegepaste rubberachtige etheen-
 25 copolymeer bestaat uit etheen en een α -alkeen met 3 tot 6 koolstofatomen. Het etheengehalte ligt bij voorkeur tussen 55 en 80 gew.%, in het bijzonder tussen 60 en 75 gew.%, terwijl de treksterkte van het rubberachtige copolymeer bij voorkeur tenminste 50 kg/cm^2 is.

Het rubberachtig copolymeer kan eveneens een of meer polyenen
 30 bevatten, in het bijzonder niet geconjugeerde diënen met 6 tot 12 koolstofatomen. De hoeveelheid polyeen kan variëren van 0,01 tot 5 mol.%, doch ligt bij voorkeur tussen 0,5 en 3,5 mol.%. De polyenen die de meeste voorkeur verdienen om te worden toegepast in de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, zijn diënen met een zodanige
 35 structuur dat slechts een dubbele binding ingebouwd wordt in het

790 05 03

polymeer en de andere vrijelijk ter beschikking is voor eventuele omzetting met het onverzadigd carbonzuur. Dubbele bindingen, die goed worden ingebouwd zijn eindstandige ongestoorde dubbele bindingen of dubbele bindingen in een gespannen ringsysteem zoals bijvoorbeeld in een norborneenring. De dubbele binding die niet wordt ingebouwd kan afkomstig zijn van een niet gespannen ringsysteem (b.v. dicyclopentadien), van een alkylideengroep (b.v. ethylideennorborneen) of en bij voorkeur van een alkenylgroep en is in dit laatste geval dus niet rechtstreeks in of aan een ringsysteem gebonden. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn 2-propenylnorborneen, 2-butenylnorborneen, 1,5-heptadien en 1,4-hexadien.

De beste resultaten worden bereikt indien het getalgemiddeld molecuulgewicht van het rubberachtig copolymeer ligt tussen 50.000 en 200.000.

Volgens de werkwijze van de uitvinding wordt in het mengsel een al dan niet met een onverzadigd carbonzuur omgezet polyolefine toegepast. Dit polyolefine kan zowel polyetheen, polypropeen, polybuteen, als poly-4-methylpenteen-1 zijn, doch de voorkeur gaat sterk uit naar isotaktisch polypropeen met een kristalliniteit van tenminste 25 gew.% of mengsels daarvan met polyetheen. Naast de homopolymeren kunnen ook copolymeren van propeen met ondergeschikte hoeveelheden van een comonomeer, zoals etheen worden toegepast.

Het onverzadigd carbonzuur is bij voorkeur meerbasisch en kan als zuur, anhydride of halfester worden toegepast. Als voorbeelden kunnen worden genoemd: maleïnezuur, fumaarzuur, itaconzuur, maleïneanhydride, monoethylester van fumaarzuur, monomethylester van maleïnezuur en bicyclo [2,2,1] hept-5-ene-2,3 dicarbonzuuranhydride. Naast het onverzadigde carbonzuur waarmee de rubber of het mengsel wordt omgezet kunnen nog andere monomeren in ondergeschikte hoeveelheden aanwezig zijn. Deze hoeveelheden zullen bij voorkeur onder de 25 gew.%, in het bijzonder onder de 10 gew.% blijven. Indien een meerbasisch, onverzadigd carbonzuur wordt gekozen, is bij voorkeur slechts een ondergeschikte hoeveelheid van een eenvoudig, onverzadigd carbonzuur of ander vinylmonomeer aanwezig. Deze hoeveelheid bedraagt ten hoogste 25 gew.%,

790 0503

in het bijzonder 10 gew.%. De meeste voorkeur verdient het gebruik van het onverzadigd carbonzuur zonder dat andere onverzadigde monomeren aanwezig zijn.

Voor de omzetting van het rubberachtig copolymeer en eventueel
5 het kristallijne polyolefine met het onverzadigd carbonzuur kunnen de gebruikelijke werkwijzen worden toegepast. Deze worden uitgevoerd in suspensie, in oplossing of in massa. De omzetting kan verder worden uitgevoerd door toevoeging van een radicaal-leverancier zoals een peroxyde of een hydroperoxyde of door bestralen. De grootste voorkeur gaat
10 echter uit naar een thermische omzetting in massa, die zowel onder dynamische als statische condities kan plaatsvinden. Bij het werken op kleine schaal hebben de statische condities de voorkeur wanneer van poedervormige grondstoffen uitgegaan kan worden. Deze kunnen dan bij kamertemperatuur in elke verhouding eenvoudig gemengd worden, en ver-
15 volgens in een af te sluiten reactiekamer gebracht worden voor de omzetting. Bij bereiding op grote schaal hebben de dynamische condities voorkeur. Dynamische menging van het carbonzuur en/of derivaten met het rubberachtig copolymeer en eventueel het kristallijn polyolefine vergt gezien de viscositeit van de polymere grondstoffen hoge
20 temperaturen met als gevolg hoge drukken. Deze omstandigheden kunnen in een extruder of internal mixer worden bereikt.

Bij de thermische omzetting in massa hebben de polymere grondstoffen zowel een sterke neiging om te vernetten als om af te breken. Door juiste keuze van de polymere grondstoffen en aanpassing
25 van de omzettingscondities kunnen de moleculaire veranderingen van de polymere grondstoffen binnen de gewenste grenzen blijven, bij behoud van een voldoende hoge omzettingsgraad. Het kan bijvoorbeeld voor het verkrijgen van een betere verwerkbaarheid van voordeel zijn enige afbraak toe te laten. Dit wordt bereikt door een hogere omzettings-
30 temperatuur toe te passen. De omzetting vindt bij voorkeur onder inerte condities d.w.z. in afwezigheid van zuurstof plaats. Het is bijzonder verrassend te constateren dat terwijl polypropreen bij omzetting met onverzadigde carbonzuren een snelle en grote toename laat zien van de smeltindex hetgeen duidt op een snelle afbraak van de polymeer-

790 05 03

moleculen, dit verschijnsel goed in de hand te houden is in aanwezigheid van het rubberachtig etheencopolymeer.

Voor de omzetting met het onverzadigd carbonzuur ervan is onverzadiging in de polymere grondstoffen niet noodzakelijk. Wel kan de omzetting er door bevorderd worden met als resultaat hogere rendementen. Ook de omzettingstemperatuur is van belang, deze dient bij voorkeur tussen 180 en 400 °C te liggen; in het bijzonder tussen 250 en 350 °C. Naarmate de temperatuur hoger is kan met een kortere omzettingstijd volstaan worden. De omzettingstijden liggen in het algemeen tussen 0,5 en 60 minuten. Indien men optimale waarden voor de taaiheid bij lage temperaturen wenst te bereiken, voert men de omzetting uit tussen 250 en 300 °C gedurende 2 tot 60 minuten.

De mengsels volgens de uitvinding kunnen indien gewenst ge vulkaniseerd worden door reactie met méérfunctionele amines of metaalzouten. Hierdoor wordt de verwerkbaarheid echter aanzienlijk verslechterd of gaat zelfs geheel verloren.

Na de omzetting kan afhankelijk van de structuur waarin het carbonzuur is toegepast een zuur, anhydride of halfester worden verkregen, verbonden met het polymeer. Bij de omzetting wordt bij voorkeur de anhydridevorm gekozen. Omdat echter de zuurvorm de beste resultaten oplevert qua eigenschappen wordt de anhydridevorm liefst omgezet in de zuurvorm bijvoorbeeld door hydrolyse met heet aangezuurd water.

De gunstige effecten van de zuur-groepen verkregen door de omzetting worden waarneembaar bij een gehalte van tenminste 0,1 gew.%, in het bijzonder 0,2 gew.%, terwijl meer als 10 gew.% geen effect meer oplevert. Bij voorkeur wordt de omzetting uitgevoerd met ten hoogste 5 gew.% van het onverzadigde carbonzuur. De voorkeur gaat sterk uit naar een beperkte omzetting, in het bijzonder met minder als 4 gew.% carbonzuur, zeer in het bijzonder met minder als 3 gew.%. Door de omzetting met het carbonzuur kunnen produkten worden verkregen die zowel bij lage temperaturen, als bij kamertemperatuur en hogere temperaturen en zelfs bij verwerkingstemperaturen verbeterde eigenschappen vertonen. Bij lage temperaturen is vooral de taaiheid van belang. Treksterkte, blijvende vervorming bij uitrekken (BR) en

790 05 03

indrukken (compression set) en hardheid bepalen onder meer de bruikbaarheid bij kamertemperatuur.

De produkten verkregen volgens de werkwijze van de uitvinding bezitten tenminste een treksterkte die groter is als 5 MPA, in het
5 bijzonder groter als 10 MPA. Voor hogere temperaturen is vooral het stijfheidsverloop van belang. Een goed beeld van het verwerkingsgedrag kan verkregen worden uit de relatie smeltviscositeit tegen de afschuif-snelheid, waarbij tevens extrusiedefecten zichtbaar kunnen worden.

De omzetting vindt onder zodanige omstandigheden plaats dat
10 er slechts van een beperkte of geen afbraak van polymeren sprake is. Dit kan worden uitgedrukt in de smeltindex van het omgezette polymeer welke derhalve bij voorkeur kleiner is als 30 dg/min. Verder kan die worden uitgedrukt in een gewenste maximale verandering van de smelt-index. Deze is liefst met minder als 300 %, bij voorkeur met minder
15 als 50 % en in het bijzonder met minder als 25 % verhoogd. De meeste voorkeur gaat uit naar een zodanige omzetting dat de smeltindex niet wordt verhoogd. Daarenboven kan worden gesteld dat de stramheid bij 300 % rek en de taaiheid bij -30°C bij voorkeur niet worden verlaagd door de omzetting. Dit betekent dat de viscositeit van het omgezette
20 mengsel bij 190°C voldoende hoog moet zijn, bv. groter als 100 PaS, in het bijzonder groter als 250 PaS.

In mengsels volgens de uitvinding kunnen indien gewenst nog andere polymeren worden opgenomen zoals polyetheen, polyamiden of vinylpolymeren. Ook kunnen vulstoffen worden toegevoegd zoals roet,
25 olie, silica, kwarts, talk, krijt en gips, eventueel in vezelvorm zoals glasvezels. Verder kunnen de bekende en gebruikelijke additieven worden opgenomen in de mengsels zoals kleurstoffen, antioxydantia, stabilisatoren, glijmiddelen en vlamwerende stoffen.

De mengsels verkregen volgens de onderhavige uitvinding zijn
30 zeer geschikt voor de vervaardiging van hoogwaardige artikelen, in het bijzonder voor de automobiellindustrie omdat daar hoge eisen worden gesteld aan de eigenschappen bij zowel lage als hoge temperaturen.

790 05 03

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van een thermoplastisch elastomeer door mengen van een rubberachtig copolymeer uit etheen en andere α -alkeen en eventueel één of meer polyenen met een kristallijn polyolefine, met het kenmerk, dat het rubberachtig copolymeer is omgezet met een
5 onverzadigd carbonzuur.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het rubberachtig copolymeer na de omzetting een gelgehalte vertoont dat, gemeten in benzeen, groter is als 50 gew.% en gemeten in tetrahydrofuran groter is als 5 gew.%.
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat het gelgehalte gemeten in benzeen tenminste 65 gew.% bedraagt en gemeten in tetrahydrofuran tenminste 7,5 gew.%.
4. Werkwijze volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat het copolymeer een etheengehalte bezit dat ligt tussen 55 en 80 gew.%.
- 15 5. Werkwijze volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat het kristallijn polyolefine eveneens is omgezet met een onverzadigd carbonzuur.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het rubberachtig copolymeer en het kristallijn polyolefine tezamen zijn omgezet met een onverzadigd carbonzuur.
- 20 7. Werkwijze volgens conclusie 1-6, met het kenmerk, dat men op 30 tot 90 gew.dln rubberachtig copolymeer 10 tot 70 gew.dln kristallijn polyolefine toepast.
8. Werkwijze volgens conclusie 1-7, met het kenmerk, dat het mengsel meer als 60 gew.% rubberachtig copolymeer bevat.

790 05 03

9. Werkwijze volgens conclusie 1-8, met het kenmerk, dat het omgezette produkt een smeltindex heeft die kleiner is als 30 dg/min.
10. Werkwijze volgens conclusie 1-9, met het kenmerk, dat de smeltindex door de omzetting met minder als 25 % wordt verhoogd.
- 5 11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de smeltindex niet wordt verhoogd.
12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het onverzadigd carbonzuur meerbasisch is en als zuur, anhydride of halfester kan worden toegepast.
- 10 13. Werkwijze volgens conclusie 1-11, met het kenmerk, dat in het mengsel ten hoogste 4 gew.% carbonzuur gebonden aan de bestanddelen van het mengsel aanwezig is.
14. Werkwijze volgens conclusie 1-13, met het kenmerk, dat als onverzadigd carbonzuur maleïnezuur of derivaten daarvan worden toegepast, 15 waarbij ten hoogste 10 % andere onverzadigde monomeren aanwezig zijn.
15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat geen andere onverzadigde monomeren aanwezig zijn.
16. Werkwijze volgens conclusie 1-15, met het kenmerk, dat de omzetting 20 met het onverzadigd carbonzuur wordt uitgevoerd bij een temperatuur tussen 250 en 350 °C.
17. Werkwijze volgens conclusie 1-16, met het kenmerk, dat men uitgaat van een etheen- propeencopolymeer met een getalgemiddeld molekulgewicht tussen 50.000 en 200.000.
- 25 18. Werkwijze volgens conclusie 1-17, met het kenmerk, dat het gehalte aan polyenen in het etheencopolymeer groter is als 0,5 mol.%. 19. Werkwijze volgens conclusie 1-18, met het kenmerk, dat de omzetting met het onverzadigd carbonzuur wordt uitgevoerd zonder toevoeging van radicalen leverende verbindingen.

7900503