

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 860

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1576-96**

(22) Přihlášeno: **22. 11. 94**

(30) Právo přednosti:
30. 11. 93 FR 93/9314337

(40) Zveřejněno: **11. 09. 96**
(Věstník č. 9/96)

(47) Uděleno: **26. 01. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 03. 99**
(Věstník č. 3/99)

(86) PCT číslo: **PCT/FR94/01360**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/15348**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 08 F 279/02

(73) Majitel patentu:

ELF ATOCHEM S.A., Puteaux, FR;

(72) Původce vynálezu:

Sarrafi Tarek, Lons, FR;

Jenkins Thomas Edward, Cheshire, GB;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název vynálezu:

**Kompozice obsahující vinylaromatický
polymer a kaučuk a způsob její přípravy**

(57) Anotace:

Vynález se týká kompozic polymerů o vysoké rázové houževnatosti, sestávajících z vinylaromatického polymeru a kaučuku a způsobu jejich výroby. Tyto kompozice jsou získány použitím dvou polybutadienů, jejichž viskozity jsou, měřeno při 25 °C a koncentraci 5 % ve styrenu, v rozmezí od 120 do 350 mPa.s pro jeden polybutadien a od 30 do 90 mPa.s pro druhý polybutadien. Vinylaromatickým polymerem je výhodně polystyren.

CZ 284 860 B6

Kompozice obsahující vinylaromatický polymer a kaučuk a způsob její přípravy

Oblast techniky

5

Vynález se týká polymerových kompozic, obsahujících vinylaromatický polymer a kaučuk. Tyto kompozice se snadno zpracovávají a mají dobrý lesk a vynikající mechanické vlastnosti.

10

Kompozice nacházejí použití v tak rozdílných oblastech, jako jsou elektrické přístroje pro domácnost, kancelářské předměty a obaly.

Dosavadní stav techniky

15

Byly navrženy různé způsoby zvyšování rázové houževnatosti u kompozic na bázi vinylaromatických polymerů a kaučuku.

20

Evropský patent EP 418 042 popisuje impaktní polystyren, obsahující rozvětvený polybutadien s dvojím rozdělením molekulových hmotností, přičemž poměr středních molekulových hmotností složek o velké hmotnosti ke středním molekulovým hmotnostem složek o nízkých hmotnostech je vyšší než faktor 2,5 a s výhodou se nachází v rozmezí od 3 do 5. Složky o velkých molekulových hmotnostech odpovídají rozvětveným molekulám, zatímco složky o nízkých molekulových hmotnostech odpovídají molekulám neúplně rozvětveným. Obsah struktury cis-1,4 v polybutadienu je s výhodou nižší než 70 % a obzvláště výhodně nižší než 50 %.

25

Takto získané impaktní polystyreny mají výraznou bimodální strukturu a distribuce průměrů částic v nich obsažených naznačuje přítomnost tří různých druhů částic.

30

Patent JP 4-100810 popisuje použití směsi dvou polybutadienů, majících velmi odlišné viskozity. Jeden z těchto polybutadienů musí vykazovat vnitřní viskozitu v rozmezí od 3 do 7 dl/g, zatímco druhý polybutadien musí vykazovat vnitřní viskozitu v rozmezí od 0,5 do 1,4 dl/g. Použití takovýchto polybutadienů však má omezení. Ve skutečnosti je výroba polybutadienu, který má vnitřní viskozitu v okolí 7 dl/g obtížná. Navíc, jestliže viskozita druhého polybutadienu je okolo 1,4 dl/g, viskozita roztoku polymeru, který obsahuje navíc první polybutadien o obzvláště vysoké viskozitě, se stane příliš velkou.

35

Podstata vynálezu

40

Nyní byly nalezeny kompozice polymerů, obsahující vinylaromatický polymer a kaučuk, přičemž tento kaučuk je derivát vysokohustotního polybutadienu a nízkohustotního polybutadienu a vnitřní viskozity těchto polybutadienů jsou blízké, ale rozdílné a takové, že viskozita vysokohustotního polybutadienu je nižší než 3 dl/g a viskozita nízkohustotního polybutadienu je vyšší než 1,4 dl/g. Výraz kaučuk označuje elastomerní fázi, obsaženou v kompozici podle vynálezu.

45

Tato elastomerní fáze obsahuje veškerou hmotu na počátku přivedených polybutadienů. Kaučuk obsažený v kompozici podle vynálezu tedy obsahuje polybutadien, který může být částečně zesíťován nebo naroubován na vinylaromatický polymer. Tento kaučuk vytváří vnější vrstvu částic obsahujících podíl vinylaromatického polymeru a tyto částice jsou samy dispergovány v matici vinylaromatického polymeru.

50

Použití dvou polybutadienů, jednoho vysokohustotního a druhého nízkohustotního vede k přípravě kompozic polymerů a pozoruhodných mechanických vlastnostech, především rázové houževnatosti. Tyto vlastnosti jsou obecně lepší než vlastnosti, které se získají použitím jednoho

z těchto polybutadienů při zhruba stejném podílu polybutadienu a při zhruba stejném stupni naroubování polybutadienu a vinylaromatického polymeru v uvažovaných kompozicích polymerů.

- 5 Kompozice polymerů podle vynálezu vykazuje rázovou houževnatost vyšší než je aritmetický průměr rázové houževnatosti u kompozic získaných na jedné straně při použití samotného vysokohustotního polybutadienu a na druhé straně při použití samotného nízkohustotního polybutadienu, a to při zhruba stejném podílu polybutadienu a při zhruba stejném stupni naroubování polybutadienu a vinylaromatického polymeru v uvažovaných kompozicích polymerů.

10

To je možno popsat tak, že jestliže

- P představuje rázovou houževnatost kompozice C podle vynálezu, ve které kaučuk je derivátem vysokohustotního polybutadienu X a nízkohustotního polybutadienu Y, x představuje v hmotnostních procentech vyjádřené množství polybutadienu X vzhledem k celkovému množství polybutadienu a y představuje v hmotnostních procentech vyjádřené množství polybutadienu Y vzhledem k celkovému množství polybutadienu,
- 15 - P_x představuje rázovou houževnatost kompozice C_x obsahující stejné množství vinylaromatického polymeru jako C a kaučuk získaný výhradně z polybutadienu X, přičemž podíl polybutadienu v C_x je tentýž jako podíl polybutadienu v C a zhruba stejný je i poměr naroubování polybutadienů v C a C_x,
- 20 - P_y představuje rázovou houževnatost kompozice C_y obsahující stejné množství vinylaromatického polymeru jako C a kaučuk získaný výhradně z polybutadienu Y, přičemž podíl polybutadienu v C_y je tentýž jako podíl polybutadienu v C a zhruba stejný je i poměr naroubování polybutadienů v C a C_y,
- 25

pak platí následující relace

30

$$P > \frac{xP_x + yP_y}{x + y} .$$

- Navíc kompozice podle vynálezu mají obecně mechanické vlastnosti lepší než ty, které se získají při použití jediného polybutadienu, jehož viskozita je porovnatelná s viskozitou směsí polybutadienů, použitých pro přípravu této kompozice, přičemž v uvedené směsi jsou vysokohustotní a nízkohustotní polybutadieny použity ve stejném poměru, v jakém byly použity pro přípravu kompozice podle vynálezu a při zhruba stejném poměru naroubování polybutadienů v obou kompozicích polymerů.
- 35

- 40 Toto poslední porovnání s jediným polybutadienem dává smysl pouze tehdy, když tento jediný polybutadien není sám směsí různých polybutadienů a v každém případě je třeba, aby měl polydisperzitu, to jest poměr hmotnostního průměru molekulové hmotnosti a číselného průměru molekulové hmotnosti, menší než 4.

- 45 Vysokohustotní polybutadien má lineární strukturu s obsahem struktury cis-1,4 vyšším než 80 % a s výhodou vyšším 90 % a vykazuje viskozitu měřenou při 25 °C a při koncentraci 5 % hmotnostních ve styrenu v rozmezí od 120 do 350 mPa.s a s výhodou od 180 do 300 mPa.s. Nízkohustotní polybutadien má strukturu lineární, rozvětvenou nebo hvězdicovou a obsah struktury cis-1,4 nižší než 80 % a s výhodou v rozmezí od 30 do 60 % a vykazuje viskozitu měřenou při
- 50 25 °C a při koncentraci 5 % hmotnostních ve styrenu v rozmezí od 30 do 90 mPa.s a s výhodou od 40 do 75 mPa.s.

Vysokohustotní polybutadien obsahuje výhodně od 0,1 do 5 % a obzvláště výhodně od 0,5 do 3 % 1,2-vinylových strukturních jednotek.

5 Nízkohustotní polybutadien obsahuje výhodně od 1 do 25 % a obzvláště výhodně od 5 do 18 % 1,2-vinylových strukturních jednotek.

Použití výše uvedených polybutadienů se výhodně provádí tak, že vysokohustotní polybutadieny představují od 10 do 90 % hmotnostních všeho použitého polybutadienu a nízkohustotní polybutadieny představují od 90 do 10 % hmotnostních všeho použitého polybutadienu.

10 Obzvláště výhodně se použití výše uvedených polybutadienů provádí tak, že vysokohustotní polybutadieny představují od 10 do 70 % hmotnostních všeho použitého polybutadienu a nízkohustotní polybutadieny představují od 90 do 30 % hmotnostních všeho použitého polybutadienu.

15 Kompozice podle vynálezu obsahují výhodně od 2 do 25 % polybutadienu. Toto množství zahrnuje všechny polybutadien, obsažený v kompozici, ať již ve formě částečně zesítené nebo ve formě naroubované na vinylaromatický polymer, ale naroubovaný vinylaromatický polymer sám o sobě nevystupuje ve výše uvedeném poměru polybutadienu.

20 Vinylaromatický polymer se získá polymerací alespoň jednoho vinylaromatického monomeru, popsaného níže. Může to tedy být i kopolymer.

Kompozice polymerů může obsahovat obvyklé přísady, které se používají v případě vinylaromatických polymerů, jako je například alespoň jeden antioxidant a/nebo alespoň jeden plastifikátor.

25 Předmětem vynálezu je také způsob výroby kompozic polymerů popsaných výše.

Způsob podle vynálezu, který může být prováděn kontinuálně nebo diskontinuálně, sestává z etapy polymerace alespoň jednoho vinylaromatického monomeru v přítomnosti vysokohustotního a nízkohustotního polybutadienu, popsaných výše.

Tato etapa polymerace může být prováděna jako polymerace suspenzní nebo polymerace bloková. Princip těchto dvou technik je odborníkům dobře znám. V případě, že je použita bloková polymerace, jsou polybutadieny nejprve rozpuštěny v alespoň jednom vinylaromatickém monomeru za případné přítomnosti organického rozpouštědla a poté následuje polymerace, která je iniciována termicky nebo peroxidem. Tato polymerace, pakliže je iniciována termiky, může být prováděna v teplotním rozmezí od 110 do 180 °C a výhodně od 120 do 160 °C. Jestliže polymerace byla iniciována peroxidem, pak bude obecně prováděna při teplotách od 70 do 180 °C, výhodně od 90 do 160 °C. V průběhu této etapy polymerace je vinylaromatický monomer polymerován buď sám, a nebo s částí polybutadienu; v posledním případě se mluví o naroubování mezi polybutadieny a vinylaromatickým monomerem a navíc polybutadieny mohou být částečně zesíteny.

45 V průběhu reakce dochází k dobře známému jevu fázové inverze, který vede k vytváření částic dispergovaných ve vinylaromatickém polymeru.

Míchání musí být dostatečné, aby tato disperze částic byla stejnoměrná.

50 Po provedení etapy polymerace je vhodné provést eliminaci těkavých složek, jako jsou například nezreagované monomery a popřípadě rozpouštědlo. To je možno provést konvenčními technikami, jako je použití zařízení pracujícího s využitím tepla nebo vakua.

Konečný obsah polybutadienu a vinylaromatického polymeru v kompozici podle vynálezu závisí na tom jak reakce pokročila před eliminací těkavých složek. Jestliže kupříkladu reakce proběhla

jen částečně, eliminace těkavých složek vede k eliminaci velké části vinylaromatického monomeru a konečný relativní obsah polybutadienu bude zvýšený. Aby nedošlo k příliš silnému zesíťování polybutadienů, je výhodné nedokončit polymeraci vinylaromatických monomerů na 100 %.

5

Postup polymerace může být sledován díky odebrání vzorků v průběhu polymerace a určováním obsahu pevné látky v odebraných vzorcích. Obsahem pevné látky se rozumí hmotnostní poměr pevné látky, získané po odpaření odebraných vzorků za vakua při 2500 Pa po zhruba 20 minut při 200 °C vzhledem k hmotnosti původního vzorku. Tímto postupem se odstraní vinylaromatické monomery nezpolymerované v okamžiku odebrání. Polymeraci je možno nechat probíhat do zhruba 70 až 80 % obsahu pevné látky.

10

Do polymeračního prostředí je možno přidat před jejím započítím nebo v jejím průběhu alespoň jednu přísadu nebo iniciátor polymerace, které jsou obvyklé pro tento způsob přípravy. Tyto přísady mohou být plastifikátory, jako jsou například minerální oleje, butylstearát nebo dioktylfthalát, stabilizátory, jako jsou antioxidanty, kterými může být fenol substituovaný alkylovou skupinou jako je diterc.-butylparakresol nebo fosfity jako je trinonylphenylfosfit.

15

Je možno přidat plastifikační olej, obvykle v množství které bude přítomno v konečné kompozici, to jest do 8 % hmotnostních a výhodně do 5 % hmotnostních.

20

Iniciátory polymerace, které mohou popřípadě být přidány, jsou ty, které se obvykle používají při tomto způsobu přípravy. Mohou to být peroxidy, jako je například dibenzoylperoxid, terc-butylperoxybenzoát a 1,1-bis(terc-butylperoxy)cyclohexan.

25

Pod vinylaromatickým monomerem se rozumí styren, styren substituovaný na vinylové skupině alkylovou skupinou, jako je alfa-methylstyren nebo alfa-ethylstyren, styren substituovaný na kruhu alkylovou skupinou, jako je ortho-vinytoluen, para-vinytoluen, ortho-ethylstyren, 2,4-dimethylstyren, styren substituovaný na kruhu halogenem jak například 2,4-dichlorstyren, styren substituovaný současně halogenem a alkylovou skupinou, jako je 2-chloro-4-methylstyren a také vinylanthracen. Výhodně je jako vinylaromatický monomer používán styren.

30

Polymeraci je možno provádět v přítomnosti organického rozpouštědla. To je voleno tak, aby nevyprchalo v podmínkách, za nichž probíhá polymerace a tak, aby bylo mísitelné s vinylaromatickým monomerem a vinylaromatickým polymerem, který z něho vzniká. Je možno používat alicyklické uhlovodíky jako je cyklohexan nebo výhodně aromatické uhlovodíky jako je toluen, benzen, ethylbenzen nebo xylen.

35

Množství použitého rozpouštědla je obecně takové, aby polymerační směs neobsahovala více než 40 % hmotnostních organického rozpouštědla.

40

Příklady provedení vynálezu

45 V následujících příkladech je struktura a vlastnosti získaných kompozic polymerů určena následujícími technikami:

- index toku taveniny: norma ISO 1133 podmínka H
- bod Vicat 1 kg: norma ISO 306 A
- 50 – rázová houževnatost IZOD vrubová: norma ISO 180/1A
- modul pružnosti měřený v ohybu: norma ISO 178
- pevnost v tahu a v ohybu: norma ISO R 527

- molekulární hmotnost polystyrenu: polystyren je extrahován z impaktního polystyrenu methylethylketonem a jeho molekulová hmotnost je měřena gelovou chromatografií (GPC).

V tabulce 1 M_w představuje hmotnostní průměr molekulové hmotnosti polystyrenu, M_n představuje číselný průměr molekulové hmotnosti polystyrenu a M_w/M_n představuje poměr hmotnostního průměru molekulové hmotnosti a číselného průměru molekulové hmotnosti polystyrenu.

- stupeň nabobtnání a obsah zbytku

do 40 ml toluenu se přidá 0,4 gramu impaktního polystyrenu při teplotě okolí a za míchání po dobu 2 hodin. Takto získaná kompozice je potom centrifugována při 20 000 otáčkách za minutu po 30 minut, aby se separoval gel, vzniklý z roztoku. Vlhký gel (nasáklý toluenem) a získaný po separaci roztoku se potom suší za vakua při 80 °C a takto se získá suchý gel.

Jestliže M_h představuje hmotnost vlhkého gelu, M_s hmotnost suchého gelu a M_e hmotnost zkušební vzorku impaktního polystyrenu, stupeň nabobtnání IG je dán vzorcem

$$IG = \frac{M_h}{M_s}$$

a obsah zbytku, vyjádřený v hmotnostních procentech, je dán vzorcem

$$T_c = \frac{M_s}{M_e} \times 100 .$$

Obsah zbytku udává zhruba obsah kaučuku v kompozici polymeru, neboť udává součet celkového relativního hmotnostního obsahu polybutadienu a relativního hmotnostního obsahu polystyrenu naroubovaného na polybutadien v kompozici polymeru.

Dvě kompozice mající stejný obsah zbytku i stejný obsah polybutadienu jsou tedy chápány jako dvě kompozice vykazující stejný poměr naroubování mezi polybutadienem a polystyrenem.

- obsah polybutadienu v kompozici: norma NF T 51-007
- střední velikost částic kaučuku: sedimentační granulometrie (capa 700) po rozpuštění v methylethylketonu.

V tabulkách řádek „HV/BV“ označuje relativní hmotnostní obsah vysokohustotního polybutadienu („HV“) vzhledem k nízkohustotnímu polybutadienu („BV“).

Příklad 1

Do reaktoru o obsahu 15 litrů, který je vybaven mechanickým míchacím zařízením a regulací teploty, se umístí 7,9 kg styrenu, 1,2 kg ethylbenzenu a 300 gramů plastifikačního oleje o viskozitě 210 mPa.s při 20 °C značky PRIMOL 352, dodávaného společností ESSO.

Poté se při teplotě okolí a za míchání přidá 300 gramů prvního polybutadienu značky BR 1202 G, dodávaného společností SHELL ve formě pevných gumovitých kousků. Tento polybutadien má lineární strukturu a při 25 °C a koncentraci 5 % ve styrenu má viskozitu 160 mPa.s a vnitřní viskozitu při 25 °C 2,5 dl/g, hmotnostní průměr molekulové hmotnosti 287 000, obsah struktury

cis-1,4 rovný 96,5. Potom se přidá 300 gramů druhého polybutadienu značky P 1001 dodávaného společností Enichem ve formě pevných gumovitých kousků. Tento polybutadien má rozvětvenou strukturu a při 25 °C a koncentraci 5 % ve styrenu má viskozitu 45 mPa.s a vnitřní viskozitu při 25 °C 1,9 dl/g, hmotnostní průměr molekulové hmotnosti 175 000, obsah struktury cis-1,4 rovný 45 % a obsah 1,2-vinylových strukturních jednotek rovný 11 %.

Oba dva polybutadieny jsou tedy přidány do reaktoru ve stejném množství. Pro informaci je možno uvést, že směs stejných dílů těchto polybutadienů má při 25 °C a koncentraci 5 % ve styrenu viskozitu 120 mPa.s.

Po úplném rozpuštění polybutadienu se provede termická polymerace roztoku. Postup polymerace je sledován měřením obsahu pevné látky ve vzorcích odebíraných v průběhu polymerace. Obsah pevné látky je vyjádřen jako relativní obsah v hmotnostních procentech pevné látky, získané po odpaření odebraných vzorků za vakua při 200 °C vzhledem k výchozí hmotnosti vzorku.

Reaktor je nejprve zahříván na 126 °C až do získání obsahu pevné látky 27 %. Teplota je potom ze 126 °C zvýšena na 157 °C během intervalu 90 minut. Obsah pevné látky je poté zhruba 70 %. Obsah reaktoru je potom umístěn do zařízení na eliminaci těkavých látek za vakua při zhruba 180 °C a po dobu zhruba 10 minut, aby byl odstraněn nepolymerovaný styren a ethylbenzen. Získaný produkt je granulován způsobem známým odborníkům. Vzorky pro provádění mechanických testů byly vyrobeny tvarováním vstřikováním. Získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 1. Získaný impaktní polystyren vykazuje monomodální rozdělení velikostí částic s maximem v okolí 1 µm.

Příklad 2

Opakuje se první příklad, ale použije se 150 gramů prvního polybutadienu a 450 gramů druhého polybutadienu. Získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 1.

Příklad 3 (Srovnávací)

Opakuje se příklad 1, ale 300 gramů prvního polybutadienu a 300 gramů druhého polybutadienu se nahradí 600 gramy lineárního polybutadienu značky HX 529C dodávaného společností BAYER, který má při 25 °C a koncentraci 5 % ve styrenu má viskozitu 140 mPa.s a vnitřní viskozitu při 25 °C 2,1 dl/g, hmotnostní průměr molekulové hmotnosti 224 000 a polydisperzitu 1,26, obsah struktury cis-1,4 rovný 38 % a obsah 1,2-vinylových strukturních jednotek rovný 11 %. Získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 1.

Příklad 4

Do reaktoru o obsahu 15 litrů, který je vybaven mechanickým míchacím zařízením a regulací teploty, se umístí 9 kg styrenu, 0,6 kg ethylbenzenu a 0,2 kg plastifikačního oleje o viskozitě 210 mPa.s při 20 °C značky PRIMOL 352, dodávaného společností ESSO.

Poté se při teplotě okolí a za míchání přidá 200 gramů prvního polybutadienu značky BR 1202 G, dodávaného společností SHELL ve formě pevných gumovitých kousků. Tento polybutadien má lineární strukturu a při 25 °C a koncentraci 5 % ve styrenu má viskozitu 160 mPa.s a vnitřní viskozitu při 25 °C 2,5 dl/g, hmotnostní průměr molekulové hmotnosti 287 000, obsah struktury cis-1,4 rovný 96,5. Potom se přidá 200 gramů druhého polybutadienu značky HX 565SIC

dodávaného společností BAYER ve formě pevných gumovitých kousků. Tento polybutadien má rozvětvenou strukturu a při 25 °C a koncentraci 5 % ve styrenu má viskozitu 40 mPa.s a vnitřní viskozitu při 25 °C 1,7 dl/g, hmotnostní průměr molekulové hmotnosti 165 000, obsah struktury cis-1,4-rovný 37 % a obsah 1,2-vinylových strukturních jednotek rovný 11 %.

5

Po úplném rozpuštění polybutadienu se provede termická polymerace roztoku stejným způsobem jako bylo popsáno v příkladě 1. Získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 1.

10 Příklad 5 (Srovnávací)

Postupuje se jako v příkladě 4, ale nahradí se 200 gramů druhého polybutadienu 200 gramy lineárního polybutadienu značky H529C, dodávaného společností BAYER. Tento polybutadien má rozvětvenou strukturu a při 25 °C a koncentraci 5 % ve styrenu má viskozitu 120 mPa.s a vnitřní viskozitu při 25 °C 2,1 dl/g, hmotnostní průměr molekulové hmotnosti 224 000, obsah struktury cis-1,4 rovný 38 % a obsah 1,2-vinylových strukturních jednotek rovný 11 %. Získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 1.

15

20 Příklad 6 (Srovnávací)

Postupuje se jako v příkladě 1, ale použije se 600 gramů prvního polybutadienu a nepoužije se druhý polybutadien. Získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 2.

25

Příklad 7 (Srovnávací)

Postupuje se jako v příkladě 1, ale použije se 600 gramů druhého polybutadienu a nepoužije se první polybutadien. Získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 2.

30

Příklad 8

Postupuje se jako v příkladě 1, ale použije se 60 gramů prvního polybutadienu a 540 gramů druhého polybutadienu. Získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 2.

35

Příklad 9

Postupuje se jako v příkladě 1, ale použije se 420 gramů prvního polybutadienu a 180 gramů druhého polybutadienu. Získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 2.

40

Příklad 10

Postupuje se podle příkladu 4, ale 200 gramů polybutadienu značky BR 1202 G se nahradí 200 gramy polybutadienu značky BR 40, dodávaného společností ENICHEM. Posledně uvedený polybutadien má obsah struktury cis-1,4 větší než 98 % a při 25 °C a koncentraci 5 % ve styrenu má viskozitu 330 mPa.s. Získané výsledky jsou přehledně uvedeny v tabulce 2.

45

Průmyslová využitelnost

- 5 Kompozice podle vynálezu, obsahující vinylaromatický polymer a kaučuk vykazují vynikající mechanické vlastnosti a nacházejí použití například pro výrobu elektrických přístrojů pro domácnost, kancelářských předmětů a obalů.

Tabulka 1

10 Složení kompozice polymerů

	Jednotka	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3 (Srovnávací)	Příklad 4	Příklad 5 (Srovnávací)
Obsah polybutadienu HV/BV	% hmotn. % hmotn.	8,2 50/50	8,5 25/75	8,4	6,3	6,1
Střední velikost částic	μm	1,2	1,1	1,6		
M _w	g/mol	195 900	199 100	195 200	217 000	214 000
M _n	g/mol	78 380	79 850	77 810	70 000	69 700
M _w /M _n		2,5	2,5	2,5	3,1	3,1
obsah zbytku	% hmotn.	22,3	22,1	25,2	16,5	18,5
stupeň nabobtnání		14,6	12,6	14,9	10,6	10,2

Mechanické vlastnosti

15

	Jednotka	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3 (Srovnávací)	Příklad 4	Příklad 5 (Srovnávací)
index toku taveniny	g/10 min	4	3,7	3,3	3,5	3,3
bod Vicat 1kg	°C	96,3	96,5	97		
rázová houževnatost podle IZODa	kg.cm/cm ²	11,5	12,2	10,2	7,6	6,7
modul pružnosti	Mpa	1860	1990	1620		
Pevnost v tahu	Mpa	21	21	11	27,4	27,6
Pevnost v ohybu	MPa	36	38			

Tabulka 2

20 Složení kompozice polymerů

	Jednotka	Příklad 6 (Srovnávací)	Příklad 7 (Srovnávací)	Příklad 8	Příklad 9	Příklad 10
Obsah polybutadienu HV/BV	% hmotn. % hmotn.	8,1 100/0	8,3 0/100	8,3 10/90	8,2 70/30	6,1 50/50
Střední velikost částic	μm	2,2	0,45	0,75	1,9	1,2
M _w	g/mol					
M _n	g/mol					
M _w /M _n						
obsah zbytku	% hmotn.					
stupeň nabobtnání						

Mechanické vlastnosti

	Jednotka	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3 (Srovnávací)	Příklad 4	Příklad 5 (Srovnávací)
index toku taveniny	g/10 min	4,2	3,2	3,5	3,9	3,6
bod Vicat lkg	°C	96,5	96,8	97	96,4	95
rázová houževnatost podle IZODa	kg.cm/cm ²	8,5	6,3	7,9	10,5	7,1
modul pružnosti	Mpa	1650	2100	1990	1930	2100
Pevnost v tahu	Mpa	15	24	20	22	28,5
Pevnost v ohybu	Mpa					

5

PATENTOVÉ NÁROKY

- 10 1. Kompozice polymerů, obsahující vinylaromatický polymer a kaučuk obsahující polybutadien, **vyznačující se tím**, že kaučuk je derivátem vysokohustotního polybutadienu, jehož obsah představuje 10 až 90 % hmotnostních celkového obsahu polybutadienu a nízkohustotního polybutadienu, jehož obsah představuje 90 až 10 % hmotnostních celkového obsahu polybutadienu a uvedený vysokohustotní polybutadien má lineární strukturu, obsah
- 15 struktury cis-1,4 vyšší než 80 % a viskozitu měřenou při 25 °C a koncentraci 5 % hmotnostních ve styrenu v rozmezí od 120 do 350 mPa.s a uvedený nízkohustotní polybutadien má obsah struktury cis-1,4 nižší než 80 % a viskozitu měřenou při 25 °C a koncentraci 5 % hmotnostních ve styrenu v rozmezí od 30 do 90 mPa.s, přičemž kompozice obsahuje 2 až 25 % hmotnostních polybutadienu.
- 20 2. Kompozice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že vysokohustotní polybutadien má viskozitu měřenou při 25 °C a koncentraci 5 % hmotn. ve styrenu v rozmezí od 180 do 300 mPa.s.
- 25 3. Kompozice podle jednoho z nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že uvedený nízkohustotní polybutadien má viskozitu měřenou při 25 °C a koncentraci 5 % hmotn. ve styrenu v rozmezí od 40 do 75 mPa.s.
- 30 4. Kompozice podle jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že vysokohustotní polybutadien má obsah struktury cis-1,4 vyšší než 90 %.
5. Kompozice podle jednoho z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že nízkohustotní polybutadien má obsah struktury cis-1,4 v rozmezí od 30 do 60 %.
- 35 6. Kompozice podle jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že vysokohustotní polybutadien má obsah 1,2-vinylových strukturních jednotek v rozmezí od 0,1 do 5 % a výhodně od 0,5 do 3 %.
- 40 7. Kompozice podle jednoho z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že nízkohustotní polybutadien má obsah 1,2-vinylových strukturních jednotek v rozmezí od 1 do 25 % a výhodně od 5 do 18 %.

8. Kompozice podle jednoho z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že vysokohustotní polybutadien má obsah struktury cis-1,4 vyšší než 90 % a obsah nízkohustotního polybutadienu představuje 90 až 30 % hmotn. celkového obsahu polybutadienu.
- 5 9. Kompozice podle jednoho z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že vinylaromatický polymer je polystyren.
- 10 10. Kompozice podle jednoho z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že obsahuje alespoň jeden plastifikátor.
11. Kompozice podle jednoho z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že obsahuje alespoň jeden antioxidant.
- 15 12. Způsob výroby kompozice polymerů, obsahujících vinylaromatický polymer a kaučuk podle nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že sestává z etapy rozpuštění vysokohustotního polybutadienu a nízkohustotního polybutadienu v alespoň jednom vinylaromatickém monomeru, následované etapou polymerace alespoň jednoho vinylaromatického monomeru při teplotě od 70 do 180 °C.
- 20 13. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že etapa polymerace se provádí jako bloková polymerace.
- 25 14. Způsob podle jednoho z nároků 12 až 13, **vyznačující se tím**, že etapa polymerace se provádí v přítomnosti alespoň jedné přísady jako je plastifikátor nebo antioxidant.