

Kompatibilizált elastomer kompozíció és előállítási eljárása.
 Izobutilén és p-metil-sztirol halogénezett kopolimereket és karboxi-

~~-módosított~~ elasztomereket tartalmazó kompatibilizált blendek

Bejelentés máj 1994.05.05

Elsőbbsége : 1993.05.11. (064318) US

Neurteri bejelentés száma: PCT/US94/04949

Neurteri közzététel száma: WO94/26818

KIVONAT

A találmány tárgyát kompatibilizált polimer ^{kompozícióra vonatkozó,} (blend elegy képezi) amely egyenletes elegy formájában egy izomonoolefin, például poliizobutilén és egy p-alkil-sztirol, például p-metil-sztirol halogénezett kopolimerjét és egy karboxi-módosított elasztomert tartalmaz. Egy további változatként módosítatlan elasztomert is tartalmazó blendek is a találmány tárgyát képezik, ahol a karboxi-módosított elasztomer szolgál a módosítatlan elasztomer és a halogénezett kopolimer kompatibilizálására. A találmány tárgyát képezi a fenti blendek előállítása is.

MR



**izobutilén és p-metil-sztirol halogénezett kopolimereket és karboxi-
-módosított elasztomereket tartalmazó kompatibilizált blendek**

kompatibilizált elasztomer kompozíció és előállítás eljárása

A találmány tárgyát karboxi-módosított elasztomerek kompatibilizáló komponensként való alkalmazása képezi 4 - 7 szénatomos izomonoolefin és para-alkil-sztirol halogénezett kopolimerjeit tartalmazó elegyekben.

Az izobutilén és 4 mól%-ig terjedő mennyiségű izoprén halogénezett kopolimerjei (butilgyanták) jól ismert polimer anyagok, amelyek vulkanizátumai olyan kiváló tulajdonságokat kínálnak, amelyekkel sok más diolefin alapú elasztomer nem rendelkezik (lásd a 2 964 489 és a 3 023 191 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban). Számos térhálósított halogénezett elasztomerből készült cikk javított ellenállást nyújt olajokkal és zsírokkal szemben, valamint oxigén és ózon által való lebomlással szemben. A butilgyanta vulkanizátumok jó dörzsölésnek való ellenállóképességgel bírnak, kiválóan áthatolhatatlanok levegő, vízgőz és számos szerves oldószer számára, valamint öregedés és napfény ellenállóságuk is jó. Ezek a tulajdonságaik ezeket az anyagokat ideális jelöltekké teszik egy vagy több alkalmazási területen, például víztömlekként, szerves folyadékok számára szolgáló tömlőként, gumiabroncs gyártás komponenseként, tömítésként, levegőrugóként, ragasztóanyagként és különféle öntött cikkeknek.

A legutóbbi időben a halogénezett elasztomer interpolimerek egy új osztályát ismerték fel, amely a halogénezett butilgyanták számos tulajdonságával bír, de ezeknél ózonállóbb, oldószernek ellenállóbb és könnyebben térhálósítható. Ezek az anyagok 4 - 7 szénatomos izoolefinek, például izobutilén és p-alkil-sztirol komonomerek random kopolimerjei, előnyösen legalább 80 tömeg%, még előnyösebben legalább 90 tömeg% p-izomert tartalmaznak, és a sztirol monomer egység alkil helyettesítő csoportjainak legalább egy része halogént tartalmaz (lásd az 5 162 445 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban). Az előnyös anyagok úgy jellemezhetők, mint izobutilén

interpolimerek, amelyek a polimer lánc mentén véletlenszerűen elhelyezett (1) és (2) általános képletű monomer egységeket tartalmaznak - a képletekben R és R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy rövid szénláncú alkilcsoport, előnyösen 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, és X jelentése brómatom vagy klóratom - és az interpolimer egyébként lényegében mentes a gyűrű halogénatomoktól vagy a polimer váz láncán lévő halogénatomoktól. Előnyösen R és R' mindegyike hidrogénatom. Az interpolimer szerkezetben jelenlévő p-alkil-sztirolnak 60 mól%-ig terjedő mennyisége lehet a (2) általános képlettel jellemezhető halogénezett szerkezet.

Az ilyen anyagok legcélszerűbben izobutilén és p-metil-sztirol elasztomer kopolimerjei, amelyek 0,5 - 20 mól% p-metil-sztirolt tartalmaznak, ahol az aromás gyűrűn jelenlévő metil helyettesítőnek 60 mól%-ig terjedő mennyisége tartalmaz bróm- vagy klóratomot, előnyösen brómatomot. Ezek a kopolimerek lényegében homogén kompozíciós eloszlásúak, úgy, hogy a polimernek legalább 95 tömeg%-a a polimer átlagos p-alkil-sztirol-tartalmához viszonyítva 10 %-nál kevesebbel tér el. Jellemző az igen szűk molekulatömeg eloszlás is (M_w/M_n), amely 5 alatti, még előnyösebben 2,5 alatti értékű, és előnyös viszkozitás szerinti átlagos molekulatömeg, amely a 300 000 és 2 000 000 közötti tartományba esik, továbbá előnyös szám szerinti átlagos molekulatömeg, amelynek értéke 25 000 és 500 000 közötti.

Ezek a kopolimerek előállíthatók a monomer elegyből Lewis sav katalizátor alkalmazásával végzett szuszpenziós polimerizálással, majd halogénezéssel, előnyösen brómozással, amelyet oldatban végzünk a halogén és egy gyök iniciátor, példáulul hő és/vagy fény és/vagy kémiai iniciátor jelenlétében.

Az előnyös brómozott kopolimerek általában 0,1 - 2 mól% bróm-metil-csoportot tartalmaznak, ezek többsége monobróm-metil, a kopolimer tömegére számítva 0,05 mól% alatti a dibróm-metil helyettesítők mennyisége. Ezen polimerek ojtásának és funkcionizálásának módszerei ismertek.

Az ilyen kopolimerekben jelenlévő aromás halogén-metil-csoportok lehetővé teszik, hogy a keresztkötések képzését különféle módokon valósítsuk meg, köztük cink-oxid vagy aktivált (promoveált) cink-oxid térhálósító rendszerek alkalmazásával, amelyek halogénezett butilgyanták térhálósítására szokásosan alkalmazottak.

A funkcionálizálást vagy ojtást végezhetjük nukleofil-elektrofil reakcióval, így a halogént nukleofillel helyettesítve.

Amint azt az előzőekben említettük, a halogénezett izobutilén/p-metilsztirol kopolimereken (a továbbiakban HI-PMS) alapuló vulkanizátumok jobb tulajdonságaik alapján kiválóan alkalmasak olyan alkalmazási területeken, ahol fontos a jó hő-öregedési, időjárásállósági, ózonállósági jellemző, ahol a folyadékok, gázok és gőzök áthatolásával szemben ellenállónak kell lenni, energiaabszorpció, a hajlítási törésnek való ellenállóság és a kémiai ellenállóság fontos. Az ilyen alkalmazási területek közé tartoznak a víz vagy szerves folyadékok számára szolgáló csövek, szalagok, tömítések, gumitömlő gyártás komponensei, ragasztóanyagok, különféle öntött termékek, szállítószalagok, légrugók és hasonlóak.

A HI-PMS alkalmazására javasolt további terület elegy komponensként való alkalmazása egy vagy több eltérő elastomerrel, amelyek a HI-PMS egy vagy több tulajdonságával nem bírnak, annak érdekében, hogy az ilyen különböző elastomereket tartalmazó kompozíciókban ezek a tulajdonságok javuljanak, és/vagy hogy a HI-PMS tartalmú kompozícióba a különböző elastomer egy vagy több kedvező tulajdonságát bevigyék.

Például a Neoprén (polikloroprén) gyanta (CR) volt az anyaga a legtöbb energia transzmissziós hevedernek, mivel tulajdonságainak kombinációja egyedülálló: olajnak való ellenállás, merevség, dinamikus hajlékonyság, más anyagokhoz való jó tapadás, hőrezisztencia 100 °C értékig. A múltban a CR hevederek lépést tartottak az autógyártás igényeivel, de az utóbbi időben igény

merült fel igényesebb alkalmazási területeken új anyagok iránt. Elsősorban a CR hevedereknek nagyobb hőtűrésűeknek kell lenniük működés során a növekvő motortér hőmérsékletek (150 °C-ig terjedő) következtében. Másodsorban, ahhoz, hogy kielégítsék az autóipar hosszabb jótállási időtartamát ("100 000 mérföld cél"), a CR szíjaknak alacsonyabb arányban szabad meghibásodniuk, hosszú átlagos élettartamúaknak kell lenniük, még ha a magas hőmérsékleteket nem is számítjuk. Ezeknek a felmerülő igényeknek a kielégítésére az eddiginél jobb hő és ózon ellenállással és szakadás iránti ellenállással bíró neoprén hevederek szükségesek.

A gépjárművekben nitrilgyantákat (NBR) alkalmaznak hajtóanyagoknak, különféle olajoknak és más folyadékoknak széles hőmérséklettartományban való ellenállóképességük folytán. A nitrilgyanták azonban, mint olyanok, nem alkalmazhatók olyan sajátos alkalmazási területeken, ahol a hő- és ózonellenállóság kívánatos. Az NBR (amely akrilnitril és butadién random kopolimerje) gyenge ózonnak való ellenállása és hőöregedési jellemzői feltehetően a polimer vázban lévő telítetlenségből adódnak, ami megengedi, hogy bizonyos kedvezőtlen körülmények között a polimer lánc megszakadása következzen be.

Az erősebben telítetlen gyanták, például a természetes gumi, a poliizoprén, polibutadién és butadién/sztirol kopolimer gyanta a kopásellenállóság, flexibilitás, út adhézió és hasonló jellemzők tekintetében jó tulajdonságokat mutathatnak, de ezek az anyagok ugyancsak ki vannak téve a kémiai támadásoknak és oxigén és ózon által való lebontásnak, amely tényezők korlátozhatják az ezek vulkanizátumából készített cikkek hasznos élettartamát, például gumiabroncsok, tömlők, ablaktörlő gumik, tömítések és öntött autóalkatrészek élettartamát.

A butil, halogénezett butil vagy HI-PMS gyanták más elasztomerekkel alkotott elegyekben való alkalmazása azonban gyakran azokra az egyéb

elasztomerekre korlátozódik, amelyek kölcsönösen kompatibilisek, és az izobutilén gumiével összevethető térhálósodási jellemzőkkel bírnak. Így, míg az erősen telítetlen elasztomerek, például a polibutadién vagy a poliizoprén egyes esetekben célszerűen kompatibilisek az izobutilén gyantával, és azzal együtt vulkanizálhatók etilén telítetlenségeik helyének igen jó hozzáférhetősége folytán, más elasztomerek, például a polikloroprén, butadién/akrilnitril kopolimerek és hasonló anyagok, amelyek a lánc mentén poláris csoportokat tartalmaznak és/vagy etilén telítetlenségük mértéke viszonylag alacsony, nem könnyen ko-vulkanizálhatók. Ezekkel az utóbbi elasztomerekkel alkotott elegyek esetén a kémiai és az ózon rezisztencia az izobutilén gyanta befolyásának hatására javulhat, de ez gyakran más fizikai jellemzők kárára történik, például a térhálósított elasztomerhez önmagához viszonyítva a ko-vulkanizátum gyengébb szakítószilárdságában, nyúlási moduluszában és/vagy kopásnak való ellenállóságában nyilvánul meg.

Továbbá, számos gyanta összetétel szilárdságának, rigiditásának és egyéb jellemzőinek növelésére töltőanyagként kormot tartalmaz. Ennek megfelelően egy gyanta elegynek képesnek kell lennie korom befogadására ahhoz, hogy az autóiparban felhasználható legyen. Az egymáshoz nem hasonló elasztomerek elegyei esetén azonban probléma merülhet fel a koromnak a végtermék mikrofázisaiban való egyenletes eloszlása tekintetében. Azokban az elasztomer elegyekben, amelyeknek összetevői telítetlenségük, polaritásuk vagy viszkozitásuk tekintetében jelentősen különböznek, a korom hajlamos arra, hogy elsősorban a nagyobb telítetlenségű, erősebben poláros vagy kisebb viszkozitású fázisban helyezkedjen el.

Egy kompatibilizáló szer szerepe egy elasztomer blendben sokrétű: (1) a fázisok közötti felületi energia csökkentése, (2) keverés során finomabb disperzió biztosítása, (3) stabilitás biztosítása az anyag tömegének szétválása el-

len, és (4) a felületi adhézio javítása [G.E. Molau, a "Block Copolymers", szerk. S.L. Agarwal, Plenum, New York, 1970 szakirodalmi hely 79. oldalán].

Két elastomer kompatibilis elegyet képez akkor, ha az alábbi jellemzők közül legalább eggyel bírnak:

- Szegmentális szerkezeti azonosság. Például egy butadién és sztírol ojtott vagy blokk kopolimer kompatibilis akár polibutadiénnel, akár polisztiórral.
- Egymással való elegyíthetőség vagy részleges elegyíthetőség. Az oldódási paraméter különbsége < 1 , általában $< 0,2$ egységnél. Például a poli(vinil-klorid) (PVC), a poli(etil-akrilát) (PEA), a poli(metil-akrilát) (PMA) oldhatósági paraméterei a 9,4 - 9,5 tartományba esnek, és ezek kompatibilis elegyet képeznek. Bár a nitrilgyanta (NBR) szerkezete teljesen különböző a PVC, PMA és PEA szerkezetétől, 9,5-es hasonló oldhatósági paraméterrel bírnak, és a nitrilgyanta ezzel a három polimerrel kompatibilis.
- A polimerek között kovalens, ionos, donor-akceptor vagy hidrogén kötések képzésére képes funkció csoportok.

A következőkben a találmány összegzését adjuk.

A találmány tárgyát p-alkil-sztírol komonomerrel, például p-metil-sztírórral kopolimerizált 4 - 7 szénatomos izomonoolefin kopolimer, például izobutilén - ahol a p-alkil-sztírol alkil egységeinek legalább egy része halogéntartalmú - és egy karboxil funkció csoportot tartalmazó, karboxil módosított elastomer elegyén alapuló kompatibilizált elastomer blend kompozíció képezi. A találmány tárgyát képezik terner vagy magasabb tagszámú blendek is, amelyek egy további olyan elastomert tartalmaznak, amely szokásosan inkompatibilis a halogénezett izomonoolefin/p-alkil-sztírol kopolimerrel, de amely elfogadhatóan kompatibilis a blend karboxilcsoporton módosított elastomer komponensével.

A találmány továbbá eljárást nyújt egy kompatibilizált blend készítésére, amely a 4 - 7 szénatomos izomonoolefin és p-halogén-alkil-sztírol kopolimer és

a karboxilcsoporton módosított elasztomer szokásos elegyítőben, például Brabender elegyítőben 45 °C feletti hőmérsékleten, kívánt esetben 110 °C hőmérsékleten, megfelelő időtartamon át, például 5 percig való keverésében, és a blend kompozíció kinyerésében áll.

A karboxilcsoporton módosított kompatibilizáló komponens jelenléte a találmány szerinti blendekben olyan kompozíciók és vulkanizátumok nyerésére vezet, amelyek a fizikai és kémiai jellemzők jó egyensúlyával bírnak, hő, ózon és olaj iránti ellenállásuk javult.

A találmány szerinti blendek könnyen összeállíthatók, formálhatók és ko-vulkanizálhatók különféle cikkeké, például biztonsági övekké, autótömlőkké, tömítéseké, öntött cikkeké, légrugókká és hasonló termékeké, amelyek nemcsak javult hő, ózon és olaj iránti ellenállással bírnak, de megőrződnek vagy javulnak fizikai jellemzőik, például dörzsölési ellenállásuk, moduluszuk, nyúlásuk és szakítási szilárdságuk.

A következőkben a találmány részletes ismertetését adjuk előnyös megvalósítási módjainak bemutatásával.

A találmány HI-PMS komponense egy 4 - 7 szénatomos izomonoolefin, például izobutilén és egy p-alkil-sztirol komonomer random kopolimerjének halogénezett terméke, ahol a sztirol monomer egységekben jelenlévő alkil-sztirol komonomer csoportoknak legalább egy része halogéntartalmú. Az előnyös anyagokat úgy jellemezhetjük, mint az (1) és (2) általános képletű monomer egységeket a polimer lánc mentén random módon elhelyezkedően tartalmazó izobutilén interpolimereket - ahol az (1) és (2) képletekben R és R' egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, és R" a többi helyettesítőtől függetlenül hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatom, és X jelentése bróm- vagy klóratom. Egy előnyös megvalósítási mód szerint az interpolimer lényegében mentes a polimer lánc vázán lévő bármely

halogénatomtól, és a polimer láncban lévő komonomer egységeknek legalább mintegy 5 mól%-a a (2) általános képletnek megfelelő.

Izoolefin komonomerként izobutilén jelenléte esetén ezek közé az interpolimerek közé tartoznak:

a) izobutilénből és R" helyettesítőként hidrogénatomot vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoportot tartalmazó (2) általános képletű szerkezetből felépülő kopolimerek, például izobutilén és monohalogénezett p-alkil-sztirol kopolimerjei;

b) izobutilénből és (1) és (2) általános képletű monomerek elegyéből - ahol R" jelentése 1 - 4 szénatomos alkilcsoport - felépülő terpolimerek, például izobutilén, p-alkil-sztirol és monohalogénezett p-alkil-sztirol terpolimerjei;

c) izobutilénből és (2) általános képletű monomerek elegyéből felépülő terpolimerek, ahol a (2) általános képletű monomerek nagyobb részében R" jelentése hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, és kisebb részében R" jelentése X, például bróm- vagy klóratom, például izobutilén, egy monohalogénezett p-alkil-sztirol és egy dihalogénezett p-alkil-sztirol terpolimerjei; és

d) izobutilénből és (1) és (2) általános képletű monomerek elegyéből felépülő tetrapolimerek, ahol a (2) általános képletű monomerek nagyobb részében R" jelentése hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, és kisebb részében R" jelentése brómatom vagy klóratom, például izobutilén, p-alkil-sztirol, monohalogénezett p-alkil-sztirol és dihalogénezett p-alkil-sztirol tetrapolimerjei.

Amint azt az előzőekben ismertettük, ezeket az interpolimereket egy 4 - 7 szénatomos izoolefin és egy p-alkil-sztirol mint halogénezési szubsztrát alkalmazásával állíthatjuk elő. A fenti (a), (b), (c) vagy (d) összetételű interpolimerek a halogénezési reakció mértékének függvényében keletkeznek. Például enyhe halogénezés esetén a (b) pontban jellemzett, erősebb halogénezésnél az (a)

vagy (d) pontban jellemzett, míg a legerősebb halogénezésnél a (c) pontban jellemzett interpolimerek képződnek.

A találmány szerinti kompozíció előállításánál alkalmazott legelőnyösebb elastomerek az olyan random elastomer brómozott terpolimerek, amelyek izobutilént és p-metil-sztirolt tartalmaznak, ahol mintegy 0,5 - 20 mól%, még előnyösebben mintegy 2 - 15 mól% a PMS mennyisége, és ahol a PMS monomer egységeknek mintegy 60 mól%-ig terjedő mennyisége mono-bróm-metil-csoportot tartalmaz. Ezek az elastomer kopolimerek általában mintegy 25 000 - 500 000, még előnyösebben mintegy 50 000 - 250 000 szám szerinti átlagos molekulatömegűek. A terpolimer össz-PMS monomer tartalmának mintegy 5 - 60 mól%-a tartalmaz mono-bróm-metil-csoportot, és emellett lényegében nem fordul elő bróm helyettesítő a polimer vázban vagy az aromás gyűrűn. Ezen terpolimerek brómtartalma általában mintegy 0,1 - 5 mól%.

Azok az elastomerek, amelyeknek karboxilcsoporton módosított változatai a HI-PMS gyantákat tartalmazó kompozíciók hasznos kompatibilizálói, jól ismert nem-poláros elastomerek, például természetes gumik, poliizoprén, polibutadién, butadiénnek mintegy 35 tömeg%-ig terjedő mennyiségű sztirollal alkotott kopolimerjei, etilén/propilén gyanták (EPR) és etilénen, propilénen és mintegy 10 tömeg%-ig terjedő mennyiségű nem-konjugált diéne, például 1,4-hexadiéne, diciklopentadiéne vagy etil-norbornéne alapuló terpolimer gyanták (EPDM). Ugyancsak ezen elastomerek körébe tartoznak poláros elastomerek, amelyek szokásosan a polimer lánc mentén lévő poláros csoportjaik nagy számban való jelenléte folytán nem kompatibilisek a HI-PMS gyantával, ilyenek például a polikloroprén (CR gyanta) és butadiénnek 45 tömeg%-ig terjedő mennyiségű akrilnitrillel alkotott kopolimerjei (nitrilgyanta).

A fenti elastomerek karboxi-módosított változatai néhány módon előállíthatók. Ezen eljárások egyike szerint mintegy 0,1 - 10 tömeg% szabad gyökösen polimerizálható, etilénesen telítetlen sav monomert viszünk a polimerizációs

elegybe, és a polimerizálást szabályozott körülmények mellett hajtjuk végre, hogy olyan kopolimert vagy terpolimert nyerjünk, amelyben a sav monomer random módon oszlik meg a polimer lánc mentén. Ilyen savak például az akrilsav, metakrilsav, maleinsav, fumársav, itakonsav és hasonló savak és elegyeik. Például polibutadién, butadién/sztirol gyanta, butadién/akrilonitrilgyanta vagy polikloroprén gyanta karboxi-módosított változatai állíthatók elő mintegy 10 tömeg% akrilsavnak vagy metakrilsavnak a monomerrel vagy monomerekkel együtt a polimerizációs elegybe való beadagolásával, így a fenti elasztomerek nyerhetők.

A karboxi-módosított elasztomerek előállításának egy másik módja a telítetlen sav monomer jól ismert ojtási eljárása egy előre kialakított polimer vázra szabad gyök iniciátor jelenlétében, a reakciózónában ojtási reakció körülményei mellett, mint például azt az U.S. 3 862 265 számú szabadalmi leírásban ismertetik. Így az elasztomerek, például a természetes gumi, butilgyanta, Ziegler katalizátoros polibutadién vagy poliizoprén gyanták, EPR és EPDM gyanták módosíthatók oly módon, hogy a polimer oldatát vagy olvadékát mintegy 0,01 - 1 mól telítetlen szerves savval vagy származékával (1 mól polimerre számítva) hozzuk érintkezésbe szabad gyök iniciátor, például hő és/vagy fény és/vagy kémiai iniciátor jelenlétében mintegy 25 - 300 °C hőmérsékleten.

A megfelelő telítetlen szerves savak körébe tartoznak telítetlen karbonsavak, telítetlen karbonsavszármazékok és elegyeik. A karbonsavak lehetnek mono- vagy polikarbonsavak, előnyösen 3 - 12 szénatomosak. Például a telítetlen karbonsav lehet maleinsav, fumársav, citrakonsav, mezakonsav, itakonsav, himinsav, acetiléndikarbonsav és ezek elegyei. Az előnyös karbonsav a maleinsav. A telítetlen karbonsavszármazékok lehetnek gyűrűs anhidridek, amidok, imidek, észterek és ezek elegyei. A megfelelő gyűrűs sav-anhidridek körébe tartoznak a maleinsavanhidrid, citrakonsavanhidrid,

itakonsavanhidrid és himinsavanhidrid. Az előnyös anhidrid a maleinsavanhidrid.

A megfelelő szabad gyök iniciátorok körébe tartoznak (1) hő hatásra lebomló vegyületek, amelyek gyököket képeznek, például azovegyületek vagy szerves peroxidok; (2) nem-hő hatásra, például fotokémiai vagy redox folyamatok révén szabad gyököket létrehozó vegyületek; (3) önmagukban gyökös jellegű vegyületek, például molekuláris oxigén; vagy (4) elektromágneses sugárzás, például Rtg-sugár, elektronsugarak, látható fény és ultraibolya fény.

A megfelelő szerves peroxid vegyületek körébe tartoznak hiperoxidok, dialkil-peroxidok, diacil-peroxidok, peroxi-észterek, peroxi-dikarbonátok, peroxi-ketálok, keton-peroxidok és organoszulfonil-peroxidok. Előnyös szabad gyök iniciátor az olyan szerves peroxid vegyület, amelynek fél-életideje - a reakció hőmérsékletén - kevesebb, mint az alkalmazott reakció/tartózkodási idő tizede.

Az ojtási reakciót végrehajthatjuk hígítószer jelenléte nélkül vagy jelenlétében. Ha a reakciózónában hígítószer van jelen, a megfelelő hígítószerek körébe tartoznak a telített alifás szénhidrogének, aromás szénhidrogének és perhalogénezett szénhidrogének.

Előnyösen az ojtási reakciót hígítószer jelenléte nélkül, olvadék fázisban hajtjuk végre, ahol az elastómer az olvadt fázisban van. A reakció hőmérsékletét úgy választjuk meg, hogy az alkalmazott iniciátornak megfelelő legyen. Legelőnyösebben a reagáltatást egy extruderben hajtjuk végre az elastómerből, az ojtó monomerből és a szerves peroxidból elegyet képezve, és ezt az elegyet nyíró keverésnek és extrudálási körülményeknek tesszük ki 25 - 250 °C hőmérsékleten.

A találmány legelőnyösebb megvalósítási módja szerint a karboxi-módosított elastomerek mintegy 0,5 - 0,001 mmól komonomert vagy ojtó monomert tartalmaznak 1 g módosított polimerre vonatkoztatva, még előnyöseb-

ben a komonomer vagy ojtó monomer mennyisége mintegy 0,2 - 0,002 mmól/g módosított polimer.

Az előzőekben ismertetett módosítás karboxil funkciós csoportot ad az elastomer molekulának, amely funkciós csoport semlegesíthető, és a létrejött só a HI-PMS kopolimeren jelenlévő benziles halogénnel reagálva ojtott polimert képez. Ezen karboxi-módosított elastomerek körébe tartoznak kereskedelmi forgalomban kapható nitrilgyanták, amelyeket a B.F. Goodrich cég hoz forgalomba a HYCAR 1072 és 1072CG márkanéven, ezek Mooney viszkozitása (ML-4, 212 °C) a mintegy 22 - 55, még előnyösebben a 30 - 40 tartományba esik. Egy előnyös karboxi-módosított nitrilgyanta a HYCAR 1072 CG, amely mintegy 30 - 35 tömeg% akrilnitril tartalmú, és Mooney viszkozitása mintegy 22 - 35.

A találmány tárgyát képezik olyan kompatibilizált terner vagy magasabb tagszámú blendek, amelyek HI-PMS elastomer, karboxi-módosított elastomer és legalább egy olyan további elastomer tartalmúak, amely kompatibilis a karboxi-módosított elastomerrel. Az ilyen elastomerek példái a fenti elastomerek módosítatlan változatai, amelyek nem karboxi-módosítottak, például a polibutadién, butadién és sztírol vagy akrilnitril kopolimerek, butilgyanta, polikloroprén, EPR, EPDM gyanta és hasonlóak. A további elastomer lehet azonos a karboxi-módosított elastomer készítéséhez használt elastomerrel vagy attól különböző, és lehet ilyen elastomerek elegye is. Ennél a megvalósítási módnál a terner vagy magasabb tagszámú blendek kompatibilizálását a karboxi-módosított elastomer és a további elastomer, valamint a karboxi-módosított elastomer és a HI-PMS kopolimer közötti kémiai reakciók adják. Az ilyen blendek példáiként említjük a következőket: nitrilgyanta/karboxi-módosított nitrilgyanta/HI-PMS; neoprén gyanta/HI-PMS; neoprén/HI-PMS/izobutilén és p-alkil-sztírol kopolimer gyanta; polikloroprén/karboxi-módosított polikloroprén/HI-PMS;

polikloroprén/karboxi-módosított polikloroprén/HI-PMS/izobutilén és p-alkil-sztirol kopolimer gyanta;

polibutadién/karboxi-módosított polibutadién/HI-PMS;

EPDM/karboxi-módosított EPDM/HI-PMS; és hasonló blendek.

Biner blendek készítésére a karboxi-módosított elasztomer (CME) a HI-PMS elasztomerrel mintegy 5 - 95 tömegrész CME és megfelelően mintegy 95 - 5 tömegrész HI-PMS arányban elegyíthető, még előnyösebben a CME mennyisége mintegy 25 - 75 tömegrész, a HI-PMS mennyisége 75 - 25 tömegrész. Azok a terner vagy magasabb tagszámú blendek, amelyek módosítatlan elasztomert vagy ilyen elasztomerek elegyét is tartalmazzák, előnyösen mintegy 30 - 95 tömeg% módosítatlan elasztomert (elasztomereket) tartalmaznak, és a további elasztomer mennyiséget karboxi-módosított elasztomer és HI-PMS elasztomer előzőekben megadott arányú blendje teszi ki. Egy további megvalósítási mód szerint a biner blendek tartalmazhatnak továbbá egy módosítatlan elasztomert, amely lehet butilgyanta, természetes gumi, poliizoprén, butadién, butadién és sztirol kopolimerje, butilgyanta, etilén/propilén kopolimerek, etilén/propilén/nem-konjugált dién terpolimerek, polikloroprén, izobutilén és p-alkil-sztirol kopolimerjei és nitrilgyanta.

Bár nem kívánunk egy elmélethez kötődni, feltételezzük, hogy a karboxi-módosított elasztomer és a HI-PMS elasztomer kompatibilizálását észterkötések képződése hozza létre, ami a polimer feldolgozása során a karboxi-módosított elasztomer karboxil funkciós csoportjai és a benziles halogének, például a HI-PMS molekulákban lévő bróm in situ reakciójának eredménye. Ezt a reakciót megkönnyíti, ha a karboxi-módosított elasztomer funkciós csoportján sót képzünk a HI-PMS elasztomerrel való keverés előtt vagy azt követően. Megfelelő sóképző kationok közé tartoznak az alkáli- vagy alkáliföldfém kationok, a cink, kadmium, ón és hasonló, valamint az ammóniumion, vagy szerves ammónium kationok. Előnyös sók a szerves, kvaterner ammóniumsók,

például a tetraalkil-ammonium-só, ahol az alkilcsoport 30 szénatomszámmig terjedő hosszúságú lehet, például tetrabutil-ammonium-sók, valamint foszfóniumsók.

A találmány szerinti vulkanizálható kompozíciók tartalmazhatnak szokásos vegyes vulkanizáló rendszereket is, amelyek a blendben lévő elasztomerek térhálósítására ismertek. Általában az ilyen vulkanizáló rendszerek tartalmazhatnak egy fém-oxidot, például cink-oxidot önmagában vagy egy vagy több szerves accelerátorral vagy kiegészítő térhálósítószerrel, például egy aminnal, egy fenolos vegyülettel, egy szulfonamiddal, tiazollal, egy tiurám vegyülettel, tiokarbamiddal vagy kénnel keverve. Használhatunk térhálósítószerekként szerves peroxidokat is. A cink-oxid szokásosan mintegy 1 - 10 tömeg% mennyiségben van jelen 100 tömegrész elasztomer blendre számítva, a kén és kiegészítő térhálósítószer vagy térhálósító accelerátorok - ha ilyen alkalmazunk - mintegy 0,1 - 5 tömegrész mennyiségben lehetnek jelen 100 tömegrész elasztomer blendre számítva.

Az elasztomer - polimer kompozíció tartalmazhat más adalékokat is, például csúsztatóanyagokat, olajokat, viaszokat, töltőanyagokat, lágyítókat, tapadást fokozó szereket, színezékeket, habosítóanyagokat és antioxidánsokat.

A töltőanyagok példaként említhetünk szervetlen töltőanyagokat, például kormot, szilícium-dioxidot, kalcium-karbonátot, talkumot és agyagot, valamint szerves töltőanyagokat, például nagy polimerizációs fokú sztírol gyantákat, kumaron-indol gyantát, fenolgyantát, lignint, módosított melamin gyantákat és ásványolajgyantákat. Az előnyös töltőanyag a korom, mintegy 3 - 50 tömegrész mennyiségben a blend össz-elasztomer tartalmának 100 tömegrész mennyiségére vonatkoztatva, még előnyösebben 20 - 40 tömegrész 100 tömegrész össz-elasztomer tartalomra vonatkoztatva.

A csúsztatóanyagok példaként említjük az ásványolaj típusú csúsztatóanyagokat, például olajokat, paraffinokat és folyékony paraffinokat, a szén-

kátrány típusú csúsztatóanyagokat, például a szénkátrányt és a kőszénkátrányszurkot, a zsírolaj típusú csúsztatóanyagokat, például a méhviaszt, a karnauba viaszt és a lanolint; zsírsavakat és zsírsav-sókat, például a licinolsavat, palmitinsavat, bárium-sztearátot, kalcium-sztearátot és cink-laurátot; továbbá szintetikus polimer anyagokat, például ásványolaj gyantákat.

A lágyítók példái körébe tartoznak szénhidrogén olajok, például paraffin, aromás és nafténes olajok, ftálsav-észterek, adipinsav-észterek, szebacinsav-észterek és foszforsav típusú lágyítók.

A tapadást fokozó anyagok körébe tartozó példák a petróleumgyanták, a kumaron - indén gyanták, a terpén - fenol gyanták és a xilol/formaldehid gyanták.

A színezékek példáiként szervetlen és szerves pigmenteket említünk. A habosítóanyagok példáiként említjük a nátrium-hidrogén-karbonátot, ammónium-karbonátot, N,N'-dinitrozo-pentametilén-tetramint, az azokarbonamidot, az azobiszizobutironitrilt, a benzolszulfonil-hidrazidot, a toluolszulfonil-hidrazidot, a kalcium-amidot, a p-toluolszulfonil-azidot, a szalicilsavat, a ftálsavat és a karbamidot.

A vulkanizálható kompozíciók készíthetők és elegyíthetők bármely megfelelő keverőberendezés alkalmazásával, például egy belső keverő (Brabender Plasticorder), egy Banbury keverő, egy dagasztó, egy extruder vagy egy hasonló keverőberendezés alkalmazásával. Az elegyítési hőmérséklet és idő mintegy 45 - 180 °C, illetve 4 - 10 perc. Az elasztomerek, továbbá adott esetben a töltőanyagok, feldolgozási segédanyagok, antioxidánsok és hasonlóak homogén elegyének képzése után az elegyet térhálósítószeres és akcelerátorok további bekeverése után vulkanizáljuk, amit a kapott blendnek mintegy 100 - 250 °C, még előnyösebben mintegy 125 - 200 °C hőmérsékleten mintegy 1 - 60 perces időtartamon át való melegítésével végzünk. Az öntött cikkek, például hevederek és csövek az elővulkanizált készítmény formálásával készíthetők egy extruder

vagy egy öntőforma alkalmazásával, a kompozíciót az előzőekben ismertetett hőmérsékleteknek az ismertetett térhálósítási időtartamokon át kitevé.

A következőkben a találmányt példákban mutatjuk be.

1. Példa

A példában módosítatlan nitrilgyanta, egy karboxi-módosított nitrilgyanta és izobutilén és p-metil-sztirol brómozott kopolimerjét tartalmazó kompatibilizált blendek készítését mutatjuk be.

A készítményben alkalmazott elasztomerek a következők:

Az NBR-COOH egy olyan butadién kopolimer, amely mintegy 33 tömeg% akrilnitrilt és mintegy 6 tömeg% akrilsavat tartalmaz, és amelynek Mooney viszkozitása (ML-4, 212 °F) 22-35 (HYCAR_ 1072CG).

Az NBR butadiént és mintegy 26 tömeg% akrilnitrilt tartalmazó módosítatlan kopolimer, amelynek Mooney viszkozitása (ML-4, 100 °C) 65-80 (Paracril B-Uniroyal).

A Brl-PMS egy brómozott, 5 tömeg% p-metil-sztirolt tartalmazó izobutilén kopolimer, amelynek Mooney viszkozitása (ML(1+8), 125 °C) 53 és brómtartalma 0,8 tömeg%.

a) Karboxi-módosított nitrilgyanta tetrabutil-ammónium-sójának készítése

NBR-COOH-t oldunk tetrahidrofuranban 5 tömeg%-os oldattá, és az oldathoz néhány csepp fenolftaleinoldatot adunk. Tetra-(n-butil)-ammónium-hidroxidot metanolban 1 mól/l-es oldattá oldunk, majd a fenti oldatot ezzel semlegesre titráljuk, a titrálás végpontjaként a halványsárgáról mély borostyánsárgára való változást tekintjük. Ezt az oldatot bepárló tálcára visszük át, és az oldószer eltávolításával szárazra pároljuk.

(b) Polimer blendek készítése

Az 1. táblázatban megadott összetételű (tömegrészben kifejezve) blendeket készítjük a komponenseknek kis léptékű (60 cm³-es) Brabender keverőben 110 °C hőmérsékleten 5 percig történő keverésével. Ezeket a blendeket optikai mikroszkóp alatt vizsgáljuk vékony (100-200 nm-es) metszeteikként fáziskontraszt alkalmazásával úgy, hogy az NBR/NBR-COOH fázis fekete tünik, és az Brl-PMS fázis szürkésfehér.

1. Táblázat

Komponens	Blend		
	A	B	C
NBR	70	--	60
Brl-PMS	30	30	30
NBR-COOH só	--	70	10

A mikroszkópos vizsgálat azt mutatta a B és C blendek vonatkozásában, hogy a Brl-PMS fázis sokkal finomabban és egyenletesebben diszpergált, a nitrilgyanta fázisban, mint az A blend esetén, amelyik nem tartalmazza kompatibilizálóként az NBR-COOH tetrabutyl-ammónium-sóját. A B és C blendekben a diszpergált fázis részecskemérete 1 - 2 mikron nagyságrendű, míg az A blend Brl-PMS fázisa gyengén diszpergáltnak tünik, méretükben a 10 mikront meghaladó hosszú szálak vagy szigetek vannak jelen.

(c) Vulkanizátumok készítése

A (b) rész szerint előállított blendeket vulkanizálható kompozíciókká formáljuk. Az alkalmazott térhálósító elegy összetétele a következő:

Elasztomer	45 g (100 phr)
Sztearinsav	0,225 g (0,5 phr)
Oktamin	0,45 g (1,0 phr)
WINGSTAY 29 Disp ¹	0,32 g (0,715 phr)

WINGSTAY 100 Az ²	0,565 g (1,25 phr)
ARANOX ³	0,225 g (0,5 phr)
ZnO	1,125 g (2,5 phr)
MBTS ⁴	0,90 g (2,0 phr)
TMTDS ⁵	0,675 g (1,5 phr)

Megjegyzés:

1. sztirolizott difenil-amin
2. vegyes diaril-(p-fenilén)-diamin (Good Year)
3. p-(poliszulfonil-amido)-difenil-amin (Uniroyal)
4. 2,2'-dibenzotiazil-diszulfid
5. tetrametil-tiurám-diszulfid

Térhálósítható kompozíciókat készítünk oly módon, hogy először a sztearinsavat és az oktamint a polimerekkel kisléptékű (60 cm³-es) Brabender keverőben 140 °C hőmérsékleten 60 fordulat/perc keverés mellett 5 percig keverjük. A blend mintákat eltávolítjuk, nitrogéngázban lehűtjük, és a további összetevőkkel 50 °C hőmérsékleten 50 fordulat/perc sebességgel 5 percig keverjük. A blend mintákat ezután 160 °C hőmérsékleten 20 percig térhálósítva vizsgálati mintákat készítünk (húzó súlyzókat, stb.), és ezeket 24 órás várakozási időszakt követően vizsgáljuk. Szabványos (ASTM) körülmények mellett vizsgáljuk mechanikai tulajdonságaikat, hő-öregedésüket, dinamikus ózon rezisztenciájukat.

A térhálósított blendek fizikai és mechanikai jellemzőit a 2. táblázatban ismertetjük.

2. Táblázat
Vulkanizált blendek

	A	B	C
NBR	70	--	60
BrI-PMS	30	30	30
NBR-COOH só	--	70	10

Fizikai jellemzők

Térhálósítás 20 perc, 160 °C

Húzó MPa	11,9	9,5	9,0
Nyúlás %	1037	727	1093

Hő-öregítés 96 óra, 140 °C²

Húzó	4,8	4,9	6,0
Nyúlás %	292	258	426

Dinamikus ózon rezisztencia³

100 ppm O₃ 37,8 °C

30 ciklus/perc

Óra, törésig	120	>148	>336
--------------	-----	------	------

Megjegyzés:

- 1 ASTM D-3182-89
- 2 ASTM D-573
- 3 ASTM D-3395-86 ("A" módszer)

Ezeknek a blendeknek a javult kompatibilitása a hő és zóna rezisztencia jelentős javulásában mutatkozik meg a B és C blendeket a kompatibilizáló komponenst nem tartalmazó A blendhez hasonlítva.

Szabadalmi igénypontok

1. Egy kompatibilizált elasztomer blend kompozíció, amely egyenletes elegyként tartalmaz:

(i) egy p-alkil-sztirollal kopolimerizált 4 - 7 szénatomos izomonoolefin halogénezett interpolimert, ahol a kopolimer 0,5 - 20 mól% mennyiségben random eloszlású (1) és (2) általános képletű egységeket tartalmaz - a képletben R és R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, R" jelentése a többi helyettesítőtől függetlenül hidrogénatom vagy 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatom, és X jelentése brómatom vagy klóratom; és

(ii) egy karboxi-módosított elasztomert.

2. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a halogénezett interpolimer komponense egy izobutilén, p-metil-sztirol és monobróm-p-metil-sztirol terpolimer, amely 5 - 60 mól%-ban tartalmaz mono-bróm-metil-csoportot tartalmazó p-metil-sztirol monomer egységeket.

3. A 2. igénypont szerinti kompozíció, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a terpolimer brómtartalma 0,1 - 5 mól%.

4. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a karboxi-módosított elasztomer elasztomerjei természetes gumi, poliizoprén, polibutadién, butadién és sztirol kopolimerjei, etilén/propilén kopolimerek, etilén/propilén/nem-konjugált dién terpolimerek, polikloroprén vagy nitril gyanta.

5. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy (i) és (ii) komponenseinek aránya 5 - 95 tömeg% (i) komponens és ennek megfelelően 95 - 5 tömeg% (ii) komponens az elegy elasztomertartalmára számítva.

6. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy tartalmaz még

(iii) egy módosítatlan elasztomert, amely lehet butilgyanta, természetes gumi, poliizoprén, polibutadién, butadién sztirollal alkotott kopolimerjei, butilgyanta, etilén/propilén kopolimerek, etilén/propilén/nem-konjugált dién terpolimerek, polikloroprén, izobutilén és p-alkil-sztirol kopolimerjei és nitrilgyanta.

7. A 6. igénypont szerinti kompozíció, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a módosítatlan elasztomer a kompozícióban a kompozíció elasztomertartalmára számított 30 - 95 tömeg% mennyiségben van jelen.

8. A 4. igénypont szerinti kompozíció, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a karboxi-módosított elasztomer egy butadién/akrilonitril kopolimer, amely 0,1 - 10 tömeg% kopolimerizált akrilsavat vagy metakrilsavat tartalmaz.

9. Az 1.-6. igénypontok bármelyike szerinti kompozíció, amely egy vulkanizáló rendszert is tartalmaz.

10. A 9. igénypont szerinti kompozíció térhálósításával készített vulkanizátum.

11. Eljárás kompatibilizált elasztomer blend készítésére, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy egy 4 - 7 szénatomos izomonoolefin és egy p-alkil-sztirol kopolimerizálásával előállított halogénezett interpolimerből, ahol a kopolimer 0,5 - 20 mól% (1) vagy (2) általános képletű monomer egységet tartalmaz random eloszlásban - ahol R és R' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport, R" jelentése a többi helyettesítőtől függetlenül hidrogénatom, 1 - 4 szénatomos alkilcsoport vagy halogénatom, és X jelentése bróm- vagy klóratom -, és

(ii) egy karboxi-módosított elasztomerből
olvadék elegyet készítünk.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy halogénezett interpolimerként egy izobutilén/p-metil-sztirol/monobrómp-metil-sztirol terpolimert alkalmazunk.

13. A 11. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy olvadék blendet képezünk az (i) és (ii) komponensekből legalább 45 °C hőmérsékleten.

14. A 11. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az olvadék blend továbbá tartalmaz:

(iii) egy módosítatlan elasztomert, amely lehet természetes gumi, poliizoprén, polibutadién, butadién és sztirol kopolimerjei, butilgyanta, etilén/propilén kopolimerek, etilén/propilén/nem-konjugált dién terpolimerek, polikloroprén és nitrilgyanta.

22 oldal + rajz

ár

A meghatalmazott:

Danubia Szabadalmi és

Védjegy Iroda Kft.

Válas

Válas Györgyné dr.

szabadalmi ügyvivő

