

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 -640

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 23/08

C 08 L 23/12

C 08 K 5/54

C 08 L 51/06

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.06.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.06.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/102492**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.02.2001**

(Věstník č. 2/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US99/14019**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/67330**

(71) Přihlašovatel:

CK WITCO CORPORATION, Greenwich, CT, US;

(72) Původce:

Schombourg Jacques F., Commugny, CH;

Kraxner Peter, Geneva, CH;

Furrer Willy, Gingins, CH;

Abderrazig Abdellatif, Meyrin, CH;

(74) Zástupce:

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

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Silanem vulkanizované termoplastické
elastomery a způsob jejich přípravy**

(57) Anotace:

Silanem vulkanizované termoplastické elastomery jsou vyrobitelné reakcí dvou polymerů, kde na jednom z polymerů je naroubován anhydrid karboxylové kyseliny nebo je s ním kopolymerován, přičemž tato kompozice má obsah gelu 10 až 50 % hmotn. Polymerem vhodným pro reakci s anhydridem kyseliny je např. kopolymer etylenu a propylenu, butylkaučuk, druhým polymerem je např. polypropylen, polyetylen, polystyren, a anhydridem kyseliny je např. anhydrid kyseliny isobutenyljantarové, itakonové.

Silanem vulkanizované termoplastické elastomery a způsob jejich přípravy

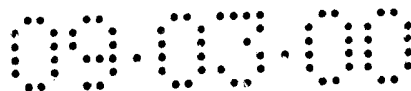
Oblast techniky

Vynález se týká termoplastických elastomerů vulkanizovaných silanem a způsobu jejich přípravy.

Dosavadní stav techniky

Termoplastické elastomery (TPE) vykazují funkční vlastnosti běžných kaučukových termosetů, avšak mohou být opakovaně roztaveny a jsou proto vhodné pro zpracování na běžném zařízení pro výrobu termoplastů. Většina TPE je tvořena dvěma fázemi, z nichž jednou je kaučukový materiál (elastomer), který je nerozpustný ve druhé fázi, a druhou je roztavitelný termoplastický materiál. Kaučukový materiál je přítomen jako dispergovaná fáze a termoplast je spojitou fází.

I když v zásadě není nutné kaučuk v TPE zesíťovat, jako vhodné se ukázalo použití technologie zesíťování tohoto materiálu k získání lepší chemické odolnosti, lepších mechanických vlastností a k lepší kontrole oddělování fází. Takové kompozice TPE, kde se používá zesíťovací reakce a postup k docílení oddělení fází do rozdělených domén, se nazývají termoplastické vulkanizáty (TPV). Aby se udržel jejich termoplastický charakter, je podstatné, aby zesíťovala pouze kaučuková fáze. Obsáhlý a podrobný popis a přehled techniky TPV je možno nalézt například v následujících publikacích: *S. Abdou-Sabet, R.C. Puydak a C.P. Rader, Rubber Chemistry and Technology, vol. 69, str.*



476-493, 1996.

Navíc se ukázalo, že mechanické vlastnosti TPV je možno zlepšit se stupněm zesítnění kaučukové fáze a s nepřímým poměrem velikosti částic kaučukové domény. Pro vytvoření jemně dispergované, vysoce zesítněné kaučukové fáze z homogenní směsi polymerů se používá dynamické zesítnění (které spočívá v důkladném promíchání směsi kompatibilních polymerů a potom v zavedení zesíťovacího systému při pokračujícím postupu míchání).

Z termodynamických a hydrodynamických důvodů je výhodné, aby se v průběhu zesíťování zvýšila viskozita polymeru, protože částice mají během oddělování fází sklon k aglomerování zatímco se fáze oddělují. Navíc, jestliže během procesu zesíťování může probíhat proces inverze fází, je tento proces výhodný pro vznik vláknitých kaučukových domén, které mohou poskytnout specifické mechanické vlastnosti. Avšak jako výhodné se ukázalo zvolit mechanismus zesíťování, který může částečně zasáhnout termoplastickou fází, nikoli však do bodu, kdy se ztratí termoplastický charakter TPV, ale pouze k docílení lepší adheze a kompatibility polymerů.

Volba postupu zesíťování a chemických látek je prováděna s ohledem na požadavky zpracování, například je třeba vzít v úvahu rychlost reakce při teplotě zpracování, kompatibilita s elastomerem, vedlejší reakce s termoplastem, účinnost (počet příčných vazeb vytvořených každou molekulou zesíťovacího činidla), nepřítomnost nežádoucích reakcí toxicitu a bezpečnost prováděného procesu, zabarvení a zápach.

Jedním z příkladů takových TPV je EDPM/PP, popsany v patentu Spojených států amerických č. 3 130 535. EDPM a PP se důkladně smísí v hnětiči a pro zesíťování EDPM se přidá peroxid. Přebytek peroxidu a/nebo příliš vysoká teplota při zpracování a/nebo nadměrně reaktivní polymery vyvolají degradaci fáze PP a/nebo navulkanizování. Naproti tomu nedostatečné množství peroxidu a/nebo příliš nízká teplota při zpracování a/nebo špatně reagující EDPM způsobí nedostatečné zesíťování.

Jedním z nedostatků TPV na základě olefinů je to, že se nemohou natírat bez předběžného ošetření ploch. V patentu Spojených států amerických č. 4 311 628 bylo uvedeno, že se mohou použít jiná zesíťovací činidla, například dimethyloktylphenolový polymer a síra. Tímto způsobem je možno docílit vynikající mechanické vlastnosti, naneštěstí oba systémy trpí nadměrným zápachem a/nebo žloutnutím výsledných materiálů, stejně jako obtížnou kontrolou vulkanizačních reakcí se sírou.

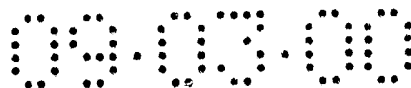
V evropském patentu 0 324 434 bylo navrženo použití silanem roubovaných polymerů v termoplastické fázi. Po smísení se materiál vytvaruje a ponechá se reagovat s atmosférickou vlhkostí. Tímto způsobem bylo tedy možné získat po vytvrzení vodou elastomernější materiál. Avšak získané vodou vytvrzené předměty již neobsahují termoplastický elastomer a nemohou se recyklovat. Pro překonání tohoto nedostatku evropský patent 0 409 542 navrhuje smísení EPR (ethylenpropylenový kaučuk) nebo EDPM s krystalickým ethylenpropylenovým termoplastem, organofunkčním silanem a zdrojem volných radikálů. Silan je naroubován na polymer pomocí zdroje volných radikálů a k zesíťování dojde reakcí silanu s vodou.



Zdokonalení výše uvedených procesů je obsaženo v evropském patentu 0 510 559, podle kterého se EPR nebo EDPM nejprve roubojí, pak smísí s termoplastickým PP a pak se zesíťovacím činidlem obsahujícím vodu. V tomto patentu je popsán stejný proces za použití polyethylenu s velmi nízkou, nebo ultranízkou hustotou (VLDPE nebo ULDPE), aby se snížily náklady na suroviny a aby se docílila nižší teplota při míchání, viz rovněž patent DE 44 02 943. Rovněž je navrženo přidat současně složku PP a složku PE spolu se silanem a generátorem radikálů ve formě suché sloučeniny, kdy se přídavek vody a kondenzačního katalyzátoru provede v následném kroku. Avšak přidávání vody do extrudéru při teplotách značně nad teplotou varu je postup obtížný. Navíc množství potřebné vody je tak malé, že její odměřování vyžaduje důmyslné přístroje, což je v rozporu s cílem tohoto patentu.

V patent Spojených států amerických č. 4 146 529, Yamamoto a kol., se popisuje reakce kyselinou modifikovaného polypropylenu s aminosilanem nebo epoxysilanem, avšak účelem takovýchto reakcí je použití alkoxy skupin k vázání plnidel a k reagování s nenaroubovaným anhydridem karboxylové kyseliny k vytvoření málo zapáchajících netěkavých produktů, nikoliv ke vzájemnému zesíťování alkoxyfunkčních skupin. Záměrem těchto kompozic je spojit minerální plnidla a nikoliv vytvořit termoplastické vulkanizáty; nebo v nepřítomnosti plnidla podporovat reakci aminoskupin nebo epoxyskupin silanu s volnou, těkavou, nenaroubovanou kyselinou nebo anhydridem.

V německém patentu DE 196 29 429 se uvádí (kromě jiného) použití předsměsi vinylsilanů, aminosilanu



a anhydridů nenasycených karboxylových kyselin, pro případné zesíťování polyolefinů.

Popis přiložených obrázků

Na přiložených obrázcích 1 až 5 jsou ukázány fyzikální vlastnosti TPV vyrobených v příkladech.

Podstata vynálezu

Předmětný vynález se týká výroby TPV za použití polymerů, anhydridu karboxylové kyseliny a aminosilanu.

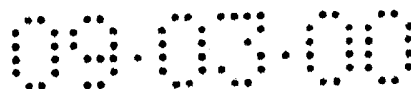
Cílem předmětného vynálezu je příprava nových TPV s širokým rozsahem vlastností, levných TPV, natíratelných TPV, umožnění přípravy TPV v běžných míchačkách bez nároku na nákladné další zařízení, zabránění použití velkých množství zesíťovacích činidel (například organokovových sloučenin nebo peroxidů) při výrobě TPV, a získání stálých kompozic TPV.

Složení :

TPV jsou směsí:

- (a) prvního polymeru (kaučuková fáze);
- (b) krystalického nebo částečně krystalického termoplastického polymeru (termoplastická fáze);
- (c) anhydridu karboxylové kyseliny inkorporovaného do komonomeru ve složce (a) nebo naroubovaného na složku (a); a
- (d) aminosilanu.

která se nechá zesíťovat.



A. Polymery.

Vhodnými složkami fáze polyolefinového kaučuku (a) jsou jakékoliv polymery, které mohou reagovat tak, aby poskytly polymer obsahující anhydrid karboxylové kyseliny, jako například kopolymer ethylenu a propylenu (EPR); terpolymer ethylenu, propylenu a dienu (EPDM); butylkaučuk (BR); přírodní kaučuk (NR); chlorované polyethyleny (CPE); silikonový kaučuk; isoprenový kaučuk (IR); butadienový kaučuk (BR); styrenbutadienový kaučuk (SBR); ethylenvinylacetát (EVA); ethylenbutylakrylát (EBA); ethylenmethakrylát (EMA); ethylenethylakrylát (EEA); kopolymery ethylenu s α -olefiny (například EXACT a ENGAGE, LLDPE (lineární polyethylen s nízkou hustotou)), polyethylen s vysokou hustotou (HDPE) a nitrilkaučuk (NBR). V této fázi není vhodný polypropylen, protože má sklon k rozkladu během zesíťování; pokud je však polypropylen kopolymerem nebo grafterem polypropylenu s anhydridem kyseliny, pak se může použít. Uvedeným polymerem je výhodně polymer ethylenu nebo kopolymer s obsahem ethylenu alespoň 50 % (na monomer), výhodněji je alespoň 70 % monomeru ethylen.

Výhodnými termoplastickými polymery (b) jsou polypropylen (PP); polyethylen, zejména vysokohustotní polyethylen (PE); polystyren (PS); akrylonitrilbutadienstyren (ABS); styrenakrylonitril (SAN); polymethylmethakrylát (PMMA); termoplastické polyestery (PET, PBT); polykarbonát (PC) a polyamid (PA).

Takové polymery se mohou vyrábět jakýmkoliv způsobem v tomto oboru běžně známým, včetně polymerace v bloku, v suspenzní fázi, v plynové fázi, v rozpouštědlové fázi, mezifázové polymerace, radikálové polymerace, iontové



polymerace, polymerace iniciovanou kovem (například metalocenem, Ziegler-Natta), polykondenzací, polyadicí nebo kombinací těchto způsobů, přičemž ovšem rozsah předmětného vynálezu není těmito metodami nijak omezen.

Při provádění postupu podle vynálezu je možné, aby polymery pro obě fáze byly stejné, přičemž se anhydrid kyseliny předem přidá do jednoho podílu polymeru a předem zreagovaný polymer bude působit jako kaučuková fáze v TPV. Takovéto předběžné přidávání znamená, že v polymeru je možná přítomnost anhydridu kyseliny, přítomného jako komonomer v polymeru, nebo může nastat předběžná reakce anhydridu kyseliny s polymerem. V obou těchto případech nebude potřebné separátní přidávání anhydridu, protože již bude přítomen v polymeru. Vzhledem k této úrovni komplexnosti je výhodné, aby se oba polymery vzájemně lišily.

Třetí alternativou je, že polymerem kaučukové fáze a termoplastické fáze může být stejný polymer, ale anhydrid kyseliny se přidá k veškerému polymeru. Jestliže se v takovémto případě přidá silan, potom z části polymeru vznikne kaučuková fáze, zatímco druhá část nebude reagovat (za předpokladu, že je přítomno relativně malé množství anhydridu a silanu). V dané souvislosti je důležité, aby se během postupu vytvořil správný poměr rozdělení fází mezi fází kaučukovou a fází termoplastickou. Tento postup nepovede nutně k TPV, protože nezbytně nelze docílit potřebné fáze bez zvýšení složitosti procesu a není tedy výhodný.

V případě dvou rozdílných polymerů bude naroubován polymer, který je reaktivnější s anhydridem kyseliny, přičemž bude působit jako kaučuková fáze v TPV.

Polymer, z něhož se má stát kaučuková fáze, musí být extrudovatelný a musí být schopen naroubování na anhydrid kyseliny.

Teplota tavení termoplastické fáze má být nižší než je teplota rozkladu aminosilanu, jakož i teplota rozkladu anhydridu kyseliny (pokud anhydrid kyseliny není komonomerem v polymeru).

Polymery mohou mít unimodální, bimodální nebo multimodální rozdělení molekulové hmotnosti. Tok taveniny polymerů může mít hodnoty běžně známé a používané v tomto oboru při tvarování termoplastů a kaučuků.

B. Anhydridy karboxylových kyselin.

V tomto případě je možno použít jakékoliv anhydridy karboxylové kyseliny, které se mohou jakýmkoliv způsobem naroubovat na polymer, který je součástí kaučukové fáze. Pro uskutečnění tohoto naroubování je výhodné, jestliže je v polymeru je nenasycená vazba, nebo výhodněji, když tato nenasycená vazba je v anhydridu kyseliny. Tato nenasycená vazba anhydridu karboxylové kyseliny může být vnitřní nebo vnější vzhledem ke kruhové struktuře, je-li přítomna, pokud dovoluje reakci s polymerem. Anhydrid kyseliny může zahrnovat halogenidy. Mohou se použít směsi různých anhydridů karboxylových kyselin. Jako příklad anhydridů nenasycených karboxylových kyselin pro použití podle předmětného vynálezu je možno uvést anhydridy kyseliny isobutenyljantarové, kyseliny (+/-)-2-okten-1-yl-jantarové, kyseliny itakonové, kyseliny 2-dodecen-1-yl-jantarové, kyseliny cis-1,2,3,6-tetrahydroftalové, kyseliny

cis-5-norbornen-endo-2,3-dikarboxylové, kyseliny
endo-bicyklo[2,2,2]okt-5-en-2,3-dikarboxylové, kyseliny
methyl-5-norbornen-2,3-karboxylové, kyseliny
exo-3,6-epoxy-1,2,3,6-tetrahydroftalové, kyseliny maleinové,
kyseliny citrakonové, kyseliny 2,3-dimethylmaleinové,
kyseliny 1-cyklopenten-1,2-dikarboxylové, kyseliny
3,4,5,6-tetrahydroftalové, kyseliny bromomaleinové
a kyseliny dichlormaleinové.

Tyto anhydridy kyselin mohou být přítomné jako komonomer v polymeru kaučukové fáze, nebo se mohou naroubovat na polymer, který se stane kaučukovou fází.

Použité množství anhydridu kyseliny se pohybuje v rozsahu od 0,01 do 1,0 % hmotnostního z celkového množství přítomného polymeru.

C. Aminosilany.

Aminosilany použité podle předmětného vynálezu obsahují alespoň jednu hydrolyzovatelnou skupinu, například alkoxy skupinu, acetoxy skupinu, nebo halogenovou skupinu, výhodně obsahují alkoxy skupinu. Výhodně jsou přítomné alespoň dvě takovéto hydrolyzovatelné skupiny, schopné podstoupit kondenzační zesíťovací reakci tak, aby výsledná kompozice byla schopná podstoupit takové zesíťování. Rovněž je možno použít směs různých aminosilanů.

Amin musí mít dostatečnou rychlost reakce s anhydridem kyseliny. Terciární aminy obecně nereagují vhodně s anhydridem kyseliny a je nutné se jich vyvarovat. Aminoskupina může být spojena můstkovou vazbou s atomem křemíku pomocí rozvětvené skupiny, aby se snížilo žloutnutí

výsledné kompozice.

Silan může být znázorněn obecným vzorcem



ve kterém :

a = 1 až 3, výhodně 3,

Y je vodík, alkylová skupina, alkenylová skupina, hydroxyalkylová skupina, alkarylová skupina, alkylsilylová skupina, alkylaminová skupina, skupina C(=O)OR nebo C(=O)NR,

R je acylová skupina, alkylová skupina, arylová skupina nebo alkarylová skupina,

X může být R nebo halogen,

B je dvojkápná můstková skupina, přičemž výhodně představuje alkylenovou skupinu, která může být rozvětvená (například neohexylenová skupina).

B může obsahovat heteroatomové můstky, například eterovou vazbu. Výhodným zbytkem B je propylenová skupina. Výhodným zbytkem R je metylová skupina nebo ethylová skupina. Silany obsahující methoxyskupinu, mohou zajistit lepší účinnost zesíťování silany obsahující ethoxyskupinu. Zbytek Y je výhodně aminoalkylová skupina, vodík nebo alkylová skupina. Zbytek Y je podle ještě výhodnějšího provedení vodík nebo primární aminoalkylová skupina (například aminoethylová skupina). Zbytek X je výhodně Cl a metylová skupina, výhodněji metylová skupina. Jako příklad silanů je možno uvést gama-aminopropyltrimethoxysilan (silan SILQUEST^R A-1110 od firmy Witco Corp., Greenwich CT, USA);
gamma-aminopropyltriethoxysilan (SILQUEST A-1100);
gama-aminopropylmethyldiethoxysilan;
4-amino-3,3-dimethylbutyltriethoxysilan;
4-amino-3,3-dimethylbutylmethyldiethoxysilan;



N- β -(aminoethyl)-gama-aminopropyltrimethoxysilan (SILQUEST A-1120), $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (SILQUEST A-1130)

a N- β -(aminoethyl)-gama-aminopropylmethyldimethoxysilan (SILQUEST A-2120). Dalšími vhodnými aminosilany jsou tyto látky: 3-(N-allylamino)propyltrimethoxysilan, 4-aminobutyltriethoxysilan, 4-aminobutyltrimethoxysilan, (aminoethylaminomethyl)fenethyltrimethoxysilan, aminofenyltrimethoxysilan, 3-(1-aminopropoxy)-3,3-dimethyl-1-propenyltrimethoxysilan, bis[(3-trimethoxysilyl)propyl]ethylendiamin, N-methylaminopropyltrimethoxysilan, bis-(gamma-triethoxysilylpropyl)amin (SILQUEST A-1170) a N-fenyl-gama-aminopropyltrimethoxysilan (SILQUEST Y-9669).

V případě, že aminosilanem je latentní aminosilan, tj. ureidosilan nebo karbamátosilan, potom musí být při míchání teplota dostatečná, aby se případné blokuující skupiny odštěpily od aminu a umožnily aminu reagovat s funkční skupinou anhydridu kyseliny, tedy při teplotě asi 150 °C až 230 °C. Příkladem takovýchto latentních aminosilanů jsou terc-butyl-N-(3-trimethoxysilylpropyl)karbamát, ureidopropyltriethoxysilan, a ureidopropyltrimethoxysilan. Další karbamátosilany, které je možno rovněž použít, jsou popsány v patentu Spojených států amerických č. 5 220 167, který je zde uveden jako odkazový materiál. Aby se zabránilo dodatečné složitosti odblokování, nepoužije se jako aminosilan tento latentní aminosilan.

Aminosilan má být přítomen v množství 250 až 25 000 ppm vztaženo na hmotnost obou polymerů. Rovněž má být přítomen v poměru molárních ekvivalentů k anhydridu kyseliny



v rozmezí od asi 0,1 do asi 10, ve výhodném provedení v rozmezí od asi 0,9 do asi 1,1, nejvýhodněji v poměru asi 1 : 1.

Silan může být nanesen na nosiči, jako je například porézní polymer, oxid křemičitý, oxid titaničitý nebo saze tak, aby jej bylo možno snadno přidávat k polymeru během procesu míchání. Příkladem takovýchto materiálů je polyolefin ACCUREL (Akzo Nobel), polyolefin STAMPOR (DSM) a polyolefin VALTEC (Montell), polyolefin SPHERILENE (Montell), oxid křemičitý AEROSIL (Degussa), MICRO-CEL E (Manville) a saze ENSACO 350G (MMM Carbon).

E. Volitelné přísady.

Generátor volných radikálů je zapotřebí v případech, kdy byl anhydrid karboxylové kyseliny naroubován volným radikálovým mechanismem na polymer, není však zapotřebí v případech, kdy byl anhydrid kyseliny naroubován buď jiným mechanismem nebo je komonomerem polymeru. Vhodný katalyzátor volných radikálů může být vybrán ze skupiny zahrnující ve vodě rozpustné nebo v oleji rozpustné peroxidy, jako je například peroxid vodíku, peroxidovosíran amonný, peroxidovosíran draselný, různé organické peroxidové katalyzátory, jako jsou například dialkylperoxidy, například diisopropylperoxid, dilaurylperoxid, di-t-butylperoxid, di-(2-t-butylperoxyisopropyl)benzen; 3,3,5-trimethyl-1,1-di-(terc-butylperoxy)cyklohexan; 2,5-dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexan; 2,5-dimethyl-2,5-di-(t-butylperoxy)hexin-3; dikumylperoxid, alkylhydrogenperoxidy, jako je například t-butylhydrogenperoxid, t-amylhydrogenperoxid, kumylhydrogenperoxid, diacylperoxidy, například



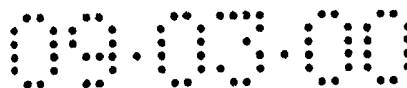
acetylperoxid, lauroylperoxid, benzoylperoxid, peroxyestery, jako je například ethylperoxybenzoát a azosloučeniny, jako je například 2-azobis(isobutylnitril).

Generátor volných radikálů může být přítomen v množství 1/100 až 1/1 molárního množství anhydridu kyseliny.

Do TPV se mohou přidávat obvyklé přísady, jako jsou stabilizátory (UV stabilizátory, stabilizátory světla, stabilizátory stárnutí), antioxidanty, deaktivátory kovů, pomocné látky pro zpracování, vosky, plnidla (oxid křemičitý, TiO_2 , CaCO_3 , Mg(OH)_2 , saze atd.) a barviva. Navíc se k polymerům mohou přidávat nadouvadla, takže při vytlačování polymer vytvoří pěnu. Příkladem takovýchto nadouvadla jsou těkavé uhlovodíky, fluorované uhlovodíky a chlorofluoruhlovodíky. Běžně známá nadouvadla, jako je například azokarbamid, nebo hydrogenuhličitan sodný se při zvýšené teplotě rozkládají a poskytují plynné zplodiny. To vše jsou chemické procesy napěňování. Pěny se rovněž mohou vyrábět vstříkáváním kapaliny nebo plynného nadouvadla do taveniny polymeru. Jako příklad těchto nadouvadla je možno uvést butan, CO_2 , dusík, voda, helium, atd. Množství takového nadouvadla má činit asi 0,1 až 50 % hmotnostních polymeru.

Postup:

V první reakci se anhydrid karboxylové kyseliny naroubuje na polymer kaučukové fáze (nejvýhodněji pomocí mechanismu volných radikálů). Uvedená reakce se může provádět s přítomnými oběma polymery nebo s oddělenými polymery, i když je výhodné provádět ji v přítomnosti obou

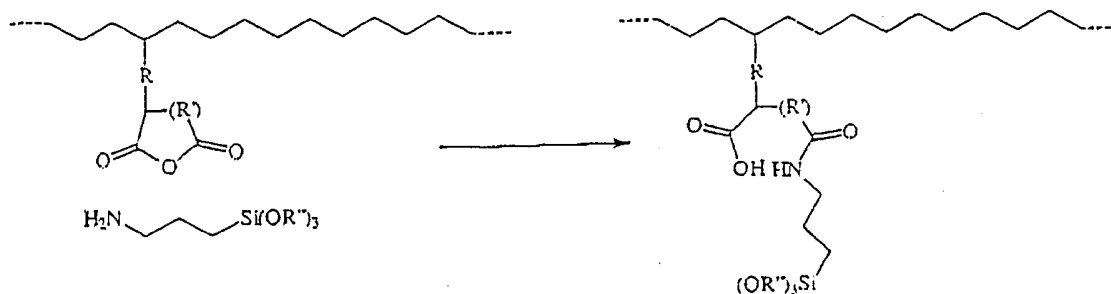


polymerů. Jak bylo uvedeno výše, může se tento krok účinně provést vpravením anhydridu karboxylové kyseliny jako komonomeru do polymeru kaučukové fáze (v takovém případě není generátor volných radikálů nezbytný). Polymer se má roubovat/kopolymerizovat s anhydridem karboxylové kyseliny před reakcí s aminosilanem, protože produkt reakce anhydridu kyseliny s aminosilanem má jen malou roubovací účinnost. Prvotní reakce mezi aminosilanem a anhydridem kyseliny by vedla k tvorbě semiamidu, který by mohl mít horší vlastnosti pro roubování. V takovém případě by nenastalo zesíťování. Naproti tomu by částečná degradace polymeru a/nebo plastifikační vliv semiamidu mohla vést k vzrůstu indexu toku taveniny (MFI).

Při provádění tohoto postupu je výhodné přidat generátor volných radikálů s anhydridem během kroku roubování, aby se vyvolalo naroubování anhydridu kyseliny na polymer kaučukové fáze.

Pokud není druhý termoplastický polymer přítomen během roubování, potom je třeba jej smíchat s roubovanou kaučukovou fází před přidáním aminosilanu. Takovýto postup však má nedostatek v mechanických vlastnostech výsledného TPV.

Druhým krokem je přidání aminosilanu do směsi roubovaného polymeru kaučukové fáze a termoplastického polymeru. V tomto případě se nemusí přidávat voda a/nebo katalyzátor. Reakce mezi aminosilanem a naroubovaným anhydridem kyseliny je velmi rychlá. Reakce mezi naroubovanou částí anhydridu kyseliny s gamma-aminopropylsilanem může být ilustrována následujícím způsobem :



Reakce mezi silanem a naroubovanou částí anhydridu kyseliny musí být rychlá, aby se získal zesíťovatelný materiál a má být rychlejší než reakce mezi alkoxykupinami a anhydridem kyseliny. Souběžně se zesíťováním alkoxykupin by mohlo dojít k retardované reakci, což by mohlo bránit zesíťování. Reakce mezi aminoskupinou a anhydridem je velmi rychlá v případech, kdy se použijí například primární aminoskupiny. Reakce se může zpomalit použitím sekundárních aminoskupin. Navíc, tento krok se má provádět za zvýšené teploty, například při teplotě v rozmezí od 50 °C do 200 °C v závislosti na použité směsi polymerů. Při přidávání aminosilanu je ve výhodném provedení směs polymerů ve stavu taveniny.

Po naroubování aminosilanu na polymer se má reakční směs nechat zesíťovat, aby vznikla gelová fáze ze zesíťovaného polymeru. Nemusí probíhat oddělené vytvrzování účinkem vlhkostí. Pro urychlení procesu zesíťování se může použít kondenzační katalyzátor, i když by semiamid měl být dostatečným katalyzátorem. Jedna minuta až deset minut při zvýšené teplotě 60 °C až 200 °C musí zajistit, že takové zesíťování nastane.

V této souvislosti je třeba poznamenat, že celkové množství přísad je pouze 0,4 % z celé kompozice, což je asi pětikrát méně, než je množství potřebné pro vytvrzování

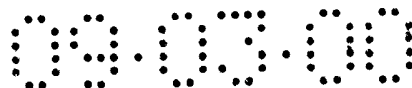
peroxidem nebo vinylsilanem. To přináší dvě výhody a to snížení celkových nákladů a snížení množství těkavých peroxidů, které mohou představovat negativní faktor pokud se týče bezpečnosti.

Během zesíťování a po něm se musejí všechny složky míchat v interní míchačce. Míchačkou může být extrudér (s jedním šnekem, se dvěma šneky, atd.), míchačka BUSS KO-KNEADER, nebo jednoduchý hnětič. Podmínky pro míchání závisejí na polymerech a na stupni zesíťování.

Vlastnosti:

Výsledným produktem je termoplastický vulkanizát s vynikajícími mechanickými vlastnostmi. Zesíťovaný materiál má významný obsah gelu a značně nižší hodnotu MFI než výchozí polymery, což zlepšuje odolnost proti tečení, poskytnout vyšší pevnost v tahu při přetržení a poskytuje materiály, které jsou tvrdší než nezesíťované směsi polymerů. Konečný produkt má elastické vlastnosti (to znamená protažení při přetržení vyšší než 400 %), může se však zpracovat jako tavenina způsoby běžně známými v oboru termoplastů. Výhodný obsah gelu v konečném produktu (to znamená obsah kaučuku) je mezi 10 až 50 % hmotnostními, výhodněji 25 až 35 % hmotnostních. Řešením podle vynálezu se dosáhne zlepšení modulů pevnosti v tahu a pružnosti v podélném směru a v příčném směru, stejně jako rázová houževnatost materiálu.

TPV materiály jsou natíratelné a mají lepší odolnost proti oleji. Tyto TPV materiály se mohou používat například v lepidlech a tmelech, jako izolace kabelů, jako trubky, profily, výlisky, vypěněné dílce, fólie, atd.



Polymer s kaučukovou fází modifikovanou aminosilanem má sklon k vyšší kompatibilitě s termoplastickým polymerem, což dává pevnější TPV materiály.

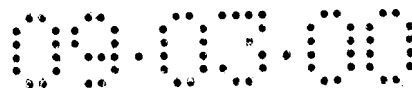
Příklady provedení vynálezu

Předmětný vynález bude blíže vysvětlen s pomocí konkrétních příkladů provedení, které jsou ovšem pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu.

Všechny použité silany byly uvedeny výše s výjimkou silanů SILQUEST A-186 (což je gamma-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilan), SILQUEST A-187 (gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilan) a SILQUEST A-189 (gamma-merkaptopropyltrimethoxysilan). Míchací vybavení: míchačka Brabender Head 50 cm³ s noži Banbury. Parametry míchání: míchačka Brabender Head 190 °C/120 otáček/minutu. Všechny procenta jsou hmotnostní pokud není uvedeno jinak.

Postup I:

Celkové množství přísad ve směsi: 55 gramů. Všechny složky se vložily do míchačky Brabender Head s výjimkou homopolymeru polypropylenu VALTEC HL003 (+5 % silanu). Po 5 minutách (byl zaznamenán krouticí moment Brabender) se do míchačky Brabender přidal VALTEC HL003 (+5 % silanu). Jako indikátor zesíťování byly zaznamenány čas a maximální hodnota krouticího momentu Brabender. Poté, co krouticí moment Brabender klesl zpět na původní úroveň a docílila se homogenizace kompozice (asi 10 minut), se z míchačky Brabender kompozice vybrala. Vylisoval se vzorek o tloušťce 1,5 mm v lisu při 210 °C/2000 kPa (20 barů).



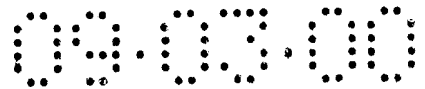
Postup II:

Stejný postup jako v případě I, ale do míchačky Brabender byl vloženy všechny složky současně. Doba míchání byla 15 minut. Vzorek o tloušťce 1,5 mm se lisoval v lisu při 210 °C/10000 kPa (100 barů) po dobu 200 sekund.

Příklady 1 až 3 jsou uváděny s cílem ukázat možnost dosažení široké škály vlastností v závislosti na druzích použitých polymerů. Hmotnostní procenta udávaná pro materiál nanesený na jiném materiálu jsou vztažena na hmotnost naneseného materiálu a nosiče.

P ř í k l a d 1

Kompozice: 75 % polyethylenu s ultra nízkou hustotou ENGAGE 6452 (od firmy, Dupont Elastomers:
index toku taveniny (190 °C/2,16 kg): 3 gramy/10 minut;
hustota: 0,875 g/cm³),
17 % homopolymeru polypropylenu VALTEC HL003 (SHERIPOL^R pórovité granule od firmy Montell: index toku taveniny (230 °C/2,16 kg): 0,7 gramu/10 minut;
hustota: 0,900 g/cm³),
1 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného INTEROX DHBP (2,5-dimethyl-2,5-di-(terc.butylperoxy)hexan od firmy Peroxid-Chemie, München)),
2 % VALTEC HL003 (+ 5 % absorbovaného anhydridu kyseliny maleinové),
5 % VALTEC HL003 (+ 5 % absorbovaného A-1100), Postup I.
Anhydrid kyseliny maleinové se absorboval do polymeru roztavením anhydridu (teplota tavení 53 °C), následovalo smíchání s polymerem a následné ochlazení.



P ř í k l a d 2

Kompozice: 75 % kaučuku z monomeru ethylenpropylendienu
NORDEL 2722 (Dupont Dow Elastomers:
hustota 0,88 g/cm³,
viskozita Mooney ML 1+4 při 121 °C: 28),
17 % VALTEC HL003,
1 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného INTEROX DHBP),
2 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného anhydridu kyseliny
maleinové),
5 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného A-1100). Postup I.

P ř í k l a d 3

Kompozice: 75 % polyethylenu s ultra nízkou hustotou ENGAGE
D8842.00 (od firmy Dupont Dow Elastomers:
index toku taveniny (190 °C/2,16 kg): 1 gram/10 minut,
hustota: 0,857 g/cm³),
17 % VALTEC HL003,
1 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného INTEROX DHBP),
2 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného anhydridu kyseliny
maleinové),
5 % VALTEC HL003(+5 % absorbovaného A-1100). Postup I.

Příklady 4-7 ukazují vliv zvoleného postupu a přísad.

P ř í k l a d 4
(srovnávací)

Kompozice: 75 % ENGAGE 8452,
25 % VALTEC HL003. Postup II.

P ř í k l a d 5
(srovnávací)

Kompozice : 75 % ENGAGE 8452,
22 % VALTEC HL003,
1 % VALTEC HL003 (+ 5 % absorbovaného INTEROX DHBP),
2 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného anhydridu kyseliny
maleinové). Postup I.

P ř í k l a d 6
(srovnávací)

Kompozice: 75 % ENGAGE 8452,
17 % VALTEC HL003,
1 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného INTEROX DHBP),
2 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného anhydridu kyseliny
maleinové),
5 % VALTEC HL003 (+ 5 % absorbovaného A-1100) Postup II.

P ř í k l a d 7
(srovnávací)

Kompozice: 75 % ENGAGE 8452,
17 % VALTEC HL003,
1 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného INTEROX DHBP),
2 % VALTEC HL003 (+5 % absorbovaného anhydridu kyseliny
maleinové),
5 % VALTEC HL003 (+ 5 % absorbovaného hexadecylaminu).
Postup I.

Příklady 8 až 47 ukazují vliv obměny typu silanu.
Příklady 15 až 17 jsou srovnávací. Všechny silany se
přidávaly ve formě předsměsi o koncentraci 5% hmotnostních

na bázi VALTEC HL003. Příprava kompozic probíhala výše uvedeným postupem I.

Fyzikální vlastnosti.

Fyzikální vlastnosti se měřily podle následujících norem:

Protážení a pevnost v tahu při přetržení: ISO 37 (50 milimetry/minutu),

MFI (index toku taveniny): ISO 1872-1, č.18T,

Tvrdość SHORE A: ISO 868,

Obsah gelu : ISO 6427,

Krouticí moment: měřidlo krouticího momentu na zařízení BRABENDER.

Výsledky

Použití různých silanů

Tabulka 1 ukazuje vlastnosti materiálů získaných podle uvedených postupů v pokusné části. Porovnávací příklady (označení Com. Ex.) spočívaly v následujících rozdílech:

Příklad 4

Čistá směs ENGAGE 8452 (PE) a VALTES HL003 (PP).

Příklad 5

Směs ENGAGE, VALTEC, peroxidu a anhydridu kyseliny maleinové

Příklad 6

Směs ENGAGE, VALTEC, peroxidu, anhydridu kyseliny maleinové a A-1100, ale vše smícháno najednou

Příklad 7

Směs ENGAGE, VALTEC, peroxidu, anhydridu kyseliny maleinové a hexadecylaminu.

Příklad 4 uvádí vlastnosti čisté směsi polymerů. Příklad 5 vyhodnocuje vliv samotného silanu. Příklad 6 ukazuje vliv zpracování a porovnávací příklad 7 prokazuje nutnost přítomnosti silanu ve směsi.

T A B U L K A 1 (Vlastnosti kompozic)

Příklad	Obsah gelu (%)	Pevnost při přetr. (MPa)	Protažení (%)	MFI (190°C. 5 kg) (g/10 min)	Shore A	Krout. moment (Nm)
1	35	23	810	1,80	88,00	13
2	36	8	400	0,90	85,00	10
3	32	8	800	0,60	74,00	12
4 (srv.)	1	14,53	1005	6,00	83,00	5
5 (srv.)	2	16,13	909	7,71	84,50	4
6 (srv.)	1	15	750	7,50	83,00	5
7 (srv.)	0	20,94	922	6,75	87,10	4
8 (A1100)	30	18,13	739	0,46	88,00	12
9 (A1110)	32	20,00	762	0,20	87,30	14
10 (A1120)	31	16,51	756	0,65	88,00	13
11 (A1130)	30	19,30	840	0,70	87,40	13
12 (A1170)	20	19,04	932	0,62	87,10	7
13 (A2120)	27	17,88	810	0,65	86,30	13
14 (Y9669)	1	25,53	861	1,91	82,50	5
15 (A186)	3	23,03	895	4,68	84,30	4
16 (A187)	1	17,63	877	4,28	85,00	5
17 (A189)	2	20,17	934	4,40	84,50	5

Obrázek 1 ukazuje získané obsahy gelu s různými silany. Obrázek 2 ukazuje maximální krouticí moment pozorovaný během přípravy kompozic. Hodnoty uvedené v obrázku 1 a obrázku 2, ukazují, že vzrůst maximálního krouticího momentu pozorovaný během výroby kompozice souvisí se zesíťovací reakcí. Z uvedených výsledků je patrné, že všechny primární aminy (silany SILQUEST A-1100, A-1110, A-1120, A-1130 a A-2120) vyvolávají přímé zesíťení, jestliže jsou přimíchány do směsi polymerů po naroubování anhydridu kyseliny maleinové.

Naproti tomu současné smíchání všech materiálů (porovnávací příklad 6) nevedlo k žádnému významnému zesíťení. Malé rozdíly ve stupni zesíťení ve srovnání se silanem A-1100 mohou být vyvolány buď různými molárními množstvími, různými počty a/nebo druhy alkoxy skupin a počtem aminových funkčních skupin v molekule. Materiál získaný za použití sekundárního aminosilanu A-1170 rovněž ukazuje relativně vysoký stupeň zesíťení, zatímco Y-9669 (sekundární aminosilan) nevyvolal žádné významné zesíťení. Zjistilo se, že protože molekulová hmotnost A-1170 je značně vyšší než u jiných použitých silanů, přičemž pokusy probíhaly se stejnými hmotnostmi silanů, je molární množství A-1170 menší než u druhých silanů a že při ekvivalentních molárních množstvích tento silan vyvolává zvýšenou tvorbu gelu. To platí rovněž jak pro další zkoušené silany, tak i v případě, kdy místo silanu byl použit hexadecylamin.

Hodnoty uváděné na obrázcích 3 až 5 ukazují ve všech případech, kdy bylo pozorováno zesíťení, významné změny ve vlastnostech materiálu proti čisté směsi obou polymerů. Index toku taveniny klesá na asi 1/10, v případě silanu A-1110 i na 1/30. Materiály jsou rovněž významně tvrdší.

mají vyšší pevnost v tahu při přetržení a nižší protažení při přetržení. Změny ve vlastnostech jsou shodné s relativně vyšším stupněm zesílení u těchto kompozic.

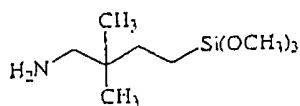
Co se týče dalších použitých silanů, nemohou být vlastnosti výsledných materiálů připsány vysokému stupni zesílení. Všechny silany však vyvolávají pokles MFI, což naznačuje, že nastalo určité prodloužení řetězce. To je patrné ve srovnání se všemi porovnávacími příklady, a zejména se srovnávacím příkladem 5 (pouze peroxid a anhydrid kyseliny maleinové), kde proběhl i určitý stupeň degradace. V této souvislosti je třeba si povšimnout, že v případě, že byl silan A-1100 smíchán současně s dalšími přísadami, byla rovněž naměřena vysoká hodnota MFI, .

Záměna aminosilanu hexadecylaminem (srovnávací příklad 7) vedla rovněž k materiálu s vynikajícími mechanickými vlastnostmi a k vyšší tvrdosti. Zlepšení vlastností je pravděpodobně spojeno s připojením dlouhých bočních řetězců k hlavnímu řetězci polymeru ("comb polymery"), protože zesíťování není možné. Nevzniklo tedy TPV (žádný obsah gelu).

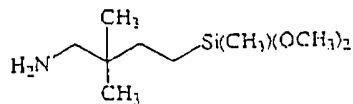
P ř í k l a d 18 až 21

Použití různých aminosilanů

Podle těchto příkladů byly TPV materiály připraveny výše popsaným způsobem. U všech pokusů bylo udržováno stejné množství aminosilanů (molární obsahy). Použité silany A a B byly následující :



(A)



(B)

Složení	Pokus			
	18 (A1100)	19 (silan A)	20 (silan B)	21 (A1170)
	dílů	dílů	dílů	dílů
ENGAGE 8452	75	75	75	75
VALTEC HL003	17	17	17	17
VALTEC HL003 + 5% DHP	1	1	1	1
VALTEC HL003 + 5% anhyd. kyseliny maleinové	2	2	2	2
VALTEC HL003 + 5% silanu	5	5	4,64	7,72
Obsah gelu (%)	26	25	8	23
Optický vzhled (stupnice Gardner)	3	2	1	1-2
Relativní adheze (nanesení za horka)	dobrá	dobrá	dobrá	vynik.

Pomocí silanů A,B a A-1170 byly připraveny produkty, které jsou mírně méně žluté než produkt získaný s A-1100. A-1170 jako zesíťovací činidlo vede k materiálům, které mají velmi značně zlepšení adhezní vlastnosti ve srovnání s ostatními příklady.

P ř í k l a d 22 a ž 25

Aplikace pěny

Podle těchto příkladů se vyhodnocovalo použití produktů TPV pro pěnové aplikace (příklady 22 a 23) a dále bylo provedeno porovnání s kompozicemi, které zreagovaly pouze s peroxidem a anhydridem kyseliny maleinové (příklad 24), nebo případně s peroxidem (příklad 25). Materiály s výjimkou nadouvadla azodikarbonamidu se nechaly reagovat při 180 °C v přístroji Brabender (podrobnosti o přípravě TPV materiálů jsou stejné jako je výše uvedeno). Po 10 minutách se kompozice ochladila na 160 °C a přidalo se nadouvadlo. V příkladu 23 se po přidání nadouvadla přidal aminosilan. Po dalším míchání po dobu 3 minuty se připravily zkušební destičky při 170 °C/1000 kPa/100 s. Destičky se napěňovaly v sušárně při teplotě 200 °C po dobu 3 až 5 minut. Kompozice jsou uvedeny níže:

Kompozice	díků	Příklad			
		22	23	24	25
1) ENGAGE 8452	75	X	X	X	X
2) VALTEC HL003	17	X	X	X	X
3) VALTEC HL003 + 5%DHBP	1	X	X	X	X
4) VALTEC HL003 + 5% MAH	2	X	X	X	
5) VALTEC HL003 + 5% A1100	5	X	X		
6) Nadouvadlo GCS2 AC	15	X	X	X	X
Stabilita taveniny při napětí ¹		dobrá	dobrá	stř.	šp.
Obsah gelu (%) (² -po napětí)		26 (33 ²)	33 (31 ²)	1 ¹ (1 ²)	1 (1 ²)

¹ Vzhled struktury pěny

Pevnost taveniny byla dostatečně vysoká, aby odolala rozkladné teplotě azodikarbonamidu (200 °C po několik minut). Tvar zůstal v původních rozměrech a nelepil se na podklad. Naopak nezesítné vzorky během napětí měnily své rozměry, což vedlo k horší buněčné struktuře a k lepení na plochu podkladu. Pořadí přidávání (silan před, nebo po azodikarbonamidu) se nezdálo ovlivňovat významně vzhled výsledné pěny, nebo množství gelu.

P ř í k l a d 26 až 29 TPV s jediným polymerem

Obecný postup byl stejný, jak bylo uvedeno výše, avšak v příkladech 27 až 29 byl použit pouze jeden polymer, v příkladu 27 polyethylen, v příkladu 28 HDPE LUPOLEN 503IL

od firmy Elenac: MFI (190 °C, 2,16 kg) = 6,5;
 hustota: 0,952 a v příklad 29 polypropylen.

Pokus	26	27	28	29
	dílů	dílů	dílů	dílů
Engage 8452	37,5	46	0	0
LUPOLEN HDPE	0	0	46	0
VALTEC HL003	8,5	0	0	46
5% DHBP na VALTEC HL003	0,5	0,5	0,5	0,5
5% (MAH rozpuštěného v MeOH) na VALTEC HL003	1,5	1,5	1,5	1,5
5% A-1100 na VALTEC HL003	2,5	2,5	2,5	2,5
Obsah gelu (%)	24	19	20	0

System roubovaného anhydridu kyseliny maleinové a aminosilanu se může použít pro zesílení čistého polymeru ENGAGE, jakož i čistého HDPE, nevede však k žádnému gelu, když se použije s polypropylenem.

ING. AMOS VĚTEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Mláčkovská 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozice, vyznačující se tím, že obsahuje produkt reakce:

- (a) prvního polymeru;
- (b) druhého polymeru;
- (c) anhydridu karboxylové kyseliny; a
- (d) aminosilanu;

příčemž před přidáním aminosilanu byl anhydrid kyseliny naroubován na jeden z polymerů nebo byl s ním kopolymerován, příčemž tato kompozice má obsah gelu mezi 10 až 50 % hmotnostních.

2. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že anhydrid kyseliny se naroubuje na polymer v přítomnosti generátoru volných radikálů.

3. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že anhydrid kyseliny je komonomerem v prvním polymeru.

4. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že aminosilan obsahuje primární amin.

5. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že se použijí alespoň dva různé aminosilany.

6. Kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že se použijí alespoň dva různé anhydridy kyselin.

7. Způsob přípravy kompozice, vyznačující se tím, že zahrnuje:

- (a) smíchání prvního polymeru, který byl naroubován

anhydridem karboxylové kyseliny nebo s ním kopolymerizován, s druhým polymerem; a

- (b) reakci směsi z kroku (a) s aminosilanem;
- (c) zesítnění produktu z kroku (b).

8. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že první polymer je naroubován anhydridem nenasycené karboxylové kyseliny v přítomnosti generátoru volných radikálů.

9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že oba polymery se smíchají před naroubováním anhydridem kyseliny.

10. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že první polymer je kopolymerem s anhydridem nenasycené karboxylové kyseliny.

11. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že se oba polymery smíchají poté, co byl první polymer naroubován anhydridem kyseliny.

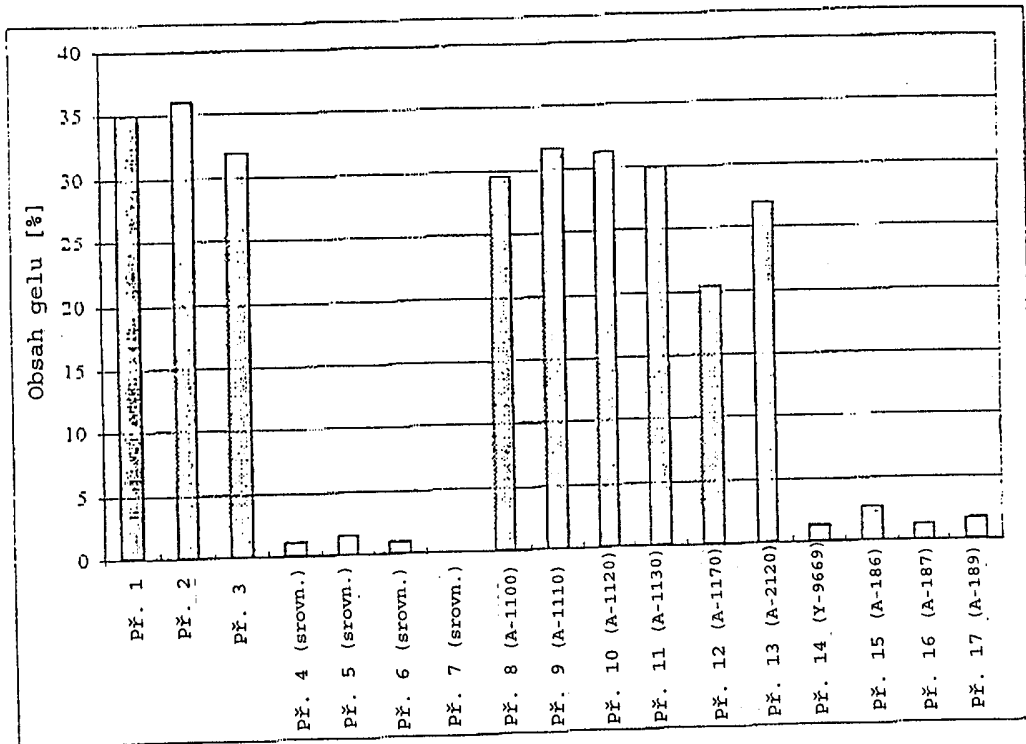
12. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že se oba polymery nechají reagovat a smíchají se v jednom kroku ve směšovací extrudéru.

13. Způsob přípravy kompozice, vyznačující se tím, že zahrnuje:

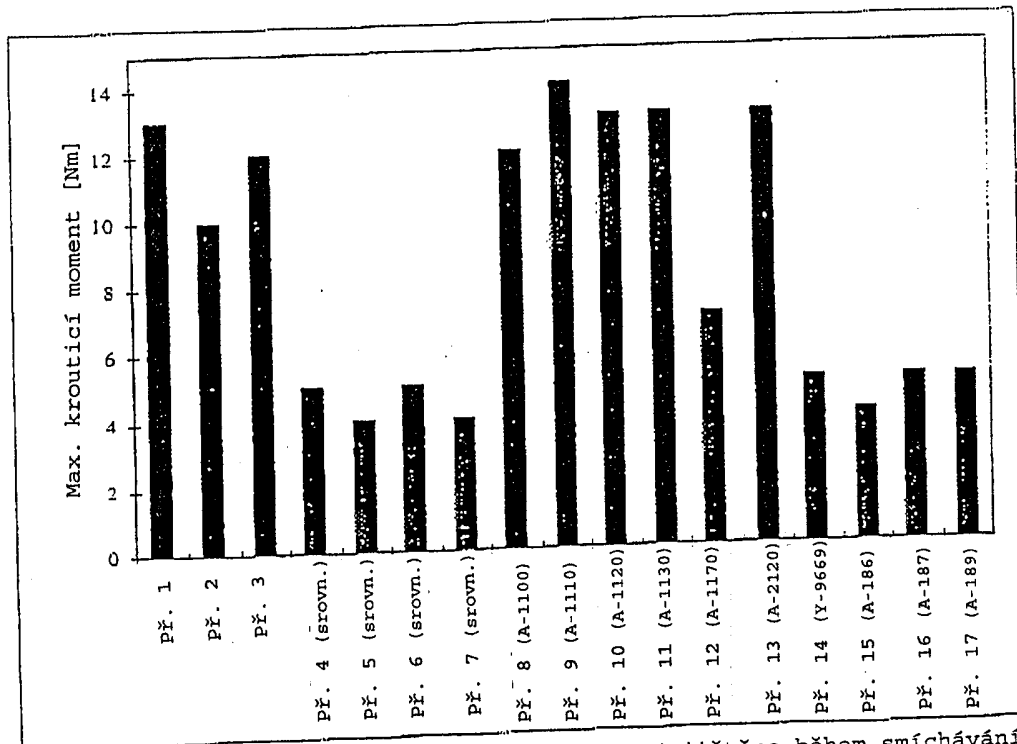
- (a) přidání anhydridu kyseliny k polymeru;
- (b) zahřátí produktu z kroku (a) k roztavení polymeru;
- (c) přidání aminosilanu k produktu z kroku (a); a
- (d) zesítnění produktu z kroku (b).

Zastupuje :

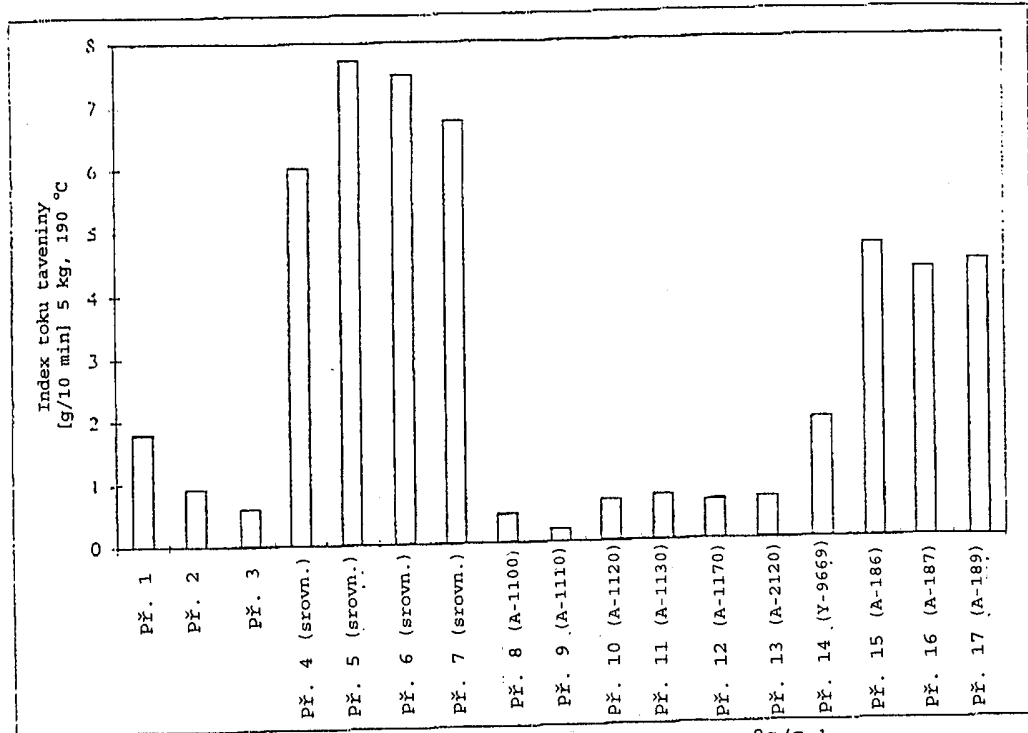
Dr. Miloš Všetečka



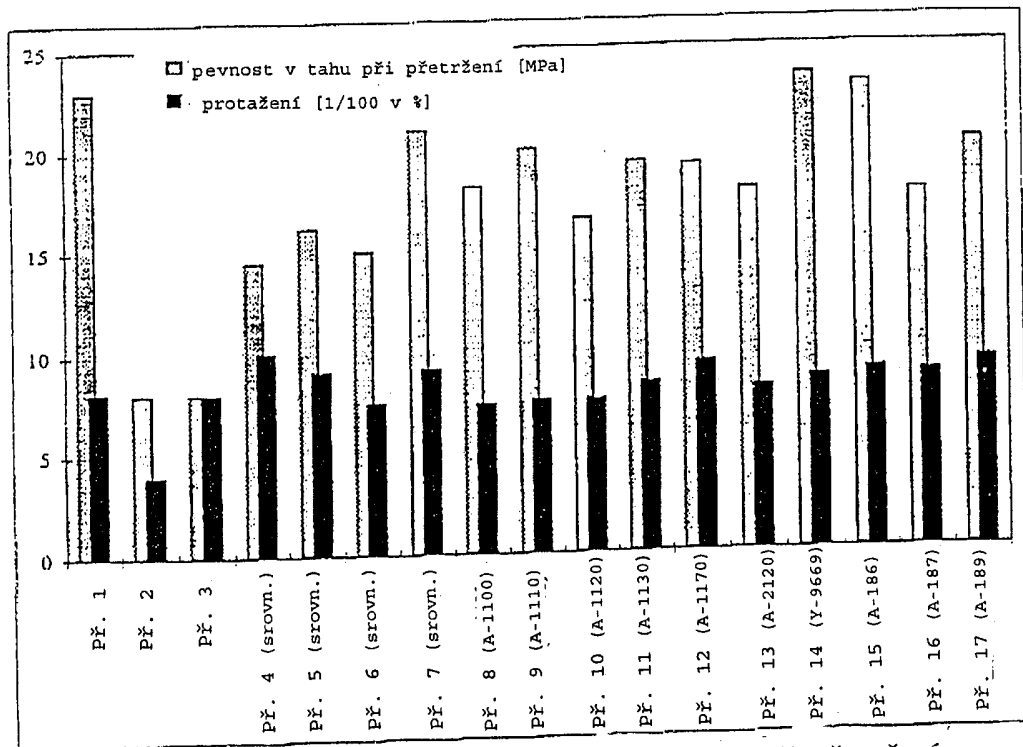
Obrázek 1 Obsah gelu



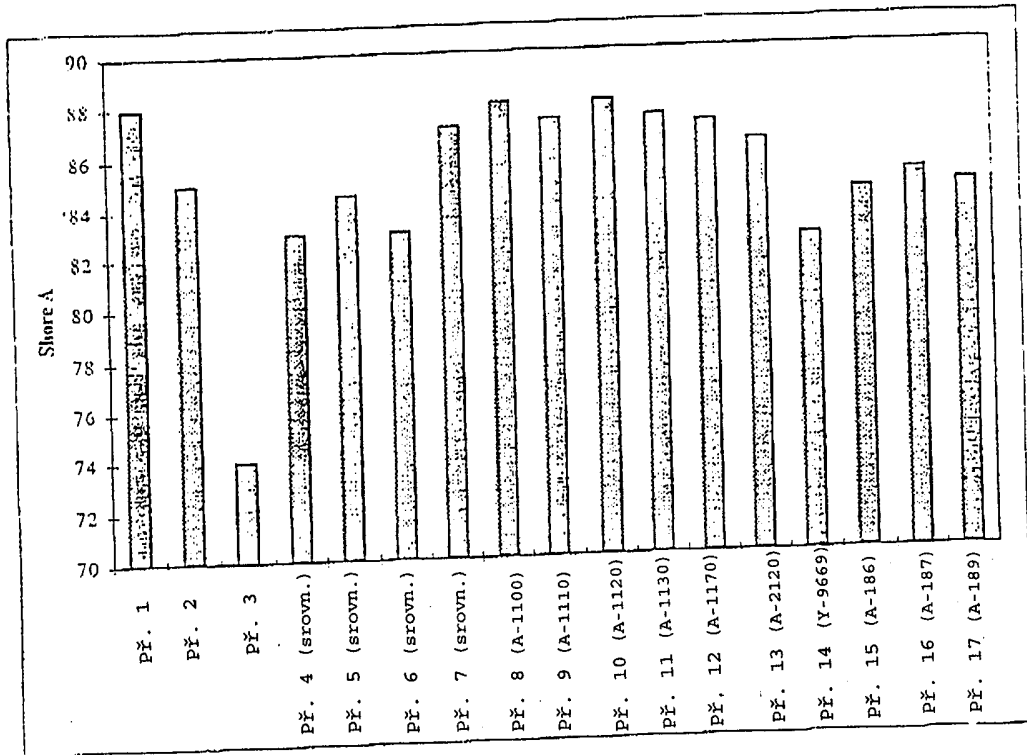
Obrázek 2 Maximální krouticí moment (zjištěno během smíchávání)



Obrázek 3 Index toku taveniny při 190 °C/5 kg



Obrázek 4 Protážení a pevnost v tahu při přetržení



Obrázek 5

Hodnoty pevnosti Shore A