

P 03 02 983

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

11808

TERMOPLASZTIKUS KÉSZÍTMÉNYEK HALOGÉNEZETT
ELASZTOMEREKHEZ

A2

K I V O N A T

A találmány halogénmetilsztirolból származó egységeket tartalmazó 4-7 szénatomos izoolefin kopolimerek $R_1R_2R_3N$ általános képletű gátolt aminnal vagy $R_1R_2R_3P$ általános képletű gátolt foszfinnal alkotott blendjeit tartalmazó termoplasztikus készítményekre vonatkozik, ahol R_1 , R_2 és R_3 jelentése előnyösen rövid vagy hosszú szénláncú alkilcsoport. A kapott ionosan asszociált, amino- vagy foszfin-módosított elasztomereket termoplasztikus elasztomer blendek előállítására alkalmazzák, beleértve a dinamikusan vulkanizált készítményeket is, amelyekben az elasztomerek finomabban vannak diszpergálva, ami a készítmény javított mechanikai tulajdonságait eredményezi.

Jell. d. p.

98680-3102Q SI

2005. 10. 10.

J

A2

**TERMOPLASZTIKUS KÉSZÍTMÉNYEK HALOGÉNEZETT
ELASZTOMEREKHEZ**

A találmány növelt viszkozitással rendelkező halogénezett elasztomerekre, valamint a fenti elasztomereket tartalmazó termoplasztikus elasztomer készítményekre vonatkozik. Ezek a termoplasztikus elasztomer készítmények legalább egy halogénmetilsztirolból származó egységet tartalmazó izoolefin kopolimer és legalább egy amin vagy foszfin blendjeit tartalmazzák.

A találmány hátterét az alábbiakban ismertetjük.

A termoplasztikus elasztomer általános definíció szerint egy polimer vagy polimerek keveréke, amely ugyanúgy feldolgozható és újrafeldolgozható, mint egy szokásos termoplasztikus anyag, mégis a vulkanizált gumihoz hasonló tulajdonságokkal rendelkezik és viselkedik az alkalmazási hőmérsékleten. A műanyagok és elasztomer gumik blendjei vagy ötvözetei egyre nagyobb jelentőséggel bírnak a nagy teljesítményű termoplasztikus elasztomerek előállításában, különösen a hőre keményedő gumi helyettesítésére, különféle alkalmazások esetén.

Az olyan polimer blendeket, amelyek mind a termoplasztikus, mind az elasztikus tulajdonságok kombinációjával rendelkeznek, általában úgy állítják elő, hogy egy termoplasztikus polimert egy elasztomer készítménnyel kombinálnak oly módon,

hogyan az elasztomert nem-folytonos szemcsés fázisként bensőségesen és egységesen diszpergálják a termoplasztikus anyag folytonos fázisában. A vulkanizált készítményekkel végzett korai munkák leírása az US 3037954 számú szabadalmi iratban található, amelyben ismertetik a statikus vulkanizálást és a dinamikus vulkanizálás technikáját is, ahol a vulkanizálható elasztomert egy gyantás termoplasztikus polimerben diszpergálják, és az elasztomert a polimer blend folyamatos keverése és nyírása közben vulkanizálják. A kapott készítmény a vulkanizált elasztomer, például butilgumi, klórozott butilgumi, polibutadién vagy poliizoprén mikrogél diszperziója egy nem-vulkanizált termoplasztikus polimer mátrixban, például polipropilénben.

A végső alkalmazástól függően az ilyen termoplasztikus elasztomer (TPE) készítmények egy vagy több termoplasztikus anyagot, például propilén homopolimereket és propilén kopolimereket és hasonló termoplasztikus anyagokat tartalmazhatnak egy vagy több vulkanizált vagy nem-vulkanizált elasztomerrel, például az etilén/propilén gumi, EPDM gumival, diolefinumival, butilgumival és hasonló elasztomerekkel kombinációban. TPE készítményeket is elő lehet állítani, ahol az alkalmazott termoplasztikus anyag egy magas hőmérsékleten jó tulajdonságokkal rendelkező műszaki gyanta, például poliamid vagy poliészter, amelyet egy vulkanizált vagy nem-vulkanizált elasztomerrel kombinációban alkalmaznak. Az ilyen TPE készítmények példái és az ilyen készítmények előállítási eljárásai, beleértve a dinamikus vulkanizálás módszerét is, az US 4130534, 4130535, 4594390, 5021500, 5177147 és 5290886 számú szabadalmi iratokban, valamint a WO 92/02582 számú

szabadalmi publikációban találhatók.

A TPE készítmények előállítására alkalmazható különösen előnyös elasztomer polimerek a halogénezett random izoolefin kopolimerek, amelyek legalább halogénmetilsztirolból származó egységeket tartalmaznak. A fenti típusú halogénezett elasztomer kopolimerek (amelyeket BIMS polimereknek neveznek) és az ezek előállítására alkalmas eljárás az US 5162445 számú szabadalmi iratban található. A fenti kopolimereket tartalmazó vulkanizálható TPE készítményeket többek között az US 5013793 és 5051477 számú szabadalmi iratokban ismertetik.

A TPE készítményeket szokásosan úgy állítják elő, hogy a termoplasztikus és elasztomer komponenseket olvadékban keverik, vagy olvadékban dolgozzák fel 150 °C-ot meghaladó hőmérsékleten, és nagy nyírású keverési feltételek mellett (nyírósebesség nagyobb, mint 100 l/sec vagy sec^{-1}), annak érdekében, hogy az egyik polimer rendszer finom diszpergálását biztosítsák a másik polimer rendszerből álló mátrixban. Minél finomabb a diszperzió, annál jobbak a TPE termék mechanikai tulajdonságai.

Az ilyen BIMS polimerek inherens áramlásra aktiválási és nyírásra hígulási jellemzői következtében keverés közben magasabb hőmérsékleten és nyírási sebességeknél a viszkozitás értékek csökkenése sokkal kifejezettebb ezekben a polimerekben, mint annak a termoplasztikus komponensnek a viszkozitás-csökkenése, amellyel a BIMS polimer elegyítve van. Azonban a BIMS és a termoplasztikus komponensek viszkozitásbeli különbségeit a keverés és/vagy feldolgozás során minimalizálni kell ahhoz, hogy az egységes keveredést és finom blend mor-

fológiát, amely a blend jó mechanikai tulajdonságai szempontjából kritikusak, biztosítani lehessen.

A találmányt összefoglalóan az alábbiakban ismertetjük.

A találmány egy készítményre, előnyösen egy termoplasztikus készítményre vonatkozik, amely egy halogénezett elasztomert és egy viszkozitásnövelő szert, például egy gátolt amin- vagy foszfin-vegyületet tartalmaz. A találmány egyik megvalósítása szerint a halogénezett elasztomer egy 4-7 szénatomos izomonoolefin kopolimer, amely halogénmetilsztirolból származó egységeket tartalmaz. A kopolimert legalább egy $(R_1R_2R_3)N$ általános képletű gátolt amin- vagy $(R_1R_2R_3)P$ általános képletű gátolt foszfinvegyülettel elegyítjük, ahol R_1 jelentése H vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport, R_2 jelentése 1-30 szénatomos alkilcsoport és R_3 jelentése 4-30 szénatomos alkilcsoport, továbbá, ha R_3 hosszabb szénláncú alkilcsoportot jelent, mint R_1 , a fenti keverést a gátolt amin- vagy foszfinvegyület olvadáspontja feletti hőmérsékleten hajtjuk végre. A keverést előnyösen úgy végezzük, hogy homogén blendet nyerjünk.

A találmány további tárgyát eljárás képezi egy 4-7 szénatomos izomonoolefin kopolimer viszkozitásának növelésére, oly módon, hogy a kopolimert egy gátolt amin- vagy foszfinvegyülettel keverjük.

A találmány új megközelítést biztosít a BIMS kopolimerek viszkozitásának növelésére úgy, hogy viszkozitásuk a nagy nyírású termális keverés során jobban megközelítse vagy megfeleljen azon termoplasztikus anyagok viszkozitásának, amelyekkel azokat elegyítjük, ezáltal megkönnyíti az egységesebb keveredést és az egyik polimer rendszer finomabb

diszperziójának kialakítását a másik mátrix polimer rendszerben.

A találmányt részletesen az alábbiakban ismertetjük.

A leírásban a "dinamikus vulkanizálás" kifejezés a termoplasztikus elastomer készítményben lévő gumi vulkanizálását vagy keményítését jelenti, ahol a gumit nagy nyírással a termoplasztikus komponens olvadáspontja feletti hőmérsékleten vulkanizáljuk. Ezáltal a gumi egyidejűleg térhálósodik és diszpergálódik finom szemcsékként a termoplasztikus mátrixban, noha - amint azt fentebb említettük - egyéb morfológiák is létezhetnek.

A leírásban a "vulkanizált" kifejezés azt jelenti, hogy a vulkanizálandó gumikomponens olyan állapotig térhálósodott, amelyben a térhálósított gumi elastomer tulajdonságai hasonlóak az önmagában - a termoplasztikus elastomer készítmény nélkül - hagyományosan vulkanizált gumiéhoz. A térhálósodás fokát a géltartalommal vagy ennek ellenkezőjével, az extrahálható komponens tartalommal lehet mérni. Alternatív módon a vulkanizálás fokát kifejezhetjük a térhálósűrűséggel is. A fenti kifejezések szakember számára jól ismertek, például az US 5100947 és 5157081 számú szabadalmi iratokból.

A leírásban a "készítmény" kifejezés egy 4-7 szénatomos izomonoolefin, például izobutilén és egy alkilsztirol komonomer random kopolimerjeinek halogénezett terméke és a viszkozitást befolyásoló szer, például egy amin vagy foszfin blendjeit jelenti. A készítmény egyéb komponenseket is tartalmazhat.

A leírásban a periódikus rendszer "csoportjai" a periódikus rendszer csoportjainak új számozási sémája szerint vannak

megadva (lásd Hawley's Condensed Chemical Dictionary 852, 13. kiadás, 1997).

Az "elasztomer" kifejezés a leírásban az ASTM D1566 definíciójával megegyező polimereket vagy polimer kompozíciókat jelenti. Az "elasztomer" kifejezés a "gumi" kifejezéssel egyenértékűen használható.

Halogénmetilsztirolból származó egységet tartalmazó izoolefin kopolimer

A találmány szerinti készítmények legalább egy halogénezett elasztomert tartalmaznak. A találmány egyik megvalósítása szerint a halogénezett elasztomer legalább 4-7 szénatomos izoolefinből származó egységeket, például izobutilénből származó egységeket és halogénmetilsztirolból származó egységeket tartalmazó random kopolimer. A halogénmetilsztirol egység lehet egy orto-, meta- vagy para-alkil-szubsztituált sztirol egység. Egyik megvalósítás szerint a halogénmetilsztirolból származó egység egy p-halogénmetilsztirol, amely legalább 80 tömeg%, még előnyösebben legalább 90 tömeg% para-izomert tartalmaz. A "halogén" bármely halogénatom lehet, előnyösen klór- vagy brómatom. A halogénezett elasztomer lehet funkcionáliszt interpolimer is, ahol a sztirol monomer egységekben jelen lévő alkil szubsztituens csoportok közül legalább néhány benziles halogént vagy egyéb, az alábbiakban ismertetett funkciós csoportot tartalmaz. A fenti interpolimereket a leírásban "halogénmetilsztirolból származó egységet tartalmazó izoolefin kopolimer"-nek vagy egyszerűen "izoolefin kopolimer"-nek nevezzük.

Az izoolefin kopolimerek tartalmazhatnak egyéb monomerből származó egységeket is. A kopolimerben lévő izoole-

fin egy 4-12 szénatomos vegyület lehet, amelyekre a korlátozás szándéka nélkül példa az izobutilén, izobutén, 2-metil-1-butén, 3-metil-1-butén, 2-metil-2-butén, 1-butén, 2-butén, metil-vinil-éter, indén, viniltrimetilszilán, hexén és 4-metil-1-pentén. A kopolimer tartalmazhat továbbá multiolefinből származó egységeket is. A multiolefin egy 4-14 szénatomos multiolefin, például izoprén, butadién, 2,3-dimetil-1,3-butadién, mircén, 6,6-dimetilfulvén, hexadién, ciklopentadién, piperilén vagy egyéb monomer, amelyeket például az EP 0279456 és US 5506316 és 5162425 számú szabadalmi iratokban ismertetnek. A kopolimerben lévő előnyös, sztirolos monomerből származó egységek közé tartoznak a sztirol, metilsztirol, klórsztirol, metoxisztirol, indén és indénszármazékok és ezek kombinációi.

A találmány egy másik megvalósítása szerint az interpolimer egy etilénből származó egység vagy egy 3-6 szénatomos α -olefinből származó egység, és egy halogénmetilsztirolból származó egység, előnyösen legalább 80 tömeg%, még előnyösebben legalább 90 tömeg% para-izomert tartalmazó p-halogénmetilsztirolból származó egység random elasztomer kopolimerje, és ide tartoznak a funkcionáliszt interpolimerek is, ahol a sztirol monomer egységben lévő alkil szubsztituens csoportok legalább egy része benziles halogénatomot vagy egyéb funkciós csoportot tartalmaz.

Az előnyös izoolefin kopolimerek úgy jellemezhetők, mint interpolimerek, amelyek az (1) és (2) általános képletű monomer egységeket tartalmazzák véletlenszerű elhelyezkedésben a polimer lánc mentén, ahol

R és R¹ jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, rövid

szénláncú alkilcsoport, előnyösen 1-7 szénatomos alkilcsoport, vagy primer vagy szekunder alkil-halogenid, és

X jelentése funkciós csoport, például halogénatom.

Megfelelő halogénatomok a klór-, brómatom, vagy ezek kombinációi. Előnyösen R és R¹ jelentése is hidrogénatom. A -CRR₁H és -CRR₁X csoportok a sztirolgyűrűben orto-, meta- vagy para-helyzetben, előnyösen para-helyzetben lehetnek. Az interpolimer szerkezetben jelen lévő p-szubsztituált sztirolnak legfeljebb 60 mól%-a lehet (2) általános képletű funkcionizált szerkezet az egyik megvalósítás szerint, míg egy másik megvalósítás szerint ez 0,1 - 5 mól%. Egy további megvalósítás szerint a (2) általános képletű funkcionizált szerkezet mennyisége 0,4 - 1 mól%.

Az X funkciós csoport lehet halogénatom vagy egyéb funkciós csoport, amely a benziles halogénatom nukleofil szubsztitúciójával bevihető, ilyenek például a karbonsavak, karbonsav-sók, karbonsav-észterek, amidok és imidek, hidroxilcsoport, alkoxid, fenoxid, tiolát, tioéter, xantát, cianid, cianát, aminocsoport és ezek elegyei. A fenti funkcionizált izomonoolefin kopolimereket, ezek előállítási eljárását, a funkcionizálási módszereket, és a térhálósítást közelebbről az US 5162445 számú szabadalmi irat ismerteti.

A leghasznosabb ilyen funkcionizált anyagok az izobutilén és p-metilsztirol elasztomer random interpolimerjei, amelyek 0,5 - 20 mól% p-metilsztirolt tartalmaznak, ahol a benzilgyűrűn lévő metilcsoport szubsztituensek legfeljebb 60 mól%-a tartalmaz bróm- vagy klóratomot, előnyösen brómatomot (p-

-brómmetilsztirol), valamint ezek sav vagy észter funkcionális változatait, ahol a halogénatom maleinsav-anhidrid vagy akrilsav vagy metakrilsav funkcionálisítással van helyettesítve. Ezeket az interpolimereket "halogénezett poli(izobutilén-ko-p-metilsztirol)"-nak vagy "brómozott poli(izobutilén-ko-p-metilsztirol)"-nak nevezzük, és ezek kereskedelmi forgalomból EXXPROTM elasztomerek (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX) néven beszerezhetők. Magától értetődően a "halogénezett" vagy a "brómozott" kifejezések alkalmazása nem korlátozódik a kopolimer halogénezési eljárására, csupán a kopolimer leírására szolgál, amely izobutilénből származó egységeket, p-metilsztirolból származó egységeket és p-halogénmetilsztirolból származó egységeket tartalmaz.

Ezek a funkcionálisított polimerek előnyösen lényegében homogén összetételi eloszlást mutatnak úgy, hogy a polimer legalább 95 tömeg%-ának p-alkilsztirol-tartalma a polimer átlagos p-alkilsztirol-tartalmának 10%-án belül van. Még előnyösebben a polimerekre egy keskeny móltömeg-eloszlás is jellemző, M_w/M_n kisebb, mint 5, még előnyösebben kisebb, mint 2,5; az előnyös viszkozitás szerinti átlagos móltömeg 200000 és 2000000 között van; és az előnyös szám szerinti átlagos móltömeg 25000 és 750000 között van gélpermeációs kromatográfiás meghatározás szerint.

A kopolimereket a monomerelegy szuszpenziós polimerizálásával állíthatjuk elő Lewis-sav katalizátor alkalmazásával, majd halogénezéssel, előnyösen brómozással, oldatban, a halogén és egy gyök iniciátor, például hő- és/vagy fény és/vagy kémiai iniciátor jelenlétében, és adott esetben a bróm különféle

funkcionálisan származtatott egységgel történő elektrofil szubsztitúciójával.

Az előnyös halogénezett poli(izobutilén-ko-p-metilsztirol) brómozott polimer, amely általában 0,1 - 5 tömeg% brómetilcsoportot tartalmaz. Egy másik megvalósítás szerint a brómetilcsoportok mennyisége 0,2 - 2,5 tömeg%. Másképpen kifejezve az előnyös kopolimerek 0,05 - 2,5 mól% brómot tartalmaznak a polimer tömegére vonatkoztatva, még előnyösebben 0,1 - 1,25 mól% brómot tartalmaznak, és lényegében a gyűrűben vagy a polimerváz láncában nem tartalmaznak halogén szubsztitúciót. A találmány egyik megvalósítása szerint az interpolimer 4-7 szénatomos izomonoolefinből származó egységek, p-metilsztirolból származó egységek és p-halogénmetilsztirolból származó egységek kopolimerje, ahol a p-halogénmetilsztirol egységek 0,4 - 1 mól% mennyiségben vannak jelen az interpolimerben az interpolimer tömegére vonatkoztatva. Egy másik megvalósítás szerint a p-halogénmetilsztirol a p-brómmetilsztirol. A Mooney viszkozitás (1+8, 125 °C, ASTM D1646, módosított) 30 és 60 MU között van.

Amin/foszfin komponens

A BIMS kopolimerek viszkozitásának növelését a BIMS kopolimer megfelelő gátolt amin- vagy foszfinvegyülettel (vagy viszkozitásnövelővel) való keverésével érjük el nyírási körülmények között, és az amin vagy foszfin olvadáspontja feletti hőmérsékleten annyi időn keresztül, amely elegendő ahhoz, hogy az amin vagy foszfin egységesen diszpergálódjon a BIMS anyagban, rendszerint 1-10 percen keresztül, és előnyösen 100 és 180 °C közötti hőmérsékleten.

Az alkalmazható megfelelő előnyös viszkozitásnövelők közé tartoznak az $(R_1R_2R_3)Q$ általános képletű vegyületek, ahol Q jelentése egy 15. csoportba tartozó elem, előnyösen nitrogén vagy foszfor, és ahol R_3 jelentése 10-20 szénatomos alkilcsoport, és R_1 és R_2 jelentése azonosan vagy eltérően rövid szénláncú alkilcsoport, még előnyösebben 1-6 szénatomos alkilcsoport. Az alkalmazható előnyös gátolt amin/foszfin vegyületek közé tartoznak az $(R_1R_2R_3)N$ általános képletű terciér aminok. Különösen előnyös aminok a decil-dimetil-amin, hexadecil-dimetil-amin, dihidrogénezett faggyúalkil-dimetil-amin, hidrogénezett faggyúalkilmetil-amin és hasonló vegyületek.

Az $(R_1R_2R_3)P$ általános képletű előnyös gátolt foszfinvegyületek azok, ahol R_3 jelentése 10-20 szénatomos alkilcsoport és R_1 és R_2 jelentése azonosan vagy eltérően rövid szénláncú alkilcsoport, még előnyösebben 1-6 szénatomos alkilcsoport. Ezek a foszfinok a fent említett aminokkal analógok.

A BIMS kopolimerbe beépített amin vagy foszfin mennyiségének elegendőnek kell lennie ahhoz, hogy a készítmény viszkozitását növelje (egy adott nyírási sebességnél és hőmérsékleten). A kapott készítményt nevezhetjük "amin vagy foszfin/kopolimer" készítménynek, vagy "viszkozitásnövelő/kopolimer" készítménynek vagy "amin vagy foszfin/BIMS" készítménynek. Egyik megvalósítás szerint a viszkozitásnövelő/BIMS készítmény viszkozitási értéke nagyobb, mint 1300 Pa·s 220 °C-on és 100 1/s nyírási sebességnél, egy másik megvalósítás szerint ez az érték 1300 - 6000 Pa·s 220 °C-on és 100 1/s nyírási sebességnél, és 1400 - 5000 Pa·s 220 °C-on és 100 1/s nyírási sebességnél egy másik megvalósítás szerint. Egy további meg-

valósítás szerint a viszkozitásnövelő/BIMS készítmény viszkozitási értéke nagyobb, mint 200 Pa·s 220 °C-on és 1000 1/s nyírási sebességnél, egy másik megvalósítás szerint ez az értéke 200 - 600 Pa·s 220 °C-on és 1000 1/s nyírási sebességnél, és egy további megvalósítás szerint 220 - 550 Pa·s 220 °C-on és 1000 1/s nyírási sebességnél. Általában 0,05 - 2 mólekvivalens, még előnyösebben 0,1 - 1 mólekvivalens amin vagy foszfin elegendő a BIMS halogéntartalmára vonatkoztatva.

A találmány egyik megvalósítása szerint a viszkozitásnövelő/BIMS készítményt, egy amin/BIMS készítményt lényegében oldószer távollétében állítjuk elő. Még előnyösebben az amin és BIMS komponenseket szakember számára ismert módszerekkel keverjük össze szerves oldószer hozzáadása nélkül. Az oldószer, különösen a szerves oldószer, alapvetően hiányoznak a készítményből, vagy a komponensek keverése során. Az "alapvetően hiányzik" kifejezés azt jelenti, hogy egyik megvalósítás szerint 5 tömeg%-nál kevesebb oldószer van jelen az egész készítményben, egy másik megvalósítás szerint ez a mennyiség 2 tömeg%-nál kevesebb.

A találmány szerinti módosított BIMS polimerek meg kell különböztetni az US 5162445 vagy WO 94/10214 számú szabadalmi iratokban ismertetett ionomerektől. A fenti referenciák szerint előállított anyagok előállítása nukleofil szubsztitúciós reakciókkal jár, amelyeket szerves oldószerben hajtanak végre, ahol a BIMS polimerben jelen lévő benziles halogént helyettesítik, ezáltal a polimert ionos amin vagy foszfin funkcionalitással rendelkező ionomerré alakítják. A találmány értelmében előállított anyagok véleményünk szerint ionosan asszociálódott

polimer láncok, ahol nincs halogén helyettesítés a polimer láncokban. Ez az ionos asszociáció egy növelt viszkozitással rendelkező módosított polimert eredményez a kiindulási BIMS polimerhez viszonyítva.

Termoplasztikus polimerek

A találmány szerinti növelt viszkozitású izoolefin kopolimer termoplasztikus anyagokkal való keverésre alkalmazható. A találmány értelmében alkalmazható termoplasztikus polimerek közé tartoznak az amorf, részlegesen kristályos vagy alapvetően teljesen kristályos polimerek, amelyeket poliolefinek, poliamidok, poliimidek, poliészterek, polikarbonátok, poliszulfonok, polilaktonok, poliacetátok, akrilnitril/butadién/sztirol kopolimer gyanták, poli(fenilén-oxid)-ok, etilén-szén-monoxid kopolimerek, poli(fenilén-szulfid)-ok, polisztirol, sztirol/akrilnitril kopolimer gyanták, sztirol/maleinsav-anhidrid kopolimer gyanták, aromás poliketonok és ezek elegyei közül választunk. A fenti és további termoplasztikus polimereket például az US 6013727 számú szabadalmi irat ismerteti.

A találmány szerinti készítményekben alkalmazható poliolefinek közé tartoznak a hőre lágyuló, legalább részlegesen kristályos poliolefin homopolimerek és kopolimerek, beleértve a Ziegler/Natta típusú katalizátorokkal vagy egy-helyes katalizátorokkal, például metallocén katalizátorokkal előállított polimereket. Ezeket célszerűen 2-6 szénatomot tartalmazó monoolefin monomerekből, például etilénből, propilénből, 1-buténből, izobutilénből, 1-penténből, a fenti monomereket tartalmazó kopolimerekből és hasonlókból állítjuk elő, legelőnyösebb monomer a propilén. A leírásban és igénypontokban a "po-

lipropilén" kifejezés a propilén homopolimerjeit, valamint a propilén reaktor kopolimerjeit jelenti, amelyek 1-20 tömeg% etilént vagy 4-16 szénatomos α -olefin komonomert, vagy ezek elegyei tartalmazhatják. A polipropilén lehet erősen kristályos izotaktikus vagy szündiotaktikus polipropilén, rendszerint szűk üvegesedési hőmérséklettartománnyal (T_g) rendelkezik. A tálmány kivitelezésében kereskedelmi forgalomból beszerezhető poliolefinék alkalmazhatók.

A "polipropilén" kifejezés magában foglalja a propilén homopolimerjeit, valamint a polipropilén reaktor kopolimerjét, amely 1-20 tömeg% etilénből származó egységet, vagy egyéb 4-6 szénatomos α -olefin komonomerből származó egységet tartalmazhat. A polipropilén lehet erősen kristályos izotaktikus vagy szündiotaktikus polipropilén. A reaktor kopolimer lehet random vagy blokk kopolimer. Egyéb alkalmas termoplasztikus poliolefin gyanták például a nagy sűrűségű polietilén (HDPE), a kis sűrűségű polietilén (LDPE), a lineáris kis sűrűségű polietilén (LLDPE), a nagyon kis sűrűségű polietilén (VLDPE), az etilén kopolimer gyanták, az etilén és 1-alkén plasztomer kopolimerjei, a polibutén, és ezek elegyei.

A megfelelő termoplasztikus poliamidok (nylonok) közé tartoznak a kristályos vagy gyantás, nagy móltömegű, szilárd polimerek, beleértve a polimerláncban ismétlődő amid egységekkel rendelkező kopolimereket és terpolimereket. A poliamidok egy vagy több epszilon-laktám, például kaprolaktám, pirrolidinon, laurillaktám és aminoundekán-laktám, vagy aminosav polimerizálásával, vagy kétbázisú savak és diaminok kondenzálásával állíthatók elő. Mind a szálképző, mind a prés mi-

nőségű nylonok megfelelnek. A fenti poliamidokra példa a polikaprolaktám (nylon-6), polilaurillaktám (nylon-12), polihexametiléndipamid (nylon-6,6), polihexametilénazelamid (nylon-6,9), polihexametilénszebacamid (nylon-6,10), polihexametilénizoftálamid (nylon-6,IP) és a 11-amino-undekánsav kondenzációs terméke (nylon-11). A találmány kivitelezésében kereskedelmi forgalomból beszerezhető termoplasztikus poliamidok alkalmazhatók célszerűen, előnyösek a lineáris kristályos poliamidok, amelyek lágyuláspontja vagy olvadáspontja 160 °C és 230 °C között van.

A találmány értelmében alkalmazható, megfelelő termoplasztikus poliészterek közé tartoznak az egy vagy több alifás vagy aromás polikarbonsav-észter vagy -anhidrid és egy vagy több diol polimer reakciótermékei. A megfelelő poliészterekre példa a poli(transz-1,4-ciklohexilén), poli(2-6 szénatomos alkán-biszkarboxilát)-ok, például poli(transz-1,4-ciklohexilén-szukcinát) és poli(transz-1,4-ciklohexilén-adipát); poli(cisz- vagy transz-1,4-ciklohexándimetilén-alkándikarboxilát)-ok, például poli[cisz-1,4-ciklohexán-dimetilén)-oxalát] és poli[cisz-1,4-ciklohexán-dimetilén)-szukcinát], a poli(2-4 szénatomos alkilén-tereftalát)-ok, például poli(etilén-tereftalát) és poli(tetrametilén-tereftalát), a poli(2-4 szénatomos alkilén-izoftalát)-ok, például poli(etilén-izoftalát) és poli(tetrametilén-izoftalát), és hasonló anyagok. Az előnyös poliészterek aromás dikarbonsavakból, például naftalin- vagy oftalmínsavból és 2-4 szénatomos diolokból származnak, ilyenek például a poli(etilén-tereftalát) és a poli(butilén-tereftalát). Az előnyös poliészterek olvadáspontja 160 °C és 260 °C között van.

A találmány értelmében alkalmazható poli(fenilén-éter) (PPE) termoplasztikus műszaki gyanták jól ismertek, kereskedelmi forgalomban lévő termékek, amelyeket alkil-szubsztituált fenolok oxidatív kapcsolásos polimerizálásával állítanak elő. Ezek általában lineáris polimerek, amelyeknek üvegesedési hőmérséklete 190 °C és 235 °C között van. Az előnyös PPE polimerekre példa a poli(2,6-dialkil-1,4-fenilén-éter)-ek, például poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén-éter), poli(2-metil-6-etil-1,4-fenilén-éter), poli(2,6-dipropil-1,4-fenilén-éter) és poli(2-etil-6-propil-1,4-fenilén-éter). Ezek a polimerek, előállítási eljárásuk, és polisztirollal alkotott blendjeik közelebbről az US 3383435 számú szabadalmi iratban találhatók.

Az alkalmazható termoplasztikus gyanták közé tartoznak továbbá a fent ismertetett poliészterek polikarbonát analógjai, például a szegmentált poli(éter-ko-ftalát)-ok, a polikaprolakton polimerek, a sztirolgyanták, például a sztirol legfeljebb 50 mól% akrilnitrillel alkotott kopolimerjei (SAN), és a sztirol, akrilnitril és butadién gyantás kopolimerjei (ABS); a szulfon polimerek, például a poli(fenil-szulfon) és hasonló műszaki gyanták, amelyek szakember számára ismertek.

Adalékanyagok

A találmány szerinti készítmények lágyítószereket, vulkanizálószereket és erősítő vagy nem-erősítő töltőanyagokat, antioxidánsokat, stabilizátorokat, gumifeldolgozási olajat, képlékenyítőszereket, szaporítóolajokat, csúsztatóanyagokat, tapadásgátlószereket, antisztatikus szereket, viaszokat, habosítószereket, pigmenteket, égésgátlókat és egyéb feldolgozási adalékanyagokat is tartalmazhatnak, amelyek a gumiiparban ismertek.

A fenti adalékanyagok a teljes készítmény legfeljebb 50 tömeg%-át tehetik ki. Az alkalmazható töltőanyagok és szaporítóanyagok közé tartoznak a hagyományos szervesetlen anyagok, például kalcium-karbonát, agyagok, szilícium-dioxid, talkum, titán-dioxid, korom és hasonlóak. A gumifeldolgozást elősegítő olajok általában paraffin- vagy nafténbázisú vagy aromás olajok, amelyek kőolaj frakciókból származnak, előnyösen paraffinbázisú olajok. Ezek a készítményben lévő specifikus gumival vagy gumikkal együtt szokásosan alkalmazott típusok lehetnek, és mennyiségük a teljes gumitartalomra vonatkoztatva 0 és 1 - 200 tömegrész/100 rész gumi (phr) között változhat. Képlékenyítőszerke, például trimellitát észterek is lehetnek a készítményben.

Ezenkívül különféle, szakember által vagy szakirodalomból ismert fenolos gyanták alkalmazhatók, valamint különféle fenol-formaldehid gyanták, amelyeket a "The Chemistry of Phenol-Formaldehyde Resin Vulcanization of EPDM: Part I. Evidence for Methylene Crosslinks", Martin Van Duin and Aniko Souphanthong, Rubber Chemistry and Technology 68, 717-727 (1995) irodalmi helyen ismertetnek.

A találmány szerinti vulkanizálószerke számos komponenst tartalmazhatnak, például a fémeket vagy fém-ligandum komplexeket, akcelerátorokat, gyantákat vagy egyéb, szakember számára ismert komponenseket, amelyek egy elasztomer vulkanizálását befolyásolják. A legtagabb megvalósítás szerint a vulkanizálószerke legalább egy 2-14. csoportba tartozó fém oxidja, vagy fém-ligandum komplexe, ahol legalább egy ligandum képes az indukáló vegyülettel szubsztitúciós reakcióba lépni.

Egyik megvalósítás szerint a legalább egy vulkanizálószer fém-oxid, amelyek közé tartozik a cink-oxid, hidratált mészhidroxid, magnézium-oxid, alkálifém-karbonátok és -hidroxidok. Közelebbről, az alábbi fém-alapú vulkanizálószer szokásos vulkanizálószer, amelyek a találmány értelmében alkalmazhatók: ZnO , CaO , MgO , Al_2O_3 , CrO_3 , FeO , Fe_2O_3 és NiO , és/vagy a fenti fémek karboxilátjai. Ezek a fém-oxidok a megfelelő fémkarboxilát komplexszel vagy karboxilát ligandummal, és vagy egy kénvegyülettel, vagy egy alkil-peroxid-vegyülettel együtt alkalmazhatók [lásd Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals, Rubber World 25-30 (1993)].

A vulkanizálószer mennyisége általánosságban az alkalmazott szer típusától és különösen a kívánt vulkanizálási foktól függ, szakember számára jól ismert módon. Például a kén mennyisége általában 1-5, előnyösen 2-3 tömegrész/100 tömegrész készítmény. A peroxid vulkanizálószer mennyisége általában 0,1 - 2,0 tömegrész, a fenolos keményítőgyanta mennyisége általánosságban 2-10 tömegrész, és a gátolt amin mennyisége 0,1 - 2 tömegrész, mindegyik 100 tömegrész készítményre vonatkoztatva.

A fenti fém-oxidok további vegyületekkel, például egy zsírsavval kombinációban is alkalmazhatók, és a vulkanizálószer itt nem korlátozódik magára a fém-oxidra vagy fém-ligandum komplexre. A találmány értelmében alkalmazható szerves savak vagy zsírsavak példái a sztearinsav, olajsav, laurinsav, palmitinsav, mirisztinsav és ezek elegyei, és a hidrogénezett pálmaolaj, ricinusolaj, halolaj vagy lenolaj. A fenti vul-

kanizálószeres alkalmazását az alábbi helyeken tárgyalják: Rubber Technology 20-58 [szerk. Maurice Mortin, Chapman & Hall (1995)], Rubber World Magazine's Blue Book 2001, 109-137 [szerk. Don R. Smith, Lippincott & Peto, Inc. (2001)] és US 5332787 számú szabadalmi irat.

A találmány egyik megvalósítása szerint a vulkanizálószeres 0,5 - 20 phr mennyiségben vannak a készítményben, egy másik megvalósítás szerint ez a mennyiség 1 - 10 phr. Egy további megvalósítás szerint a vulkanizálószeres lényegében hiányoznak a készítményből. Az "lényegében hiányzik" kifejezés azt jelenti, hogy a készítmény nem tartalmaz szokásos vulkanizálószereseket, például fenolos gyantákat, kenet, peroxidokat, fémekeket vagy fém-oxidokat és fém-ligandum komplexeket.

Feldolgozás

A termoplasztikus elasztomer BIMS komponense általában apró, azaz mikroméretű szemcsék formájában van jelen egy folytonos műanyag mátrixban, azonban egy ko-folytonos morfológia vagy fázis inverzió is lehetséges a gumi műanyaghoz viszonyított mennyiségétől és a vulkanizáló rendszertől vagy a gumi vulkanizálási fokától függően. A gumi célszerűen legalább részlegesen térhálósított, és előnyösen teljesen vagy teljes mértékben térhálósított a végső vulkanizált termoplasztikus készítményben. A részleges vagy teljes térhálósodást úgy érhetjük el, hogy a termoplasztikus polimer és a gumi bledjéhez egy megfelelő gumivulkanizáló-szert adunk, és a gumit a kívánt fokig vulkanizáljuk szokásos vulkanizáló körülmények között. Azonban előnyös, ha a gumi dinamikus vulkanizálási eljárással van térhálósítva.

A dinamikus vulkanizálást úgy hajtjuk végre, hogy a termoplasztikus elasztomer komponenseket magasabb hőmérsékleten, szokásos keverőberendezésben, például hengerszéken, BanburyTM keverőben, BrabenderTM keverőben, folyamatos keverőben, keverő extruderben vagy hasonlóban összekeverjük. A dinamikusan vulkanizált készítmények egyedülálló jellemzője az, hogy azon tény ellenére, hogy a gumikomponens részlegesen vagy teljesen vulkanizált, a készítmény szokásos műanyag feldolgozási módszerekkel, például extrudálással, fröccsöntéssel, fúvással vagy sajtolással feldolgozható és újrafeldolgozható. A selejt vagy sorja hasznosítható és újrafeldolgozható.

A BIMS gumi vulkanizálásának végrehajtásához szükséges vulkanizáló rendszerek típusát, mennyiségét és a vulkanizálási körülményeket szakember meg tudja állapítani. A gumi különféle mennyiségű vulkanizálószer alkalmazásával, különféle hőmérsékleteken és különféle vulkanizálási idővel vulkanizálható, hogy a kívánt optimális térhálósodást elérjük. A gumi esetén alkalmazott bármely ismert vulkanizáló rendszer alkalmazható, amennyiben az a specifikus BIMS gumi és a termoplasztikus komponens esetén alkalmazott vulkanizálási körülmények között megfelel. A fenti vulkanizálószer közé tartoznak a kén, kén donorok, fém-oxidok, gyanta rendszerek, peroxid alapú rendszerek, hidroszilációs vulkanizálószer, amelyek platina vagy peroxid katalizátorokat tartalmaznak, és hasonló, akár akceleratorokkal és társ-szerekkel együtt, akár anélkül. A fenti vulkanizáló rendszerek szakember számára és az elasztomerek vulkanizálásának irodalmából jól ismertek.

A kívánt alkalmazástól függően a készítményben jelen lévő

gumi mennyisége a készítmény összes polimer tartalmának 10 - 90 tömeg%-át teheti ki. A legtöbb alkalmazás esetén, és különösen akkor, ha a gumi komponenst dinamikusán vulkanizáljuk, a gumi komponens legfeljebb 70 tömeg%-át, előnyösebben kisebb, mint 50%-át, legelőnyösebben 10 - 40 tömeg%-át teszi ki a készítmény összes polimertartalmának.

A TPE készítmények olvadékfeldolgozási hőmérséklete általában a TPE készítményben jelen lévő legmagasabb olvadáspontú polimer olvadáspontját meghaladó hőmérséklettől 300 °C-ig változhat. Az előnyös feldolgozási hőmérséklet 140 °C és 260 °C közötti, 150 °C és 240 °C közötti egy másik megvalósítás szerint, és 170 °C és 220 °C közötti egy további megvalósítás szerint.

A gátolt amin- vagy foszfinvegyületet a BIMS gumi komponenssel a keverés bármely fázisában kombinálhatjuk, azaz vagy akkor, amikor a BIMS-t és a termoplasztikus polimert először összekeverjük, vagy akkor, amikor a vulkanizálószeret vagy az egyéb adalékanyagokat bekeverjük, ha dinamikusán vulkanizált készítményeket állítunk elő. Azonban egy előnyös megvalósítás szerint a gátolt amin- vagy foszfinvegyületet először a BIMS polimerrel kompaundáljuk legfeljebb 300 °C hőmérsékleten, így módon egy növelt viszkozitású módosított BIMS polimert kapunk, és ezt a módosított polimert keverjük azután a termoplasztikus gyantával és a TPE készítményben jelen lévő egyéb adalékanyagokkal.

Találmány szerinti termoplasztikus készítményt kapunk az amin vagy foszfin, az izoolefin kopolimer és a termosztikus polimer bármely sorrendben történő keverésével. Egyik



megvalósítás szerint a kopolimert először az aminnal vagy foszfinnal keverjük, és így amin vagy foszfin/kopolimer összetételt kapunk, majd ezután keverjük a termoplasztikus anyaggal. Egy másik megvalósítás szerint a három komponenst egyidejűleg keverjük össze. Ezenkívül, a találmány egyik megvalósítása szerint a termoplasztikus készítményt alapvetően oldószer távollétében állítjuk elő. Közelebbről, az amint és a BIMS komponenst szakember számára ismert módszerekkel keverjük össze szerves oldószer hozzáadása nélkül. Ezenkívül, az így kapott amin vagy foszfin/kopolimer összetételt a termoplasztikus anyaggal is összekeverhetjük oldószer távollétében. A készítményből, vagy a komponensek keverése során alapvetően hiányoznak az oldószer, közelebbről a szerves oldószer, például hexán, metilén-klorid vagy a poliolefinek, nylonok és halogénezett elasztomerek oldására ismerten használt egyéb oldószer. Az "alapvetően hiányzik" kifejezés azt jelenti, hogy a teljes készítményben 5 tömeg%-nál kevesebb oldószer van jelen.

A találmány szerinti termoplasztikus készítmény 10 - 90 tömeg% termoplasztikus anyagot és 90 - 10 tömeg% izoolefin kopolimert tartalmazhat. Egy másik megvalósítás szerint a találmány szerinti termoplasztikus készítmény 20 - 80 tömeg% termoplasztikus anyagot és 80 - 20 tömeg% izoolefin kopolimert tartalmaz. Egy másik megvalósítás szerint a találmány szerinti termoplasztikus készítmény 40 - 60 tömeg% termoplasztikus anyagot és 60 - 40 tömeg% izoolefin kopolimert tartalmaz. A vulkanizált termoplasztikus készítmények szakítószilárdsága nagyobb, mint $6,89 \cdot 10^7$ Pa (1000 psi) egyik megvalósítás szerint,

és nagyobb, mint $1,38 \cdot 10^8$ Pa (2000 psi) egy másik megvalósítás szerint (ASTM D1708, lásd alább). A vulkanizált termoplasztikus készítmények szakadási alakváltozása nagyobb, mint 200% egyik megvalósítás szerint, és nagyobb, mint 300% egy másik megvalósítás szerint (ASTM D1708, lásd alább).

A találmányt az alábbi példákkal kívánjuk szemléltetni. A példákban alkalmazott anyagokat az 1. táblázatban ismertetjük.

1. példa

Ez a példa szemlélteti a brómozott poli(izobutilén-ko-p-metilsztirol) (BIMS 1, 2 és 3 az 1. táblázatban) viszkozitásának letörését. Az egyes gumimintákat $50 - 5000 \text{ s}^{-1}$ nyírósebességnek tettük ki kapilláris reométer alkalmazásával 220°C -on. A viszkozitási adatokat ezután a belépési nyomásra és a nem-Newtoni áramlási profilra korrigáltuk. Csak a 100, 500, 1000 és 1500 s^{-1} esetén kapott viszkozitási értékeket mutatjuk be összehasonlítás céljából. A 2. táblázatban látható a viszkozitás csökkenése a nyírósebesség növelésének függvényében a fenti gumik esetén.

2. példa

A DM16D, DMHTD és M2HT tercier aminokat bekevertük a BIMS 2-be BrabenderTM keverő alkalmazásával, amelyet 150°C -on és 60 fordulat/perc mellett üzemeltettünk. Az aminokat a BIMS brómtartalmára vonatkoztatva mólekvivalens mennyiségekben alkalmaztuk. Amint az a 3. táblázatban látható, a BIMS viszkozitási értéke DM16D hozzáadásával növelhető minden nyírási sebesség mellett, 220°C -on.

A DM16D tercier amin jelenléte a BIMS-ben nem vezet a BIMS hőbomlásához, amint az a 4. táblázatból látható. A

DM16D-vel adalékolt BIMS viszkozitási értéke minden egyes hőmérsékleten viszonylag változatlan maradn 100 °C és 250 °C közötti hőciklus során.

A tercier aminnal módosított BIMS viszkozitásának növekedése az amin szerkezetétől függ. Az 5. táblázat adatait a 3. táblázatával összehasonlítva látható, hogy a hexadecil-dimetil-amin (DM16D) nagyobb viszkozitásnövekedést biztosít, mint a DMHTD, ami szintén dimetilvegyület, azonban főleg 18 szénatomos R_3 csoportot tartalmaz, szemben a DM16D 16 szénatomos R_3 csoportjával. Ha M2HT-t alkalmazunk, amely dihidrogénezett faggyúalkil-metil-amin, és alkilcsoportként mind R_2 , mint R_3 csoportot tartalmaz, túlnyomóan 18 szénatomos alkilcsoporttal (lásd 6. táblázatot), a viszkozitásnövekedés kevésbé szignifikánssá válik, a DM16D hozzáadásával biztosíthatóhoz képest.

3. példa

60 tömeg% MFR 1.5 polipropilént (ExxonMobil PP4292) és 40 tömeg%, 0,5 mólekvivalens DM16D-vel módosított BIMS 2-t tartalmazó blendet állítottunk elő oly módon, hogy a komponenseket BrabenderTM keverővel, 80 fordulat/perccel, 220 °C-on, 5 percen keresztül kevertük.

Egy egyébként azonos kontroll blendet állítottunk elő, amelyben azonban a BIMS 2 nincs aminnal módosítva (kontroll). A kapott blendek morfológiáját AFM-mel (atomierő mikroszkópia), majd képfeldolgozással vizsgáltuk, hogy meghatározzuk a diszperzióméretet a szám szerinti átlagos ekvivalens átmérőben kifejezve. Az összes mintadarabot 8 órán belül analizáltuk a mélyhűtés közbeni metszés után, hogy a mintadarab

relaxációját megakadályozzuk. A mélyhűtés közbeni metszés során a mintadarabokat $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtöttük, és gyémántkés segítségével Reichert mélyhűtött mikrotommal feldaraboltuk. Ezeket azután egy disszektorban tartottuk áramló száraz nitrogéngáz alatt, hogy kondenzálás nélkül melegedjenek szobahőmérsékletre. Végül a sík mintadarabokat egy miniatűr acélsztuba befogattuk az AFM analízishez. Az AFM méréseket levegőn végeztük egy NanoScope Dimension 3000 pásztázó szondás mikroszkóp (Digital Instrument) segítségével, derékszögű Si kantilever alkalmazásával. Az összes mintadarab AFM fázisképét TIFF formátumba konvertáltuk, és PHOTOSHOPTM (Adobe Systems, Inc.) alkalmazásával feldolgoztuk. Képfeldolgozó eszköz készletet (Reindeer Games, Inc.) alkalmaztunk a kép megalkotásához. A megalkotott kép adatait egy text file-ba írtuk a további adatfeldolgozáshoz EXCELTM segítségével. Az eredmények a 7. táblázatban láthatók. Ezek az eredmények a diszpergált BIMS gumi méretének közel 30%-os csökkenését mutatják a kontrollhoz viszonyítva.

A következő példákban további termoplasztikus blendeke vagy ionosan kötött ötvözet (ILA) kompozíciókat készítettünk, amelyek a tercier amin változó mennyiségekben tartalmazzák, és kiértékeljük mechanikai tulajdonságaikat a tercier amin adalékanyag nélküli kontroll mintákhoz képest. A blendekeben alkalmazott termoplasztikus polimer a polipropilén (PP) PP4722, ez egy 2,8 MFT polipropilén, amely az ExxonMobil Chemical Co.-tól szerezhető be.

4. példa

A tercier amint egy paraffin-bázisú ásványolajjal hígítottuk, amikor a termoplasztikus anyag és az elasztomer blendjéhez adtuk. A PP/BIMS blendeket úgy állítottuk elő, hogy a komponenseket Brabender keverőben 190 °C-on és 60 fordulat/perc rotorsebességgel összekevertük. A PP pelleteket először megfelelő stabilizátor, például Irganox 1076 jelenlétében megolvasztottuk. Ezután hozzáadtuk az elasztomert, majd az olajjal hígított Armeen DM16D-t. A végén egy fém-oxidot, például MgO-t adtunk a blendhez, amely savmegkötő szerként működik. A 8. táblázatban látható néhány ILA kompozíció, amelyekben a termoplasztikus/elasztomer blend arány 40/60 (a számok tömegrészt jelentenek). A találmány szerinti (b) készítményben pontos sztöchiometrikus mennyiségben volt jelen a bróm és az amincsoport, míg a találmány szerinti (a) és (c) készítményben több vagy kevesebb amincsoport volt, mint brómatom.

A 8. táblázat szerinti egyes ILA készítményeket 190 °C-on 15 percen keresztül sajtoltuk körülbelül 2 mm (0,08 inch) vastagságú lemezekké. A kapott sajtolt lemezeket elvégeztük a húzószilárdság/megnyúlás méréseket (a lemezeket a vizsgálat elvégzése előtt környezeti körülmények között 48 órán keresztül tároltuk). Mikro-súlyzó próbatesteket (ASTM D1708) alkalmaztunk (teszthőmérséklet 25 °C; Instron keresztfej sebesség 5,08 cm/min (2 inch/min)). Amint az a 8. táblázat adataiból látható, az ionos asszociáció bevitele a PP/BIMS/olaj blendekbe [találmány szerinti (a) - (c) példák, amelyek 10 phr olajat tartalmaznak] a szakadási alakváltozást, a maximális igénybevételt a szakadási pont közelében, és a húzószilárdságot (amely definí-

ció szerint az igénybevétel-megnyúlás görbe alatti terület) szignifikánsan növeli a kontroll mintához viszonyítva.

5. példa

További ILA készítmények láthatók a 9. táblázatban, amelyekben a termoplasztikus/elasztomer blend arány 30:70 (a számok tömegrészt jelentenek). A találmány szerinti (d) és (e) készítményekben 10 phr, illetve 20 phr olaj van, és a brómatomok és amincsoportok pontosan sztöchiometrikus arányban vannak jelen. Itt ismét megjegyezzük, hogy az ionos kapcsolat bevitele a PP/BIMS/olaj blendekbe (10 phr vagy 20 phr olaj) szignifikánsan növeli a kontrollhoz viszonyítva a szakadási alakváltozást, a maximális igénybevételt a szakadási pont közelében és a húzószilárdságot.

A 10. táblázatban 30:70 termoplasztikus/elasztomer blend arányú ILA készítmények láthatók, amelyekben magasabb Mooney viszkozitású BIMS-ek vannak. Ebben a sorozatban az olaj mennyiségét is változtattuk. A találmány szerinti (f), (g) és (h) készítményekre a brómatomok és amincsoportok pontos sztöchiometrikus arányát állítottuk be. Az eredmények azt mutatják, hogy az ionos kapcsolat bevitele a PP/BIMS/olaj blendekbe (10, 20 vagy 30 phr olaj) növeli a maximális igénybevételt a szakadási pont közelében és a húzószilárdságot a kontroll mintákhoz képest. Az olaj nagyobb koncentrációi esetén a blend szakadási alakváltozása ionos kapcsolat nélkül nagyobb, mint a megfelelő blenddé, amelyben ionos kapcsolódás van, talán a BIMS 2 nagyobb móltömegének következtében.

Habár a találmányt a korábbiakban specifikus megvalósításokon keresztül mutattuk be, világos, hogy ezek a megvalósítá-

sok csak példaszerűek és a jelen találmány felhasználását és elvét mutatják be. Ezért tehát számos változtatást lehet végrehajtani a specifikus megvalósításokon és számos olyan változtatás is végrehajtható, mellyel nem térünk el a jelen találmány lényegétől és tárgyától, melyeket a következő igénypontok definiálnak.

Minden egyes itt hivatkozott elsőbbségi iratot úgy kell tekinteni, hogy az hivatkozás révén a leírás részét képezi. Továbbá minden egyes hivatkozott iratot - beleértve a vizsgálati eljárásokat - úgy kell tekinteni, hogy az a hivatkozás révén a leírás részét képezi.

1. táblázat

Alkalmazott anyagok

Jelölés	Leírás	Anyag
BIMS 1	BIMS gumi, Mooney viszkozitás 35 egység*, 0,75 mól% Br, 5 tömeg% PMS	EXXPRO™ 89-1 ExxonMobil Chemical
BIMS 2	BIMS gumi, Mooney viszkozitás 45 egység*, 0,75 mól% Br, 5 tömeg% PMS	EXXPRO™ 89-4 ExxonMobil Chemical
BIMS 3	BIMS gumi, Mooney viszkozitás 65 egység*, 1,1 mól% Br, 5 tömeg% PMS	EXXPRO™ 91-11 ExxonMobil Chemical
DM16D	Tercier amin, hexadecil-dimetil-amin	Armeen DM16D, Akzo Nobel Chemical
DMHTD	Tercier amin, hidrogénezett faggyúalkil-dimetil-amin**	Armeen DMTD, Akzo Nobel Chemical
M2HT	Tercier amin, dihidrogénezett faggyúalkil-metil-amin	Armeen M2HT, Akzo Nobel Chemical

*: Mooney viszkozitás 125 °C-on mérve, ASTM D1646 szerint

**: A hidrogénezett faggyú tartalmaz: telített 3,5% C₁₄, 0,5% C₁₅, 31% C₁₆, 1% C₁₇, 61% C₁₈ és telítetlen 3% C₁₈ (az alkilcsoportok 2/3-a C₁₈)

2. táblázat

Alacsony és magas Mooney viszkozitási értékű BIMS-ek viszkozitása

Nyírási sebesség (1/s)	BIMS 2 Viszkozitás*	BIMS 3 Viszkozitás
100	1274	1468
500	378	383
1000	200	197
1500	136	133

*: 220 °C-on mérve kapilláris reométerben; az értékeket Pa·s-ben adtuk meg.

3. táblázat

DM16D-vel módosított BIMS 2 viszkozitási értékei Pa·s-ben 220 °C-on

Nyírási sebesség (1/s)	BIMS2	BIMS 0,1 ekvivalens DM16D-vel	BIMS 0,25 ekvivalens DM16D-vel	BIMS 0,5 ekvivalens DM16D-vel	BIMS 1,0 ekvivalens DM16D-vel
100	1274	1673	1649	3304	2910
500	378	426	426	981	916
1000	200	230	239	571	505
1500	136	152	171	416	361

4. táblázat

DM16D-vel módosított BIMS 2 hőstabilitása 1 s^{-1} nyírási sebességnél meghatározva oszcillátor reométer alkalmazásával. A hőmérsékletet $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -ról $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra emeltük, majd $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra csökkentettük, és újból $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra emeltük $5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ sebeséggel

Hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	BIMS viszkozitása* 0,25 ekvivalens DM16D-vel	BIMS viszkozitása* 1,0 ekvivalens DM16D-vel
250 (először le)	19770	124000
200 (először le)	21089	124000
150 (először le)	26387	117000
100 (először le)	39526	111000
150 (másodszor fel)	25862	111000
200 (másodszor fel)	21600	125000
250 (másodszor fel)	18909	131000

*: értékek Pa·s-ben

5. táblázat

**DMHTD-vel módosított BIMS 2 viszkozitási értékei
Pa·s-ben $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -on**

Nyírási sebesség (1/s)	BIMS 2	BIMS 0,1 ekvivalens DMHTD-vel	BIMS 0,25 ekvivalens DMHTD-vel	BIMS 0,5 ekvivalens DMHTD-vel	BIMS 1,0 ekvivalens DMHTD-vel
100	1274	1892	1916	3209	...*
500	378	517	594	861	963
1000	200	317	315	472	499
1500	136	...*	211	312	339

*: nem mértük

6. táblázat

**M2HT-vel módosított BIMS 2 viszkozitási értékei
Pa·s-ben 220 °C-on**

Nyírási sebesség (1/s)	BIMS 2	BIMS 0,1 ekvivalens M2HT-vel	BIMS 0,25 ekvivalens M2HT-vel	BIMS 0,5 ekvivalens M2HT-vel	BIMS 1,0 ekvivalens M2HT-vel
100	1274	N/C*	1997	2372	2227
500	378	N/C	496	645	679
1000	200	N/C	263	368	388
1500	136	N/C	182	276	275

*: N/C - nincs eltérés a tiszta BIMS 2-től

7. táblázat

BIMS diszperzió mérete

Blend	Diszperzió méret (mikron)
Kontroll	2,08
Módosított BIMS	1,42

8. táblázat

Kopolimer blend polipropilénnel

Komponens (tömegrész) vagy tulajdonság	Kontroll	(a)	(b)	(c)
PP 4772	18	18	18	18
BIMS 1	27	27	27	27
Armeen DM16D	--	1,5	1,0	0,5
Olaj	4,5	4,5	4,5	4,5
Irganox 1076	0,09	0,09	0,09	0,09
MgO (Maglite D)	0,135	0,135	0,135	0,135
100% modulus (psi)	570	950	830	720
200% modulus (psi)	--	1170	1100	960
Szakadási alakváltozás (%)	130	500	470	410
Maximális szakadási igénybevétel (psi)	580	1800	1600	1400
Szakítószilárdság (psi)	670	6240	2440	1850

9. táblázat
Kopolimer blend polipropilénnel

Komponens (tömegrész) vagy tulajdonság	Kontroll	Kontroll	(d)	(e)
PP 4772	13,5	13,5	13,5	13,5
BIMS 1	31,5	31,5	31,5	31,5
Armeen DM16D	--	--	1,16	1,16
Olaj	4,5	4,5	4,5	4,5
Irganox 1076	0,09	0,09	0,09	0,09
MgO (Maglite D)	0,135	0,135	0,135	0,135
100% modulus (psi)	100	75	440	280
200% modulus (psi)	70	24	660	460
Szakadási alakváltozás (%)	570	350	640	680
Maximális szakadási igénybevétel (psi)	8	3	1380	1100
Szakítószilárdság (psi)	270	120	5470	4430



10. táblázat
Kopolimer blend polipropilénnel

Komponens (tömegrész) vagy tulajdonság	Kontroll	Kontroll	Kontroll	(f)	(g)	(e)
PP 4772	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
BIMS 2	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5
Armeen DM16D	–	–	–	1,16	1,16	1,16
Olaj	4,5	9,0	13,5	4,5	9,0	13,5
Irganox 1076	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
MgO (Maglite D)	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135
100% modulus (psi)	180	130	36	550	320	440
200% modulus (psi)	160	100	26	830	510	630
Szakadási alakváltozás (%)	650	920	1280	710	710	600
Maximális szakadási igénybe- vétel (psi)	35	3	0,2	1900	1230	1200
Szakítószilárdság (psi)	730	450	110	8100	5200	4500

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás termoplasztikus készítmény előállítására, **azzal jellemezve**, hogy egy termoplasztikus anyagot, halogénmetilsztirolból származó egységet tartalmazó legalább egy izoolefin kopolimert és legalább egy $R_1R_2R_3N$ általános képletű gátolt aminvegyületet vagy $R_1R_2R_3P$ általános képletű gátolt foszfinvegyületet - ahol R_1 jelentése H vagy 1-6 szénatomos alkilcsoport, R_2 jelentése 1-30 szénatomos alkilcsoport és R_3 jelentése 4-30 szénatomos alkilcsoport, továbbá R_3 hosszabb szénláncú alkilcsoportot jelent, mint R_1 - összekeverünk, és a termoplasztikus készítményt kinyerjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy először összekeverjük az izoolefin kopolimert és a legalább egy gátolt amin- vagy foszfinvegyületet, majd kinyerjük az amin vagy foszfin/kopolimer készítményt; az amin vagy foszfin/kopolimer készítményt és a termoplasztikus anyagot összekeverjük; és kinyerjük a termoplasztikus készítményt.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a keverést 150 °C és 240 °C közötti hőmérséklettartományban végezzük.

4. A 2. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a keverést a gátolt amin- vagy foszfinvegyület olvadáspontja feletti hőmérsékleten hajtjuk végre.

5. Készítmény, amely egy termoplasztikus anyagot és halogénmetilsztirolból származó egységet tartalmazó legalább egy izoolefin kopolimert tartalmaz legalább egy gátolt $R_1R_2R_3N$ általános képletű amin- vagy $R_1R_2R_3P$ általános képletű foszfinvegyülettel összekeverve, ahol R_1 jelentése H vagy 1-6 szén-



atomos alkilcsoport, R_2 jelentése 1-30 szénatomos alkilcsoport és R_3 jelentése 4-30 szénatomos alkilcsoport, továbbá R_3 hosszabb szénláncú alkilcsoportot jelent, mint R_1 .

6. Az 5. igénypont szerinti készítmény, ahol az izoolefin kopolimer és az amin vagy foszfin a termoplasztikus anyag hozzáadása előtt van összekeverve, a keverés a gátolt amin- vagy foszfinvegyület olvadáspontja feletti hőmérsékleten van végrehajtva.

7. Az előző igénypontok bármelyike szerinti készítmény vagy eljárás, ahol a termoplasztikus anyag a készítmény 10 - 90 tömeg%-át teszi ki.

8. Az előző igénypontok bármelyike szerinti készítmény vagy eljárás, ahol a termoplasztikus anyagot poliolefinek, poliamidok, poliimidek, poliészterek, polikarbonátok, poliszulfonok, polilaktonok, poliacetátok, akrilnitril/butadién/sztirol kopolimer gyanták, poli(fenilén-oxid)-ok, etilén-szén-monoxid kopolimerek, poli(fenilén-szulfid)-ok, polisztirol, sztirol/akrilnitril kopolimer gyanták, sztirol/maleinsav-anhidrid kopolimer gyanták, aromás poliketonok és ezek elegyei közül választjuk.

9. Az előző igénypontok bármelyike szerinti készítmény vagy eljárás, ahol a termoplasztikus polimer polipropilén vagy nylon.

10. Az előző igénypontok bármelyike szerinti készítmény vagy eljárás, ahol R_3 jelentése 10-20 szénatomos alkilcsoport.

11. Az előző igénypontok bármelyike szerinti készítmény vagy eljárás, ahol R_1 és R_2 jelentése azonosan metilcsoport.

12. Az előző igénypontok bármelyike szerinti készítmény vagy eljárás, ahol a gátolt vegyület egy tercier amin.



13. Az előző igénypontok bármelyike szerinti készítmény vagy eljárás, ahol az amin- vagy foszfintartalom 0,05 - 2 mol/halogén.

14. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, ahol a keverés során oldószer 5 tömeg%-nál kisebb mennyiségben van jelen.

15. Az előző igénypontok bármelyike szerinti eljárás, ahol az izoolefin kopolimer egy halogénezett poli(izobutilén-ko-p-metilsztirol).

16. A 15. igénypont szerinti készítmény, ahol a termoplasztikus készítmény vulkanizált, és szakadási alakváltozása nagyobb, mint 200% (ASTM D1708 szerint meghatározva).

17. A 15. igénypont szerinti készítmény, ahol a termoplasztikus készítmény vulkanizált, és szakítószilárdsága nagyobb, mint 6895 kPa (1000 psi) (ASTM D1708 szerint meghatározva).

18. Az 5-15. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, ahol az amin vagy foszfin/kopolimer készítmény viszkozitási értéke 1300 - 6000 Pa·s 220 °C-on és 100 l/s nyírási sebességnél (ASTM D1646 szerint meghatározva).

19. Az 5-15. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, ahol az amin vagy foszfin/kopolimer készítmény viszkozitási értéke nagyobb, mint 200 Pa·s 220 °C-on és 1000 l/s nyírási sebességnél (ASTM D1646 szerint meghatározva).

A meghatalmazott:

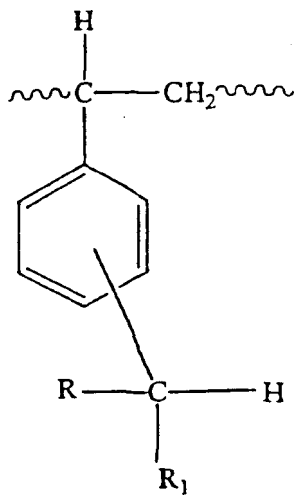
DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

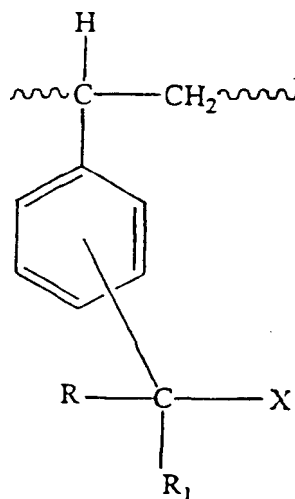
dr. Kiss Ildikó
szabadalmi ügyvivő

Aktaszámunk: 98680-3102Q SI

2003. 10. 10.



(1)



(2)

2003. 10. 10.
§