

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145989 B



DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

- (21) Ansøgning nr. 867/80 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 08 L 33/08  
(22) Indleveringsdag 29. feb. 1980  
(24) Løbedag 29. feb. 1980  
(41) Alm. tilgængelig 30. aug. 1981  
(44) Fremlagt 9. maj 1983  
(86) International ansøgning nr. -  
(86) International indleveringsdag -  
(85) Videreførelsesdag -  
(62) Stamansøgning nr. -  
(30) Prioritet -

(71) Ansøger THE KENDALL COMPANY, Boston, US.

(72) Opfinder Kishore Ramanlal Shah, US: Samuel Cantor Temin, US.

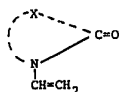
(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Termoplastisk, elastomer, optisk klar blanding af polymere, især til anvendelse som pakninger eller kapsler.

SAMMENDRAG

867-80

Et ikke-klæbrigt termoplastisk elastomert materiale, som er en optisk klar blanding af (A) en copolymer af ethyl- eller butylacrylat eller blandinger deraf med fra 2 til 10 vægt af en copolymeriserbar ethylenisk monomer indeholdende en sur gruppe og (B) en vandopløselig polymer af en vinylactam med strukturen



hvor X betegner en alkylbro med 3-5 carbonatomer, idet den copolymer (A) har en molekylvægt på mindst 600.000 og en glasovergangstemperatur fra  $-10^{\circ}\text{C}$  til  $-50^{\circ}\text{C}$ , og den polymere (B) indgår i en mængde fra 2 til 15 vægt af blandingen og har en molekylvægt på mindst 10.000.

Materialerne anvendes til fremstilling af pakninger og kapsler.

DK 145989 B

Opfindelsen angår en termoplastisk, elastomer, optisk klar blanding af polymere, især til anvendelse som pakninger eller kapsler, hvilken blanding består af (A) en copolymer indeholdende sure grupper, og (B) en poly-N-vinyl-lactam og eventuelt sædvanlige tilsætningsstoffer og er  
5 ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Det er tidligere blevet foreslået at tilvejebringe termoplastiske elastomere materialer i form af oliefyldte hydrogenerede blokcopolymerer af styren og konjugerede diener som beskrevet f.eks. i Hæfele et al. US patentskrift nr.  
10 3.485.787. Sådanne materialer afviger fra almindelige elastomere, ved at de har den nødvendige styrke uden vulkanisering og tværbinding, og de bevarer derfor permanent deres termoplasticitet. Det er kendt fra britisk patentskrift nr. 1.531.173 at fremstille acryliske elastomere  
15 ved kemisk tværbinding af polymere af acryliske estere, såsom polymere af ethyl- eller butylacrylat, eller copolymerer deraf med en copolymeriserbar monomer, der indeholder en sur gruppe. De således tidligere foreslåede  
20 elastomere har imidlertid den store ulempe, at selv om de kan tværbindes til frembringelse af passende trækstyrke til de fleste formål, ødelægger eller reducerer tværbindingen i høj grad de polymeres oprindelige termoplasticitet. Det er et formål med den foreliggende opfindelse at undgå denne ulempe og tilvejebringe blandede  
25 materialer baseret på acryliske copolymerer, som ikke kræver tværbinding, og som har et væsentligt forøget elasticitetsmodul i sammenligning med de tidligere foreslåede ikke-blandede acrylatelastomere (brudforlængelse 706-1040%  
30 i forhold til 100-400%), og en trækstyrke som ikke er ugunstig i sammenligning med trækstyrken af de hærdede elastomere (100-1000 psi mod 500-2400 psi).

Det er også blevet foreslået at omsætte vandopløselige poly(N-vinyllactamer) med polymere carboxylsyrer (inklusive

copolymerer) til dannelse af i vand uopløselige materialer, der er anvendelige til en lang række formål som beskrevet i Stoner et al. US patentskrift nr. 2.901.457, og i Ono et al. US patentskrift nr. 3.975.570, hvori det blev foreslået at

5 forbedre fugtighedspermeabiliteten af konventionelle trykfølsomme klæbestoffer, som er copolymerer af alkylacrylater med acryl- eller methacrylsyre ved blanding heraf med hydroxyethylcellulose, blev det angivet, at blandinger af sådanne klæbestoffer med poly-(vinylpyrrolidon) ikke gav forbedret

10 fugtighedspermeabilitet. Det er også blevet foreslået at omsette vandopløselige poly-(N-vinyllactamer) med polymere carboxylsyrer (inklusive copolymerer) til dannelse af i vand uopløselige materialer, der er nyttige til en lang række formål, som beskrevet i Stoner et al. US patentskrift nr.

15 2.901.457. Som påpeget af Stoner et al. i spalte 4, linie 56-73, har det dér beskrevne reaktionsprodukt altid i alt væsentligt de samme egenskaber og indeholder de to polymere komponenter i de samme forhold, uafhængigt af forholdene af de to, som anvendtes til fremstillingen af produktet.

20 Blandingerne ifølge den foreliggende opfindelse har derimod varierende egenskaber og mængder af komponenter, afhængig af udgangsmaterialernes forhold.

Der er tidligere beskrevet et trykfølsomt klæbestofmateriale, som er en blanding af en poly(N-vinyllactam) med visse acrylestercopolymerer af forholdsvis lav molekylvægt. Der er

25 også i US patentskrift nr. 4.300.820 beskrevet et meget vand-sorberende materiale, som er en blanding af en stor mængde af en poly(N-vinyllactam) med visse copolymerer.

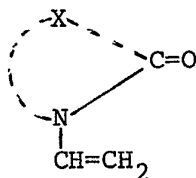
Det har nu vist sig, at højmolekylære copolymerer af ethyl- eller butylacrylatet eller blandinger deraf med sure ethyleniske monomere, hvori den sure gruppe er sulfonisk, fosfonisk eller carboxylisk, hvilke copolymerer er termoplastiske, kan omdannes til ikke-klæbrige, ikke-adhæsive, kraf-

30

tige og seje elastomere materialer uden tab af termoplasti-  
 citet, ved at de copolymerer blandes med en poly(N-vinyllac-  
 tam), idet den samlede blanding indeholder fra 2 til 15 vægt%  
 poly(N-vinyllactam). Man har ikke tidligere kunnet tilveje-  
 5 bringe acryliske elastomere, der forbliver permanent termo-  
 plastiske.

De copolymerer, som anvendes i forbindelse med den forelig-  
 gende opfindelse, har høje molekylvægte fra ca. 600.000 til  
 1.000.000 og mere, har glasovergangstemperaturer fra  
 10  $-10^{\circ}\text{C}$  til  $-50^{\circ}\text{C}$ , og er copolymerer af ethyl- eller butyl-  
 acrylat eller blandinger deraf med ethyleniske monomere in-  
 deholdende en sur gruppe, som er carboxylisk, sulfonisk el-  
 ler fosfonisk, såsom acryl- eller methacrylsyre, croton-  
 syre, maleinsyre, 2-sulfoethylmethacrylat og 1-phenylvinyl-  
 15 phosphonsyre. Syregruppen i den ethyleniske monomer er for-  
 trinsvis carboxylisk, idet acrylsyre er det bedste valg af  
 sur monomer. Mængden af copolymeriserbar ethylenisk syre-  
 holdig monomer i den copolymerer kan variere fra 2 til 10  
 vægt% af den copolymerer, idet resten er ethyl- eller butyl-  
 20 acrylat.

N-vinyllactamerne, hvoraf polymerer kan anvendes i forbindel-  
 se med den foreliggende opfindelse, omfatter de med formlen



hvor X betegner en alkylenbro med 3-5 carbonatomer, såsom  
 25 1-vinyl-2-pyrrolidon, 1-vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, 1-vinyl-  
 2-piperidon og N-vinyl- $\epsilon$ -caprolactam, de polymerer kan have  
 molekylvægte fra 10.000 til 1.000.000 eller mere. Polymerer  
 af 1-vinyl-2-pyrrolidon, dvs. de, hvor X betegner  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  
 foretrækkes. Mængden af polymer N-vinyllactam i blandingen

kan variere fra 2 til 15 vægt% af den samlede blanding af polymere. Vægtprocenten af poly(N-vinyllactam) baseret på den samlede vægt af polymer og copolymer er fortrinsvis fra 5 til 15.

5 De i blandingen ifølge den foreliggende opfindelse anvendte copolymere kan fremstilles ved hjælp af sædvanlige polymerisationsprocesser i emulsion, i opløsning eller i massen. De kan variere fra 600.000 til 1.000.000 eller mere med hensyn til molekylvægt, fortrinsvis fra 750.000 til 1.000.000 eller mere. Poly(N-vinyllactamerne), der blandes med de co=  
10 polymere, kan også fremstilles ved hjælp af sædvanlige metoder og er i vid udstrækning i handelen.

Blandingerne kan fremstilles ved at sammenblende opløsninger af de copolymere og af de polymere N-vinyllactamer i alle ønskede bærere eller opløsningsmidler, der er  
15 blandbare med hinanden, hvorefter bæreren eller opløsningsmidlet fjernes, f.eks. ved fordampning. Det er også muligt at blande den copolymer med den polymer ved hjælp af sædvanligt blandingsudstyr, såsom en tovalsemølle eller en ekstruder.

20 Selv om forskellige polymere eller copolymere normalt anses for at være uforligelige med hinanden, når de blandes, og ude af stand til at danne en homogen blanding med egenskaber, der er forskellige fra hver af komponenternes, er blandingerne ifølge den foreliggende opfindelse optisk klare og trans-  
25 parente uden nærværelse af fyldstoffer og lignende additiver, hvilket er tegn på, at blandingerne er homogene i det mindste i den udstrækning, at der ikke af nogen komponent findes særskilte partikler med en diameter på over 4.000 Å.

På grund af termoplasticiteten af blandingerne  
30 ifølge den foreliggende opfindelse, kan de formes gentagne gange ved blot at opvarme til forhøjede temperaturer, f.eks. 170-200°C, og udsætte dem for tryk, som f.eks. i en form

eller i en ekstruderdyse. Ved afkøling til stuetemperatur er de formede genstande, der er fremstillet af blandingerne, transparente, ekstremt seje og med elastisk karakter. De kan strækkes til mindst 500% af deres oprindelige længde, hvorfra de hurtigt genantager deres oprindelige længde, når spændingen ophæves.

Blandingerne har væsentligt forøget trækstyrke og elasticitetsmodul og noget formindsket forlængelse i modsætning til de ikke blandede acrylatcopolymerer. Størrelsesordenen af disse egenskaber af blandingerne afhænger af mængden af sur comonomer, molekylvægt af den copolymer, den relative mængde af poly(N-vinyllactam) til copolymer og molekylvægten af poly(N-vinyllactamen). En forøgelse af størrelsesordenen af de ovennævnte variable resulterer i en forøgelse af blandingens trækstyrke.

For at opnå ønskelige egenskaber og holdbarhed af blandingerne, kan det være ønskeligt, hvis der i blandingen foruden den polymere N-vinyllactam og den copolymer, indgår sædvanlige stabilisatorer, pigmenter, fyldstoffer og andre hjælpestoffer.

Disse blandinger er særligt velegnede til acceptabel brug i et miljø, hvor der er påvirkning af svovlmodificerede olier ved forhøjede temperaturer, og under hvilke betingelser de umættede gummier, der er i handelen, ikke slår til. De acryliske elastomere, som en klasse, anbefales ikke til anvendelse i vand, damp eller vandopløselige stoffer, såsom methanol eller ethylenglycol. En vigtig applikation af disse blandinger er som pakninger og forseglinger til automobilmotorer og andre maskiner.

De følgende specifikke eksempler er beregnet til nærmere at belyse karakteren af den foreliggende opfindelse.

Eksemplerne 1-6.

Copolymerer af ethylacrylat med tre forskellige mængder af acrylsyre blev fremstillet ved hjælp af konventionelle opløsningspolymerisationsmetoder ved opløsning af de ønskede mængder (40% fast stof) af monomere i ethylacetat og ved som polymerisationsinitiator at anvende en ringe mængde (0,1 vægt% af de monomere) af en fri radikal danner såsom benzoylperoxid eller 2-t-butylazo-2-cyanopropan. Polymerisationen blev gennemført ved 80-90°C til en høj omdannelsesgrad. Maksimal molekylvægt bestemt ved gelpermeationskromatografi og spænding-deformation-egenskaber som bestemt ved hjælp af ASTM-metode D-412 var som følger:

## Ethylacrylatcopolymerer

De copolymerer 1-3 har henholdsvis glasovergangstemperaturen -21,4°, -20,5°C og -19,7°C.

Nr.	Vægt% acrylsyre	M. x 10 <sup>3</sup>	Trækstyrke i g/cm <sup>2</sup> ved			Brudforlængelse, %
			100%	300%	brud	
1	3	923	2671	3515	5976	1155
2	4	1076	2812	4991	7452	1285
3	5	1076	-	-	14201	670

Blandinger af de copolymerer med poly(vinylpyrrolidon), (molekylvægt 360.000), blev fremstillet ved at opløse passende mængder af den respektive copolymer og den polymerer i chloroform og derpå opvarme den resulterende opløsning ved 120°C under reduceret tryk til fordampning af opløsningsmidlet og efterladelse af en transparent fast polymer rest. De tørre polymerer blandinger blev så formet til 2-3 mm tykke plader i en presse opvarmet til 170°C og deres belastningsspændingsegenskaber bestemt ved hjælp af den samme ASTM-metode, som beskrevet ovenfor. Resultaterne var som følger:

Blanding af copolymer med poly(vinylpyrrolidon).

Copolymer nr.	Vægt% af poly(vinylpyrrolidon)	Trækstyrke i g/cm <sup>2</sup> ved			Brudforlængelse, %
		100%	300%	brud	
1	5	4429	7030	22707	706
1	10	5343	10967	35712	778
2	5	4710	9069	35712	1040
2	10	6327	14060	49562	738
3	5	7452	16099	39157	853
3	10	8436	21934	70019	773

Eksempel 7.

5 En copolymer af 97,5 vægt% af butylacrylat og 2,5 vægt% acrylsyre blev fremstillet ved at polymerisere de monomere i opløsning (50% fast stof) i tilbagesvalende ethylacetat under anvendelse af den samme initiator som i de foregående eksempler. Den resulterende copolymer med molvægt 900.000-1.000.000 og glasovergangstemperaturen  $-50^{\circ}\text{C}$  blev isoleret ved at opvarme opløsningen til  $120^{\circ}\text{C}$  under vakuum til fordampning af flygtige stoffer. En blanding af 8,57 g af den tørre copolymer og 0,95 g poly(N-vinyl-2-pyrrolidon) med en molekylvægt på 360.000 blev opløst i 50 ml chloroform, og opløsningen blev opvarmet til  $120^{\circ}\text{C}$  i vakuum til fordampning af opløsningsmidlet, hvilket efterlader det faste transparente blandede polymermateriale. Det blandede materiale blev formet til en plade som i de foregående eksempler. Den formede plade var transparent, sej og elastisk, men mere eftergivende end nogen af blandingerne ifølge eksemplerne 1-6.

20 P a t e n t k r a v.

-----

1. Termoplastisk, elastomer, optisk klar blanding af polymere, især til anvendelse som pakninger eller kapsler, hvil-

ken blanding består af (A) en copolymer indeholdende sure grupper, og (B) en poly-N-vinylactam og eventuelt sædvanlige tilsætningsstoffer, k e n d e t e g n e t ved, at copolymeren (A) er en højmolekylær copolymer af ethyl- eller  
 5 butylacrylat eller af blandinger deraf med fra 2 til 10 vægt%, beregnet på vægten af den copolymer, af en copolymeriserbar ethylenisk umættet monomer indeholdende en sur gruppe som er carboxylisk, sulfonisk eller fosphonisk, og at poly-N-vinyl-  
 lactamen (B) er en vandopløselig polymer af en vinylactam med strukturen



hvor X betegner en alkylenebro med 3-5 carbonatomer, idet den copolymer (A) har en molekylvægt på mindst 600.000 og en glasovergangstemperatur fra  $-10^{\circ}\text{C}$  til  $-50^{\circ}\text{C}$ , og den polymere (B) indgår i en mængde fra 2 til 15 vægt%, beregnet på blandingen  
 15 af de to polymere, og har en molekylvægt på mindst 10.000.

2. Blanding af polymere ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at X er  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .
3. Blanding af polymere ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den copolymer (A) er en copolymer af ethylacrylat  
 20 med en copolymeriserbar ethylenisk umættet monomer indeholdende en carboxylgruppe.
4. Blanding af polymere ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den copolymer (A) er en copolymer af butylacrylat med en copolymeriserbar ethylenisk umættet monomer indehold-  
 25 ende en carboxylgruppe.
5. Blanding af polymere ifølge krav 3 eller 4, k e n d e t e g n e t ved, at den ethylenisk umættede monomer er acrylsyre.

6. Blanding af polymere ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den copolymer (A) har en molekylvægt på mindst 750.000.

5 7. Blanding af polymere ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af den polymere (B) i blandingen er fra 5 til 15 vægt% af blandingen af de to polymere.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 2901457, 3975570.