

969/91

A

154.11

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

57246--

POLIFENILÉNÉSZTER ÉS POLIAMID ALAPU TERMOPLASZTIKUS KOMPOZÍCIÓ
MONTEDIPE S.r.l., Milánó, OLASZORSZÁG

A bejelentés napja: 1991. 03. 22.

Elsőbbsége: 1990. 03. 22. (19777 A/90) OLASZORSZÁG

K I V O N A T

A találmány olyan jól kiegyensúlyozott mechanikai és hőmérsékleti tulajdonságokkal rendelkező, javított ütésszilárdságu, jól feldolgozható, hőre-lágyuló készítményekre vonatkozik, amelyek

- a) egy funkcionális polifenilén-éter)-t
- b) egy poliamidot; és
- c) egy vinil-aromás monomerrel ojtott olefin
elasztomert

tartalmazzak.

the

Aktaszámunk: 72050-921-GI

Ügyintézőnk: dr. Gárdonyi Zoltánné

969/91

A
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

57246-3

Képviselő:

DANUBIA SZABADALMI ÉS VÉDJEGY IRODA KFT.

NSzD₅

C08L 71/12

C08L 33/24

C08L 65/02

POLIFENILÉNÉS~~Z~~TER ÉS POLIAMID ALAPÚ TERMOPLASZTIKUS KOMPOZÍCIÓ

MONTEDIPE s.r.l., Milánó, Olaszország

Feltalálók:

VIANELLO Domenico, Campalto, Venezia

BENETTON Armando, Treviso

MORO Aleassandro, Cazzago, Venezia

PIPPA Roberto, Noale, Venezia

LONGO Aldo, Mantova

OLASZORSZÁG

A bejelentés napja: 1991.03.22.

Elsőbbsége: 1990.03.22. (19777 A/90)

Olaszország

72050-921-GI

Találmányunk poli(fenilén-éter)- és poliamidbázisu, hőre-lágyuló készítményekre vonatkozik.

Részletesebben, találmányunk poli(fenilén-éter)- és poliamidtartalmu, jól kiegyenlített mechanikai és hőmérsékleti karakterisztikájú, javított ütésszilárdságú és jól feldolgozható készítményekre vonatkozik.

A poli(fenilén-éter) gyanták, más néven poli(fenilén-oxid) gyanták a jól ismert műszaki polimercsaládhoz tartoznak, és jól kombinált hőmérsékleti, mechanikai és elektromos tulajdonságaik széles hőmérséklettartományban érvényesülnek. Ez a tulajdonság-kombináció az ilyen gyanták széleskörű, fröccsöntéssel vagy extrudálással megvalósított feldolgozását teszi lehetővé.

Számos ipari alkalmazási lehetőségük ellenére a poli(fenilén-éter) (PPE) gyanták alkalmazása rossz feldolgozhatóságuk miatt korlátozott. Ez annak köszönhető, hogy olvadt állapotú folyási tulajdonságaik rosszak, és ez az extrúziós, valamint fröccsöntéssel eljárásokban nehézségeket okoz.

A poli(fenilén-éter) gyanták további hátránya, hogy olvadás után nem oldószerálló, és kicsi a rugalmasságuk (IZOD), ami bizonyos alkalmazási területeken való alkalmazásukat tovább korlátozza.

Ezeknek a hátrányoknak a leküzdésére azt javasolták, hogy a poli(fenilén-éter) gyantákat olyan polimerekkel keverjék, amelyek rendelkeznek ezek hiányzó tulajdonságaival.

Igy például a 3 379 792. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban a poli(fenilén-éter) folyékonyságának javítására poliamid hozzáadást javasolnak. E szabadalmi

leírás szerint azonban a keverék poliamidtartalma legfeljebb 25 tömeg% lehet; nagyobb mennyiségű poliamid alkalmazása valóban a rétegképződés csökkenéséhez, valamint az egyéb fizikai-mechanikai tulajdonságok, mint például rugalmasság jelentős mértékű romlásához vezet.

A szakirodalomban, a fenti szabadalmi leírásban ismertetettektől függetlenül is megtalálható, hogy a poli(fenilén-éter) és poliamid gyanták nem széles koncentrációtartományban kompatibilisek egymással.

A szakterületen ismert, hogy a fenti hátrány leküzdésére a keverékhez a poli(fenilén-éter)-rel és a poliamiddal reakcióképes, általában kompatibilizáló szerként ismert adalékanyagot adnak.

A 4 315 086. számú amerikai egyesült államokbeli és a megfelelő, 24 120. számú európai szabadalmi leírásokban ismertetettek szerint például kiváló rugalmasságu és feldolgozhatóságu, poli(fenilén-éter)- és poliamidtartalmu készítményeket úgy állítanak elő, hogy a két polimert olvadt állapotban 0,01-30 tömeg%, következő csoportba tartozó vegyületek valamelyikével kevernek össze:

- a) folyékony dién polimer;
- b) epoxivegyület; és
- c) egy olyan vegyület, amely molekulájában
 - i) egy $C = C$ etilén kettős kötést vagy egy $C \equiv C$ hármas kötést; és
 - ii) egy karboxil-, anhidrid-, amid-, imid-, karboxil-amino- vagy hidroxil-észter-csoportot tartalmaz.

A 84/66 452 számú japán szabadalmi bejelentésben is olyan hasonló polimer készítményeket ismertetnek, a-

melyeket úgy állítanak elő, hogy egy szabad gyökös iniciátor jelenlétében a fenti a) - c) olefin vegyületek valamelyikével előkezelt poli(fenilén-éter)-t alkalmaznak.

Az így kapott termékek tulajdonságai azonban nem eléggé kiegyenlítették, emellett rugalmasságuk (ütésszilárdságuk) sem kielégítő.

A fenti tulajdonság javítására a szakirodalomban azt a javaslatot találjuk, hogy a poli(fenilén-éter)-poliamidkompatibilizáló szer készítményhez valamilyen gumit vagy olyan elasztomer polimert adjunk, amelynek másodrendű átmeneti hőmérséklete (T_g) kisebb, mint 10°C .

A 4 315 086. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban erre a célra természetes gumikat, butadién polimereket, butadién/sztirol polimereket, izoprén polimereket, butadién/akril-nitril kopolimereket, akril-észter polimereket, etilén/propilén kopolimereket vagy etilén/propilén/dién terpolimereket alkalmaznak.

A PCT/US/86/01511. számú nemzetközi szabadalmi bejelentésben és a 4 654 405. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban olyan hőre-lágyuló készítményeket ismeretnek, amelyek kompatibilizált poli(fenilén-éter)-t, poliamidot és valamilyen ütésszilárdság módosító szert, mint például három blokkos polisztirol--polibutadién--polisztirol kopolimert (S-B-S) tartalmaznak.

A PCT/US/87/00479. számú nemzetközi szabadalmi bejelentésben olyan hőre-lágyuló készítményeket ismertetnek, amelyek funkcionális poli(fenilén-éter)-t, poliamidot és egy olyan ütésszilárdság módosító szert tartalmaznak, amely egy szelektíven és részlegesen hidrogénezett, két blokkos, A-B-ti-

pusu kopolimerből - amelyben az A blokk sztírol polimer és a B blokk etilén/propilén kopolimer - épül fel.

A 236 596. számú európai szabadalmi bejelentésben egy olyan polimer készítményt ismertetnek, amely

- egy poli(fenilén-éter)-t;
- egy poliamidot;
- egy, poliamid és poli(fenilén-éter) kompatibilitás javító szert; valamint
- egy, a keverék ütésszilárdságának javítására alkalmas szert, amely lehet etilén/propilén kopolimer vagy egy olyan etilén/propilén/konjugált dién terpolimer, amelynek vinil monomer komponense karbonsavcsoporttal vagy egy származékával vagy epoxicsoporttal ojtott;

tartalmaz.

Az EP-A-270 246. számon nyilvánosságra hozott európai szabadalmi leírásban olyan hőre-lágyuló készítményt ismertetnek, amely a következő komponensekből áll:

- poli(fenilén-éter);
- poliamid; és
- 100 tömegrész keverékre számolva 5-100 tömegrész etilén/alfa-olefin gumyszerű kopolimer;
- egy alkenil-aromás vegyület és egy telítetlen karbonsav vagy anhidridje, amely amellet, hogy a két polimerrel kompatibilis, az ütésállóságot is nagymértékben javítja.

A fenti szabadalmi leírás szerint a telítetlen karbonsav vagy anhidridjének jelenléte az ismertetett tulajdonságok eléréséhez elengedhetetlen.

Az így kapott készítmények sem felelnek meg azonban minden felhasználási területen.

Nevezetesen a telitetlen karbonsav vagy anhidrid ojtócsoporthoz etilén/alfa-olefin gumyszerű kopolimerben való jelenléte javítja ugyan a kompatibilitást, de csökkenti az ütésszilárdságot. Az ütésszilárdság az ojtott sav- vagy anhidridcsoporthoz mennyiségének növelésével csökken.

Azt tapasztaltuk, hogy a következő komponensek olvadt állapotban való összekeverésével olvadt állapotban jó folyási tulajdonságu, és emiatt jól feldolgozható, kiválóan kiegyensúlyozott hőmérsékleti és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező, valamint kiváló ütésszilárdságu poli(fenilén-éter)- és poliamidbázisú, hőre-lágyuló készítmények állíthatók elő:

- a) egy poli(fenilén-éter), amely egy, a molekulaszervezetében legalább egy szén-szén kettős vagy hármas kötést és legalább egy karbonsav-, anhidrid-, amin-, imid-, észter-, amino- vagy hidroxilcsoporthoz tartalmazó vegyülettel funkcionális;
- b) egy poliamid; és
- c) egy vinil-aromás monomerrel beoltott olefin elasztomer.

Találmányunk ennek megfelelően olyan, kiválóan kiegyensúlyozott mechanikai és hőmérsékleti tulajdonságokkal rendelkező, nagy ütésszilárdságu és olvadt állapotban jól folyó, hőre-lágyuló készítményre vonatkozik, amelynek összetétele a következő:

100 tömegrész gyanta készítmény, amely a következő komponensekből áll:

- A) 5-95 tömeg% egy, a molekulaszervezetében legalább egy szén-szén kettős vagy hármas kötést és legalább egy karbonsav-, anhidrid-, amid-, imid-, észter-, amino- vagy hidroxilcsoporthoz tartalmazó vegyülettel

funkcionalizált poli(fenilén-éter);

B) 95-5 tömeg% poliamid; és

C) az (A) + (B) komponensek 100 tömegrészre számolva 1-100 tömegrész vinil-aromás monomerrel beojtott olefin elasztomer.

A találmányunk szerinti hőre-lágyuló készítmény a fenti (A), (B), (C) komponenseket a három komponens összesen 100 tömegrész mennyiségére számolva előnyösen a következő mennyiségben tartalmazza:

A) 25-70 tömeg% fentiekben ismertetett funkcionalizált poli(fenilén-éter);

B) 25-70 tömeg% poliamid; és

C) 5-50 tömeg% vinil-aromás monomerrel beojtott olefin elasztomer.

Az olefin elasztomer vinil-aromás ojtócsoport-tartalma több, mint 1 tömeg%, előnyösen 30-60 tömeg%.

A találmányunk szerinti készítményben alkalmazott poli(fenilén-éter)-vegyületek jól ismert polimerek. Alkalmazásuk az iparban széleskörűen elterjedt, különösen a szívósságot és hőstabilitást igénylő műszaki polimerek területén.

Ezek a poli(fenilén-éter)-ek többségében olyan, (I) általános képletű egységeket tartalmazó polimerek vagy kopolimerek, amelyekben

R_1 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése egymástól függetlenül adott esetben helyettesített szénhidrogén-csoport, halogén- vagy hidrogénatom.

Az R_1 , R_2 , R_3 és R_4 csoport lehet hidrogénatom, halogénatom, mint például klór-, bróm- vagy fluoratom, 1-18 szénatomos szénhidrogéncsoport, mint például alkil- vagy helyettesített

alkilcsoport, például metil-, etil-, n- és izopropil-, n-, szek- és terc-butil-, n-pentil-, n-hexil-, 2,3-dimetil-butil-, klór-etil-, hidroxil-etil-, fenil-etil-, hidroxil-metil-, karboxil-etil-, metoxil-karbonil-etil-, ciano-etil-, aril- vagy helyettesített arilcsoport, mint például fenil-, klór-fenil-, metil-fenil-, dimetil-fenil-, etil-fenil-, benzil- vagy alkilcsoport.

A szakirodalomban, például a 3 226 361., 3 234 183., 3 306 874., 3 306 875., 3 257 357. és 3 257 358. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban bőven ismertetnek ilyen polimereket és előállítási eljárásukat.

A találmányunk szerinti készítmények előnyös poli(fenilén-éter) komponensei az olyan (II) általános képletű vegyületek, amelyekben

R'_1 és R'_2 jelentése egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkilcsoport, és

n értéke legalább 50, előnyösen 60-600.

A találmányunk szerinti készítmény poli(fenilén-éter) komponenseként különösen előnyösen alkalmazható például a következő polimerek:

- poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter;
- poli(2,6-diethyl-1,4-fenilén)-éter;
- poli(2-metil-6-ethyl-1,4-fenilén)-éter;
- poli(2,6-dipropil-1,4-fenilén)-éter;
- poli(2-ethyl-6-propil-1,4-fenilén)-éter és a legelőnyösebb a
- poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter.

A leírásunkban alkalmazott "poli(fenilén-éter)" kifejezés minden fentiekben ismertetett (I) általános képletű

homopolimerre és kopolimerre vonatkozik. Ide tartoznak például a 2,6-dimetil-fenol és 2,3,6-trimetil-fenol kopolimerek, az egy vagy több vinil monomerrel, mint például a poli(fenilén-éter) láncban akril-nitrillel vagy vinil-aromás vegyületekkel, mint például sztirollal vagy polimerekkel, mint például polisztirolal vagy elasztomerekkel ojtott kopolimerek.

A poli(fenilén-éter)-ek szám szerinti átlagos molekulatömege (géláteresztő kromatográfiás meghatározással) 5000-120.000, belső viszkozitása kloroformban 23 °C-on több, mint 0,1 dl/g és nagyon gyakran 0,30-0,90 dl/g.

Ezek a poli(fenilén-éter)-ek valamilyen, a fenol-származék oxidációs kapcsolásának elősegítésére alkalmas katalizátor jelenlétében, oxigénnel vagy oxigéntartalmu gázzal megvalósított oxidálásával állíthatók elő. Katalizátorként bármilyen oxidációs polimerizálásra megfelelő ismert katalizátort alkalmazhatunk. Ezek a katalizátorok általában legalább egy nehézfémet, mint például rezet, mangánt vagy kobaltot és ezekkel kombinálva valamilyen egyéb katalitikus komponenst tartalmaznak. Ilyen katalizátorok például a tercier és/vagy szekunder aminnal kombinált réz(I)- vagy réz(II)-sók, mint például a réz(I)-klorid-trimetil-amin és -dibutil-amin, réz(I)-acetát-trietil-amin vagy réz(I)-klorid-piridin; vagy a tercier aminnal és alkálifém-hidroxiddal kombinált réz(I)-sók, mint például a réz(II)-klorid-piridin-kálium-hidroxid, amelyek ismertetését megtaláljuk például a 3 306 874., 3 306 875., 3 914 266. és 4 028 341. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban.

A jól alkalmazható katalizátorok másik csoportját a gyakran egy vagy több komplex- és/vagy kelátképző szerrel, mint például dialkil-aminokkal, alkano-aminokkal, alkilén-diaminokkal,

o-hidroxi-aromás-aldehidekkel, o-hidroxi-azo-vegyületekkel, omega-hidroxi-oximokkal, o-hidroxi-aril-oximokkal és béta-diketonokkal komplexbe vitt mangán- vagy kobalttartalmu katalizátorok. A szakirodalomban ezek is megtalálhatók, ilyen katalizátorokat ismertetnek például a 3 956 242., 3 962 181., 3 965 069., 4 075 174., 4 093 595-598., 4 102 865., 4 184 034. és 4 385 168. számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban.

A találmányunk szerinti készítményekben alkalmazható funkcionális vegyületek a fentiekben ismertetettek szerint egy vagy több szén-szén kettős vagy hármas kötést, valamint különböző funkciós csoportokat, mint például amino-, hidroxil-, karbonsav- vagy karbonsav-származék-csoportot, például anhidrid-, amid-, imid- vagy észtercsoportot tartalmazó vegyületek. Ilyen vegyület például a maleinsav, fumársav, maleinsav-anhidrid, maleimid, például N-fenil-maleimid és 1,4-fenilén-bisz-metilén- α,α' -bismaleimid, maleinsav-hidrazid, telítetlen karbonsavak, mint például akrilsav, krotonsav, metakrilsav és oleinsav, telítetlen alkoholok, mint például alkil-alkohol és krotil-alkohol és telítetlen aminok, például allil-aminok.

Előnyös a maleinsav-anhidrid, maleinsav-imidek és a fumársav, és nagy reakcióképessége miatt elsősorban a maleinsav-anhidrid.

A funkcionális polifenilén-éter-ek úgy állíthatók elő, hogy a két reagenst adott esetben szabad gyökös iniciátor jelenlétében, a bensőséges keveréshez megfelelő körülmények között, olvadt termék képződéséhez elegendően nagy hőmérsékleten, tipikusan 230-350 °C-on egyszerűen összekeverjük.

A funkcionális polifenilén-éter-ek egy másik előállítás eljárárásában a polifenilén-éter-t megfelelő oldószerben,

például toluolban oldjuk, majd ehhez valamilyen, előnyösen a polimer oldásához alkalmazott oldószerhez hasonló oldószerben feloldva hozzáadjuk a funkcionalizáló vegyületet és egy szabad gyök iniciátort, például benzoil-peroxidot. Az oldatot ezután 80 °C-nál magasabb hőmérsékletre, például 100-120 °C-ra melegítjük, majd a reakcióterméket kicsapatással elválasztjuk.

A poli(fenilén-éter) és a funkcionalizáló vegyület tömegaránya nem kritikus, 100 tömegrész poli(fenilén-éter)-re számolva általában 0,05-5 tömegrész, előnyösen 0,1-3 tömegrész funkcionalizáló vegyületet alkalmazunk.

A találmányunk szerinti készítmény poliamid komponensét monoamino-karbonsavak vagy a megfelelő, az amino- és a karboxilcsoport között legalább két szénatomot tartalmazó laktámok polimerizálásával; vagy az amin- és a dikarbonsavcsoport között legalább két szénatomot tartalmazó, lényegében ekvimolekuláris mennyiségű diaminvegyület polimerizálásával; vagy egy monoamino-monokarbonsav és a fentiekben ismertetett laktámjuk, valamint lényegében ekvimolekuláris mennyiségű diamin és dikarbonsav polimerizálásával állíthatjuk elő. A dikarbonsavak valamilyen származék, mint például észter vagy savklorid formában is alkalmazhatók.

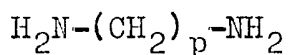
A leírásunkban alkalmazott "lényegében ekvimolekuláris" kifejezés olyan, szigorúan ekvimolekuláris vagy ettől kevésbé eltérő mennyiségű vegyületre vonatkozik, amelyet a hagyományos eljárásokban a képződő poliamidok stabilizálására alkalmaznak.

A poliamidok előállítására alkalmazható monoamino-monokarbonsavak vagy laktámjaik olyan vegyületek, amelyek az amin- és a karbonsavcsoport között 2-16 szénatomot tartalmaznak, amelyek

a laktámok esetén a -CO-NH-csoporttal gyűrűt alkotnak. Ilyen karbonsav és laktám például az omega-amino-kaprónsav, butirolaktám, pivalolaktám, kaprolaktám, kaprillaktám, enatolaktám, undekanolaktám vagy 3- és 4-amino-benzoesav.

A poliamidok előállításához jól alkalmazható diamonok közé tartoznak például az egyenes vagy elágazó láncu alkil-diaminok, aril-diaminok és alkil-aril-diaminok.

Diaminként alkalmazhatunk például olyan

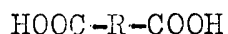


(III) általános képletű vegyületet, amelyben

p értéke 2-16; ilyen vegyületek például a metilén-diamin, tetrametilén-diamin, pentametilén-diamin, oktametilén-diamin és első sorban a hexametilén-diamin, valamint a trimetil-hexametilén-diamin, meta-fenilén-diamin vagy meta-xililén-diamin.

Dikarbonsavként alifás vagy aromás dikarbonsavat alkalmazhatunk. Az aromás dikarbonsavak között említhetők az izoftálsav és tereftálsav.

Előnyösek az olyan



(IV) általános képletű dikarbonsavak, amelyek képletében

R jelentése legalább 2, előnyösen 2-18 szénatomos kétértékű

alifás csoport; ilyen vegyület például a szebacinsav, oktadekán-disav, szuberinsav, glutársav, pimelinsav és adipinsav.

Tipikus poliamidok vagy másnéven nylonok a nylon 6, nylon 6,6, nylon 11, nylon 12, nylon 6,3, nylon 6,4, nylon 6,10 és nylon 6,12.

A találmányunk szerinti készítményben részlegesen aromás poliamidok is alkalmazhatók. A "részlegesen aromás poliamid" kifejezés az olyan poliamidokra vonatkozik, amelyekben valamely alifás nylon alifás csoportja részben vagy egészben aromás csoporttal helyettesített.

Példaként említhetők a tereftálsav és/vagy izoftálsav és trimetil-hexametilén; az adipinsav és metaxililén-diamin; az adipinsav, azelainsav és 2,2-bisz-(p-amino-ciklohexil)-propán; vagy a tereftálsav és 4,4'-diamino-diciklohexil-metán komponensekből származó poliamidok.

Alkalmazhatók a fentiekben ismertetett poliamidok vagy prepolimerjeik elegyei vagy kopolimerjei is.

Előnyös poliamid a nylon 6, nylon 6,6, nylon 11, nylon 12, és a legelőnyösebb a nylon 6,6.

A leírásunkban alkalmazott "poliamid" kifejezés az olyan A-B és A-B-A blokk-poliamidokra is vonatkozik, amelyekben A jelentése poliamidblokk, és B jelentése poli(alkilén-glikol).

A poliamidok átlagos molekulatömege előnyösen több, mint 10.000, előnyösen több, mint 15.000, és olvadáspontjuk előnyösen nagyobb, mint 200 °C.

A vinil-aromás monomerrel való beojtásra alkalmazott olefin elasztomer komponens egy olyan, gumyszerű kopolimer, amelynek Mooney-viszkozitása 100 °C-on 10-150 ML-4, és legalább két egyenes szénláncu alfa-olefint, amely lehet például etilén, propilén, 1-butén vagy 1-oktén és legalább még egy kopolimerizálható monomert, általában poliént és tipikusan nem konjugált diént tartalmaz. Az alfa-monoolefinek egyike előnyösen etilén, és a másik egy hosszabb szénláncu alfa-

-monoolefin. A gumyszerű kopolimerben az etilén másik alfa-monoolefinhez viszonyított tömegaránya általában (20 : 80) - (80 : 20). Különösen előnyösek az olyan etilén--propilén--nem konjugált dién terpolimerek, amelyek nem konjugált dién komponense gyűrűs vagy nem gyűrűs monomer; ilyen például az 5-metilén-2-norbornén, 5-etilidén-2-norbornén, 5-izopropilén-3-norbornén, 1,4-pentadién, 1,4-hexadién, 1,5-hexadién, 1,5-heptadién, 1,7,9-dodekatrién, metil-(1,5-heptadién), 2,5-norbornadién, 1,5-ciklooktadién, diciklopentadién, tetrahidroindén és 5-metil-tetrahidroindén. A gumyszerű terpolimerben lévő dién monomer egység mennyisége 2-20 tömeg%, előnyösen 8-18 tömeg%. Különösen jó eredmények érhetők el, ha a gumyszerű terpolimer 100 °C-on mért Mooney-viszkozitása 30-90, jódszáma nagyobb, mint 5, előnyösen 10-40.

A leírásunkban alkalmazott "vinil-aromás monomer" kifejezés olyan, etilénszerű telítetlen kötést tartalmazó, (V) általános képletű vegyületre vonatkozik, amelyben
 X jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport;
 Y jelentése hidrogén- vagy halogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport; és
 n értéke 0 vagy 1-5 egész szám.

Ilyen, fentiekben ismertetett, (V) általános képletű vegyület például a sztírol, metil-sztírol, mono-, di-, tri-, tetra- és pentaklór-sztírol és a megfelelő alfa-metil-sztírolok; magban alkilezett sztírolok és a megfelelő alfa-metil-sztírolok, mint például orto- és para-metil-sztírolok, orto- és para-etil-sztírolok vagy orto- és para-metil-alfa-metil-sztírolok.

Ezek a monomerek önmagukban vagy egymással elegyítve alkalmazhatók.

Megjegyezzük, hogy az ojtó polimerizálásnál nem az összes vinil-aromás monomer ojtódik rá a gumyszerű alapanyagra; a monomer egy része az ojtott polimerrel fizikai elegyet képező szabad polimer formában van jelen.

A vinil-aromás polimer molekulatömege előnyösen befolyásolja az elegy ütésálló karakterisztikáját. Így például kiválóan ütésálló termék állítható elő, olyan vinil-aromás polimerekkel, amelyek molekulatömege 100.000-2.000.000.

Az olefin elastomerre ojtott vinil-aromás monomer mennyisége nem kritikus, az ojtott polimer mennyiségére számolva általában 10-50 tömeg%, a szabad vinil-aromás polimer-tartalom pedig 10-50 tömeg%.

A polimerre ojtott monomer mennyisége a termék nem ojtott gyanta komponensét oldó oldószerrel való extrahálással határozható meg.

A vinil-aromás monomerrel beojtott olefin elastomer mennyisége 100 tömegrész funkcionáliszt poli(fenilén-éter) és poliamid komponensre számolva legfeljebb 100 tömegrész, előnyösen 5-50 tömegrész. 5 tömegrésznél kisebb mennyiségben alkalmazva rontja a készítmények ütésszilárdságát, míg 100 tömegrésznél nagyobb mennyiségben alkalmazva erőteljesen növeli az ütésszilárdságot, de rontja az egyéb tulajdonságokat. Emiatt, ahhoz hogy kiegyensúlyozott tulajdonságokkal rendelkező készítményeket kapjunk, célszerű az elastomer olefin komponens 100 tömegrész, előnyösen 50 tömegrész alatti értékben tartása.

A találmányunk szerinti készítmény az (A), (B) és (C) komponensek mellett erősítő és egyéb adalékanyagokat is tartalmazhat. Ilyen erősítő adalékanyagok például az üvegszálak, szénszálak, nagy rugalmassági moduluszu szerves és szervetlen szálak, fém-szálak vagy szervetlen szálak. Egyéb adalékanyagként a szakterületen jól ismert lánggátló szereket, festékeket, színezékeket, stabilizátorokat vagy csuszátató szereket alkalmazhatunk.

Az erősítő anyagot a készítmény összes tömegére számolva legfeljebb 50 tömeg%, előnyösen legfeljebb 30 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

Különösen előnyösek a kezeletlen vagy még előnyösebben a szilánokkal vagy titanátokkal kezelt, jól ismert üvegszálak.

A találmányunk szerinti készítményekben a poli-amidok, poli(fenilén-éter) gyantók vagy elasztomerek hő vagy oxidáció-s stabilizálására szokásosan alkalmazott stabilizátorokat alkalmazzuk. Alkalmazhatunk például folyékony fenolokat vagy gátolt fenolokat, amelyek mennyisége a készítmény 0,05-5 tömeg%-a lehet.

A találmányunk szerinti készítmények előállításí eljárása nem kritikus, bármilyen megfelelő eljárás alkalmazható.

A keverést általában olvadt állapotban végezzük, és a keverés idejét és hőmérsékletét a készítménytől függően határozzuk meg. A hőmérséklet általában 200-300 °C.

Bármilyen ismert keverőberendezést alkalmazhatunk, és az eljárás folyamatos vagy félfolyamatos lehet. Különösen

jól alkalmazható keverőberendezés például az egycsigás és két-csigás extruder, Banbury-keverő és a keverő hengerek.

A komponensek bevezethetők közvetlenül a keverő egységbe vagy némely esetben előnyös a két gyanta egyikének, előnyösen a poli(fenilén-éter) komponensnek a (C) elasztomer olefinnel való előkeverése.

A találmányunk szerinti készítmények fröccsöntéssel vagy extrudálással könnyen feldolgozhatók, és olyan tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek lehetővé teszik nagy ütésszilárdságu, hőstabilitásu és vízzel szemben kevésbé érzékeny formázott termékeké való feldolgozásukat. Ezeknek a tulajdonságoknak köszönhetően a készítmények például a járműiparban, kemencében festendő termékek, motorokkal érintkező alkatrészek, háztartási elektromos berendezések, elektromos cikkek, valamint csésze, edény, doboz, tartály, lap, lemez és rud ipari termékek előállítására alkalmazhatók.

A következő példákat a találmányunk szerinti eljárás részletesebb ismertetésére mutatjuk be.

1. példa

Funkcionalizált poli(fenilén-éter) gyanta előállítás

Egy egy-literes, keverővel, visszafolyató hűtővel és termosztatikus fürdővel felszerelt reaktorba betápláltunk:

- 100 g, 0,47 belső viszkozitású (kloroformban, 23 °C-on) poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-étert, 350 ml toluolban (105 °C-on oldva);
- 3 g maleinsav anhidridet, 50 ml toluolban oldva;
- 0,5 g benzoil-peroxidot.

Az elegyet 110 °C-ra melegítettük, és ezen a hőmérsékleten tartottuk 1 órán át, majd 70 °C-ra hűtöttük. A reakcióterméket ezután 1500 ml acetonba öntöttük. A kapott csapadékot leszűrtük, majd a maradék szabad maleinsav-anhidrid teljes eltávolításáig acetonnal mostuk, és ezután 90 °C-on, 13.160 Pa nyomáson, vákuumban, 6 órán át szárítottuk.

Igy maleinsavból származó csoportot tartalmazó poli[(2,6-dimetil-1,4-fenil)-éter]-t kapunk. A funkcionális polimer maleinsavtartalma 0,42 tömeg%.

Készítmény előállítás

Egy 50 ml-es kamrával felszerelt, 240 °C-ra melegített Brabender-plasztográfba, szobahőmérsékleten a következő összetételű elegyet vezettük be:

- 70 tömeg%, fentiek szerinti, maleinsav-anhidriddel funkcionális poli[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter];
 - 30 tömeg%, sztirollal ojtott EPDM, amely a következő komponensekből áll:
 - 40 tömeg% EPDM (Mooney-viszkozitása 100 °C-on 62-72 ML-4, és jódszáma 18;
 - 13 tömeg% sztirol ojtó komponens; és
 - 32 tömeg% sztirol homopolimer, amelynek tömeg szerinti átlagos molekulatömege (Mw) 1.119.000,
- és a két komponenst összekevertük.

A Brabender berendezés csigasebességét a következő ciklusnak megfelelően programoztuk be: 50-120-50 fordulat/perc, és a keverék plasztográfban való tartózkodási ideje 4 perc volt.

Az első Brabender plasztográfából távozó keveréket betápláltuk egy másik, ugyanolyan típusu plasztográfba, amelybe egyidejűleg nylon 6/funkcionalizált poli[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter] keveréket tápláltunk be. A betáplált komponensek tömegaránya a következő volt:

- 33,3 tömeg%, első plasztográfából származó keverék, amely 70 tömeg% funkcionalizált poli[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter]-t és 30 tömeg% ojtott EPDM elasztomert tartalmaz;
- 41 tömeg%, nylon 6-t, amelynek molekulatömege 18.000 (Montedipe S.r.l., TERNIL^R B27 márkanevű termék); és
- 25,7 tömeg%, fenti maleinsav-anhidriddel funkcionalizált poli[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter].

A berendezés üzemi körülményeit az első plasztográféhoz hasonlóan állítottuk be.

A kapott keveréket megőröltük, 260 °C-on sajtoltuk, majd meghatároztuk a jellemzőit. A jellemzőket a mellékelt táblázatban foglaljuk össze.

2. példa

Összehasonlító vizsgálat

Készítmény előállítás

Az 1. példában ismertetett eljárást folytattuk le, de a maleinsav-anhidriddel funkcionalizált poli[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter] helyett nem funkcionalizált, ugyanilyen polimert alkalmaztunk.

Az így kapott keverék jellemzőit a mellékelt táblázatban foglaljuk össze.

3. példa

Egy 50 ml-es kamrával felszerelt, 240 °C-ra felme-

legített Brabender-plasztográfba szobahőmérsékleten betápláltunk:

- 70 tömeg%, 0,47 belső viszkozitású (kloroformban, 23 °C-on) poli[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter]-t;
- 30 tömeg%, 1. példában ismertetett összetételű, sztirollal ojtott EPDM elasztomert; és
- 100 tömegrész fenti keverékre számolva 1 tömegrész maleinsav-anhidridet.

A Brabender-keverő csigasebességét 50-120-50 fordulat/perc ciklusnak megfelelően programoztuk, a keverék plasztográfban való tartózkodási ideje 4 perc volt.

Az első Brabender-plasztográfból távozó keveréket betápláltuk egy másik, ugyanolyan típusú plasztográfba, amelybe egyidejűleg nylon 6/funkcionalizált poli[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter] keveréket tápláltunk be. A betáplált komponensek tömegaránya a következő volt:

- 33,3 tömeg%, első plasztográfból származó keverék;
- 41 tömeg% nylon 6, amelynek átlagos molekulatömege 18.000 (Montedipe S.r.l., TERNIL^R B27 márkanévű termék);
- 25,7 tömeg% poli[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter], amelynek belső viszkozitása 0,47 (23 °C-on, kloroformban).

A berendezés üzemi körülményeit az első plasztográféhoz hasonlóan állítottuk be.

Az így kapott keveréket megőröltük, 260 °C-on sajtoltuk, majd meghatároztuk jellemzőit. A jellemzőket a mellékelt táblázatban foglaljuk össze.

4. példa

A 3. példa szerinti eljárást folytattuk le úgy, hogy csak a maleinsav-anhidrid mennyiségét változtattuk a poli-

[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter] és sztirollal ojtott EPDM elastomer keverék együttes tömegére számolva 1,0-1,5 tömeg% értékek között.

Az így kapott keverék jellemzőit a mellékelt táblázatban foglaljuk össze.

5. példa

A 3. példa szerinti eljárást folytattuk le úgy, hogy csak a maleinsav-mennyiségét változtattuk a poli[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter] és sztirollal ojtott EPDM elastomer keverék együttes tömegére számolva 1,0-1,5 tömeg% értékek között.

A kapott keverék jellemzőit a mellékelt táblázatban foglaljuk össze.

A táblázatban összefoglalt jellemzők és mérési eljárásuk a következő:

Mechanikai tulajdonságok:

IZOD rovátká rugalmasság, meghatározása az ASTM D 256 szabvány szerint, 3,2 mm vastag próbatesttel.

Hőmérsékleti tulajdonságok:

VICAT lágyulási hőmérséklet, meghatározás olajban, 1 kg és 5 kg terheléssel az ISO 306 szabvány szerint.

Reológiai tulajdonságok:

Olvadék folyási mutatószám (Melt Flow Index = M.F.I.), meghatározása 270 °C-on, 10 kg terheléssel az ASTM D 1238 szabvány szerint.

Táblázat

Példa	J e l l e m z ő k			
	IZOD rugal- masság CY [J/m]	VICAT 1 kg [°C]	VICAT 5 kg [°C]	M.F.I. [g/10 perc]
1.	436	201	182	39
2. [#]	28	199	178	59
3.	675	201	180	34
4.	615	200	181	45
5.	630	201	179	37

[#] összehasonlító példa

Szabadalmi igénypontok

1. Hőre lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y összetétele a következő:

- A) 5-95 tömeg% egy, a molekulaszervezetében legalább egy szén-szén kettős vagy hármas kötést és legalább egy karbonsav-, anhidrid-, amid-, imid-, észter-, amino- vagy hidroxilcsoportot tartalmazó vegyülettel funkcionalizált poli(fenilén-éter);
- B) 95-5 tömeg% poliamid; és
- C) az (A)+ (B) komponensek 100 tömegrészére számolva 1-100 tömegrész vinil-aromás monomerrel beejtott olefin elasztomer.

2. Az 1. igénypont szerinti hőre lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y az (A), (B) és (C) komponenseket a három komponens összesen 100 tömegrész mennyiségére számolva a következő mennyiségben tartalmazza:

- A) 25-70 tömeg% funkcionalizált poli(fenilén-éter);
- B) 25-70 tömeg% poliamid; és
- C) 5-50 tömeg% vinil-aromás monomerrel beejtott olefin elasztomer.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti hőre lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y az olefin elasztomer vinil-aromás monomertartalma nagyobb 1 tömeg%-nál, előnyösen 30-60 tömeg%.

4. Az 1. - 3. igénypontok bármelyike szerinti hőre lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y a poli(fenilén-éter) komponens többségében olyan (I) általános képletű egységeket tartalmazó polimer vagy kopolimer, amelyekben

R_1 , R_2 , R_3 és R_4 jelentése egymástól függetlenül adott esetben helyettesített szénhidrogén-csoport, halogén- vagy hidrogénatom.

5. A 4. igénypont szerinti hőre lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y a poli(fenilén-éter) olyan (II) általános képletű vegyület, amelyben

R'_1 és R'_2 jelentése egymástól függetlenül 1-4 szénatomos alkilcsoport, és

n értéke legalább 50, előnyösen 60-600.

6. Az 1. - 5. igénypontok bármelyike szerinti hőre lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y poli(fenilén-éter) komponensként olyan poli[(2,6-dimetil-1,4-fenilén)-éter]-t tartalmaz, amelynek szám szerinti átlagos molekulatömege 5000-120 000, 23 °C-on, kloroformban mért belső viszkozitása nagyobb 0,1 dl/g-nál, előnyösen 0,30-0,90 dl/g.

7. Az 1. - 6. igénypontok bármelyike szerinti hőre lágyuló készítmény, amely funkcionális vegyületként maleinsavanhidridet, maleimidet vagy fumársavat tartalmaz.

8. Az 1. - 7. igénypontok bármelyike szerinti hőre lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y az alkalmazott funkcionális vegyület 100 tömeg-

rész poli(fenilén-éter)-re számított mennyisége 0,01-5, előnyösen 0,1-5 tömegrész.

9. Az 1. - 8. igénypontok bármelyike szerinti hőre-lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y poliamid komponensként nylon 6-t vagy nylon 6,6-t tartalmaz.

10. Az 1. - 9. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y olefin elasztomerként olyan gumiszerű kopolimert tartalmaz, amelynek 100 °C-on mért Mooney-viszkozitása 10-150 ML-4, és legalább két különböző, szabad láncu alfa-monoolefint és legalább még egy, kopolimerizálható polién monomert, előnyösen egy nem konjugált diént tartalmaz.

11. A 10. igénypont szerinti készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y az egyik alfa-monoolefinként etilént, a másik monoolefinként egy hosszabb szénláncu vegyületet tartalmaz, és az etilén másik alfa-monoolefinhez viszonyított tömegaránya (20 : 80) - (80 : 20).

12. Az 1. - 11. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y olefin elasztomerként egy olyan etilén-propilén-nem konjugált dién terpolimert tartalmaz, amelynek diéntartalma a terpolimer mennyiségére számolva 2-20 tömeg%, előnyösen 8-18 tömeg%; a terpolimer 100 °C-on mért Mooney-viszkozitása (ML-4) 30-90, jódszáma, nagyobb 5-nél, előnyösen 10-40.

13. Az 1. - 12. igénypontok bármelyike szerinti hőre-lágyuló készítmény, amely vinil-aromás monomerként olyan, (V) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelyben

X jelentése hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport;
 Y jelentése hidrogén- vagy halogénatom vagy 1-4 szénatomos
 alkilcsoport, és
 n értéke 0 vagy 1-5 egész szám.

14. Az 1. - 13. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y a vinil-aromás monomer egy részét a gumyszerű alapanyagra ojtjuk, a többi része az ojtott polimerrel fizikai elegyet képező polimerre alakul át.

15. A 14. igénypont szerinti hőre lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y az alkalmazott vinil-aromás polimer molekulatömege 100 000 és 2 000 000 közötti érték.

16. A 14. igénypont szerinti hőre lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y az ojtó vegyületként alkalmazott vinil-aromás monomer mennyisége 10-50 tömeg%, és a szabad polimer mennyisége 20-50 tömeg%.

17. Az 1. - 16. igénypontok bármelyike szerinti hőre lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y erősítő adalékanyagokat, lánggátló szereket, festékeket, színezékeket, stabilizátort és/vagy csusztató szert is tartalmaz.

18. A 17. igénypont szerinti hőre-lágyuló készítmény, a z z a l j e l l e m e z v e , h o g y erősítő adalékanyagként a készítmény összes tömegére számolva legfeljebb 50 tömeg%, előnyösen legfeljebb 30 tömeg% üvegszálát, szénszálát, nagy rugalmassági moduluszu szerves és szervetlen szálakat vagy fémszálakat tartalmaz.

A meghatalmazott:

26 oldal ábra nélkül.
 leve

DANUBIA
 Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
 8.