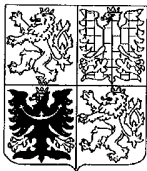


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25.05.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **26.05.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/MI001156**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2000**
(Věstník č. 5/2000)

(21) Číslo dokumentu:

1999 -1847

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 25/06

C 08 L 25/08

C 08 L 25/10

C 08 L 25/12

(71) Přihlašovatel:

ENICHEM S. P. A.,
San Donato Milanese, IT;

(72) Původce:

Cardi Nicoletta, Novara, IT;
Po' Riccardo, Livorno, IT;
Longo Aldo, Mantova, IT;
Callaioli Andrea, Porto Mantovano, IT;

(74) Zástupce:

Zelený Pavel JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Polymerní kompozice

(57) Anotace:

Polymerní kompozice obsahuje: a) alespoň jeden aromatický termoplastický polymer nebo vinylaromatický termoplastický (ko)polymer např. polystyren, polyfenylether; b) alespoň jednu termoplastickou pryskyřici, zvolenou ze souboru, zahrnujícího (ko)polymer popřípadě modifikovaný kaučukem, obsahující vinylaromatický monomer a/nebo monomer odvozený od kyseliny (meth)akrylové a termoplastických polyesterů; c) kompatibilizující blokový polymer s alespoň dvěma bloky, který může být získán prostřednictvím stechiometrického radikálového polymeračního způsobu z alespoň jednoho vinylaromatického monomeru a akrylonitrilu, který se přidá do polymerační směsi v takovém množství, aby molekulová hmotnost blokového kopolymeru byla na konci polymerace nižší než 1 000 000.

28.09.99

Polymerní kompozice

Oblast techniky

Vynález se týká polymerních kompozic. Zejména se předložený vynález týká kompozic dvou termoplastických polymerů obsahujících stabilizační činidlo, která vykazují vlastnosti zlepšené slučitelnosti vzhledem k prostředkům bez zmíněného činidla.

Dosavadní stav techniky

V oblasti plastických materiálů je mísení polymerů způsob používaný pro získání nových materiálů které tím, že mají kombinaci vlastností jednotlivých složek, mají zlepšené vlastnosti.

V praxi jsou však příklady polymerních směsí s těmito vlastnostmi velmi omezené v důsledku neslučitelnosti (nemísitelnosti) složek směsi, odvozených například z odlišné polaritý složek, což způsobuje zhoršení vlastností výsledných materiálů, takže tyto nemají žádnou obchodní nebo praktickou hodnotu.

Příkladem takového chování je polystyren (PS) a kopolymer styren-akrylonitril (SAN), které nemohou být míseny. Bylo by neobyčejně zajímavé, pokud by bylo možno získat polymerní směsi výše uvedených složek, neboť mohou být recyklovány jak na úrovni průmyslové výroby, tak i na úrovni použitých koncových produktů.

28.09.99

Velmi zajímavá by byla i možnost získat společně vytlačované fólie, kdy by PS mohl dodat SAN fóliím zlepšený lesk, což by dále mohlo vést ke zlepšeným mechanickým vlastnostem.

Nakonec je třeba uvést, že styren-akrylonitrilové kopolymery s různým obsahem akrylonitrilu jsou také nemísitelné navzájem mezi sebou a proto i v tomto případě jsou problémy s jejich recyklovatelností.

Způsob pro získání slučitelných směsí je založen na použití kompatibilizačních činidel, sestávajících z blokových polymerů, které obsahují dva nebo více fragmenty polymerových řetězců, které mají vlastnosti slučitelnosti se složkami směsi. Publikované německé přihlášky vynálezu 3,540,045 a 3,540,046 popisují směsi SAN (ABS) a polyfenylenetherů, kompatibilizované polystyren-polykaprolaktonovými blokovými kopolymery.

Problém při tomto způsobu výroby kopolymerů spočívá v tom, že blokové kopolymery se obecně získávají anionickou polymerací, což je obzvláště obtížný a nákladný způsob, neboť vyžaduje použití extrémně čistých rozpouštědel a monomerů, nebo reaktivní modifikací funkcionalizovaných polymerů a jejich kopulační reakce. Kopulační reakce není kvantitativní a je obecně prováděna v roztaveném stavu, což má za následek degradační jevy, které jsou v kompetici se samotnou reakcí. Kromě toho mají konečné produkty vysokou cenu vzhledem ke složitosti celého způsobu výroby.

28.09.99

Přihlašovatelé nyní zjistili, že je možno připravit polymerní směsi, založené na aromatických nebo vinylaromatických polymerech, například polyfenyletherech nebo polystyrenu a (ko)polymerech obsahujících vinylaromatický monomer a/nebo monomer odvozený od kyseliny (meth)akrylové, například ABS nebo SAN pryskyřicích, použitím kompatibilizujících blokových polymerů, získaných stechiometrickou radikálovou polymerací.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se proto týká polymerních komposic obsahujících:

- a) alespoň jeden termoplastický polymer zvolený ze souboru, zahrnujícího polystyren, polystyren s velkou rázovou pevností a polyfenylenether;
- b) alespoň jednu termoplastickou pryskyřici zvolenou ze souboru, zahrnujícího styren/akrylonitrilové kopolymery, akrylonitril/butadien/styrenové kopolymery, akrylonitril/ethylen-propylen-dien/styrenové kopolymery a polykarbonát;
- c) kompatibilizující blokový polymer s alespoň dvěma bloky, který může být získán stechiometrickým radikálovým polymeračním způsobem, který zahrnuje:
 - i) polymeraci alespoň jednoho vinylaromatického monomeru v přítomnosti stechiometrického radikálového iniciačního systému, dokud není dosaženo stupně přeměny v rozmezí od 5 do 99 %;
 - ii) přidání akrylonitrilu do polymerační směsi v takovém množství, aby se získala molekulová hmotnost blokového kopolymeru nižší než 1000000 na konci polymerace;

- iii) případné opakování jednou nebo dvakrát kroku (i), nebo kroků (i) + (ii) nebo (i) + (ii) + (i);
- iv) získání blokového polymeru, vyrobeného tímto způsobem.

Podle předloženého vynálezu polymerní kompozice, které tvoří jeho předmět, mohou mít velice široký rozsah provedení. Například složka (a) může být přítomna v množství, které je v rozmezí od 5 do 95 % hmotnostních vzhledem k množství složek (a) a (b) a analogicky koncentrace složky (b) může být v rozmezí od 95 do 5 % hmotnostních.

Kompatibilizující polymer z kroku (c) se přidává do této kompozice a může být přidán v množství, které je v rozsahu od 0,3 do 30 % hmotnostních vzhledem k celkovému množství složek (a) + (b).

Kompatibilizující polymer může obsahovat alespoň dva bloky, dva (i)-(ii), nebo tři (i)-(ii)-(i) jsou přitom výhodné.

Podle předloženého vynálezu je výhodný vinylaromatický monomer, použitý pro přípravu prvního bloku (i) styren, i když i jiné vinylaromatické monomery odvozené od styrenu mohou být použity samy nebo ve směsi mezi sebou a/nebo popřípadě v přítomnosti styrenu. Příklady vinylaromatických monomerů, odvozených od styrenu, zahrnují alkylstyreny, ve kterých alkylová skupina obsahuje od 1 do 4 atomů uhlíku, halogenované styreny, C₁-C₄-alkoxy styreny. Ilustrativní příklady jsou: p-methylstyren, m-methylstyren, samy nebo ve vzájemné směsi, ethylstyren, butylstyren, dimethylstyren,

chlorstyren, bromstyren, methoxystyren, acetoxystyren a podobně.

Kompatibilizující polymery podle předloženého vynálezu mohou být připraveny vycházejíce z vinylaromatického monomeru a akrylonitrilu a stechiometrických radikálových iniciačních systémů, používající obecné způsoby popsane níže. Skupiny stechiometrických radikálových iniciačních systémů, vhodných pro tento typ způsobu výroby jsou zvoleny ze souboru, zahrnujícího způsoby uvedené níže, kde výraz alkyl představuje C_1-C_4 alkylový uhlovodík: tetra-alkylthiomočovínové disulfidy, alkyldithiokarbamáty, ethery benzopinakolu, estery benzopinakolu, dikyanosubstituovaný tetrafenylethan, trifenylmethylazoalkyly, benzylnitroxylové deriváty, směsi nitroxylových radikálů a radikálové generační sloučeniny jako jsou například směsi nitroxylových radikálů a peroxidů, směsi nitroxylových radikálů a hydroperoxidů, směsi nitroxylových radikálů a peresterů, směsi nitroxylových radikálů a perkarbonátů, směsi nitroxylových radikálů a azobisdialkyldinitrilů, směsi nitroxylových radikálů a tetra-alkylthiomočovínových disulfidů; alkoxyaminy popsane v U.S. patentu 4,581,429; alkylnitroxyly.

Specifické a obzvláště výhodné příklady iniciátorů jsou následující:

2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy radikál/dibenzoylperoxid (v molárním poměru < 4 , výhodně > 1 a < 3); 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy radikál/dikumylperoxid (v molárním poměru < 4 , výhodně > 1 a < 3); 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy radikál/N,N'-azobis-(diisobutyronitril) (< 4 nebo v rozmezí 1:1-3:1);

28.09.99

1-fenyl-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxyl)ethan; 2-benzoyl-1-fenyl-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxyl)ethan; a podobně.

Jakmile je dosaženo polymerace prvního vinylaromatického polymerového bloku podle předloženého vynálezu, je přidán akrylonitril. V průběhu této fáze se akrylonitril smíchá s nepolymerovaným vinylaromatickým monomerem a polymerace pokračuje v přítomnosti téhož iniciátoru.

Distribuce dvou monomeru uvnitř bloku kroku (ii) může být náhodná,

....AASASASSASSSAASAS.....

pokud "A" představuje nitrilovou jednotku a "S" vinylaromatickou jednotku nebo alternující:

.....ASASASASASASAS.....

nebo nakonec může být bloková:

.....AAAAASSSSSSSAAAAASSSSS.....

nebo gradientová. Situace, ve které distribuce je jedna z prvních dvou výše uvedených a nebo přechodný případ mezi nimi je výhodná.

Polymerace v obou krocích může být prováděna dávkově, kontinuálně nebo semi-kontinuálně při teplotě, která je v rozmezí od 60 do 160 °C v závislosti na zvoleném iniciátoru

28.09.99

a za tlaku, který je volen tak, aby udržoval monomery v kapalně fázi. Kromě toho může polymerace probíhat v přítomnosti organického rozpouštědla, v suspenzi, v emulzi nebo ve hmotě.

Při dávkovém nebo semi-kontinuálním způsobu se stechiometrický radikálový iniciační systém přidává k vinylaromatickému monomeru v čistém stavu a nebo ve formě roztoku nebo suspenze v množství, které je v rozmezí od 0,01 do 2 % molárních vzhledem k celkovému molárnímu množství monomerů.

Při kontinuálním způsobu jsou vinylaromatický monomer, stechiometrický radikálový iniciační systém a popřípadě rozpouštědlo přiváděny kontinuálně do polymeračního reaktoru s průtokem, který je takový, aby zaručoval vhodné doby pobytu pro dosažení přeměny, která je výhodně v rozmezí od 5 do 95%. Reakční produkt se převádí do druhého reaktoru spolu s akrylonitrilem. Na výstupu druhého reaktoru se reakční směs zpracovává tak, aby se získal blokový polymer.

Popřípadě, i když ne nutně, může být stechiometrický radikálový iniciační systém pomalu přidáván v celém průběhu nebo během její části. Také jeden nebo oba monomery mohou být dákovány v částech v po sobě následujících okamžicích pro měnění mikrostruktury AS bloku jak je požadováno. Po ukončení reakce se polymer izoluje z polymerační směsi jedním ze způsobů, které jsou známy ze stavu techniky, například precipitací ve vhodném nerozpouštědle nebo odstraněním nezreagovaného monomeru za sníženého tlaku

28.09.99

a/nebo za vysoké teploty.

Na konci polymerace se získají extrémně čisté blokové kopolymery v množství více než 50 % hmotnostních celkového produktu. Molekulová hmotnost každého z bloků může být mezi 1000 a 500000, výhodně mezi 5000 a 200000, zatímco celková molekulová hmotnost se může měnit od 10000 do 1000000, výhodně mezi 20000 a 500000.

Polymerový blok kroku (ii) může obsahovat frakci vinylaromatických jednotek, která je v rozmezí od 99 do 30 % hmotnostních, výhodně mezi 90 a 60 %. Frakce vinylaromatických jednotek v celkovém polymeru je proto mezi 99,9 a 31 %.

Příklady provedení vynálezu

Jsou podány některé ilustrativní, ale neomezuující příklady, které umožní lepší pochopení předloženého vynálezu a jeho provedení.

Příklad 1

920 g styrenu bylo vloženo za teploty okolí (20 °C) do ocelového autoklávu o objemu dvou litrů, odolného vůči tlaku 20 barů, vybaveného kotvovým míchadlem a vnořenou trubicí pro vzorkování pod tlakem, opláštěný a s teplotou regulovanou termostatem s oběhem silikonového oleje a s

28.09.99

dusíkovou atmosférou. Teplota byla ponechána vzrůst na 60 °C, za přivádění dusíku a míchání při 100 otáčkách za minutu a bylo přidáno 2,28 g (7,06 mmolů) benzoylperoxidu (jako takového a stabilizovaného 25,1% vody) a 1,24 g (7,95 mmolů) 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxylového radikálu (TEMPO) rozpuštěného v 80 g styrenu.

Autokláv byl potom uzavřen a tlak byl zvýšen na 2 bary dusíku. Reakční teplota byla zvýšena na 130 °C v průběhu 25 minut.

Po uplynutí 1 hodiny a 30 minut od okamžiku dosažení teploty 130 °C (přeměna 34%) bylo pumpou přidáno 132 g akrylonitrilu v průběhu 10 minut (tak, že směs residuálního styrenu/akrylonitrilu odpovídá složení azeotropní směsi). Tři hodiny po dosažení teploty 130 °C byla reakční směs (obsahující 59 % polymeru) vypuštěna z autoklávu a zpracována za sníženého tlaku při teplotě 220 °C pro odstranění nepolymerizovaného residuálního monomeru.

Bylo zjištěno, že výsledný produkt (přeměna 59 %) obsahuje 56% PS-SAN kopolymeru, který má hmotnostní střední molekulovou hmotnost M_w 102000 a poměr M_w/M_n 1,18.

Příklad 2

Byla připravena směs PS/SAN/PS-SAN (získaná ze syntézy v Příkladu 1) s následujícím percentuálním složením: 92,7/4,9/2,4. Směs byla vytlačována jednošroubovým mikrovytlačovacím zařízením o průměru šroubu 12 mm, poměru

28.09.99

$L/D = 1/24$, vytlačovací teplotě $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vytlačovací rychlosti 50 otáček/min.

Granule získané vytlačováním byly injektovány do formy a tím byly získány mikrovzorky (tloušťka 4 mm), které byly protahovány do přetržení (1 mm/min).

Povrch v místě přetržení byl analyzován technikou SEM. Byla zaznamenána rozměrová redukce částic dispergovaného PS, což prokázalo povrchově aktivní účinek PS-SAN blokového kopolymeru. Byla také pozorována adheze PS částic k SAN matrici.

Srovnávací příklad 2

Test příkladu 2 byl opakován bez použití PS-SAN blokového kopolymeru. Z SEM analýzy přetržených mikrovzorků bylo zjištěno, že kuličky dispergovaného PS jsou odděleny od SAN matrice v důsledku jejich neslučitelnosti.

Příklad 3

PS-SAN blokový kopolymer byl lisován při teplotě $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 35 tun na disk o průměru 3 cm a tloušťce 0,1 mm. Za stejných podmínek byly také vytvořeny dva disky PS ($M_w = 175000$, $M_w/M_n = 1,75$) a SAN (26% akrylonitrilu, $M_w = 86000$, $M_w/M_n = 1,75$) o tloušťce 1 mm.

28.09.99

Lisování provedené za stejných podmínek překrývajících se PS a SAN disků byla prováděna v vloženém PS-SAN diskem.

Byla pozorována silná adheze mezi PS a SAN disky a pokus o jejich oddělení ostrým vedl k roztržení disků.

Srovnávací příklad 3

Postup podle příkladu 3 byl opakován bez vloženého PS-SAN disku. Nedošlo k žádné adhezi mezi PS a SAN disky.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

- 1) Polymerní kompozice **vyznačená tím, že** obsahuje:
- a) alespoň jeden termoplastický polymer zvolený ze souboru, zahrnujícího polystyren, polystyren s velkou rázovou pevností a polyfenylenether;
 - b) alespoň jednu termoplastickou pryskyřici zvolenou ze souboru, zahrnujícího styren/akrylonitrilové kopolymery, akrylonitril/butadien/styrenové kopolymery, akrylonitril/ethylen-propylen-dien/styrenové kopolymery a polykarbonát;
 - c) kompatibilizující blokový polymer s alespoň dvěma bloky, který může být získán stechiometrickým radikálovým polymeračním způsobem, který zahrnuje:
 - i) polymeraci alespoň jednoho vinylaromatického monomeru v přítomnosti stechiometrického radikálového iniciačního systému a to až do dosažení přeměny v rozmezí od 5 do 99 %;
 - ii) přidání akrylonitrilu do polymerační směsi v takovém množství, aby molekulová hmotnost blokového kopolymeru byla na konci polymerace nižší než 1 000 000;
 - iii) případné opakování, jednou nebo dvakrát, kroku (i), nebo kroků (i) + (ii) nebo (i) + (ii) + (i);
 - iv) získání takto vyrobeného blokového polymeru.
- 2) Kompozice podle předchozího nároku, **vyznačená tím, že** složka (a) je přítomna v množství, které je v rozmezí od 5 do 95 % hmotnostních vzhledem ke složkám (a) a (b).

28.09.99

- 3) Kompozice podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačená tím, že** kompatibilizující polymer z kroku (c) je přidán v množství, které je v rozmezí od 0,3 do 30 % hmotnostních vzhledem k celkovému množství složek (a) + (b).
- 4) Kompozice podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačená tím, že** kompatibilizující polymer obsahuje bloky (i)-(ii) nebo bloky (i)-(ii)-(i).
- 5) Kompozice podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačená tím, že** molekulová hmotnost každého z bloků kompatibilizujícího polymeru je mezi 1 000 a 500 000 a celková molekulová hmotnost polymeru je mezi 10 000 a 1 000 000.
- 6) Kompozice podle kteréhokoli z předcházejících nároků, **vyznačená tím, že** polymerový blok z kroku (ii) obsahuje frakci vinylaromatických jednotek, která je v rozmezí od 99 do 30 % hmotnostních.