



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007117705/02, 26.09.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.09.2005

(30) Конвенционный приоритет:
14.10.2004 US 10/965,531
28.07.2005 US 11/191,817

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2008

(45) Опубликовано: 27.08.2010 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 99/09080 A1, 25.02.1999. US 6221471
B1, 24.04.2001. US 2003.055177 B1, 20.03.2003.
SU 735172 A, 15.05.1980. RU 2072377 C1,
27.01.1997.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 14.05.2007

(86) Заявка РСТ:
US 2005/034285 (26.09.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/044114 (27.04.2006)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул.Б.Спаская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", А.В.Мицу

(72) Автор(ы):

**РЕГО Хосе М. (US),
МОНТОЙА-ГОНИ Амайя (NL),
ПОХОН Ауде (NL)**

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)

**(54) УЛУЧШЕННЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАУЧУКОМ
МОНОВИНИЛИДЕНАРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ И ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ НИХ
ИЗДЕЛИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано для производства жестких прозрачных контейнеров или других упаковочных материалов, в частности, для пищевых продуктов или напитков, полученных путем обычного термоформования или других процессов формования или профилирования с высокой степенью ориентирования. Полимерная композиция содержит матрицу

моновинилиденароматического полимера и от 1,5 до 8,0% об. каучука, диспергированного в виде шитых каучуковых частиц с объемным размером от 0,1 до 1,5 мкм, имеющих морфологию ядро/оболочка. Каучук включает сопряженный диеновый блоксополимерный каучук, содержащий от 15 до 60% мас. блоков моновинилиденароматического мономера и необязательно от 1 до 4% мас. минерального масла. Полимерная композиция обладает

улучшенной комбинацией прочности, технологичности и прозрачности. 8 н. и 9 з.п. ф-лы, 7 табл.

RU 2 3 9 7 9 9 2 C 2

RU 2 3 9 7 9 9 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08F 279/02 (2006.01)
B29C 51/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007117705/02, 26.09.2005**

(24) Effective date for property rights:
26.09.2005

(30) Priority:
14.10.2004 US 10/965,531
28.07.2005 US 11/191,817

(43) Application published: **20.11.2008**

(45) Date of publication: **27.08.2010 Bull. 24**

(85) Commencement of national phase: **14.05.2007**

(86) PCT application:
US 2005/034285 (26.09.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/044114 (27.04.2006)

Mail address:
129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
A.V.Mitsu

(72) Inventor(s):

REGO Khose M. (US),
MONTOJA-GONI Amaja (NL),
POKhON Aude (NL)

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ INK. (US)

(54) IMPROVEMENT OF RUBBER-MODIFIED MONOVINYLDENE AROMATIC POLYMERS AND ARTICLES MADE FROM SAID POLYMERS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in production of rigid transparent containers or other packaging materials, particularly for food products and drinks, made through traditional hot shaping or other moulding processes or profiling with high degree of alignment. The polymer composition contains a matrix of monovinylidene aromatic polymer and from 1.5 to 8.0 vol % rubber which is dispersed in form of cross-linked rubber particles

with volume dimension from 0.1 to 1.5 mcm, having a nucleus/shell morphology. The rubber contains conjugated diene block-copolymer rubber containing from 15 to 60 wt % blocks of monovinylidene aromatic monomer and optionally from 1 to 4 wt % mineral oil.

EFFECT: polymer composition has improved combination of strength, manufacturability and transparency.

17 cl, 7 tbl, 1 ex

Изобретение касается улучшенных моновинилиденароматических полимеров, модифицированных каучуком.

Модифицированные каучуком моновинилиденароматические полимеры, такие как полимеры, модифицированный каучуком полистирол или полистирол высокой ударопрочности (HIPS), рентабельно обеспечивают ряд физических свойств, которые могут взаимно уравниваться таким образом, чтобы удовлетворять требованиям многочисленных приложений. Полимеры таких типов часто используют в контейнерах и упаковочных изделиях для пищевых продуктов и напитков, которые можно производить разнообразными способами, включая прессование и термоформование из листового материала. Для использования в этих приложениях, таким полимерам необходим баланс свойств, включая хорошую ударную прочность, прочность на разрыв и прозрачность. В настоящее время предпочтительные для этих приложений полимерные композиции обычно получают, смешивая отдельный стирол-бутадиеновый (SB) блоксополимерный каучук, часто называемый "К-смолой", с немодифицированной полимерной матрицей, обозначаемой обычно как полистирол общего назначения или GP PS. Этот смешанный продукт имеет каучуковый компонент, диспергированный в матричном полимере, по большей части, с постоянной совместной морфологией. Эти смеси могут обеспечить достаточный баланс прочности и прозрачности в некоторых термоформованных изделиях, но в зависимости от требований в конкретных приложениях, обнаружено, что они имеют важные и существенные недостатки в ряде областей, включая их стоимость, технологичность, пригодность к переработке, гелеобразование, поверхностный глянец, пригодность для печати и вкус/запах.

Были предприняты попытки получить улучшенный баланс прочности, технологичности и прозрачности, необходимых для приложений термоформования, в различных модифицированных каучуком полимерных композициях, где каучуковый компонент добавляют во время полимеризационного процесса. В таких способах, часто называемых полимеризацией в массе или в растворе, каучуковый компонент добавляют в раствор, он образует частицы, привитые некоторым моновинилиденароматическим полимером, сшивается в процессе и обрывается в виде диспергированных частиц, имеющих различные типы морфологии частиц и содержащих различные количества моновинилиденароматического полимера, захваченного или окклюдированного в них.

В EP 167707 получают полупрозрачный полистирол, модифицированный каучуком, полимеризацией стирола с полибутадиеном (представляющим от 5 до 50% (%), исходя из общего содержания бутадиена) и линейным бутадиен-стирольным АВ блоксополимером в присутствии пероксидного радикального инициатора и меркаптанов при повышенной температуре с получением диспергированной мягкой фазы (частицы каучука), имеющей средний диаметр частиц от 0,02 до 0,8 мкм и обеспечивающей улучшенную ударную прочность образцов с надрезом и полупрозрачность.

В патенте США №6221471 описаны полимерные смеси, содержащие раствор полимеризованного модифицированного каучуком моновинилиденароматического полимера и сопряженного диенового сополимерного каучука, которые можно использовать для получения рентабельных, прозрачных упаковочных материалов с хорошей прочностью. Эти смеси содержат диспергированные частицы, имеющие морфологию ядро/оболочка и средний объемный размер частиц от 0,1 до 0,4 мкм, и диспергированный сопряженный диеновый сополимерный каучук.

Однако всегда существует потребность в полимерных композициях, имеющих улучшенные комбинации прочности, прозрачности и технологичности, для успешного применения в приложениях по термоформованию. Таким образом, остается
5 потребность в полимерных композициях, которые могут давать рентабельные прозрачные упаковки и контейнеры, которые можно использовать для пищевых продуктов, напитков и других приложений и можно использовать на обычных термоформовочных линиях, с возможностью легкой переработки.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

10 Настоящее изобретение представляет композицию модифицированного каучуком моновинилиденароматического полимера, содержащую: а) матрицу моновинилиденароматического полимера; б) от 1,5 до 8% мас. каучука (исходя из общего содержания диена в композиции), диспергированного в виде сшитых
15 каучуковых частиц, главным образом, имеющих морфологию ядро/оболочка и средний объемный размер частиц от 0,1 до 1,5 мкм; где от 40 до 90% об. каучуковых частиц имеют диаметры меньше 0,4 мкм, и от 10 до 60% об. каучуковых частиц имеют диаметры от 0,4 до 2,5 мкм, и каучук включает сопряженный диеновый блоксополимерный каучук, содержащий от 15 до 60% мас. блоков
20 моновинилиденароматического мономера; и с) необязательно от 0,1 до 4% мас. минерального масла.

В других вариантах композиция по настоящему изобретению содержит от 2 до 6% мас. каучука, по меньшей мере, 80% каучуковых частиц имеют морфологию
25 ядро/оболочка, и средний объемный размер частиц составляет от 0,2 до 1 мкм. В следующих аспектах от 50 до 80% об. каучуковых частиц в полимерных композициях по изобретению имеют диаметры меньше 0,4 мкм, и от 20 до 50% об. каучуковых частиц имеют диаметры от 0,4 до 1,2 мкм, и каучук представляет собой смесь, содержащую сопряженный диеновый блоксополимерный каучук с содержанием
30 сопряженного диенового гомополимерного каучука от 2 до 25% мас.

Настоящее изобретение также включает такие полимерные композиции, в которых, по меньшей мере, 90% об. всех каучуковых частиц имеют морфологию ядро/оболочка, и средний объемный размер частиц составляет от 0,2 до 0,6 мкм.

35 В следующих предпочтительных вариантах, настоящее изобретение представляет лист, подходящий для термоформования, изготовленный из полимерной композиции и желательно имеющий толщину до 4,5 мм, а также пленку, изготовленную из полимерной композиции и желательно имеющую общую толщину до 0,25 мм.

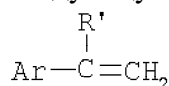
Представлены также улучшенные термоформованные изделия и способ
40 термоформования. Отдельный аспект настоящего изобретения представляет усовершенствованный способ термоформования с использованием листового материала, полученного из обсуждаемых полимерных композиций, включающий следующие стадии: (а) размещение нагретого листа, изготовленного из такой полимерной композиции, в положении поверх полости пресс-формы; (b)
45 растягивание/вытягивание размягченного листового материала в полость пресс-формы с использованием давления воздуха, и/или вакуума, и/или пуансона пресс-формы, обеспечивая форму литого изделия, и вырезание изделия из листа; (с) удаление термоформованного изделия из формы и (d) переработка остающегося листового
50 материала с дополнительным количеством такого полимера и получение листовой формы для процесса термоформования.

Новые полимерные композиции по данному изобретению можно использовать в обычных приложениях по термоформованию для рентабельного производства

жестких прозрачных упаковочных систем или контейнеров для пищевых продуктов, напитков и других товаров.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Моновинилиденароматические гомополимеры и сополимеры (общее обозначение "полимеры" или "(со)полимеры") получают полимеризацией моновинилиденароматических мономеров, таких как мономеры, описанные в патентах США №№4666987, 4572819 и 4585825, которые включены здесь в виде ссылок. Моновинилиденароматический мономер, подходящий для использования в матричном полимерном компоненте, при графт-полимеризации на каучуке и сополимеризации в сополимерном каучуковом компоненте, предпочтительно имеет следующую формулу:



где R' обозначает водород или метил, Ar обозначает ароматическую циклическую структуру, имеющую от 1 до 3 ароматических колец с замещением (или без замещения) алкилами, галогенами или галогеналкилами, где любая алкильная группа содержит от 1 до 6 атомов углерода, и галогеналкил обозначает галогензамещенную алкильную группу. Предпочтительно, Ar представляет собой фенил или алкилфенил, где алкилфенил обозначает алкилзамещенную фенильную группу, при том, что наиболее предпочтительным является фенил. Типичные моновинилиденароматические мономеры, которые можно использовать, включают: стирол, альфа-метилстирол, все изомеры винилтолуола, в особенности пара-винилтолуол, все изомеры этилстирола, пропилстирола, винилбифенила, винилнафталина, винилантрацена и подобных, и наиболее предпочтительными являются их смеси со стиролом.

Моновинилиденароматический мономер, подходящий для использования в матричном полимерном компоненте, можно сополимеризовать с меньшими количествами (до 30% мас.) одного или нескольких из ряда других сополимеризующихся мономеров. Предпочтительные сомономеры включают нитрильные мономеры, например, акрилонитрил, метакрилонитрил и фумаронитрил; (мет)акрилатные мономеры, такие как метилметакрилат или н-бутилакрилат; малеиновый ангидрид и/или N-арилмалеимиды, такие как N-фенилмалеимид. Если используют сополимер, то предпочтительные сополимеры содержат, по меньшей мере, 80% мас., предпочтительно, по меньшей мере, 90% мас. моновинилиденароматического мономера, исходя из массы сополимеризующегося мономера.

Моновинилиденароматический полимерный матричный компонент полимерной композиции по настоящему изобретению обычно имеет достаточно высокую средневесовую молекулярную массу (Mw), чтобы обеспечить необходимый уровень технологичности и механические свойства композиции, обычно Mw составляет, по меньшей мере, 100000, предпочтительно, по меньшей мере, 120000, более предпочтительно, по меньшей мере, 130000 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 140000 граммов на моль (г/моль).

Чтобы обеспечить достаточную технологичность, моновинилиденароматический полимерный компонент полимерной композиции по настоящему изобретению обычно имеет Mw, которая меньше или равна 260000, предпочтительно меньше или равна 250000, более предпочтительно меньше или равна 240000 и наиболее предпочтительно меньше или равна 230000 граммов на моль (г/моль).

Моновинилиденароматический полимерный компонент полимерной композиции по

настоящему изобретению обычно имеет среднечисловую молекулярную массу (M_n), по меньшей мере, 30000, предпочтительно, по меньшей мере, 40000, более предпочтительно, по меньшей мере, 50000 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 60000 граммов на моль (г/моль).

Моновинилиденароматический полимерный компонент полимерной композиции по настоящему изобретению обычно имеет M_n , которая меньше или равна 130000, предпочтительно меньше или равна 120000, более предпочтительно меньше или равна 110000 и наиболее предпочтительно меньше или равна 100000 граммов на моль (г/моль).

Наряду с этими значениями для M_w и M_n , желательно, чтобы соотношение M_w/M_n , также обозначаемое как полидисперсность или молекулярно-массовое распределение, было равно, по меньшей мере, 2, предпочтительно было больше или равно 2, 3 и меньше или равно 4, предпочтительно меньше или равно 3. Используемые здесь сокращения M_w и M_n для моновинилиденароматического полимера обозначают средневесовые и среднечисловые молекулярные массы, которые определяют методом гель-проникающей хроматографии, используя полистирол в качестве стандарта для калибровки.

Каучук, используемый для модифицированных каучуком моновинилиденароматических полимеров или сополимеров по настоящему изобретению, представляет собой сопряженный диеновый сополимерный каучук или смесь, дополнительно содержащую меньшее количество каучукоподобного сопряженного диенового гомополимера.

Сопряженным диеном в обоих каучуках обычно является 1,3-алкадиен, предпочтительно бутадиен и/или изопрен, наиболее предпочтительно бутадиен.

Подходящие сопряженные диеновые сополимерные каучуки также известны и включают сополимеры, содержащие (в полимеризованном виде и исходя из массы эластомерного полимера) от 40 до 90% сопряженного диена, предпочтительно мономера 1,3-алкадиена, такого как бутадиен или изопрен, и от 10 до 60% мас. одного или более моноэтилен-ненасыщенных сомономеров, таких как моновинилиденароматические мономеры, описанные выше, включая стирол, и/или этилен-ненасыщенных сополимеризующихся мономеров, включая акрилонитрил, метакрилонитрил, метилметакрилат, этилакрилат и подобные. Предпочтительные сополимерные каучуки содержат, по меньшей мере, 45% мас. 1,3-алкадиенового мономера, предпочтительно, по меньшей мере, 50% мас., предпочтительно, по меньшей мере, 55% мас. и более предпочтительно, по меньшей мере, 60% мас. и меньше или 85% мас. 1,3-алкадиенового мономера, предпочтительно меньше или 80% мас. 1,3-алкадиенового мономера. Соответственно, количество сополимеризованного моноэтилен-ненасыщенного сомономера (сомономеров) в сополимерном каучуке предпочтительно составляет, по меньшей мере, 10% мас., предпочтительно, по меньшей мере, 15% мас. и более предпочтительно, по меньшей мере, 20% мас. и меньше или равно 50% мас., более предпочтительно меньше или равно 45% мас. и более предпочтительно меньше или равно 40% мас.

Эти сополимерные каучуки предпочтительно представляют собой блоксополимеры, например, типов АВ, АВА, чередующиеся АВ и АВА, и сополимеры с переменными степенями сопряжения, включая разветвленные или радиальные $(AB)_n$ и $(ABA)_n$ сополимеры, где А представляет полимеризованное моновинилиденароматическое мономерное соединение, и В представляет полимеризованный сопряженный диен, и "n" равно целому числу больше 2. В качестве сополимерного каучука в настоящем

изобретении можно также использовать другие смолистые блоксополимеры с различными последовательностями блоков А и В. Предпочтительными типами являются диблок-каучуки (АВ-тип), но также можно использовать АВА или смеси АВА и АВ.

Блоки могут представлять собой полимеризованный стирол, альфа-метилстирол, 4-метилстирол, 3-метилстирол, 2-метилстирол, 4-этилстирол, 3-этилстирол, 2-этилстирол, 4-трет-бутилстирол, 2,4-диметилстирол и конденсированные ароматические вещества, такие как винилнафталин и их смеси. На сегодняшний день предпочтительным является стирол. Каучукоподобный блок В может представлять собой полибутадиен, полипентадиен, статистический или чередующийся сополимерный блок «моновинилиденароматическое соединение/сопряженный диен», полиизопрен, статистический или чередующийся сополимерный блок «моновинилиденароматическое соединение/изопрен» или их смеси. В настоящее время предпочтительным является бутадиен и/или изопрен.

Предпочтительный сополимерный каучук имеет средневесовую молекулярную массу (M_w), по меньшей мере, 100000, предпочтительно, по меньшей мере, 150000 г/моль и меньше или равную 350000, предпочтительно меньше или равную 300000, более предпочтительно меньше или равную 250000. Значения средневесовой молекулярной массы для данного и любого другого каучукового компонента обозначают как истинные средневесовые молекулярные массы и определяют методом гельпроникающей хроматографии с триангулярным светорассеянием.

Такие блоксополимеры и способы их получения хорошо известны в данной области и описаны в работе G. Holden, и др.; *THEMOPLASTIC ELASTOMERS 2ND EDITION*; Hanser/Gardner Publications, Inc., 1996, ISBN 1-56990-205-4, pages 48-70. Они также описаны в работе H. Hsieh и R. Quirk, *ANIONIC POLYMERIZATION: PRINCIPLES AND PRACTICAL APPLICATIONS*, Marcel Dekker Inc., 1996, ISBN 0-8247-9523-7, pages 307-321, 475-516.

Предпочтительно, если сопряженные диеновые сополимерные каучуки, используемые в композициях по изобретению, имеют вязкость раствора в диапазоне от 5 до 100, предпочтительно от 20 до 80 сантипуаз ("сП"); и цис-содержание, по меньшей мере, 20%, предпочтительно, по меньшей мере, 25% и более предпочтительно, по меньшей мере, 30% и меньше или равное 99%, предпочтительно меньше или равное 55% и более предпочтительно меньше или равное 50%. Для использования предпочтителен каучук марки Buna BL 6533 Т и другие аналогичные каучуки. Для справки и сравнения в этой работе и с другими ссылками, единицы вязкости раствора сантипуазы эквивалентны миллипаскаль-секундам (мПа.сек), и паскаль-секунда (Па.сек) равна 10 пузам или 1000 сантипузам.

Сопряженные диеновые гомополимерные каучуки можно также с пользой применять в композициях по настоящему изобретению.

Вообще известно, что сопряженные диеновые гомополимерные каучуки, которые подходят для использования, имеют температуру фазового перехода второго порядка 0°C или ниже, предпочтительно -20°C или ниже. Предпочтительно, если они имеют вязкость раствора в диапазоне от 20 до 250 сантипуаз (сП), предпочтительно от 80 до 200, и цис-содержание, по меньшей мере, 20%, предпочтительно, по меньшей мере, 25% и более предпочтительно, по меньшей мере, 30% и меньше или равную 99%, предпочтительно меньше или равную 55% и более предпочтительно меньше или равную 50%.

Предпочтительно, они имеют средневесовую молекулярную массу от 100000

до 600000 г/моль, предпочтительно от 150000 до 500000 г/моль (определенную методом гельпроникающей хроматографии с триангулярным светорассеянием). Эти полимеры могут быть линейными или разветвленными. Предпочтительным для использования является диеновый каучук марки 55 (торговая марка Firestone) и другие аналогичные каучуки.

Содержание каучука в конечной композиции моновинилиденароматического полимера, модифицированного каучуком, по настоящему изобретению определяют, рассчитывая только содержание диена из сополимерного каучукового компонента и не включая сополимеризованный моновинилиденный или другой недиеновый мономер, который является частью сополимерного каучука. Чтобы получить желательный уровень механической прочности и прочность при деформациях в условиях растяжения с малой скоростью (например, прочность на разрыв при скорости деформации 5 мм/мин) и, в частности, удлинение при разрыве в тесте на предел прочности, композиции модифицированного каучуком моновинилиденароматического полимера по настоящему изобретению обычно имеют содержание каучука, по меньшей мере, 1,5% мас., предпочтительно, по меньшей мере, 2,0% мас., более предпочтительно, по меньшей мере, 2,5% и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 3% мас., исходя из общей массы композиции моновинилиденароматического полимера, модифицированного каучуком. Для обеспечения желательной прозрачности композиции модифицированного каучуком моновинилиденароматического полимера по настоящему изобретению обычно имеют содержание каучука меньше или равное 8% мас., предпочтительно меньше 6% мас., более предпочтительно меньше 5,5% мас., более предпочтительно меньше или равное 5% мас., более предпочтительно меньше или равное 4,5% мас., и наиболее предпочтительно меньше или равное 4% мас., по массе диена, исходя из общей массы композиции моновинилиденароматического полимера, модифицированного каучуком.

Обнаружено, что незначительные количества сопряженного диенового гомополимерного каучука могут способствовать улучшению механических характеристик полимерной композиции и, в частности, повышать степени растяжения при разрыве, для приложения. Чтобы получить данный результат, содержание сопряженного диенового гомополимерного каучука, если таковой используют, в каучуковом компоненте композиций по настоящему изобретению обычно составляет, по меньшей мере, 2% мас., исходя из общего содержания диена, предпочтительно, по меньшей мере, 4% мас., более предпочтительно, по меньшей мере, 6% мас., и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 8% мас., исходя из общей массы диена. Чтобы сохранить меньший средний размер частиц и избежать плохой прозрачности, содержание сопряженного диенового гомополимерного каучука, если таковой используют, в каучуковом компоненте композиций по настоящему изобретению обычно меньше или равно 25% мас., предпочтительно меньше или равно 20% мас., более предпочтительно меньше или равно 16% мас., и наиболее предпочтительно меньше или равно 12% мас., исходя из общей массы каучукового компонента.

Скорость течения расплава для полимерной композиции должна обеспечить хорошую экструзию и технологичность термоформования.

Обычно для этого требуется скорость течения расплава, измеренная методом ISO-1133 в условиях G (200°C и 5 кг), по меньшей мере, 1, предпочтительно, по меньшей мере, 2, более предпочтительно, по меньшей мере, 3 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 4 г/10 мин и обычно меньше или равная 15, предпочтительно меньше или равная 13, более предпочтительно меньше или равная 12 и наиболее

предпочтительно меньше или равная 10 г/10 мин.

Модифицированные каучуком моновинилиденароматические полимеры или сополимеры получают известными способами полимеризации моновинилиденароматических мономеров в присутствии предварительно
5 растворенного эластомера, примеры которого описаны в патентах США 3123655 и 4409369, которые включены здесь в виде ссылок. В частности, предпочтительный модифицированный каучуком моновинилиденароматический полимер, используемый в смесях по настоящему изобретению, и способ его получения раскрыт в патенте
10 США 5491195, включенном здесь в виде ссылки.

Сопряженный диеновый сополимерный каучук или, если используют смесь двух каучуков, оба исходных каучуковых материала предпочтительно растворяют в моновинилиденароматическом мономере и/или необязательном рабочем растворителе и вводят в реакционную установку, подходящую для полимеризации полимерной
15 композиции. Предпочтительно подавать каучуковый раствор в последовательно соединенные проточные реакторы с поршневым режимом, перемешиванием и сериями зон с регулируемой температурой. Предпочтительно также подавать в реактор(ы) минеральное масло. В предпочтительном варианте можно также добавлять к
20 реакционной смеси агент передачи цепи перед первой зоной или в первой или второй зоне первого реактора.

Хотя предпочтительными являются условия термической (инициируемой нагреванием) полимеризации, можно также использовать небольшие концентрации инициатора полимеризации, выбранного из известных инициаторов, включая
25 пероксидные инициаторы, в том числе, эфиры надкислот, например, трет-бутилпероксибензоат, трет-бутилпероксиацетат, перекись бензоила и перекись лауроила, перкетали, например, 1,1-бис-трет-бутилпероксициклогексан, 1,1-бис-трет-бутилперокси-3,3,5-триметилциклогексан и перекись кумила, и перкарбонаты; и
30 методики фотохимического инициирования. Эти инициаторы можно использовать в диапазоне концентраций, зависящем от различных факторов, включая конкретный используемый инициатор, необходимые степени прививки полимера и условия, при которых проводят полимеризацию в массе. Используют (если используют) от 50 до 300, предпочтительно от 100 до 200 массовых частей инициатора на миллион
35 массовых частей мономера.

Во время полимеризации происходит прививка каучука ароматическим полимером и диспергирование в частицы. Частицы диспергированного привитого каучука обычно имеют на одну часть массы сырого материала непривитых каучуковых полимеров, по
40 меньшей мере, 1, предпочтительно, по меньшей мере, 2, более предпочтительно 3 массовых части моновинилиденароматического полимера и меньше или 7, предпочтительно меньше или 6 и более предпочтительно меньше или 5 массовых частей привитого и окклюдированного в нем моновинилиденароматического полимера.

Необходимо, чтобы большая часть каучуковых частиц, диспергированных в матрице модифицированного каучуком моновинилиденароматического полимера, имела морфологию частиц ядро/оболочка, предпочтительно, по меньшей мере, 70%,
45 более предпочтительно, по меньшей мере, 80%, более предпочтительно, по меньшей мере, 90%. Используемое здесь выражение «морфология ядро/оболочка» означает, что каучуковые частицы имеют тонкую внешнюю оболочку и содержат одно включение матричного полимера, расположенное по центру. Такой тип морфологии частиц в
50 данной области обычно обозначают как морфологию типа "единичной окклюзии"

или "капсулы". В противоположность этому, термины "переплетение" или "клеточная" морфология обозначают различные другие более сложные морфологии каучуковых частиц, которые известны в данной области и имеют структуры, которые можно описать как "переплетенные", "множественная окклюзия", "лабиринт", "спираль", "луковая кожура" или "концентрическая окружность". Используемое здесь процентное содержание каучуковых частиц ядро/оболочка является числовым процентным содержанием, основанным на подсчете 500 частиц на трансмиссионных электронных микрофотографиях (ТЭМ).

Каучуковые частицы ядро/оболочка в композициях по настоящему изобретению обычно имеют среднеобъемный размер, по меньшей мере, 0,01 мкм, предпочтительно, по меньшей мере, 0,1 мкм и более предпочтительно, по меньшей мере, 0,3 мкм и обычно меньше или равный 2,0 мкм, предпочтительно меньше или равный 1,5 мкм и более предпочтительно меньше или равный 1 мкм, и наиболее предпочтительно меньше или равный 0,6 мкм. Кроме того, что частицы имеют средний размер в данном диапазоне, обнаружено, что важно получить относительно широкое распределение частиц по размерам, где большинство частиц имеет меньшие размеры и только ограниченное количество частиц имеет большие размеры. В частности, как обнаружено, желательно иметь распределение, где от 40 до 90% об. частиц имеют диаметры меньше 0,4 мкм.

Соответственно, как обнаружено, желательно иметь распределение, где от 10 до 60% об. частиц имеют диаметр больше 0,4 мкм и меньше 2,5 мкм, предпочтительно от 15 до 55% об. и более предпочтительно от 20 до 50% об. частиц имеют диаметр, больше или равный 0,5 мкм и меньше или равный 2,5 мкм. Для этого компонента с относительно большими частицами предпочтительно, чтобы определенные процентные количества частиц имели диаметр меньше 2 мкм, более предпочтительно меньше или равный 1,5 мкм и более предпочтительно меньше или равный 1,2 мкм. Если этого нельзя избежать, композиции по изобретению могут содержать ограниченные количества частиц несколько большего размера, имеющих морфологию других типов, но это оказывает вредное воздействие на прозрачность конечного продукта.

Используемый здесь средний объемный размер частиц касается диаметра каучуковых частиц, содержащих включения моновинилиденароматического полимера в каучуковых частицах.

Средний размер частиц и другие статистические данные и проценты каучуковых частиц можно определить при помощи светорассеивающего прибора с программным обеспечением Beckman Coulter LS230.

Использование этого оборудования для данного приложения обсуждается в инструкциях производителя, литературе и JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, VOL. 77 (2000), page 1165, "Новое приложение использования коммерческого дифрактомера Фраунгофера для частиц, диспергированных в твердой матрице" (Jun Gao и Chi Wu). При данном оборудовании и программном обеспечении предпочтительной является следующая оптическая модель, используемая для расчета размеров каучуковых частиц и статистики распределения: (i) коэффициент преломления жидкости 1,43, (ii) истинный коэффициент преломления образца 1,57 и (iii) мнимый коэффициент преломления образца 0,01.

Можно включать в композиции по настоящему изобретению другие добавки, например, минеральное масло, другие пластификаторы и подобное. Например, обнаружено, что минеральное масло в подходящих количествах обеспечивает

дополнительное улучшение растяжения при разрыве конечного продукта.

Композиции модифицированного каучуком моновинилиденароматического полимера по настоящему изобретению обычно имеют содержание минерального масла, по меньшей мере, 0,4% мас., предпочтительно, по меньшей мере, 0,6% мас., более
 5 предпочтительно, по меньшей мере, 0,8% мас., и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 1,0% мас., исходя из общей массы композиции моновинилиденароматического полимера, модифицированного каучуком. Для получения желательной степени прозрачности в конечном продукте композиции
 10 модифицированного каучуком моновинилиденового ароматического полимера по настоящему изобретению обычно имеют содержание минерального масла, меньше или равное 3% мас., предпочтительно меньше или равное 2,8% мас., более предпочтительно меньше или равное 2,6% мас., и наиболее предпочтительно меньше или равное 2,4% мас., исходя из общей массы композиции
 15 моновинилиденароматического полимера, модифицированного каучуком.

Материал дегазируют и гранулируют по известным методикам. Как известно специалистам в данной области технологии, условия дегазации можно применять для регулировки сшивки каучуковых частиц и обеспечения тем самым оптимизированных
 20 механических свойств.

Было обнаружено, что для использования в приложениях по термоформованию предпочтительно, чтобы полимерная композиция по настоящему изобретению имела значения прочности при разрыве в мегапаскалях (МПа), по меньшей мере, 20; предпочтительно, по меньшей мере, 26 и более предпочтительно, по меньшей мере, 32
 25 (ASTM D-638).

Для приложений по термоформованию также предпочтительно, чтобы полимерные композиции по настоящему изобретению имели величины удлинения при разрыве (в %), по меньшей мере, 10%, предпочтительно, по меньшей мере, 15% и более
 30 предпочтительно, по меньшей мере, 20% (ASTM D-638).

Обнаружено также, что для термоформования желательно, чтобы смолы по настоящему изобретению имели значения модуля упругости (в МПа) в полимерной композиции, по меньшей мере, 1800, предпочтительно, по меньшей мере, 2000 и более
 35 предпочтительно, по меньшей мере, 2200 (ASTM D-638).

Для приложений по термоформованию особо желательно, чтобы полимерные композиции по настоящему изобретению до термоформования обеспечивали значения матовости (в %) в 0,5 мм дисках, полученных литьем под давлением, меньше 60%,
 40 предпочтительно меньше 50% и более предпочтительно меньше 40% (ASTM D-1003-95).

Тогда значения матовости в термоформованных изделиях, имеющих толщину стенок 200 мкм, предпочтительно будут меньше или равны 20%, более
 45 предпочтительно меньше или равны 15%, более предпочтительно меньше или равны 10%, как дополнительно обсуждается ниже. Для большей или меньшей толщины стенок можно рассчитать значение при 200 мкм на основании значений мутности для ориентированных полимерных композиций, которые определяют из значений матовости и толщины, измеренных на термоформованном изделии или его части.

Новые полимерные композиции по данному изобретению предпочтительно получают непосредственно как продукты процесса полимеризации в растворе или в
 50 массе, как обсуждается выше. По-другому, эти непосредственно полученные продукты можно использовать в смеси с дополнительными количествами одного или нескольких других, отдельно полученных полимеров моновинилиденароматических

мономеров или сополимеров с конструкционными материалами, имеющими несколько отличный диапазон балансов цена/качество, которые могут потребоваться для некоторых приложений для упаковок или контейнеров. По-другому, конечные продукты можно получить, смешивая некоторое количество отдельно полученного

5 моновинилиденароматического (со)полимера с некоторым количеством модифицированного каучуком полимерного компонента, имеющего морфологию и распределение каучуковых частиц, необходимые для обеспечения содержания каучука в конечном продукте в подходящем диапазоне. Примеры других полимеров или

10 сополимеров моновинилиденароматических мономеров, которые можно смешивать или использовать для получения композиций по изобретению, включают (но не ограничены этим) полистирол общего назначения, полистирол высокой ударопрочности, моновинилиденароматические сополимеры (например, поли(стирол-акрилонитрил)), стирол/диеновые блоксополимеры, стирол/диеновые статистические

15 сополимеры, сополимеры винилароматического мономера/олефина (например, сополимеры этилена/стирола).

Наиболее неожиданным и полезным эффектом композиций по настоящему изобретению является комбинация прозрачности/прочности, которую получают после

20 производства и особенно, когда экструдировать листы и получают из них фасонные изделия термоформованием.

Продукты по настоящему изобретению обеспечивают существенно лучшие и в этом смысле неожиданные результаты, чем ожидаются из известных корреляций между матовостью диска, формованного из полимерной композиции, и прозрачностью,

25 получаемой в более тонких термоформованных изделиях. Хотя известно и ожидается, что термоформование или другие способы, дающие аналогичную высокую степень ориентирования полимера, повышают прозрачность модифицированных каучуком полимерных композиций на основе каучука, содержащего включения, полимерные

30 композиции по изобретению обеспечивают значительно лучшую прозрачность в термоформованных изделиях, чем ожидается на основании термоформования аналогичных в других отношениях модифицированных каучуком моновинилиденароматических полимеров, полученных полимеризацией в растворе или в массе. Другие способы, обеспечивающие аналогичную высокую степень

35 ориентирования полимера, включают экструзию, выдувное формование и формование бутылок, контейнеров или других полых изделий с раздувом и вытяжкой и биаксиальное растягивание или выдувание пузырей ориентированных пленок.

Согласно оптическим законам, известным специалистам в данной области, прозрачность можно выразить как функцию мутности ("τ") и толщины образца ("x")

40 следующим уравнением:

$$\text{Прозрачность} = 100 I/I_0 = 100 e^{-\tau x}.$$

$$\% \text{ Матовости} = 100 - \% \text{ Прозрачности},$$

где I обозначает прошедшую интенсивность и I₀ - падающую интенсивность, и

45 мутность (τ) является параметром, свойственным материалу.

Таким образом, для большинства материалов матовость формованных частей должна изменяться только как функция толщины части. Это не применимо к системам полистирола высокой ударопрочности из-за их гетерогенной природы. Каучуковые

50 частицы ориентируются в условиях сдвига во время термоформования и некоторых других процессов, и в результате этого ориентированная каучуковая стенка становится тоньше. Если материал охлаждают достаточно быстро, то частицам не хватает времени релаксировать, и это изменяет морфологию каучуковых доменов, а

также значение τ для системы такого типа. Пример такого поведения показан в разделе примеров.

Материалы данного изобретения отличаются от стандартного полистирола высокой ударопрочности, полученного полимеризацией в массе или растворе, тем, что, как указано, распределение частиц каучука по размерам является относительно широким и большинство частиц каучука имеют морфологию ядро-оболочка. В противоположность этому, обычные полимерные композиции HIPS имеют тенденцию к относительно узкому распределению частиц по размерам и имеют преимущественное или, по меньшей мере, большее процентное содержание клеточных структур частиц с множественными включениями. Частицы ядро-оболочка в композициях по изобретению являются сшитыми до такой степени, что они растягиваются, но не рвутся в условиях сдвига (т.е. при термоформовании или другом процессе с высокой степенью ориентирования). Их более тонкие стенки (из-за более высокой совместимости, являющейся результатом присутствия сополимерных каучуков) становятся даже тоньше, но остаются неповрежденными, обеспечивая необходимые механические свойства и прочность на разрыв. Полагают, что морфология ориентированных каучуков, вследствие того, что они представляют так мало (если вообще имеют) частиц со множественными включениями в системе (клеточная морфология), очень близка к совместному непрерывному распределению очень тонких лент каучука. Очень тонкие стенки оболочки имеют лучшее пропускание света, чем получилось бы при более тонких стенках, и, определенно, лучшее, чем при наличии остаточных клеточных частиц или частиц со множественными включениями, которые не распределяются таким образом при ориентировании, как во время термоформования.

Будучи использованы при термоформовании и других условиях обработки с высокой степенью ориентирования, композиции по изобретению обеспечивают превосходные комбинации прозрачности и прочности и, что очень важно, прочность в условиях растяжения с малой скоростью (от 0,1 мм/мин до 2000 мм/мин), что соответствует обычному применению упаковок и контейнеров для пищевых продуктов и напитков.

Таким образом, другие аспекты настоящего изобретения касаются усовершенствованных листов или пленок для термоформования, улучшенных термоформованных изделий и усовершенствованного способа получения термоформованных изделий, усовершенствованного способа получения изделий способом экструзионного формования с раздувом и вытяжкой и усовершенствованного способа получения изделий способом инъекционного формования с раздувом и вытяжкой. В этих аспектах изобретения, полимерные композиции, которые описаны выше, обеспечивают неожиданные комбинации технологичности, пригодности к переработке, прочности, глянца, прозрачности и других свойств, по сравнению с прототипами и коммерчески доступными полимерными композициями и полученными из них изделиями. В другом варианте описанные выше композиции можно использовать для получения многослойного листа или пленки, имеющей, например, три слоя, включая внутренний или средний слой из композиции, описанной выше, и внешние слои из других полимерных композиций, расположенные с каждой стороны.

Термоформованные изделия, например, стаканы и контейнеры для пищевых продуктов, например, молочных продуктов, полученные из полимерных композиций по данному изобретению, являются неожиданно жесткими и прозрачными, допуская

визуальную проверку любых материалов, содержащихся в таких термоформованных изделиях. Однослойный или многослойный лист, пригодный для термоформования, можно получить, используя известные в данной области методики, включая (но не ограничиваясь этим) известные методики экструзии. Однослойную или многослойную пленку можно получить из описанных выше композиций, используя известные методики отливки, применения рамки для растягивания и ориентирования пленки или выдувания пленки.

Толщина листа, заготовок или других предварительно полученных исходных материалов для приложений и оборудования по термоформованию обычно составляет от 0,2 до 4,5 миллиметров (мм), предпочтительно от 0,3 до 3,75 мм, более предпочтительно от 0,4 до 2,0 мм и наиболее предпочтительно от 0,50 до 1,5 мм. Такие листы можно дополнительно обработать при термоформовании из них изделий, которые имеют хорошую ударную прочность и прозрачность. Можно также достичь толщины меньше 0,2 мм и использовать в приложениях, где требуются тонкие материалы, например, для прозрачных крышек.

Толщина пленок, которые можно выгодно получить из полимерной композиции по данному изобретению, обычно меньше 0,25 мм, предпочтительно составляет от 0,012 до 0,20 мм, более предпочтительно от 0,018, более предпочтительно от 0,020, более предпочтительно от 0,023 и наиболее предпочтительно от 0,025 до 0,15, предпочтительно до 0,13, более предпочтительно до 0,10, более предпочтительно до 0,05, более предпочтительно до 0,04, более предпочтительно до 0,03 и наиболее предпочтительно до 0,025 мм.

Листы, пригодные для термоформования, можно получить известными способами моно- или совместной экструзии с использованием плоской матрицы/каландрования. Из такого листа далее можно получать термоформованием контейнеры "поточно" и без охлаждения непосредственно после получения листа или "автономно", когда лист получают, охлаждают и подают на установку термоформования. В любом случае можно затем выполнить термоформование при помощи подходящего стандартного пуансона и термоформовочных станков, включающих контейнерные линии "формование-заполнение-закупоривание". Этот лист (монослойный или многослойный) можно использовать для производства "формование-заполнение-закупоривание" и других упаковок, имеющих хорошую прозрачность, барьерные и прочностные свойства, а также предварительных упаковок или контейнеров на стандартном оборудовании для термоформования.

Известные способы термоформования обычно имеют следующие стадии:

1. Нагревание листа до температуры в диапазоне от 125 до 170°C (если не применяют поточный способ, где лист уже/еще находится в размягченном посредством нагрева состоянии), в зависимости от температуры теплового размягчения (со)полимера.

2. Размещение листа в области прессования поверх полости пресс-формы.

3. Начало растягивания/вытягивания размягченного листового материала в полость пресс-формы с использованием давления воздуха, и/или вакуума, и/или пуансона пресс-формы. Это можно выполнять последовательно или одновременно, комбинируя два или более способов. Предпочтительно начинать растягивание при положительном давлении воздуха с одной стороны, при сведении к минимуму контакта между пуансоном и полимерным материалом. "Пуансон" представляет собой подвижную часть формы, которая вдавливают полимерный лист в полость пресс-формы и может иметь покрытие из тефлона или диоксида кремния для снижения

трения и залипания полимера.

4. Конечное формование изделия пуансоном, используя скорость, силу и форму пуансона для получения конечной формы и одинаковой толщины в термоформованном изделии, и вырезание его из листа.

5. Пуансон удаляют, форму открывают и часть удаляют.

6. Остающийся листовый материал с отверстиями, соответствующими удаленным термоформованным областям (называемый "каркасом"), удаляют и предпочтительно возвращают в цикл.

Листы из полимерной композиции по настоящему изобретению обычно подвергают термоформованию при высоких скоростях, используя хорошо известные методики, чтобы происходило ориентирование полимеров, которое обсуждается выше, и термоформованные изделия демонстрировали хорошую прозрачность и прочностные свойства. Температура термоформования листа обычно имеет значение ниже 170°C и предпочтительно от 125 до 150°C.

Скорость вытягивания (скорость растяжения) в процессе термоформования обычно выше 200 мм/сек и предпочтительно составляет от 220 до 340 мм/сек, что определяют, используя время цикла термоформования (в циклах в мин) и зная время и высоту помогающего пуансона и измерение термоформованного изделия, получаемого в каждом цикле, высоту или глубину.

Термоформованные изделия, полученные с применением этого способа, неожиданно являются прозрачными и жесткими, если степень растяжения изделия составляет, по меньшей мере, 0,1, предпочтительно, по меньшей мере, 0,4, более предпочтительно, по меньшей мере, 0,6 и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 0,8 и меньше или равна 10, предпочтительно меньше или равна 7, предпочтительно меньше или равна 1,8, более предпочтительно меньше или равна 1,6. Используемая здесь степень растяжения представляет собой соотношение измерения изделия, высоты или глубины, к наибольшей диагонали или диаметру полости пресс-формы.

Что касается измерений матовости на термоформованном изделии, признано, что в большинстве термоформованных изделий имеются вариации толщины, результатом которых являются вариации матовости, измеряемой или наблюдаемой на этих участках. Одним главным преимуществом, обеспеченным согласно настоящему изобретению, является обычно низкая матовость и также низкий градиент мутности, наблюдаемый, если из описанных выше композиций получают изделия термоформованием. Как показано выше в соотношении матовость/мутность/толщина, при низкой мутности существует значительно меньший дифференциал матовости в областях термоформованных изделий, где имеются вариации толщины. В зависимости от толщины термоформованного изделия, оно обычно имеет значения матовости меньше 20%, предпочтительно меньше 15% и наиболее предпочтительно меньше 10% (измеренной в области 200 мкм толщины) по завершении термоформования. Значения матовости и прозрачности определяют при помощи колориметра Hunter Lab Tristimulus модели D25P-9 со стеклянным тестовым стандартом, пронумерованным 425, в соответствии с методом ASTM D1003-95.

Следующие примеры приведены для иллюстрации настоящего изобретения.

Примеры не предназначены для ограничения области настоящего изобретения и не должны интерпретироваться таким образом.

ПРИМЕРЫ

Каучуковый компонент(ы), показанный в таблице 1, растворяют вместе в стироле в

соотношениях, указанных в таблице 3, получая указанную полимерную композицию. В этот сырьевой поток включают также 2,5% мас. минерального масла (кинематическая вязкость 70 сантистокс). Содержание каучуковой смеси в исходном материале и скорости подачи в реактор стирола и каучука рассчитывают с целью производства конечного полистирольного продукта, модифицированного каучуком, содержащего 4% бутадиена.

Таблица 1		
Каучуковые компоненты	Сопряженный диеновый сополимерный каучук	Сопряженный диеновый гомополимерный каучук
Свойство	Buna BL 6533 T (Bayer)	Диен 55 (Firestone™)
Содержание стирола, %	40	0
Содержание винила, %	9	11
Цис-содержание, %	38	38
Вязкость по Муни ML1+4 100 C	45	70
Вязкость раствора (5,4 3% в толуоле), сП	40	170
Другие	АВ блоксополимер	Обычно линейный

Пробные композиции получают непрерывным способом, используя три реактора с перемешиванием, работающих последовательно. Подаваемый раствор каучука, минеральное масло, этилбензол, стирол и остаток добавок подают в первый реактор со скоростью 750 г/час. Концентрации каучука и концентрации ЕВ в исходном сырье приведены в таблице 3 как процентное массовое содержание в общем сырье. В этой таблице приведены также конечные значения конверсии в полимер. Каучуковую композицию в конечном продукте можно рассчитать из конверсии и содержания каучука в исходном сырье. Во всех случаях добавляют 0,1% антиоксиданта Irganox 1076, исходя из общего количества сырья, обеспечивая уровни 1200 млн д. в конечном продукте. Каждый реактор разделен на 3 зоны, в которых независимо регулируется температура. Используемый температурный профиль: 125, 130, 135, 143, 149, 153, 157, 165, 170°C. Перемешивание, применяемое в первом реакторе, указано в таблице 3, во втором - 50 об /мин и в третьем - 25 об/мин. В первый реактор, во вторую зону серии из девяти реакционных зон добавляют различные уровни агента переноса цепи (н-додецилмеркаптана или nDM), которые суммированы в таблице 3.

Используют дегазационный экструдер для мгновенного испарения остаточного стирола и этилбензольного растворителя и сшивки каучука. Температурный профиль в экструдере следующий: начало барабана: 240°C; средняя зона барабана: 240°C; конечная зона барабана: 240°C и температура шнека: 220°C.

В таблице 3 суммированы исходные материалы, условия реакций и свойства HIPS-материалов, полученных с этими каучуками. Также в таблице 3 сравниваются эти полимерные композиции с двумя сравнительными смесями полимерных композиций, содержащими каучуковый компонент и стандартный полистирол общего назначения или "GPPS" (STYRON 678E марки PS), имеющий средневесовую молекулярную массу 240000 и MFR 10,5 г/10 мин в условиях G. Каучуковый компонент в первой сравнительной полимерной композиции составляет 35% мас. стандартного HIPS (STYRON A-TECH 1200), включающего 8,5% мас. полибутадиенового каучука с низким цис-содержанием (исходя из бутадиена), в виде клеточных частиц, имеющих средний объемный размер частиц каучука 2 мкм. Каучуковый компонент во второй смеси полимерной композиции составляет 50% мас. STYROLUX 3G35 марки SB блоксополимерного каучука, содержащего 7 3% мас. стирола и 27% мас. бутадиена и имеющего скорость течения расплава 15 г/10 мин в условиях G (200°C, 5 кг).

Применяли следующие методы исследования:

MFR - ISO-1133;

молекулярно-массовое распределение в PS матрице - гель-проникающая
хроматография с PS-калибровкой;

размер частиц каучука - светорассеяние с применением прибора LS230 и
программного обеспечения от Beckman Coulter;

процент удлинения при разрыве - ISO-527-2;

относительное удлинение при растяжении - ISO-527-2;

модуль упругости - ISO-527-2;

матовость (диск, полученный методом литья под давлением) -

ASTM D-1003-95 с использованием 0,5 мм диска, полученного методом литья под
давлением;

матовость (термоформованное изделие) - ASTM D-1003-95 с использованием
плоского квадратного куска 1 дюйм × 1 дюйм, не содержащего топологических
дефектов, вырезанного из термоформованной части и имеющего толщину
примерно 200 мкм;

глянец (диск, полученный методом литья под давлением) - ASTM D-523-89 с

использованием указанных в таблице 2 условий литья под давлением;

толщину частей измеряют при помощи кронциркуля ABSOLUTE Digimatic Caliper
от Mitutoyo.

Таблица 2

Условия литья под давлением	Матовость	Глянец
Диаметр шнека, мм	35	25
Рабочее давление, бар	500-900	50
Рабочее время, сек	5-15	3
Температура формования, °C	50	40
Температура расплава полимера, °C	235	235
Время охлаждения, сек	25	25
Обратное давление, бар	125	50

Таблица 3

Примеры получения полимерной композиции	Пример 1	Сравнительная смесь GP и HIPS	Сравнительная смесь GP и SB блоксополимер. каучука
Концентрация диена 55, % в сырье	0,3	нет данных	нет данных
Концентрация Buna 6533, % в сырье	4,5	нет данных	нет данных
Стирол	Остаток	нет данных	нет данных
Концентрация ЕВ в сырье, % в сырье	7	нет данных	нет данных
Конверсия в полимер, % в сырье	80	нет данных	нет данных
Добавка pDM в зону 2, млн д.	100	нет данных	нет данных
Первый смеситель, об/мин	80	нет данных	нет данных
Содержание бутадиена, % в конечном продукте	3,8	3	12,2
Mw матрицы, г/моль	189000	210000	нет данных
Mn матрицы, г/моль	87000	80000	нет данных
Mw/Mn	2,2	2,6	нет данных
Средний объемн. размер частиц, мкм	0,32	2,0	нет данных
Морфология частиц (% ядро/оболочка)	>90	<50	нет данных
% об. частиц диаметром <0,4 мкм	65	0	нет данных
% об. частиц диаметром 0,4-2,5 мкм	35	100	нет данных
Диеновый гомополимер, % мас. в продукте	0,38	3	нет данных
Диеновый сополимер, % мас. в продукте	5,6		нет данных
Минеральное масло, % мас. в продукте	2,5	3,3	3,2
M.F.R., г/10 мин	8,4	8,5	>10
Vicat, °C	99,8	99	<90

Предел прочности при разрыве, МПа	33, 8	25,5	26
Удлинение при разрыве, %	31	40	55
Модуль упругости, МПа	2480	2650	2000
Матовость % (диск, полученный методом литья под давлением)	33	66	8,5
Глянец (угол 60°)	>100	70	>100

Из таблицы 3 ясно, что согласно изобретению получают очень желательный конечный баланс механических/оптических свойств.

Термоформованные части получают из полимерной композиции примера 1 согласно настоящему изобретению и двух смесей полимерной композиции, которые суммированы в таблице 3, иллюстрирующей оптимизированные комбинации свойств согласно изобретению и, особенно, улучшение оптических свойств в результате процесса производства.

Полученные экструзией листы, имеющие толщину 1,1 мм, изготавливают на пресс-форме для плоского листа и стопочном экструдере с вертикальными валками при температуре расплава около 210°C. Полученный экструзией лист затем подвергают термоформованию, получая контейнеры для йогурта, емкостью приблизительно 125 г. Чашка имеет цилиндрическую форму с прямыми стенками без конического сужения, высота стенок (или глубина) 64,6 мм и диаметр круглого отверстия 54,6 мм с соотношением 1,2.

Чашку получают термоформованием на лабораторной установке, которая аналогична промышленной установке и представляет ее устройство. Установка с одной полостью снабжена крепежной рамкой, алюминиевой гнездовой полостью пресс-формы, вертикально перемещающимся пунсоном из синтаксического пеноматериала контактным нагревом (от 135 до 145°C) и регулируемым положительным давлением воздуха (3-6 бар). Лист толщиной 1,1 мм подают вручную для производства чашки с толщиной стенок корпуса чашки от 130 до 225 мкм, получая разброс по толщине 0,7 мкм (рассчитывают следующим образом: (толщина листа/толщина стенок) (толщина листа/толщина дна). Визуально чашки кажутся прозрачными, и измеренная матовость составляет 6% в том месте стенки, где толщина равна примерно 200 мкм.

Полимерная композиция по изобретению обеспечивает существенно лучшие способы термоформования и/или свойства термоформованных изделий, чем сравнительные смеси GP и К-смолы или коммерчески доступного HIPS, как показано в таблице 4, и, в противоположность термоформирующимся полимерным композициям на основе смесей GP и SB блок-сополимеров, ее легко повторно использовать. Прочность чашки оценивают, сжимая дно перевернутой вверх дном чашки прессом, опускающимся со скоростью 10 мм/сек, и определяя результирующую силу, необходимую для вдавливания дна чашки вниз на расстояние 3 мм. Исследованная таким методом чашка считается "хрупкой", если после сдавливания на 3 мм стенки чашки трескаются или ломаются.

Таблица 4

Ключевые свойства термоформованных чашек					
Образец	Матовость - 0,5 мм IM диск	Матовость - 200 мкм термоформ. часть	τ - IM диск	τ - термоформов. часть	Прочность
Пример 1	35	6	0,0008	0,0003	Не хрупкие чашки
GP/HIPS (35/65)	66	15	0,0021	0,0008	Не хрупкие чашки
GP/SB блоксополимерный каучук (50/50)	8,5	5	0,00018	0,00018	Не хрупкие чашки

Дополнительно композицию, модифицированную каучуком моновинилиденароматического полимера в виде пленки по настоящему изобретению, имеющую специфические отличительные признаки и указанный ниже состав, обычно получают согласно способу, который описан выше, и производят в виде ориентированных пленок.

Таблица 5	
Получение полимерной композиции в виде пленки	Пример
Добавка pDM в зону 2, млн.д.	100
Mw матрицы, г/моль	195000
Mn матрицы, г/моль	85000
Mw/Mn	2,3
Средний объемн. размер частиц, мкм	0,35
Морфология частиц (% ядро/оболочка)	>90
% об. частиц диаметром <0,4 мкм	65
% об. частиц диаметром 0,4-2,5 мкм	35
Диеновый гомополимер, % мас. в продукте	0,38
Диеновый сополимер, % мас. в продукте	5,6
Содержание бутадиена, % в конечном продукте	3,8
Минеральное масло, % мас. в продукте	2,0
M.F.R., г/10 мин	7,0
Vicat, °C	101
Предел прочности при разрыве, МПа	30
Удлинения при разрыве, %	25
Модуль упругости, МПа	2480
Матовость % (диск, полученный методом литья под давлением)	33
Глянец (угол 60°)	>100

Экструзионным литьем получают из описанной выше полимерной композиции лист, имеющий толщину 1,47 мм, используя пресс-форму в виде рамки для плоского листа, снабженную комплектом из 3 вертикальных вальцов. Температуру расплава поддерживают около 210°C. Экструдированный лист последовательно биаксиально ориентируют, получая в виде пленок различной толщины, используя лабораторное приспособление для растяжения пленок по Т.М.Long. Перед растягиванием экструдированный лист нагревают до температуры примерно 120°C в течение 3 мин. Затем лист биаксиально ориентируют, применяя способ одновременного растягивания со скоростью 0,5 дюймов в секунду. Пленки растягивают примерно в одинаковой степени в обоих направлениях, прямом (по ходу установки) и поперечном, и указанные степени растяжения являются средними значениями индивидуальных значений степеней растяжения в прямом и поперечном направлениях (размер в растянутом состоянии к размеру в нерастянном состоянии).

Для 1,47 мм листа можно достичь успешного биаксиального ориентирования при степенях растяжения в двух направлениях от 2,5X до 5X. Хотя обнаружено, что 120°C составляют оптимальную температуру для биаксиального ориентирования, можно использовать широкий диапазон рабочих температур от 95 до 125°C и для степеней растяжения.

Оптические свойства матовости и прозрачности определяют для пленок, применяя способы ASTM-тестирования D-1003 и D-1746, соответственно. Полученные образцы пленок демонстрируют превосходные оптические характеристики, что очевидно из данных, показанных в таблице 6.

Степень растяжения(раз)	Толщина пленки (мм)	Матовость (%)	Прозрачность (%)
2,5	0,24	9	47
3	0,16	5,6	60
3,5	0,12	5,1	78
4	0,09	3,4	82
4,5	0,07	2,3	85
5	0,06	2,4	86

Полагают, что улучшенные оптические свойства биаксиально ориентированных модифицированных каучуком пленок являются результатом модификации морфологии каучуковой фазы, которая происходит после биаксиального ориентирования. Появляющиеся при получении полимерной композиции и в отлитом или неориентированном состоянии сшитые частицы каучука имеют, главным образом, субмикронный размер, существуют, главным образом, в виде глобул с морфологией ядро/оболочка, которые рассеивают свет и уменьшают оптическую прозрачность. В биаксиально ориентированном состоянии каучуковая фаза становится вытянутой и более диспергированной и почти приближается к слоистой или нитевидной морфологии, при том, что каучуковые частицы существуют в виде очень тонких, вытянутых доменов.

Эти биаксиально ориентированные пленки также исследуют на механические свойства, такие как предел прочности на разрыв и предельное удлинение, применяя ASTM D-882. Как очевидно из данных таблицы 7, пленка демонстрирует улучшенную прочность на разрыв и удлинение при повышении степени растяжения и, следовательно, величины биаксиального ориентирования.

Таблица 7			
Степень растяжения (раз)	Толщина пленки (мм)	Предел прочности на разрыв (МПа)	Предельное удлинение (%)
2,5	0,24	40,3	34
3	0,16	44,5	34
3,5	0,12	41,8	26
4	0,09	44,4	78
4,5	0,07	49,1	91
5	0,06	56,1	83

Эти результаты по улучшенной прозрачности при сохранении допустимого баланса физических/механических свойств не наблюдаются в результате аналогичного в других отношениях биаксиального ориентирования другой модифицированной каучуком полимерной композиции.

Формула изобретения

1. Полимерная композиция модифицированного каучуком моновинилиденароматического полимера, содержащая:

- а) матрицу моновинилиденароматического полимера;
- б) от 1,5 до 8 мас.% каучука, исходя из общего содержания диена в композиции, диспергированного в виде сшитых каучуковых частиц, имеющих, главным образом, морфологию ядро/оболочка и средний объемный размер частиц от 0,1 до 1,5 мкм; где от 40 до 90 об.% каучуковых частиц имеют диаметры меньше 0,4 мкм, и от 10 до 60 об.% каучуковых частиц имеют диаметры от 0,4 до 2,5 мкм, и каучук включает сопряженный диеновый блок-сополимерный каучук, включающий от 15 до 60 мас.% блоков моновинилиденароматического мономера; и
- с) необязательно от 0,1 до 4 мас.% минерального масла.

2. Полимерная композиция по п.1, содержащая от 2 до 6 мас.% каучука.

3. Полимерная композиция по п.1, в которой, по меньшей мере, 70 об.% каучуковых частиц имеют морфологию ядро/оболочка и средний объемный размер частиц от 0,2 до 1 мкм.

4. Полимерная композиция по п.1, в которой от 50 до 80 об.% каучуковых частиц имеют диаметры меньше 0,4 мкм, и от 20 до 50 об.% каучуковых частиц имеют диаметры от 0,4 до 1,2 мкм.

5. Полимерная композиция по п.1, в которой каучук представляет собой смесь, содержащую сопряженный диеновый блок-сополимерный каучук с содержанием сопряженного диенового гомополимерного каучука от 2 до 25 мас.%, исходя из общей массы каучука, предпочтительно бутадиена, в композиции.

6. Полимерная композиция по п.1, в которой моновинилиденароматический матричный полимер представляет собой полистирол.

7. Полимерная композиция по п.1, в которой, по меньшей мере, 90 об.% от общего количества каучуковых частиц имеет морфологию ядро/оболочка, и средний объемный размер каучуковых частиц составляет от 0,2 до 0,6 мкм.

8. Лист, подходящий для термоформования, полученный из полимерной композиции по п.1.

9. Лист по п.8, имеющий толщину от 0,2 до 4,5 мм.

10. Пленка, полученная из полимерной композиции по п.1.

11. Пленка по п.10, имеющая общую толщину от 0,012 до 0,20 мм.

12. Термоформованное изделие, произведенное из листа или пленки, полученных из полимерной композиции по п.1.

13. Способ термоформования, в котором используют листовой материал, полученный из полимерной композиции по п.1.

14. Способ термоформования, включающий следующие стадии:

а. размещение нагретого листа, содержащего полимерную композицию по п.1, в положении поверх полости пресс-формы;

б. растягивание/вытягивание размягченного листового материала в полость пресс-формы посредством давления воздуха, и/или вакуума, и/или пуансона пресс-формы для получения конечной формы литого изделия и вырезание изделия из листа;

с. удаление термоформованного изделия из пресс-формы.

15. Способ формования, обеспечивающий высокую степень ориентирования полимера в процессе формования, в котором используют заготовку, предварительную форму или листовой материал, полученный из полимерной композиции по п.1.

16. Способ формования по п.15, в котором способом формования является инжекционное формование с раздувом и вытяжкой.

17. Способ экструзионного формования с раздувом, в котором используют полимерную композицию по п.1.