(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 911717 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 911717

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08L 65/00
C08L 51/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.04.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.04.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.10.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

12.04.1990 US 507925

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,** Carel Van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, ALANKOMAAT, (NL)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Machado, Joseph Michael,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Polyketonipolymeerikoostumuksia
Polyketonpolymerkompositioner

Polyketonipolymeerikoostumuksia

Tämä keksintö koskee parannettua polymeerikoostumusta, ts. seosta, joka käsittää lineaarisen, vuorottelevan polymeerin hiilimonoksidista ja vähintään yhdestä eteenisesti tyydyttymättömästä hiilivedystä.

Tämä hiilimonoksidista ja olefiineista muodostuva polymeerien luokka on tunnettu jonkin aikaa.

Aivan äskettäin on suuremman mielenkiinnon kohteeksi tullut hiilimonoksidista ja vähintään yhdestä eteenisesti tyydyttymättömästä hiilivedystä muodostuvien lineaaristen, vuorottelevien polymeerien luokka. US-patenttihakemuksessa 4 880 903 esitetään lineaarinen, vuorotteleva terpolymeeri hiilimonoksidista, eteenistä ja muista olefiinisesti tyydyttymättömistä hiilivedyistä kuten propeenista. Polyketonipolymeerien valmistusmenetelmiin liittyy tyypillisesti katalyyttikoostumuksen käyttö, joka on muodostettu VIII-ryhmän metalleista, jotka on valittu palladiumista, koboltista tai nikkelistä, vahvan ei-vetyhalogeenihapon anionista ja fosforin, arseenin tai antimonin bidentaattiligandista. US-patenttihakemuksessa 4 843 144 esitetään menetelmä polymeerien valmistamiseksi hiilimonoksidista ja vähintään yhdestä eteenisesti tyydyttymättömästä hiilivedystä käyttäen edullista katalyyttiä, joka käsittää palladiumyhdisteen, ei-vetyhalogeenihapon, jonka pKa on noin alle 6, anionista ja fosforin bidentaattiligandista.

Saadut polymeerit ovat suhteellisen korkean molekyylipainon omaavia materiaaleja, joilla on vakiintunut käyttö korkealuokkaisina kestomuoveina sellaisten muovattujen tuotteiden valmistuksessa kuten elintarvike- ja juomatölkit ja autoteollisuudessa käytettävät osat, jotka valmistetaan työstämällä polyketonipolymeeri hyvin tunnetuilla menetelmillä. Joissain erityisissä sovellutuksissa on kuitenkin havaittu, että jossain määrin polyketonipoly-

meeristä poikkeavat ominaisuudet ovat suotavia. Olisi edullista säilyttää polyketonipolymeerin toivotummat ominaisuudet ja vielä parantaa muita ominaisuuksia.

Esillä olevan keksinnön kohteena on koostumus, jolla on parantunut iskunkestävyys, erityisesti Gardner-testin eikä niinkään Izod-testin mukaisesti mitattuna kuten jäljempänä esitetään.

Tämä on todettu mahdolliseksi sekoittamalla tietty määrä korkean kumipitoisuuden omaavaa oksaskopolymeeriä.

Keksintö koskee seoksia lineaarisista, vuorottelevista polymeereistä, jotka muodostuvat hiilimonoksidista ja vähintään yhdestä eteenisesti tyydyttymättömästä hiilivedystä ja tietyistä muista polymeerimateriaaleista. Tarkemmin sanoen keksintö koskee seoksia 1 lineaarisesta, vuorottelevasta polymeeristä ja 2 korkean kumipitoisuuden omaavasta oksaskopolymeeristä, 3 happamasta polymeeristä, joka sisältää osuuksia α-olefiinista ja α,β-eteenisesti tyydyttymättömästä karboksyylihaposta, ja sisältää mahdollisesti ei-happaman, alhaisen molekyylipainon omaavan kolmannen polymeroituvan monomeerin, jossa mahdollisesti osa happaman polymeerin karboksyylihapporyhmistä on neutraloitu ei-alkalimetallilla. Keksinnön mukaisilla seoksilla on parantunut sitkeys ja iskulujuus sekä vallitsevissa että alhaisissa lämpötiloissa.

Keksinnön mukaisissa seoksissa polyketonipolymeerit ovat rakenteeltaan lineaarisia ja vuorottelevia ja ne sisältävät oleellisesti yhden hiilimonoksidimolekyylin kutakin tyydyttymätöntä hiilivetymolekyyliä kohti. Sopivat eteenisesti tyydyttymättömät hiilivedyt käytettäviksi polyketonipolymeerien prekursoreina ovat korkeintaan 20 hiilisiä, edullisesti korkeintaan 10-hiilisiä ja alifaattisia, kuten eteeni ja muut α-olefiinit, mukaanluettuna propeeni, 1-buteeni, isobuteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni ja 1-dodekeeni, tai aryylialifaattisia sisältäen aryylisubstituentin muutoin alifaattisessa molekyylissä, erityisesti

aryylisubstituentin eteenisesti tyydyttymättömässä hiiliatomissa. Esimerkkejä jälkimmäisestä eteenisesti tyydyttymättömien hiilivetyjen luokasta ovat styreeni, p-metyylistyreeni, p-etyylistyreeni ja m-isopropyylistyreeni. Edullisia polyketonipolymeerejä ovat hiilimonoksidin jka eteenin kopolymeerit tai terpolymeerit hiilimonoksidista, eteenistä ja toisesta eteenisesti tyydyttymättömästä, vähintään 3-hiilisestä hiilivedystä, erikoisesti α-olefiinista kuten propeenista.

Kun keksinnön mukaisissa seoksissa käytetään pääkomponenttina edullisia polyketoniterpolymeerejä, on terpolymerissä vähintään 2 eteeniosuuden sisältävää yksikköä kutakin toisen hiilivetyosuuden sisältävää yksikköä kohden. Edullisten polyketonipolymeerien polymeeriketjuilla on sen vuoksi rakenne

$$—[-CO-(-CH_2-CH_2-)-]_x—[-CO-(-G-)-]_y$$

jossa G on osuus, joka on johdettu eteenisesti tyydyttymättömästä, vähintään 3-hiilisestä hiilivedystä ja joka on polymeroitunut eteenisen tyydyttymättömyytensä kautta, ja x:y-suhde on korkeintaan 0,5. Käytettäessä keksinnön mukaisissa seoksissa hiilimonoksidin ja eteenin kopolymeerejä ei toista hiilivetyä ole ja kopolymeerejä edustaa edellinen kaava, jossa y on nolla. y:n ollessa nollasta poikkeava, ts. kun käytetään terpolymeeriä, -CO-(-CH_2CH_2-)- yksiköt ja -CO-(-G-)- yksiköt sijaitsevat satunnaisesti polymeeriketjulla ja edullinen x:y-suhde on 0,01 - 0,1. Polymeeriketjun pääteryhmät tai "päätteet" riippuvat siitä, mitä materiaalia käytettiin polymeerin valmistuksessa ja puhdistettiinko polymeeri ja miten. Pääteryhmien täsmällinen luonne ei näytä vaikuttavan polymeerin ominaisuuksiin mitenkään merkittävässä määrin, joten edellä esitetyn kaavan mukainen polymeeriketju esittää polymeerejä kyllin hyvin.

Erityisen mielenkiintoisia niistä polyketonipolymeereistä, joiden lukukeskimääräinen molekyylipaino on 1000 - 200 000, ovat erityisesti ne, joiden lukukeskimääräinen molekyylipaino on 20 000 - 90 000 määritettynä geelipermeaatiokromatografialla. Polymeerin fysikaaliset ominaisuudet riippuvat osaksi molekyylipainosta, siitä, onko polymeeri kopolymeeri vai terpolymeeri, ja terpolymeerien tapauksessa toisen läsnä olevan hiilivedyn luonteesta tai osuudesta. Polymeerien tyypilliset sulamispisteet ovat 175 - 300 °C, tyypillisemmin 210 - 270 °C. Polymeerien rajaviskositeettiluku (LVN) mitattuna m-kresolissa 60 °C:ssa standardikapillaari-viskositeetin mittauslaitteessa on 0,5 - 10 dl/g, tavallisemmin 0,8 - 4 dl/g.

Edullinen menetelmä polyketonipolymeerien valmistamiseksi on esitetty US-patenttihakemuksessa 4 843 144. Hiilimonoksidi ja hiilivetymonomeeri(t) saatetaan kosketuksiin polymerointiolosuhteissa katalyyttikoostumuksen läsnä ollessa, joka edullisesti muodostuu palladiumyhdisteestä, ei-vetyhalogeenihapon, jonka pKa (mitattuna vedessä 18 °C:ssa) on alle 6, edullisesti alle 2, anionista ja fosforin bidentaattiligandista.

Toinen komponentti keksinnön mukaisissa koostumuksissa on korkean kumipitoisuuden omaava oksaskopolymeeri, toisin sanoen (jäykkä) oksaskopolymeeri kumimaisella rungolla. Nämä korkean kumipitoisuuden omaavat kopolymeerit ovat tavallisia oksaskopolymeerejä, joita saadaan oksaspolymeroimalla (alle 50 paino-%) jäykkää (polymeroituneena) monomeeria, joitaa ovat vinyylinitriilimonomeerit, vinyylinitriilimonomeerit yhdistettynä vinyylimonomeerien ja mahdollisesti akryylimonomeerien kanssa ja näiden seokset, (ennalta muodostetun) kumimaisen rungon, joka on 1,3-dieenipolymeeri tai sen (kumimainen) kopolymeeri, läsnä ollessa (vähintään 50 paino-%).

Jäykkä oksaskopolymeeri on tarkemmin sanoen vinyylinitriilimonomeeri kuten akrylonitriili, tai vinyylinit-

riilimonomeeri yhdistettynä vinyyliaromaattisen monomeerin, kuten styreenin, ja mahdollisesti akryylimonomeerin kuten metyylimetakrylaatin kanssa. Jäykkä oksaskopolymeeri käsittää sopivasti 10 paino-%:sta alle 50 paino-%:in korkean kumipitoisuuden omaavaa oksaskopolymeeriä.

Kumimainen runko on tarkemmin sanoen 1,3-dieenipolymeeri, kuten esimerkiksi polybutadieeni tai polyisopreeni, tai 1,3-dieenin kopolymeeri alle 50 paino-%:n kanssa jäykkää kopolymeroituvaa monomeeria, joka on vinyyli- tai vinylideenimonomeeri (esimerkiksi styreeni), vinyylinitriilimonomeeri (esimerkiksi akrylonitriili) tai akrylaattiesterimonomeeri (esimerkiksi n-butyyliakrylaatti). Kumimainen runko käsittää sopivasti 50 - 90 paino-% suuren kumipitoisuuden omaavasta oksaskopolymeeristä.

Kuten tavallista korkean kumipitoisuuden omaavien oksaskopolymeerien valmistuksessa voivat joko kumimainen runko tai oksaskopolymeerifaasi tai molemmat sisältää lisäksi pienempiä määriä, tavallisesti alle 10 paino-%, kopolymeroituvaa difunktionaalista tai trifunktionaalista monomeeria toisen tai molempien polymeeristen komponenttien silloittamiseksi.

Termin "jäykkä" käyttö on jossain määrin epäsopivaa monomeerin tai monomeeriseoksen kyseessä ollessa. Keksinnön tarkoittamassa merkityksessä termi jäykkä monomeeri tarkoittaa monomeeria, josta polymeroituneena tulee jäykän, plastisen tai ei-kumimaisen luonteen, mihin kuuluu 20 °C:tta suurempi lasiutumislämpötila, omaava homopolymeeri.

Termi "kumimainen runko" tai "kumimainen kopolymeeri" merkitsee, kuten tavallista, polymeeriä, jolla on kumimainen tai elastomeerinen luonne mukaan luettuna alle 20 °C:en ja edullisesti alle 0 °C:en lasiutumislämpötila. Vaikka korkean kumipitoisuuden omaavia oksaskopolymeerejä usein kutsutaankin kumimodifikaattoreiksi, ne eivät suurimmaksi osaksi ole kokonaan elastomeerisiä eikä niillä

ole käyttökelpoisia elastomeerisia ominaisuuksia ilman lisämodifiointia tai vulkanointia. Näiden materiaalien ei sen vuoksi katsota olevan termoplastisia elastomeerejä.

Korkean kumipitoisuuden omaavat oksaskopolymeerit voidaan valmistaa millä tahansa monista oksaskopolymerointimenetelmistä mukaan luettuna emulsio-, suspensio-, sekventiaali-, bulkki- ja liuospolymerointimenetelmät. Nämä menetelmät tunnetaan polymerointialalla hyvin.

Keksinnön toteutuksessa käyttökelpoisia tyypillisiä korkean kumipitoisuuden omaavia oksaskopolymeerejä ovat sellaiset, joita yleensä kutsutaan korkean kumipitoisuuden omaaviksi akrylonitriili/butadieeni/styreeni (ABS) -hartseiksi, jotka yleisesti esitetään styreenin ja akrylonitriilin oksaskopolymeereinä polybutadieeni- tai styreeni/butadieeni-kumeille, jotka sisältävät yli 50 paino-% kumisubstraattia ja joita ovat samanlaiset korkean kumipitoisuuden omaavat oksaskopolymeerit kuten metyylimetakrylaatti/styreeni/akrylonitriili-oksastetut polybutadieeni- tai styreeni/butadieeni-kumit (MABS-hartsit) ja vastaavat. Nämä hartsit ovat laajalti tunnettuja ja ne ovat kaupallisesti saatavia.

Keksinnössä käytettävien korkean kumipitoisuuden omaavien oksaskopolymeerien tarkka määrä ei ole ratkaiseva. Koostumukset, jotka sisältävät kokonaiskoostumuksesta laskien 0,5 - 45 paino-% sitkistettyä seoskomponenttia, ovat tyydyttäviä, ja edullisimmat sisältävät 20 - 25 paino-%.

Sen tyyppiset korkean kumipitoisuuden omaavat oksaskopolymeerit kuin esitetään US-patenttijulkaisussa 4 659 766, joka mainitaan tässä viitteeksi, ovat erityisen käyttökelpoisia esillä olevassa keksinnössä. Styreenin ja akrylonitriilin ja mahdollisesti metyylimetakrylaatin oksaskopolymeerit dieenikumirungolla, jonka kumipitoisuus on korkea, ovat kaupallisia ja käyttökelpoisia esillä olevassa keksinnössä.

Mahdollinen kolmas komponentti keksinnön mukaisissa seoksissa, jota käytetään vähäisenä komponenttina mikäli sitä lainkaan käytetään, on hapan polymeeri, joka sisältää osuuksia α-olefiinista ja α,β-eteenisesti tyydyttymättömästä karboksyylihaposta mahdollisesti polymeroituneena kolmannen monomeerin kanssa ja mahdollisesti osa karboksyylihapporyhmistä neutraloituna ei-alkalimetallilla. Tämän valinnaisen seoskomponentin α-olefiinimonomeeri on korkeintaan 10-hiilinen α-olefiini, esimerkiksi eteeni, propeeni, 1-buteeni, isobuteeni, 1-okteeni ja 1-dekeeni. Edullisia α-olefiineja ovat suoraketjuiset, korkeintaan 4-hiiliset α-olefiinit ja kaikkein edullisin on eteeni. α-olefiinia tässä valinnaisessa seoskomponentissa käytetään vähintään 65 mol-% koko komponentista laskien ja edullisesti vähintään 80 mol-% samalta pohjalta.

Eteenisesti tyydyttymätön karboksyylihappomonomeeri on korkeintaan 10-hiilinen α,β-eteenisesti tyydyttymätön karboksyylihappo ja esimerkkejä ovat akryylihappo, 2-hekseenihappo ja 2-okteenihappo. Edullisissa α,β-eteenisesti tyydyttymättömissä karboksyylihapoissa on korkeintaan 4 hiiliatomia. Näitä happoja ovat akryylihappo, metakryylihappo ja krotonihappo, joista akryylihappo ja metakryylihappo ovat erityisen edullisia. Tyydyttymätöntä happomonomeeria on valinnaisessa kolmannessa polymeeriseoskomponentissa 1 - 35 paino-% koko seoskomponentista mutta 5 - 20 mol-% samalta pohjalta ovat edullisia.

Hapan polymeerinen valinnainen seoskomponentti on sopivasti kopolymeeri α-olefiinista ja tyydyttymättömästä karboksyylihaposta ja yleensä tällaiset kopolymeerit ovat edullisia. Toisinaan on kuitenkin edulista lisätä valinnaiseksi kolmanneksi monomeeriksi ei-hapan, alhaisen molekyylipainon omaava polymeroituva monomeeri, jossa on korkeintaan 8 hiiliatomia, raja mukaan luettuna. Valinnainen monomeeri voi olla toinen α-olefiini kuten propeeni tai styreeni pääasiallisen α-olefiinin ollessa eteeni, tyydyt-

tymätön esteri kuten vinyyliasetaatti, metyyliakrylaatti tai etyylimetakrylaatti, tyydyttymätön halohiilivety kuten vinyylifluoridi tai vinyylikloridi tai tyydyttymätön nitriili kuten akrylonitriili. Korkeintaan noin 5 mol-%:n määrät kolmatta monomeeria, laskettuna koko valinnaisesta seoskomponenttipolymeeristä, ovat tyydyttäviä, korkeintaan noin 3 mol-%:n samalta pohjalta laskien ollessa edullisia.

Riippumatta siitä, onko valinnaisen kolmannen seoskomponentin polymeeri kopolymeeri vai terpolymeeri, valinnaisessa toteutuksessa osa kolmannen polymeerisen seoskomponentin karboksyylihapporyhmistä neutraloidaan ei-alkalimetallilla. Osittain neutraloituna valinnainen seoskomponentti on polymeerimuodossa ja samalla sillä on ioninen luonnne ja tavallisesti sitä kutsutaan metalli-ionomeeriksi. Toteutuksessa, jossa valinnainen polymeeriseoskomponentti on osittain neutraloitu, annetaan α-olefiini/-tyydyttymätön karboksyylihappo-polymeerin reagoida, valinnaisen kolmannen monomeerin kanssa tai ilman sitä, ionisoivan sinkki-, alumiini- tai magnesiumyhdisteen kanssa riittävästi, jotta 10 - 90 %, edullisesti 20 - 80 % polymeerissä olevista karboksyylihapporyhmistä neutraloituu. Neutraloinnissa erikoisesti sinkin, edullisen metallin, kanssa saadaan metalli jakautumaan tasaisesti kaikkialle polymeeriin. Neutraloinnissa käytettäviä ionisoituvia metalliyhdisteitä ovat kompleksoituja tai kompleksoitumattomia ei-alkalimetalli-ioneja, mukaan luettuna sinkki-, alumiini- tai magnesiumionit, sisältävät yhdisteet, joita on tarjolla metallisuoloina tunnetuissa yhdistetyypeissä, esim. kompoleksoitumattomina metalli-ionisuoloina kuten sinkkiasetaattina, sinkkikloridina tai sinkkiformiaattina tai kompleksoituina metalli-ionisuoloina, joissa metalli on sitoutunut kahdenlaiseen ryhmään, joista vähintään toinen ionisoituu helposti ja toinen ei. Esimerkkejä kompleksoituneista metalli-ionisuoloista ovat sinkkisuolaseokset heikkojen happojen, kuten öljyhapon tai stearііnihapon, ja

vielä toisen ionisoituvan hapon, kuten etikkahapon tai muurahaishapon kanssa. Yleensä on edullista neutraloida kompleksoituneella ei-alkalimetallilla.

Valinnaisena polymeerisenä seoskomponenttina käytettävät mahdollisesti osittain neutraloidut polymeerit ovat aivan tavallisia ja monet ovat kaupallisia. Eteeni/-metakryylihappo-kopolymeerejä ja eteeni/akryylihappo-kopolymerejä on kaupan. Valinnaisen kolmannen komponentin määrä on valinnaisesti korkeintaan 10 paino-% koko polymeeriseoksesta laskien. Korkeintaan 5 paino-%:n määrä valinnaista seoskomponenttia samalta pohjalta laskien on edullinen.

Keksinnön mukaiset seokset voivat sisältää myös tavallisia lisäaineita kuten hapettumisenestoaineita ja stabilisaattoreita, täyteaineita ja tulenkestäviä materiaaleja, muotista irrotusaineita, väriaineita ja muita polymeerien työstettävyyttä tai saadun seoksen ominaisuuksia parantavia aineita. Lisäaineita lisätään tavallisilla menetelmillä ennen polyketonin ja modifikaattorin sekoittamista, samaan aikaan sen kanssa tai sen jälkeen.

Keksinnön mukaisten seosten valmistusmenetelmä ei ole oleellinen kunhan kuin seoksesta saadaan tasainen ilman, että tapahtuu seoksen tai sen komponenttien liiallista hajoamista. Eräässä toteutuksessa seoksen polymeerikomponentit suulakepuristetaan yhdessä samansuuntaisesti pyörivässä kaksoisruuviekstruuderissa seoksen valmistamiseksi. Eräässä toisessa muunnoksessa polymeerikomponentit sekoitetaan sekoituslaitteessa, jolla on suuri leikkaus. Seokset työstetään tavallisilla menetelmillä, kuten suulakepuristamalla tai ruiskupuristamalla levyiksi, kalvoiksi, laatoiksi ja muotokappaleiksi. Esimerkkejä näistä sovellutuksista on autojen sisä- ja ulko-osien valmistus.

Keksinnön mukaiset seokset luokitellaan yhteensopiviksi toivottujen mekaanisten ominaisuuksiensa johdosta ja vahvan vuorovaikutuksen johdosta korkean kumipitoisuu-

den omaavan kopolymeerin ja polyketonipolymeerimatriisin välillä. Haluamatta sitoutua mihinkään erityiseen teoriaan arvellaan, että vetovoima johtuu fysikaalisesta vuorovaikutuksesta jäykän oksaskopolymeerin nitriiliryhmien ja polyketonipolymeerin ketoniryhmien välillä. Vetovoima on odottamaton ja on luultavasti perua molempien seoskomponenttien voimakkaan dipolaarisesta luonteesta. Kostuvuus ja adheesio suuren kumipitoisuuden omaavan oksaskopolymeerin ja polyketonipolymeerin välillä on osoituksena fysikaalisesta vuorovaikutuksesta, jota esiintyy keksinnön mukaisissa seoksissa. Seoksille on erityisen luonteenomaista pelkkään polyketonipolymeeriin nähden parantunut sitkeys ja iskulujuus sekä vallitsevissa että matalissa lämpötiloissa ilman lujuushäviötä.

Keksintöä havainnollistetaan edelleen seuraavissa esimerkeissä, joita ei tule pitää rajoittavina.

Esimerkki 1

Valmistettiin lineaarisia, vuorottelevia terpolymeereja hiilimonoksidista, eteenistä ja propeenista käyttäen katalyyttikoostumusta, joka oli muodostettu palladiumasetaatista, trifluorietikkahaposta ja 1,3-bis[bis(2-metoksifenyyli)fosfino]propaanista. Kahden polyketonipolymeerin sulamispisteet olivat 220 - 223 °C ja rajaviskositeettiluvut 1,7 - 1,8 dl/g mitattuna m-kresolissa 60 °C:ssa. Erään polyketonipolymeerin sulamispiste oli 224 °C ja LVN 1,37 dl/g mitattuna m-kresolissa 60 °C:ssa. Kaikki polyketonipolymeerit sisälsivät 1 paino-% kaupallisesti saatavaa eteeni/metakryylihappo-kopolymeeriä.

Esimerkki 2

Valmistettiin seoksia esimerkin 1 mukaisesta terpolymeeristä ja kolmesta erilaatuisesta korkean kumipitoisuuden omaavasta oksaskopolymeerimodifikaattorista. Valmistetut seokset on esitetty taulukossa 1. Seokset seostettiin 42 mm vastakkaisesti pyörivässä limittyvässä kaksoisruuviekstruuderissa, joka toimi kierrosnopeudella

100 rpm. Sekoituksen jälkeen seosnäytteet ruiskupuristettiin 25 tonnin muovauslaitteella. Muovattuja näytteitä varastoitiin dekantterissa testaukseen saakka. Mekaaninen testaus suoritettiin "muovauskuivista" näytteistä.

Näytteiden isku- ja veto-ominaisuudet on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

Eri modifikaattorilaadut

Modifikaattorin koodi	Koostumus (Polyketoni/modifikaattori)	Lovettu Izod (m.kg/m)		Gardner (m.kg)		Vetomoduuli (MPa)	Myötöjännitys (MPa)	Venymä (%)
		-29°C	+23°C	-30°C	+23°C			
	100/0	5,4	26,2	2,70	>4,61	1600	62,5	252
338	80/20	20,8	128,6	4,20	>4,61	1420	45,4	254
336	80/20	10,6	60,5	0,47	4,61	1270	45,6	131
310	80/20	16,2	105,7	2,53	>4,61	1590	49,2	184

Gardner-testin tulos 4,61 m·kg edustaa testilaitteiston energian ylärajaa. Putoava paino -tyyppinen iskukoe, esimerkiksi Gardner-iskukoe, on asianmukaisin monissa insinöörisovellutuksissa. Aiemmat tutkimukset ovat osoittaneet, että vaikka onkin löydetty kohtalaisen monia aineita, jotka parantavat oleellisesti polyketonipolymeerien Izod -lovi-iskukestävyyttä, melkein kaikki niistä alentavat Gardner-iskuarvoja. Gardner-koetta voidaan siis pitää erottelevampana iskumodifioinnin määritykseen ainakin polyketonipohjaisilla materiaaleilla. Toisarvoinen huomio Gardner-kokeessa on tapa, jolla näyte rikkoutuu. Esillä olevien modifioitujen yhdisteiden rikkoutuminen tässä kokeessa oli toivottu, erittäin venyvä.

Keksinnön mukainen modifikaattori on pääasiassa elastomeerinen ja sen elastinen moduuli on huomattavsti pienempi kuin polyketonipolymeerillä. Siten sitkistetyn materiaalin sekoittaminen on säännöllisesti kompromissi jäykkyyden ja lujuuden suhteen.

Myös vetomyötöjännitys pyrki laskemaan kumimodifioinnissa kuten taulukko 1 osoittaa. Äärivetovenymä, mikä myös on esitetty taulukossa 1, ei juuri heikentynyt sekoituksessa.

Kolmenlaatuisia modifikaattoreita tutkittiin. Iskumodifioinnin suhteen ylivoimainen modifikaattori oli koodi 338, jolla Izod- ja Gardner-iskuominaisuuksiin saatiin maksimiparannukset. Se oli modifikaattoreista pehmein ja eniten kumia sisältävä. Yleiskäyttölaatu, koodi 310, oli myös tehokas; "läpinäkyvä" laatu (PVC-koostumuksissa), koodi 336, oli tehottomin polyketonipolymeeriseoksissa.

Esimerkki 3

Valmistettiin seoksia esimerkin 1 mukaisesta polyketoniterpolymeeristä ja modifikaattorista 338. Seokset valmistettiin taulukossa 2 esitetyllä tavalla. Seokset seostettiin 42 mm vastakkaisesti pyörivässä limittyvässä kaksoisruuviekstruuderissa, joka toimi kierrosnopeudella

100 rpm. Sekoituksen jälkeen seosnäytteet ruiskupuristettiin 25 tonnin muovauslaitteella. Muovattuja näytteitä varastoitiin dekantterissa testaukseen saakka. Mekaaninen testaus suoritettiin "muovauskuivista" näytteistä.

Taulukko 2

Isku- ja veto-ominaisuudet

Koostumus (Polyketoni/modifikaattori)	Lovettu Izod (m.kg/m)		Gardner (m.kg)		Vetomoduuli (MPa)	Myötöjännitys (MPa)	Venymä (%)
	-29°C	+23°C	-30°C	+23°C			
100/0	5,4	26,2	2,70	>4,61	1600	62,5	252
90/10	13,0	32,1	2,04	>4,61	1606	54,7	99
85/15	18,6	114,4	3,82	>4,61	1460	48,7	217
80/20	20,8	128,6	4,20	>4,61	1420	45,4	254
75/25	27,3	121,5	>4,61	>4,61	1260	43,0	240

Näytteiden isku- ja veto-ominaisuudet on esitetty taulukossa 2. Tulokset osottavat, että modifikaattori 338 on tehokas sitkistäjä polyketonipolymeerille. Vallitsevissa lämpötiloissa Izod- lovi-iskulujuudet nousivat äkisti 15 %.n modifikaattirpitoisuudella, kun sitä vastoin matalissa lämpötiloissa Izod-arvot nousivat vähitellen modifikaattipitoisuuden myötä, noin 5:stä 27 m·kg/m:in tutkitulla koostumusalueella. Yli 100 m·kg/m Izod-arvoihin päästiin 15 paino-% tai suuremmalla modifikaattori 338 pitoisuudella huoneen lämpötilassa. Matalissa lämpötiloissa (-30 °C) Gardner-iskulujuus laski hieman matalilla modifikaattoripitoisuuksilla ja nousi sitten huomattavasti modifikaattoria lisättäessä. Yli 4,61 m·kg Gardner-iskuarvot -30 °C:ssa ovat erityisen merkittäviä. Koostumuksilla, joissa modifikaattori 338:n pitoisuus oli 15 paino-% tai suurempi, oli suurempi iskuenergia kuin pelkällä polyketonilla. Vetomoduuli ja myötöjännitys laskivat molemmat halutulla tavalla lisättäessä pehmeää, elastomeerista modifikaattoria. Vetomyötöjännitysarvot nousivat modifioinnissa, mutta jännitysvenymä murtohetkellä ei muuttunut merkittävästi.

Esimerkki 4

Valmistettiin seokset esimerkin 1 mukaisesta matala LVN-polyketonista ja modifikaattorista 338. Seokset valmistettiin taulukossa 3 esitetyllä tavalla. Seokset seostettiin 42 mm vastakkaisesti pyörivässä limittyvässä kaksoisruuviekstruuderissa, joka toimi kierrosnopeudella 100 rpm. Sekoituksen jälkeen seosnäytteet ruiskupuristettiin 25 tonnin muovauslaitteella. Muovattuja näytteitä varastoitiin dekantterissa testaukseen saakka. Mekaaninen testaus suoritettiin "muovauskuivista" näytteistä.

Taulukko 3

Isku- ja veto-ominaisuudet

Koostumus (Polyketoni/modifikaattori)	Lovettu Izod (m.kg/m)		Gardner (m.kg)		Vetomoduuli (MPa)	Myötöjännitys (MPa)	Venymä (%)
	-29°C	+23°C	-30°C	+23°C			
100/0	4,63	9,86	0,43	4,41	1750	65,1	186
80/20	13,7	49,0	2,00	>4,61	1250	41,6	188

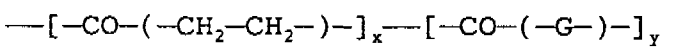
Näytteiden isku- ja veto-ominaisuudet on esitetty taulukossa 3. Tulokset osoittavat, että modifikaattori 338 on tehokas sitkistäjä myös LVN-polyketonipolymeerille. Modifioidulla seoksella oli suuresti parantuneet Izod-lovi- ja Gardner-iskulujuudet vallitsevissa ja matalissa lämpötiloissa. 20 paino-% modifikaattoria sisältävien matala-LVN-polyketonipolymeerien Izod- ja Gardner-arvot olivat verrattavissa esimerkin 3 mukaisen säännöllisen polyketonipolymeerin, joka sisälsi 10 - 15 paino-% modifikaattoria, arvoihin ja ne olivat huomattavasti paremmat kuin pelkän matala-LVN-polymeerin arvot. Huomionarvoista on, että matalan lämpötilan Gardner-iskulujuus parani kumimodifioinnissa lähes tekijällä 5. Modifioidun matala-LVN-polyketonipolymeerin käyttö saattaa osoittautua taloudellisesti mielenkiintoiseksi joissain sovellutuksissa.

Patenttivaatimukset:

1. Polyketonipolymeerikoostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seoksen (1) lineaarisesta, vuorottelevasta polymeeristä, joka koostuu hiilimonoksidista ja vähintään yhdestä eteenisesti tyydyttymättömästä hiilivedystä, ja (2) korkean kumipitoisuuden omaavasta oksaskopolymeeristä ja mahdollisesti (3) happamasta polymeeristä, joka sisältää osuuksia α-olefiinista ja α,ß-eteenisesti tyydyttymättömästä karboksyylihaposta, ja sisältää mahdollisesti ei-happaman, alhaisen molekyylipainon omaavan kolmannen polymeroituvan monomeerin, jossa mahdollisesti osa happaman polymeerin karboksyylihapporyhmistä on neutraloitu ei-alkalimetallilla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seoksen (1) suuremmasta osuudesta lineaarista, vuorottelevaa polymeeriä, joka koostuu hiilimonoksidista ja vähintään yhdestä eteenisesti tyydyttymättömästä hiilivedystä, ja (2) pienemmistä osuuksista (a) korkean kumipitoisuuden omaavaa oksaskopolymeeriä ja mahdollisesti (b) hapanta polymeeriä, joka sisältää osuuksia α-olefiinista ja α,ß-eteenisesti tyydyttymättömästä karboksyylihaposta, ja sisältää mahdollisesti ei-happaman, alhaisen molekyylipainon omaavan kolmannen polymeroituvan monomeerin, jossa mahdollisesti osa happaman polymeerin karboksyylihapporyhmistä on neutraloitu ei-alkalimetallilla.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että lineaarisella, vuorottelevalla polymeerillä on kaava



jossa G on osuus, joka on johdettu eteenisesti tyydyttymättömästä, vähintään 3-hiilisestä hiilivedystä ja joka on polymeroitunut eteenisen tyydyttymättömyytensä kautta, ja x:y-suhde on korkeintaan 0,5.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että korkean kumipitoisuuden omaava oksaskopolymeeri on jäykkä oksaskopolymeeri kumimaisella rungolla, joka kumimainen runko on 1,3-dieenipolymeeri tai sen kopolymeeri, ja jäykkä oksaskopolymeeri saadaan oksaspolymeroimalla monomeeri, joitaa ovat vinyylinitriilimonomeerit, vinyylinitriilimonomeerit yhdessä vinyylimonomeerien ja mahdollisesti akryylimonomeerien kanssa tai näiden seos.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kumimainen runko käsittää vähintään yhden 1,3-dieenipolymeerin, joka on polybutadieeni, polyisopreeni, tai 1,3-dieenin kopolymeerin alle 50 paino-%:n kanssa jäykkää kopolymeroituvaa monomeeria, joka on vinyyli- tai vinylideenimonomeeri, vinyylinitriilimonomeeri ja akrylaattiesterimonomeeri.

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että jäykkä oksaskopolymeeri on kopolymeeri styreenistä ja akrylonitriilistä ja mahdollisesti metyylimetakrylaatista.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 4 - 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kumimainen runko käsittää vähintään 50 paino-% ja jäykkä oksasfaasi käsittää alle 50 paino-% korkean kumipitoisuuden omaavasta oksaskopolymeeristä.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kumimainen runko käsittää 50 - 90 paino-% ja jäykkä oksasfaasi käsittää 10 - 50 paino-% korkean kumipitoisuuden omaavasta oksaskopolymeeristä.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että korkean kumipitoisuuden omaava oksaskopolymeeri käsittää 15 - 30 paino-% koko koostumuksesta.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 9 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että hapan polymeeri on neutraloimaton kopolymeeri eteenistä ja akryylihaposta tai metakryylihaposta ja sitä on korkeintaan 10 paino-% koko seoksesta.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 9 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että 10 - 90 % happaman polymeerin karboksyylihapporyhmistä on neutraloitu sinkillä, alumiinilla tai magnesiumilla ja sitä on korkeintaan 10 paino-% koko seoksesta.