

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

57802--

130/91

A

Eljárás imid-egységeket tartalmazó szegmentált kopolimerek
előállítására

ROHM and HAAS Company, Philadelphia, Pennsylvania,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1991. 01. 16.

Elsőbbsége: 1990. 01. 16. (464 803)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

Kivonat

A találmány szerinti szegmentált kopolimer egy vagy több olefin polimer szegmenst és egy vagy több imid tartalmu polimer szegmenst tartalmaz, és előnyösen alkalmazható poláros polimerekben vagy ezek keverékében lévő poliolefinek módosítására. A találmány szerinti kopolimer előállitható a megfelelő olefin polimer/(met)akrilát-észter polimer imidizálásával, előnyösen devolatilizáló extruderben, ammónia vagy primeramin jelenlétében, amelynek során ciklikus imid-csoportokat tartalmazó egy vagy több polimerszegmensből álló polimert kapunk^{nak.}~~unk.~~

an

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

21971

Képviselő:

DANUBIA SZABADALMI ÉS VÉDJEGY IRODA KFT.

Budapest

130/91
A

N&O₅ : C08F 255/02
C08G 73/10

Eljárás imid-egységeket tartalmazó szegmentált kopolimerek
előállítására

ROHM and HAAS Company, Philadelphia, Pennsylvania,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

Feltalálók:

ILENDA Casmir Stanislaus, Holland, Pennsylvania

MAXSON Patricia, North Wales, Pennsylvania

HARVEY Noel Gray, Landsdale, Pennsylvania

HALLDEN-ABBERTON Michael Paul, Maple Glen, Pennsylvania

COHEN Leslie Alan, Langhorne, Pennsylvania

GOLDMAN Theodore Daniel, Washington's Crossing,

Pennsylvania

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1991. 01. 16.

Elsőbbsége: 1990. 01. 16. (464 803)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

71763-5402/SL

A találmány tárgya olyan szegmentált kopolimer, amely poliolefin szegmenseket és ciklikus 5-6-tagu imid egységeket tartalmazó polimer szegmenseket tartalmaz, eljárás ezek előállítására, ezek más polimerekkel képzett keveréke, és ezen keverékek felhasználása.

A poláros vinil monomerek olefinekkel képzett véletlenszerű vagy szokásos kopolimerjeivel szembenálló szegmentált polimerek néhány éve ismertek. Különösen érdekesek a poliolefin alappal és erre ráoltott poláros polimer, így metil-metakrilát láncsal rendelkező ojtott kopolimerek. Az egyéb rendszerek, amelyeket gyakran szintén ojtott kopolimernek neveznek, és amelyekben egy poliolefin szubsztrátumra maleinsavanhidrid vagy akrilsav van ráoltva, a valóságban poliolefinre ráoltott oligomerek, ahol az oligomer egység hossza maleinsavanhidrid esetében mintegy egy, vagy akrilsav esetében nagyon rövid. Az ilyen szegmentált kopolimerek előnyösen alkalmazhatók poliolefinek felületi tulajdonságainak módosítására, mint például az amin-reaktív módosított gumik poliamidok inpakt módosításához, valamint a poliolefinek terjedelmének módosítására alkalmazott adalékanyagok.

A szegmentált polimerekkel kapcsolatban végzett legutóbbi fejlesztések során olyan szegmentált kopolimereket dolgoztak ki, amelyek poliolefinen, így polipropilénen vagy polietilénen metakrilát-észterből származó egységeket tartalmaznak, ahol a reakció körülmények beállításával a poli-metakrilát szegmens átlagos móltömegét 20 000 fölé állítják. Ezek a szegmentált polimerek előnyösen alkalmazhatók poli-

olefinek hajlítószilárdságának növelésére. Javitják továbbá a poliolefin alacsony íróhatás mellett jelentkező reológiai tulajdonságait anélkül, hogy károsan befolyásolnák a magas nyíróhatásnál jelentkező tulajdonságokat. Ilyen polimereket, valamint ezek poliolefinekkel és poláros polimerekkel kialakított keverékeit ismerteti a 335 649 számú európai közrebocsátási irat és 2120/90 számú dán szabadalmi bejelentés.

Hasonló eljárással állíthatók elő lényegében metakrilát-észterekből származó egységekből álló szegmenseket tartalmazó szegmentált kopolimerek elastomer poliolefinekből, így etilén/propilén kopolimerekből vagy etilén/propilén/konjugálatlan dién (EPDM) terpolimerekből kiindulva, ahol a szegmentált polimetakrilát lánc szintén nagymolekulájú. A kapott anyag előnyösen alkalmazható diolefinek, valamint más hőre lágyuló műanyagok, így polivinilklorid módosításához. Ilyen szegmentált polimereket ismertet a 2120/90 számú dán szabadalmi bejelentés.

A fent ismertetett ojtott és blokk szegmentált kopolimerek felhasználhatók továbbá poláros és nempoláros polimerek keverékeinél az összeférhetőség javítására.

A poliolefin szegmenshez kapcsolódó szegmensben metakrilát-észter egységeket tartalmazó szegmentált kopolimerek hátránya, hogy poliolefinekkel keverve és a metakrilát szegmens üvegesedési hőmérsékletéhez közel eső vagy azt meghaladó hőmérsékleteken vizsgálva elveszítik a hajlítószilárdságra vagy más hőérzékeny tulajdonságra gyakorolt hatékony-

ságukat. A keverék merevsége jelentős mértékben lecsökken, és így kevésbé használható nagy megterheléssel járó célokra, még akkor is, ha a poliolefin megtartja a kristályosságával összefüggő tulajdonságokat. Szükség van tehát arra, hogy a nem olefines szegmentált lánc üvegesedési hőmérsékletét megnöveljük. A fokozott hőtűrőképesség előnyös a szegmentált kopolimer poláros és nempoláros polimerekkel képzett keverékeiben is. Egy második hátrány, hogy nem valamennyi poláros polimer kompatibilis a főként alkil-metakrilát egységekből álló szegmentált láncot tartalmazó kopolimerekkel. Szükség van olyan szegmentált kopolimerek előállítására, amelyek poláros szegmense megfelelő kompatibilitást mutat a poláros polimerek nagyszámu képviselőjével. A fenti hátrány kiküszöbölése igen fontos a poláros és nempoláros polimerek keverékeinél a kompatibilitás javítása érdekében.

Az 5- vagy 6-tagu imid-gyűrűvé átalakítható szegmenseket tartalmazó szegmentált kopolimerek ismertek az etilén/propilén kopolimerre ojtott maleinsavanhidrid oligomer, a butadién/sztirol gumira ojtott metilén-metakrilát polimer, és különböző elasztomerekre, így etilén/propilén kopolimerre ojtott sztirol/maleinsavanhidrid kopolimer vonatkozásában. Az 1. példában az ojtott oligomer vagy monomer nem terjed ki az olyan hosszuláncu szegmensekre, amelyek hossza elegendő ahhoz, hogy kompatibilis polimerekkel képzett keverékekben kölcsönhatást váltson ki. A 2. példában az ojtott butadién/sztirol elasztomerek olyan anyagot eredményeznek, amely nem eléggé ellenálló, és normál körülmények között, elő-

sorban további keverés esetében oxidációs bomlást és hőbomlást szenvednek. A 3. példában az ojtott láncban legalább 60 tömeg% vinilaromás monomerre van szükség, amelynek következtében csökken a lánc ultraibolya sugárzással szembeni ellenállása, és bizonyos mértékben a poláros gyantákkal szembeni kompatibilitása is.

Azt találtuk, hogy az olyan szegmentált kopolimerek, amelyek poliolefin szegmenst, így polipropilén, polietilén vagy etilén/propilén gumyszerű kopolimert, valamint lényegében, előnyösen legalább 80 tömeg% mennyiségben metakrilát-észterből származó egységeket, és adott esetben sav, amid vagy anhidrid csoportokat tartalmazó szegmenst tartalmaznak, ammóniával vagy aminnal, előnyösen alkilaminnal, különösen előnyösen metilaminnal reagáltathatók, és így a nem poliolefin szegmensben imid egységek alakíthatók ki. Azt találtuk továbbá, hogy imid egységként előnyösen alkalmazható a glutarimid egység, valamint a maleinsavanhidrid, maleinsav, maleinsav-monoészter, vagy maleinsav-diészter imidizálásával előállítható maleinimid egység, amelyek a találmány értelmében előnyösen felhasználhatók.

Azt találtuk továbbá, hogy ez az átalakítás különböző eljárásokkal megvalósítható, például oldatban vagy vizes szuszpenzióban végzett reakcióval, de előnyösen úgy járunk el, hogy a szegmentált kopolimert extruderen hajtjuk keresztül, ahol ammóniával vagy aminnal érintkeztetjük.

Azt találtuk továbbá, hogy az imid egységek mellett sav és/vagy anhidrid egységeket is tartalmazó polimer lánc al-

kilezőszerrel tovább reagáltatható, és így csökkenthető a sav és/vagy anhidrid egységek mennyisége. Azt találtuk továbbá, hogy a poliolefin szegmenseket és imid egységeket tartalmazó szegmenseket tartalmazó szegmentált kopolimerek poliolefinekkel keverve előnyös tulajdonságokkal rendelkező új készítményt képeznek. Azt találtuk továbbá, hogy a poliolefin szegmenseket és imid egységeket tartalmazó szegmenseket tartalmazó szegmentált kopolimerek olyan poláros polimerekkel is keverhetők, amelyek kompatibilisek a hasonló, de nem szegmentált imid polimerekkel, és így szintén értékes tulajdonságokkal rendelkező új készítményeket kapunk. Azt találtuk továbbá, hogy a poliolefin szegmenseket és imid egységeket tartalmazó szegmenseket tartalmazó szegmentált kopolimerek nem poláros polimerek, és olyan poláros polimerek keverékével is keverhetők, ahol a poláros polimer hasonló, de nem szegmentált imid polimerekkel kompatibilis, és így szintén értékes tulajdonságokkal rendelkező új készítményeket kapunk.

A találmány tárgya tehát szegmentált kopolimer, amely

a) legalább egy poliolefin szegmenst, és

b) legalább egy polimer szegmenst tartalmaz, ahol a polimer szegmens átlagos móltömege legalább 20 000, és (a) vagy (b) általános képletű imid egységeket tartalmaz, a képletekben

n értéke 0 vagy 1,

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-20 szénatomos alkilcsoport, és

R^3 jelentése hidrogénatom, alkilcsoport, szubsztituált alkilcsoport, cikloalkilcsoport, szubsztituált cikloalkilcsoport, alkil-aril-csoport, szubsztituált alkil-aril-csoport, arilcsoport, szubsztituált arilcsoport, aralkilcsoport, szubsztituált aralkilcsoport, heterociklusos csoport vagy szubsztituált heterociklusos csoport,

azzal a megszorítással, hogy a vinilaromás monomer egységek mennyisége legfeljebb 60 tömeg% és a maleinimid egységek mennyisége legalább 40 tömeg%.

A találmány szerinti szegmentált kopolimer lehet blokk kopolimer vagy ojtott kopolimer. A blokk kopolimer olyan kopolimer, amelyben a homopolimer vagy szokásos kopolimer szegmenseit jelző A és B egységek az A_1-B_1 , az $A_1-B_2-A_1$, az $A_1-B_1-A_2$, a $B_1-A_1-B_1$, a $B_2-A_1-B_1$, $A_1-B_2-A_2-B_2$, $A_1-B_1-A_2-B_2$ és hasonló elrendezést mutatnak, ahol A és B kovalens kötéssel kapcsolódik. Az A_1 , A_2 , A_3 és B_1 , B_2 , B_3 , stb. egységek összetételükben hasonlóak lehetnek, de a móltömegben eltérést mutathatnak. A csak egy vagy néhány kis molekula hozzákapcsolásával módosított polimerektől történő megkülönböztetés érdekében az A és B egységek móltömegük vonatkozásában szintén polimernek minősülnek, vagyis legalább 10 monomer egységet tartalmaznak.

Az ojtott kopolimer olyan polimer, amelyben egy $P-(P)_n-P$ képlettel ábrázolható poliolefin törzshöz, a képletben

P jelentése monomerből származó egység, egy vagy több A polimerlánc kapcsolódik, és így (c) képletű

szerkezetet képeznek.

A találmány szerinti szegmentált kopolimer poliolefin szegmenseket és lényegében metakrilát-észterből származó egységeket tartalmazó szegmenseket tartalmaz. Ezekre példaként említhető az etilén/butilén kopolimer szegmensek és polimetil-metakrilát szegmensek blokk kopolimerje, poli-propilén törzsön kialakított egy vagy több metil-metakrilát és metakrilsav kopolimer láncot tartalmazó ojtott kopolimer, polietilén törzsön kialakított egy vagy több metil-metakrilát és etil-akrilát kopolimer láncot tartalmazó ojtott kopolimer, etilén/propilén/norbornadién gumin kialakított egy vagy több metil-metakrilát homopolimer láncot tartalmazó ojtott kopolimer és hasonló.

A poliolefin szegmens lehet monoolefinből származó homopolimer, így etilén, propilén, n-butén vagy n-oktén homopolimerje, vagy egy vagy több olefin kopolimerje, így etilén/propilén kopolimer, vagy etilén/ α -olefin kopolimer, vagyis a lineáris, alacsony sűrűségű polietilének. A poliolefin szegmens viszonylag kis mennyiségben monoolefintől eltérő monomer egységeket, így vinilaromás, akrilmonomer vagy viniléter egységeket is tartalmazhat.

Alkalmazhatók továbbá a viszonylag nagy mennyiségű vinil-észterből, így vinil-acetátból származó egységet tartalmazó vinil-észter kopolimerek is. Bár a találmány nem terjed ki a lényegében diolefin (dién) monomereket tartalmazó polimerekre, viszonylag kis mennyiségű dién monomer, előnyösen nem konjugált dién monomer előfordulhat. Így

például az etilénből és propilénből álló terpolimer szegmens legfeljebb 10 tömeg% mennyiségben nem konjugált dién monomert, így etilidén-norbornént, norbornadiént, 1,4-pentadiént, 1,4-hexadiént vagy diciklo-pentadiént tartalmazhat.

Az olefin szegmens lehet kristályos, amorf, gumyszerű vagy viszonylag rideg. Sok szempontból, így poliolefinekkel képzett keverékek hajlítószilárdságának javításához előnyösek a legalább 50 000 és a könnyű előállítás érdekében legfeljebb 400 000 átlagos móltömegű poliolefin szegmens, de előnyösen alkalmazhatók a megadott határokon kívül eső móltömeget mutató poliolefin szegmenseket tartalmazó polimerek is.

Az imid egységet tartalmazó szegmens lehet teljesen imidizált, vagyis az imidcsoporttól eltérő csoportokból származó egységek mennyisége lehet nagyon alacsony, de előfordulhat az is, hogy más monomerből származó egységek is jelen vannak. Az imid egységek tömegaránya előnyösen 10-100 %, különösen előnyösen 40-100 %. A fenti szegmensben előforduló más egységekre példaként említhető a metakilát-észter, így alkil-, aril-, alkil-aril-, aralkil-, cikloalkil- és heterociklikus észter, valamint szubsztituált alkil-, aril-, alkil-aril-, aralkil-, cikloalkil- és heterociklusos észter, az akrilsav-észter, így etil-akrilát, a telítetlen anhidrid, így maleinsav-anhidrid, itakonsav-anhidrid, telítetlen sav, így metakrilsav, akrilsav, akril-oxi-propionsav, egyéb anhidrid, így metakrilsav-anhidrid, továbbá telítetlen amid, így metakrilamid. Az imidcsoporttól

eltérő csoportként előnyösen alkalmazható a metil-metakrilátból származó egység. Előfordulhatnak továbbá egyéb monomerek is, így vinilaromás monomerek, így sztril, alfa-metilsztirol, továbbá akril-nitril, vinil-észter és hasonlóak. Előnyös, ha az eredeti, imidizálás előtti szegmens nem tartalmaz az imidizálási reakcióban inert monomereket olyan mennyiségben, amely jelentős mértékben gátolná a ciklizációt vagy imidképzést.

A jelen találmány nem terjed ki olyan polimerekre, amelyekben az imid szegmensek láncra nagyon rövid, például amelyekben az imid szegmensek átlagos móltömege kisebb, mint 20 000. Ilyenekre példaként említhető a poliolefinre ráójtott maleinsav imidizálása, ahol a ráójtás általában csak egy szukcinsav-anhidrid egységet jelent. A találmány nem terjed ki továbbá az olyan szegmentált kopolimerekre, ahol az imid tartalmu szegmens maleinimid prekursor tartalmazó vinilaromás kopolimer imidizálásából származik. Ilyenekre példaként említhető a több mint 50 tömeg% sztírolt és legfeljebb 40 tömeg% maleinsav-anhidridet tartalmazó ojtott poliolefin kopolimerek, amely aminnal kezelve a megfelelő imiddé alakítható. A találmány szempontjából előnyös, hogy az imidizálandó szegmensben adott esetben előforduló vinilaromás szegmensek mennyisége legfeljebb 50 tömeg%. Az imid szerkezet egy 5- vagy 6-tagu gyűrű, amely a szegmentált polimerhez két vegyértékkel kapcsolódik, valamely nem-karbonil szénatomon keresztül. További megszorítás, hogy az imid szerkezet nem kapcsolódhat a nitrogénatomon keresztül. Így a

találmány olyan polimerekre terjed ki, amelyek kopolimerizált vagy utólag kialakított itakonsav-anhidrid egységeket, vagyis (b) általános képletű egységeket tartalmaznak, valamint amelyek szukcinimid vagy glutárimid gyűrűn alapuló, vagyis (a) általános képletű imid egységeket tartalmaznak, a képletekben

n értéke 0 vagy 1,

R^1 és R^2 jelentése hidrogénatom, vagy 1-20 szénatomos alkilcsoport.

Előnyösek azok az (a) általános képletű egységek, amelyek képletében

n értéke 1,

R^1 és R^2 jelentése metilcsoport,

illetve

n értéke 0,

R^1 és R^2 jelentése hidrogénatom.

R^3 jelentése hidrogénatom, 1-20 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncu alkilcsoport, így metilcsoport, butilcsoport vagy cetilcsoport, 1-20 szénatomos szubsztituált alkilcsoport, ahol a szubsztituens lehet halogénatom, (di)-alkil-amino-csoport, így trifluor-alkil-csoport, előnyösen trifluor-metil-csoport, 4-klór-alkil-csoport és 2-dimetil-amino-etil-csoport, adott esetben szubsztituált 4-7 szénatomos cikloalkilcsoport, így ciklohexilcsoport és 4-metil-ciklopentil-csoport, adott esetben szubsztituált arilcsoport, ahol a szubsztituens lehet például halogénatom, így fenilcsoport, 4-klór-fenil-csoport és 2-naftil-csoport,

aralkicsoport, így benzilcsoport és fenetilcsoport, alkil-aril-csoport, így 2-metil-fenil-csoport, vagy heterociklusos csoport, így tetrahydro-furfuril-csoport és N-metil-4-piperidinil-csoport. A szubsztituált alkil- vagy arilcsoportokra további példaként említhetők az aril- vagy alkil-szulfidok vagy -szulfonátok ($\text{RSO}_2\text{NH-}$ képletű csoport), valamint az R-O-CO- és RCO- képletű csoport, ahol

R jelentése alkilcsoport vagy arilcsoport.

A fent említett csoportok az RCOO- képletű csoporttal együtt az alkilcsoport és arilcsoport szubsztituenseként is szerepelhetnek. A heterociklusos csoportokra további példaként említhető az oxetanilcsoport, furanilcsoport, morfolinil-csoport, tiofeneilcsoport, tiazolinilcsoport. R^3 előnyös jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport.

Az imidcsoportokat tartalmazó nem poliolefin szegmens átlagos móltömege legalább 20 000. Az alsó határt az határozza meg, hogy a lánc a poláros polimerrel összekeverve a megfelelő kapcsolatokat kialakítsa, és az üvegesedési hőmérséklet felső határát megemelje. Az átlagos móltömeg felső határa előnyösen 100 000. Magasabb móltömegnél a polimer könnyen megfolyik, és bonyolulttá válik olyan szegmentált polimer előállítása, amely megfelelő kitermeléssel imidizálható. A megadott előnyös molekulatömeg intervallum azonban kis mértékben átléphető.

A poliolefin szegmensnek az imidcsoportokat tartalmazó szegmensre vonatkozó tömegaránya széles határok között változtatható, a végső szegmentált kopolimer tervezett fel-

használásától függően. Általában 10-90 tömegrész poliolefin szegmenshez 90-10 tömegrész imid polimer szegmens, előnyösen 30-70 tömegrész poliolefin szegmenshez 70-30 tömegrész imid polimer szegmens kapcsolódik.

A szegmensek száma szintén változtatható. Ojtott kopolimernél előnyös hatás biztosítható a poliolefin törzshöz kapcsolódó átlag egy ojtott láncsal. A szegmentált polimerben alkalmazhatunk egy-egy szegmenst is, de lehetséges az is, hogy minden poliolefin szegmenshez két vagy több imid polimer szegmens kapcsolódik. Alkalmazhatók ezenkívül ettől eltérő kombinációk is.

A nem poliolefin szegmensben maleinimid egységeket tartalmazó szegmentált polimer esetében a szegmentált szerkezet előállítható úgy, hogy a nem poliolefin szegmens előállításához egy maleinimid monomert, így maleinimidet, N-metil-maleinimidet, N-cetil-maleinimidet, N-ciklohexil-maleinimidet, N-fenil-maleinimidet vagy N-4-klór-fenil-maleinimidet kopolimerizálunk, amelyet egyidejűleg vagy külön lépésben a poliolefin szegmensekhez kapcsolunk, és így kialakítjuk a szegmentált kopolimert.

A különböző imid szerkezetek és összetételek, valamint a könnyű kezelhetőség érdekében előnyösen úgy járunk el azonban, hogy a ciklikus imidet az előzetesen előállított szegmensben utólag alakítjuk ki. Az ilyen szegmens, amely prekurzor szegmensnek nevezhető, vagy valamely ciklikus csoportot, előnyösen anhidrid csoportot tartalmaz, amely közvetlenül a megfelelő aminnal reagáltatva ciklikus imid-

csoporttá alakítható, vagy valamely nem-ciklikus csoportot tartalmaz, amely a ciklikus imid szerkezetté ciklizálható.

Az egyik megvalósítási mód szerint úgy járunk el, hogy metil-metakrilát/sztirol/maleinsav-anhidrid kopolimert polimerizálunk egy poliolefin jelenlétében az ojtásos kopolimerizálás reakciókörülményei között, és a szukcinsav-anhidrid gyűrűt tartalmazó ojtott kopolimert közvetlenül 4-klór-anilinnel reagáltatva 4-klór-fenil-szukcinimid gyűrűt tartalmazó szegmenst kapunk.

Egy másik megvalósítási mód szerint egy butadiénből előállított szegmenshez kapcsolódóan két polimetil-metakrilát szegmenst tartalmazó blokk kopolimert állítunk elő többlépéses anionos polimerizálással. A kapott blokk kopolimert nyomás alatt hidrogénezve polimetakrilát/poli(etilén/butilén)/polimetakrilát blokk terpolimerré alakítjuk, és ezt klórbenzolban 150 °C feletti hőmérsékleten ammóniával reagáltatjuk, és így olyan blokk terpolimert kapunk, amelyben az etilén/butilén szegmenshez kapcsolódóan két darab, glutárimid egységeket tartalmazó blokk található.

Egy harmadik megvalósítási mód szerint egy polipropilén vázra szénhidrogén oldatban 150 °C feletti hőmérsékleten fokozatos gyök képzés és folyamatos monomer adagolás mellett metil-metakrilát ojtott kopolimert állítunk elő. A kapott ojtott kopolimert egy devolatilizáló extruderben egy aminnal, így ammóniával vagy metilaminnal reagáltatjuk 200-250 °C közötti hőmérsékleten, és így glutárimid gyűrűt alakítunk ki.

Egy negyedik megvalósítási mód szerint egy etilén/pro-pilén/dién elasztomer jelenlétében metakrilsav polimert képzünk, és így ojtott kopolimert kapunk. Az ojtott kopolimert ezután egy devolatilizáló extruderben ammóniával reagáltatva (N-hidrogén)imid-csoportokat tartalmazó ojtott kopolimert kapunk.

Ez azt jelenti, hogy a szegmentált kopolimer előállításához a találmány értelmében úgy járunk el, hogy

a) olyan szegmentált kopolimert állítunk elő, amelyben legalább egy szegmens olefin polimert tartalmaz, és legalább egy szegmens olyan kopolimert tartalmaz, amelynek átlagos móltömege legalább 20 000, és legalább egy (d), (e) vagy (f) általános képletű egységet tartalmaz, a képletekben

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogén-atom, alkilcsoport, szubsztituált alkilcsoport, cikloalkilcsoport, szubsztituált cikloalkilcsoport, alkil-aril-csoport, szubsztituált alkil-aril-csoport, arilcsoport, szubsztituált arilcsoport, aralkilcsoport, szubsztituált aralkilcsoport, heterociklusos csoport, szubsztituált heterociklusos csoport vagy $-\text{CONR}^6\text{R}^7$ általános képletű csoport,

n értéke 0 vagy 1,

R^6 és R^7 jelentése hidrogénatom vagy alkilcsoport,

R^1 és R^2 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

b) az a) szerinti kopolimert R^3NH_2 általános képletű primeraminnal reagáltatjuk, a képletben

R^3 jelentése az 1. igénypontban megadott, és így legalább egy (d), (e) vagy (f) általános képletű egységet (a) vagy (b) általános képletű egységgé alakítunk,

c) a szegmentált kopolimert adott esetben a reagálatlan primeramin eltávolításával tisztítjuk,

d) a szegmentált kopolimert adott esetben alkilezőszerrel reagáltatva csökkentjük a sav vagy savanhidrid csoportból származó egységek mennyiségét,

e) a szegmentált kopolimert adott esetben szilárd formában izoláljuk.

A b) reakció bármely olyan módon megvalósítható, amely megfelelő körülményeket biztosít az imidképzéshez. A kiindulási polimer lehet szilárd, olvadék, oldat vagy vizes diszperzió formájában. Az amin adagolható gáz, szilárd vagy folyékony halmazállapotban. Az imidképzés mértékét a hőmérséklettel, nyomással, reakcióidővel és az alkalmazott amin mennyiségével szabályozhatjuk. Az amint általában feleslegben alkalmazzuk a kialakítható imidcsoportok számához képest. Előnyösen homogén közegben, így polimer olvadékban, vagy valamely más szegmentált kopolimer polimer oldatában dolgozunk, és az imidizálást intenzív kevertetés mellett legalább 150 °C hőmérsékleten végezzük. Előnyösen alkalmazható eljárást ismertet a 4 246 374 számú USA-beli szabadalmi leírás, amely azonban nem tér ki olyan polimerek előállítására, amelyek nem tartalmazznak poliolefin szegmen-

seket.

Megjegyezzük, hogy egyes szegmentált polimerek móltömegében változás állhat be az imidcsoport kialakításához szükséges meglehetősen súlyos hő- és nyiróhatás következtében. Így a polipropilént vagy metil-metakrilátot tartalmazó szegmens móltömege csökkenhet az aminnal történő reagáltatás során, és ezért a polimer a vártnál kevésbé befolyásolja a polipropilén olvadék szilárdságát, de továbbra is előnyösen alkalmazható kompatibilizáló szerként. Az imidizálási körülmények megfelelő beállításával, vagy glutárimid és olefin/metakrilsav ojtott kopolimer ismert stabilizálószerének, így fenilcsoportot, foszfitcsoportot vagy tiocsoportot tartalmazó vegyületnek adagolásával a móltömeg csökkenése szabályozható.

Az imidizált szegmentált kopolimerből a végső felhasználás előtt előnyösen eltávolítjuk az amin felesleget és a reakció melléktermékeit. Ez megvalósítható a polimer mosásával, oldással vagy kicsapással, vagy úgy, hogy az olvadt polimert egy devolatilizáló extruderen hajtjuk át, ahol a megfelelő mértékben beállított vákuum hatására az amin feleslege eltávozik. A polimer a reakcióelegyből tetszőleges módon izolálható. Eljárhatunk például úgy, hogy a polimert az oldat lehűtésével vagy megfelelő oldószer adagolásával kicsapjuk. Vizes diszperzió esetén a polimer szűrhető és mosható. Olvadék esetében a polimert egy extrúziós fuvókán hajtjuk át, és a polimer szálakat daraboljuk.

A poliglutárimid poláros polimerrel történő keverése

vonatkozásában a 4 727 117 számú USA-beli szabadalmi leírásra hivatkozunk. Eszerint ugyanis a poliglutarimidben lévő szabad sav és/vagy anhidridcsoportok felhasználás előtt megfelelő alkilezőszerrel részben vagy teljesen kiiktathatók. Ez az eljárás alkalmazható a találmány szerinti szegmentált polimereknél is. Előnyösen úgy járunk el, hogy az imidizálási reakciót úgy hajtjuk végre, hogy a primer aminnal történő reagáltatást, a tisztítást és az alkilezést egymás után izolálás nélkül egy devolatilizáló extruderben hajtjuk végre. A kapott polimer fokozott kompatibilitással rendelkezik egy sor poláros polimerrel szemben, vagy javult a hőstabilitása vagy a színe.

A fenti reakciósor megvalósítható olyan sorrendben is, hogy az imidizált szegmentált kopolimert poláros polimerrel vagy nempoláros polimerrel keverjük, elsősorban akkor, ha a szabad sav vagy anhidridcsoportok nem lépnek reakcióba, majd a keveréket egy vagy több egyéb poláros vagy nempoláros polimerrel kombináljuk.

A találmány szerinti szegmentált polimer előnyösen alkalmazható adalékanyagként poláros polimerekben, nempoláros polimerekben és poláros és nempoláros polimerek keverékében. Előnyös, ha a szegmentált polimer egyik szegmense kompatibilis a polimer mátrixszal. Így például glutarimid egységek polipropilén törzsre történő ráójtásával kapott szegmentált kopolimer felhasználható egy polipropilén mátrix tulajdonságainak módosítására, amelynek során javítják az olvadék szilárdságot, és hajlítószilárdságot, tinta megkötésére

alkalmas funkciós csoportokkal rendelkeznek, és elősegítik a polipropilén feldolgozását, ezen belül palackok, táblák, filmek és habosított termékek kialakítását. Ugyanez a szegmentált kopolimer felhasználható polietilén, így nagysűrűségű, alacsony sűrűségű, vagy lineáris alacsony sűrűségű polietilén módosítására is, de a polietilén módosítására előnyösen imidcsoportokat tartalmazó szegmensekből és polietilén szegmensekből álló szegmentált polimert alkalmazunk.

A találmány szerinti szegmentált kopolimerrel módosított polipropilén előnyösen alkalmazható különböző alakos testek, így csipesz, simitókés, kerítés, ajtókeret, csatorna, levezetőcső, bordás tető, ajtó- és ablaktömítés, ablakkeret, zsalu, védőszalag, például autók számára, valamint szerelvények, szigetelt vezetékek, képkeret, vízlevezetőcső, szemétdobócső, elektromos vezetékek, csővezetékek, faburkolat, védőperem, például autók számára, önmozgó bélés, szerelvényrészek, így vezetékek, zsanér, perem, tálca, valamint sarokvédő, szivószál, vályu, bordás tömlő, támasztórúd, így növények részére, sibot és hasonló előállítására.

Szegmentált kopolimerek hozzákeverésével javítható továbbá a poliolefin magképzése, valamint reológiai viselkedése.

Igy a poliolefin keverékekből hő hatására kialakított termékek, így csészék, edények, palackok, burkolóanyagok, dobozszerű cikkek, panelok, betűformák, tálcák, mozgó alkatrészek, szerelvényalkatrészek, hűtőszekrényajtók, hűtőszekrény vezetékek, zuhanytálak, szerkezeti alkatrészek,

lakásfelszerelési eszközök, vödrök, vízvezeték szerelvények, többbrétegű szerkezetek és hasonlóak eltűnnek az egységes falvastagság és forma vonatkozásában.

A szegmentált kopolimert tartalmazó és lap vagy film formájában feldolgozott termékek előnyösen alkalmazhatók élelmiszer csomagoló anyagként, buborékos csomagoló anyagként és hő hatására formázott termékek kialakításához. A módosított poliolefin keverék felhasználható továbbá buborékos film simításához is.

Ezek a keverékek alkalmazhatók továbbá buborékos ömledékből előállított termékekben is, így üzleti gépek alkatrészeiben, autóalkatrészekben, hűtőfolyadék tulofolyótartályokban, nagy teherbirású palackokban és csomagolóanyagokban. Habosított készítményekben, ahol a gázzal kialakított sejtszerkezet csökkenti a fajlagos tömeget, a szegmentált kopolimerek növelik az olvadék szilárdságát, és így elősegítik a habosított szerkezet megtartását. Az ilyen keverékek különböző célokra felhasználhatók, példaként említhetők a fautánzatok, ülések, párnák, csomagolóanyagok, padlószőnyegek, eldobható tálcák, hangszigetelés, sterilizálható tálcák, gyors ételek, mélyfagyasztott ételek és levesek tartóedényei, eldobható csészék és fedelek, polcok, ütköző felületek, kéményvezetékek, védőszigetelések, kormánykerék szigetelések, belső borítások, csónak és vitorlás fedélzet, játék, szerelvény, padozat, virágcserep, szigetelés, szőnye alj, hézagfeltöltők, térelválasztók, szegőlécek, diszpadlók, kábelszigetelés, vízvezetékcső és esővíz csa-

torna, és hasonlók.

A találmány szerinti szegmentált kopolimerekkel módosított poliolefin keverékek injektált olvadék módszerrel is feldolgozhatók, példaként emlithetők a játékok, vezeték, mozgó alkatrészek, így szivattyu alkatrészek, víztároló edények, ventillátorkerekek, kapcsológombok, ajtókilincsek, egészségügyi eszközök, így csészek, edények, fecskendők, tartóedények, csomagolóanyagok, szerelvényalkatrészek, szennyestartók, kazettatartók, orsók és dugaszok.

A poliolefinek feldolgozásánál általánosan alkalmazott forgó és bélyegzőszerű mintázó eszközök használata szintén javitható a találmány szerinti szegmentált kopolimerekkel. A polipropilén vagy polietilén, előnyösen polietilén szegmenseket és imid egységeket tartalmazó szegmenseket tartalmazó szegmentált kopolimerek előnyösen alkalmazhatók polietilén keverékekben a megolvasztott, extrudált, buborékoksan megolvasztott vagy kallenderezett anyag, így tábla, dob tartóedény vagy palack, valamint a módosított polipropilén fent felsorolt felhasználási területeinél említett termékek ridegségének javítására.

A találmány szerinti imidizált szegmentált kopolimerekkel módosítható további poliolefinekre példaként emlithetők a polibutének, így poli(butén-1), poliizobutilén és hasonló, poli(4-metil-pentén-1) és hosszú szénláncu alkénekből származó poliolefinek, etilén és propilén más olefinekkel vagy nem konjugált diénekekkel képzett kopolio-

merjei.

A találmány szerinti szegmentált kopolimerek előnyösen keverhetők olyan poláros polimerekkel is, amelyekkel az imid szegmens kompatibilis. Az ilyen keverékek előnye, hogy általában kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkeznek, ami lehet például előnyös olvadék viszkozitás, nagyobb időjárás állóság, nagyobb ütésállóság, jobb nyújthatóság, és nagyobb oldószer rezisztencia. Az ilyen keverékekre példaként említhető az etilén/propilén vagy etilén/propilén/dién gumyszerű polimerre felvitt poli(metil-metakrilát) imidizált ojtott kopolimer és poláros termoplasztikus polimerek, így poli(vinil-klorid) keveréke, poli(metil-metakrilát) és a glutárimid csoportokat tartalmazó szegmenssel kompatibilis összetételű sztírol/akril-nitril kopolimer keveréke, valamint glutárimid egységeken alapuló mátrix kopolimer, így metil-metakrilát polimer metilaminnal Kopcsik módszerével végzett kezelésével előállított polimer, amelyek kitűnnek a megolvasztott vagy extrudált termék ütésállóságával, további példaként említhető a polipropilénre ráojtott poli(alkil-metakrilát/alkil-akrilát) imidizált kopolimer és termoplasztikus polimer keveréke, ami csökkenti a keverék vízfelvételét és javítja a feldolgozhatóságát. A szegmentált kopolimerek keverhetők továbbá polipropilén vagy polietilén hulladékkal vagy poláros polimer, így poli(vinil-klorid) vagy polietilén-tereftalát hulladékkal, ahol a fizikai tulajdonságok javításával elősegíti a hulladék ismételt felhasználását, például bálakötözőanyagként vagy dobok és

dobozok formázószerszámaként.

Bizonyos esetekben előnyös, ha az imid szegmens sav és anhidrid tartalmát alkilezőszerrel a 3-4. példában megadott módon kezelve csökkentjük, vagy lényegében megszüntetjük. Az ilyen csökkentett savtartalmu szegmentált kopolimer bizonyos poláros polimerekkel szemben jobban kompatibilis, mint ezt a csökkentett savtartalmu nem-szegmentált imidizált polimerek vonatkozásában a 4 727 117 számú USA-beli szabadalmi leírás a 9. oszlop 15. sora és a 10. oszlop 17. sora között részletesen kifejti.

Ha azonban az imid szegmens további reakcióképes funkciós csoportokat, így savcsoportokat vagy anhidrid csoportokat tartalmaz, az imidizált szegmentált kopolimer az ilyen sav vagy anhidrid csoportokkal reakcióképes csoportokat tartalmazó poláros polimerekkel keverhető. Így például az amin végcsoportot tartalmazó polikaprolaktám reagál az ilyen csoportokkal, amely reakció a 335 649 számú európai közrebocsátási iratban ismertetett módon katalizálható vagy katalizátor segítségével megfelelő konverzióig elvihető. Így a találmány szerinti imidizált szegmentált kopolimer, elsősorban a savcsoportot és/vagy anhidrid csoportot tartalmazó kopolimer előnyösen keverhető poliamidokkal, elsősorban amin végcsoportot tartalmazó poliamidokkal, amely keverék kitűnik magas olvadákvizkozitásával, elsősorban alacsony nyiróerő hatása közben mért viszkozitásával, és így előnyösen alkalmazható a hővel történő formázáshoz és a buborékos olvadék rendszerű feldolgozáshoz. A

találmány szerinti szegmentált kopolimerrel kevert vagy reagáltatott nylon polimerek felhasználhatók továbbá az alábbi célokra: Mozgó alkatrészek, kerékbevonatok, gépjárműkárpit, szerszám, irodagépek burkolata, biciklikerek, tekebábu, teniszkeret és egyéb szórakoztatási eszközök. Az olyan szegmentált polimerek, amelyekben az egyik szegmens valamely elasztomer, így etilén/butilén kopolimer, és a másik szegmens imid funkciós csoportokat tartalmaz, előnyösen sav és anhidrid funkciós csoportokkal együtt, előnyösen alkalmazhatók poliamidok, elsősorban amin végcsoportot tartalmazó poliamidok ütésállóságának módosítására.

Hasonló célokra alkalmazhatók a szegmentált kopolimerek poliészterekkel, így polietilén-tereftaláttal vagy polibutilén-tereftaláttal képzett keverékei. A javított olvadákszilárdság, hajlítómodulus, hőtorzulási hőmérséklet és vízállóság következtében ezek a keverékek előnyösen alkalmazhatók csomagolóanyagként és buborékos ömledékből előállított termékekhez. Gumiszerű szegmenseket tartalmazó szegmentált kopolimerek alkalmazásával növelhető az ütésállóság is.

A gumiszerű szegmenseket tartalmazó szegmentált polimerek keverhetők sztírol/akrilnitril polimerrel, és így az ABS-hez hasonló tulajdonságokat, de jobb időjárásállóságot kapunk. Hasonló eredményeket kapunk, ha a gumiszerű szegmenseket tartalmazó imidizált szegmentált kopolimerrel a PVC-ben alkalmazott butadién alapú ütésállóságot módosító adalékanyagot, vagy akril polimerekben ütésállóság javítására szolgáló

adalékanyagot, így keményített polimetil-metakrilátot vagy keményített alfa-metil-sztirol/metil-metakrilát kopolimert helyettesítünk.

A találmány szerinti szegmentált kopolimerek felhasználhatók továbbá egy poliolefin szubsztrátum és egy hordozó film közötti kötőréteg kompatibilitását növelő polimerként, ahol a hordozó film lehet nylon vagy glutárimid vagy etilén/vinil-alkohol kopolimer. Az utóbbi rendszer, például a polipropilén és poli(etilén/vinil-alkohol) lemezek között csak gyenge adhézió jelentkezik, ezért a mindkét réteggel kompatibilis szegmenseket tartalmazó polimer jelentős mértékben javítja a rétegek közötti tapadóerőt.

A találmány szerinti szegmentált kopolimer felhasználható továbbá nem-poláros és poláros polimerek keverékében is a kompatibilitást növelő szerként, amennyiben a szegmentált kopolimer szegmensei kompatibilisek az adott poláros és nem-poláros polimerekkel. Így például a polipropilénből és imidizált polimetil-metakrilátból álló ojtott kopolimer felhasználható a polipropilén és poliamid vagy poliészter keverékek kompatibilitásának és fizikai tulajdonságainak javítására.

Az imid szegmenseket tartalmazó találmány szerinti szegmentált polimerek, elsősorban a poliglutár imid szegmenseket tartalmazó polimerek keverhetők más, termoplasztikus polimerekkel is (a felsorolásban a kötőjel kevert polimerre, az egyszeres /-jel kopolimerre és a kettős /-jel ojtott vagy blokk polimerre utal): Butadién/szti-

rol/(met)akrilsav, sztirol/(met)akrilsav és (met)akrilsav többfokozatu polimer; butadién/sztirolgumi, etilén/propilén/dién gumi, poliamid, poliamid-többfokozatu polimer keverék, etilén/vinil-acetát, sztirol/akrilnitril, sztirol/akrilnitril-többfokozatu polimer keverék, sztirol/akrilnitril-etilén/propilén/dién gumi keverék, alfametil-sztirol/akrilnitril, alfametil-sztirol/sztirol/akrilnitril, alfametil-sztirol/metil-metakrilát/etil-akrilát, butadién//akrilnitril/sztirol, polikarbonát, polikarbonát-többfokozatu polimer keverék, polibutilén-tereftalát, polibutilén-tereftalát-polikarbonát keverék, polibutilén-tereftalát-többfokozatu polimer keverék, polibutilén-tereftalát/politetrahidrofuran, polivinil-klorid, polivinil-klorid-többfokozatu polimer keverék, polivinil-klorid-(met)akrilát keverék, klórozott polivinil-klorid, akrilnitril/(met)akrilát-többfokozatu polimer keverék, akrilnitril/(met)akrilát/sztirol, epiklórhidrin/biszfenol-A kopolimer (általános megnevezéssel fenoxi gyanta), polietilén-tereftalát vagy más polialkilén-tereftalát, polietilén-tereftalát-glikol módosított polimer, polietilén-tereftalát-polikarbonát keverék, polikaprolakton, poliarilát, biszfenol-A izoftálsavval és/vagy tereftálsavval képzett kopolyésztere, poli(met)akrilát, poliacetál, polisztirol, ütésálló polisztirol, sztirol/maleinsavanhidrid, sztirol/maleinimid, poliolefin, polivinilidén-fluorid, polivinilidén-fluorid-többfokozatu polimer keverék, cellulóz polietilén-oxid, poliamid-imid, poliéter-észter, poliéter-észter-amid és poliéteramid, polifenilén-

-szulfid, polifenilén-oxid, poliszulfon, polifenilén-oxid-polisztírol keverék, polifenilén-oxid-ütésálló polisztírol keverék, polivinilidén-klorid, polivinilidén-klorid/(met)akrilnitril, polivinilidén-klorid/(met)akrilát, polivinil-alkohol, etilén-vinil-alkohol kopolimer, polivinil-acetát, poliéter-éter-ke-ton, poliéter-imid, termoplasztikus poliimid és más polimerek. Alkalmazhatók továbbá a különböző részeket kombináló véletlenszerű vagy blokk kopolimerek, és a fenti polimertípusok imidizált szegmentált kopolimerekkel kialakított hármas vagy magasabb keverékei.

A mátrix polimerrel szemben mutatott kompatibilitás javítása érdekében megfelelő változtatások hajthatók végre a szegmentált kopolimer bármely fázisának összetételében. Így például előnyösen polietilén szegmenseket alkalmazunk akkor, ha a kopolimert polietilén mátrix polimerrel keverjük. Hasonlóképpen előnyösen R^4 helyén magasabb szénláncu alkilcsoportot tartalmazó kiindulási anyagból előállított és a végtermékben a fenti csoportot megtartó szegmentált kopolimert, vagy R^3 helyén magasabb szénláncu alkilcsoportot tartalmazó szegmentált kopolimert alkalmazunk, ha a kopolimert mátrix polimerként biszfenol-A polikarbonáttal keverjük. Ennek során előnyösen olyan alkilcsoportot alkalmazunk, amely nem befolyásolja káros irányban a feldolgozási hőmérsékletet, ilyenre példaként említhető a ciklohexilcsoport és izobornilcsoport.

Az imidizált szegmentált kopolimer és más polimerekkel kialakított keveréke üvegszál vagy más szál as anyag, töltő-

anyag vagy merevítőanyag, így talkum vagy más ásványi anyag, üveggyöngyök és fémrészecskék adagolásával módosítható. Az imidizált szegmentált kopolimer általában jól tapad az üveg-szálakhoz és más szervetlen töltőanyagokhoz. Az imidizált szegmentált kopolimer és keveréke tulajdonsága tovább módosítható például lángállósítószer, habosítószer, antioxidáns, hőstabilizáló, pigment, szétterülést javító anyag, kenőanyag, antistatikus szer, vezetőanyag, UV-stabilizáló és hasonló adalékanyag hozzákeverésével.

A találmány szerinti imidizált szegmentált kopolimerrel kompatibilizált olefin polimer és poláros polimer keverékek különböző célokra felhasználhatók. Megfelelő keménységgel, hőállósággal, feldolgozhatósággal, alacsony nedvességfelvétellel, jó felületi megjelenéssel, kémiai ellenállósággal, csuszásállósággal és hasonló tulajdonságokkal rendelkező kombinációk állíthatók elő, amelyek tulajdonságai megfelelő adalékanyagokkal, valamint időjárás és sugárzásállóságot biztosító vegyszerekkel fokozhatók. A kompatibilizáló hatású szegmentált kopolimer jelenléte bizonyos esetekben javítja a keménységet, az olvadákszilárdságot, és csökkenti a gáz- és folyadékáteresztő képességet. A keverékek buborék olvadékos módszerrel, hőformáló eljárással és injekciós olvadék módszerrel feldolgozhatók.

Ezek a keverékek felhasználhatók gépjárművekben, így autókban, buszokban, teherautókban és motorkerékpárokon, ahol a felhasználási területekre példaként említhetők a következők: Műszerfal, tartópólc, belső szigetelés, ablak-

szigetelés, levegőventillátor, napellenző, kerékbevonat, spoiler, süllyesztett csomagtartó a pótkerék részére, fej-támasz, fogantyú, kartámasz, párkány, ülés háttámla, kormányemelő, lökhárító, védőrácszat, külső és belső borítás, rögzítőcsipesz, és bizonyos motortéren belüli szerelvények, így folyadéktartó edények, elosztóház, szelepfedél, gőz-szigetelés és hasonló. Hasonló felhasználási területek találhatók más közlekedési eszközökön is, így vasuton és repülőgépen, példaként említhető az ülés, ülésbevonat, egészségügyi eszközök, csomagtér, étkezőasztalka és stb.

A közlekedési eszközök mellett felhasználhatók továbbá szerkezeti anyagként is, példaként említhető: Ablak, ajtó, ablak- és ajtókeret, zsaluanyag, csővezeték, esőcsatorna, vízlevezetőcső, légkondicionáló vezeték, szifon, tömítés, kerítés, vasuti talpfa, műanyag téglá, betonszűrő, fém-szerelvények rögzítése, így szekrényzsánér, tengely, zár-mechanizmus, elektromos kivezető lemez, biztonsági csatlakozódugó, egészségügyi és fürdőszobai felszerelések, szekrények és hasonló, üzleti berendezések, így komputer-ház, billentyűzet, TV-doboz és hasonló, szerelvények, így hűtőszekrénypolc és ajtószigetelés, mosdótál, asztali háztartási eszközök, elektromos szigetelés, kéziszerszámok, így furógép, csiszoló- és fűrészgép háza, elektromos szerelési anyagok, így szerelési lap, lámpa, komputerállvány, rádiódoboz, hangszerek dobozai, zongorabillentyű, háztartási eszközök, szeméttároló, fényképzőgépház, hordozható magnó, videokészülékek háza, fűnyíró és hóeltakarító eszközök bur-

kolata, pázsitzegély, mosógép alkatrészek, aktatáska, bőrönd, redőny, szivattyu alkatrészek, elemes butor, kosár, tekegolyó, növénycserép és egyéb tartóedény, valamint nyílt szerkezetű tartóedény.

Egyes keverékek átlátszóak vagy áttetszőek, és így felhasználhatók poharak, italtartók, lencsék, laboratóriumi eszközök, átlátszó vagy áttetsző gyógyászati eszközök és átlátszó vagy áttetsző élelmiszer-csomagolóanyagok előállításához.

Felhasználhatók továbbá nem szövött textiliák előállításához, például ruházat, kötözőanyag, szőnyegalj, babahaj, heveder, cigarettaszűrő, szij, kötél, zsinór, sörte és pléd előállításához.

Felhasználhatók továbbá játékok és szórakozó eszközök előállításához, példaként említhetők a kisméretű öntött babák, játékautók, háromkerekű bicikli és biciklialkatrészek, építőjátékok, mágnes bevonat, szörfdeszka, csónakfedél, uszodai parafauszó, medenceszigetelés, frisbee, szánkó, sífelszerelés és játéktábla.

A találmány szerinti keverékek felhasználhatók élelmiszeripari célokra is, például élelmiszer és italtároló edényként, élelmiszer csomagoló anyagként, így teherbíró koextrudált filmként, például zsákok és más tartóedények, fagyasztható és melegíthető tárolóedények, mikrohullámu sütőbe alkalmazható edények és hasonló kialakításához. Alkalmazhatók továbbá az egészségügy területén is, így tárolóedényként, filmként, zsákként és hasonló célokra.

A találmányt közelebbről az alábbi példákkal világítjuk meg anélkül, hogy az oltalmi kör a példákra korlátozódna. Mennyiségi és koncentráció adatokat ellenkező értelmű megjelölés hiányában tömeg% egységben adjuk meg, a felhasznált reagensek kereskedelmi tisztaságuk. A polimer keverékek vizsgálatát közismert eljárásokkal az American Society for Testing Materials előírásai szerint végeztük. A táblázatokban a törésszilárdság értékeként a vizsgált anyag által a törési folyamatban elviselt legmagasabb terhelést adjuk meg a töréshez szükséges teljesítmény helyett.

1. példa

Ez a példa metil-metakrilát/etil-akrilát 95:5 kopolimernek polipropilénre történő ráójtásával kapott ojtott kopolimer előállítását mutatja be. Ennek során több eljárási lépést kombináltunk, és a gyökképzés sebességét 0,000070 mól/l/perc értékre állítjuk (gyökáram). A monomert és az iniciátort 120 percen keresztül adagoljuk, és az elméleti szilárdanyag tartalom (100 % konverzióra számolva) a reakció végén 50 %.

Hajlított lapátu turbinakeverővel ellátott 380 literes reaktorba 86,4 kg inert szénhidrogén oldószert (6-12 szénatomos 2-metil-alkánok elegye) és 34,5 kg polipropilén homopolimert (olvadékáram = 4) töltünk. Oxidénmentesítéshez a levegőt kiszivatjuk, majd légköri nyomással nitrogént vezetünk a reaktorba. Ezt háromszor megismételjük, majd 10,3 kPa nitrogénnyomást állítunk be, és az elegyet 2 órán keresztül 150 °C hőmérsékleten melegítjük. Ezután a nyomást

241 kPa értékre növeljük, és az elegyet további 3 órán keresztül 150 °C hőmérsékleten melegítjük. 15 perces adagolási idővel két oldatot adagolunk a reakcióelegyhez. Az egyik 59 g di(terc-butil)-peroxidot (DTBPO) tartalmaz 841 szénhidrogén oldószerben. A másik 0,32 kg etil-akrilátot és 6,14 kg metil-metakrilátot tartalmaz. Az első oldat kiegészítéseként 105 perc alatt további 103 g DTBPO-t és 1479 g szénhidrogén oldószert adagolunk. Egyidejűleg 105 perc alatt 2,26 kg etil-akrilátot és 43,0 kg metil-metakrilátot adagolunk. Az exoterm reakció hatására a hőmérséklet 160 °C értékre növekszik. Az adagolás befejezése után 5 kg szénhidrogén oldószert engedünk a reakcióelegybe.

A reakcióelegyet 30 percen keresztül a reaktorban tartjuk, majd egy második reaktorba visszük át, amely nyomás alatt és 150 °C hőmérsékleten van. Az adagolás közben 80 g ditercier-dodecil-diszulfid 320 g szénhidrogén oldószerben felvett oldatát adagoljuk a második reaktorban. Emellett három, 4,53 kg-os szénhidrogén oldószer adagot engedünk a reakcióedénybe. A második reaktor tartalmát egy 20,3 mm-es Welding Engineers típusu ikercsavaros extruderbe vezetjük, és ott devolatilizáljuk.

A devolatilizálás során a reakcióedényben elkészítjük a következő reakcióelegyet. Ezt az extruder adagoló tartályába visszük, miközben folytatjuk az extruziót. Ily módon több reakcióelegyet állítunk elő "szemiszakaszos" módon, vagyis a reaktorban szakaszosan előállított reakcióelegyet folyamatosan adagoljuk az extruderbe.

A keverék végső előállítása során a gyökáram 0,000050 (42 g DTBPO + 858 g szénhidrogén oldószer az első adagban, 73 g DTBPO + 1502 g szénhidrogén oldószer a második adagban).

A végső keverék előállításához (ez felel meg az 1. példának) tizenhárom tételben a fent leirt módon előállított pelletet egy tétel végső variánssal keverünk. A végső keverékből extrahált metakril polimer móltömege nagyobb, mint 20 000. A DSC szerinti üvegesedési hőmérséklet 103 °C, a Vicat féle lágyulási hőmérséklet 123-124 °C. A szén/hidrogén analízis alapján megállapított valószínű összetétel 45 % polipropilén/55 % (metil-metakrilát/etil-akrilát 95:5).

2-3. példa

Ezek a példák metil-metakrilát propilénre történő ráójtásával előállított imidizált ojtott polimert mutatnak be. Az 1. példa szerinti ojtott kopolimert egy 20,3 mm-es tangenciális ikercsavaros extruderbe visszük, amely a polimer megolvasztására és ammónia vagy amin nyomás alatt történő adagolására alkalmas eszközzel, és az alkilezőszer adagolására alkalmas eszközzel (ezt a zónát a kísérletben csak szállítási zónaként használjuk) van ellátva. A maradék amint, adott esetben az alkilezőszer feleslegét és a reakcióterméket devolatilizáljuk, és a megolvadt polimerből szálát huzunk. Az alkalmazott rendszer lényegében azonos a 4 727 117 számú USA-beli szabadalmi leírás 21-27. példájában ismertetett rendszerrel.

A polimer adagolási sebessége 40 g/perc, a csavar se-

bessége 385 fordulat/perc, az imidizálási zóna köpenyhőmérséklete 205 °C, az amin adagolási sebessége 12,5 g/perc és a nyomás 4130 kPa. Az ojtott kopolimert metilaminnal reagáltatjuk. Az izolált polimer 0,82 % nitrogént tartalmaz, a Vicat féle lágyulási hőmérséklete 136-138 °C és a DSC szerinti üvegesedési hőmérséklet 124 °C. Az ojtatlan imidizált metakril polimert acetonnal extraháljuk, a visszamaradó polimer 0,29 % nitrogént tartalmaz.

Az ojtott kopolimer metilén-klorid/metanol elegyben nem oldódik, ezért a sav vagy anhidrid csoportok mennyiségét nem tudjuk meghatározni. Ez a minta a 2. példa szerinti polimer megjelölést kapta.

A kontroll vizsgálatban (3. példa) az ojtott kopolimert azonos extrúziós körülmények között kezeljük, de nem adagolunk amint a reaktorba. A kapott polimer Vicat féle lágyulási pontja 123-124 °C. A várakozásnak megfelelően a polimer nitrogén tartalma 0,0 %.

4-5. példa

Ezek a példák imidizált metil-metakrilát//polipropilén ojtott kopolimer előállítását mutatják be, amelyet a sav és/vagy anhidrid csoportok eltávolítása érdekében tovább reagáltatunk.

Az imidizálást a 2. példában leírt módon végezzük, majd az olvadékot az alkilezőszer adagolására alkalmas eszközzel, az illékony alkilezőszer felesleg és reakciótermék eltávolítására alkalmas eszközzel, és a csökkentett savtartalmu polimer kihuzására alkalmas eszközzel ellátott zónába vezet-

jük. A reakciókörülmények azonosak a 4 727 117 számú USA-beli szabadalmi leírásban ismertetett körülményekkel.

A 2. példa szerinti olvadékokat extruderben 216 °C hőmérsékleten dimetil-karbonáttal (DMC) reagáltatjuk 2240 kPa nyomáson, majd az illékony részeket vákuumban eltávolítjuk, az olvadékból szálát huzunk, és azt pelletekre vágjuk. A kapott polimer a savcsoportok meghatározásához alkalmazott oldószerben oldhatatlan, ezért a maradék savcsoportok mennyiségét nem tudjuk meghatározni. A polimer nitrogéntartalma 1,35 %, a Vicat féle lágyulási hőmérséklet 132,5-134,5 °C, a DSC szerinti üvegesedési hőmérséklet 120 °C. A polimer a 4. példa szerinti polimer jelet kapja.

Azonos módon a 2. példának megfelelően és 22 g/perc amin adagolás mellett olvadékokat állítjuk elő, és ezt 214 °C hőmérsékleten extruderben alkilezőszerként dimetil-karbonáttal reagáltatjuk 2240 kPa nyomáson. Az illékony részeket vákuumban eltávolítjuk, az olvadékból szálát huzunk, és ezt pelletekre vágjuk. A kapott polimer a savcsoportok meghatározásához alkalmazott oldószerben továbbra is oldhatatlan, ezért a maradék savcsoportok számát nem határozzuk meg. A polimer nitrogéntartalma 2,06 %, Vicat féle lágyulási hőmérséklete 139,5-140 °C, DSC szerinti üvegesedési hőmérséklet 120 °C, jele 5. példa szerinti polimer.

6-7. példa

Ezek a példák az 1. példa szerinti ojtott kopolimer 150 000 móltömegű metil-metakrilát homopolimerrel képzett keverékét mutatják be. Az ojtott kopolimernek az extruderen

történő áthaladását elősegítendő az imidizáláshoz 80//20 (6. példa) és 60//40 (7. példa) arányu keveréket állítunk elő metil-metakrilát homopolimerből és 1. példa szerinti ojtott kopolimerből. A keverést örvénylő pelletekkel végezzük. A keveréket imidizálás nélkül extruderben dolgozzuk fel a 3. példában leírt módon, ahol a kapott keverék Vicat féle lágyulási hőmérséklete 121,5 °C a 6. példában és 123 °C a 7. példában, DSC szerinti üvegesedési hőmérséklete mindkét esetben 115 °C.

8-16. példa

Ezek a példák a 6. és 7. példa szerinti keverékek imidizálását és néhány imidizált elegy alkilezését mutatják be. Az alkalmazott eszközöket és technológiát a 2. és 3. példa ismerteti. A következő táblázatban megadjuk az amin és a dimetil-karbonát adagolási sebességét és a reakciókörülményeket.

Pld. szám	Kiindulási anyag pld.sz.	Amin a-nyomás (kPa)	Imidi-zálás hőmérséklet (°C)	Alkile-zési hőmérséklet (°C)	DMC nyomása (kPa)	Adagolás (amin/DMC) (g/perc)
8.	6.	2760	205-10	300	-	12,5/-
9.	6.	3450	205-10	300	-	12,5/-
10.	6.	4130	205-10	300	-	15,0/-
11.	6.	4130	205-10	300	-	15,0/-
12.	6.	4130	205-10	300	-	19,0/-
13.	6.	4130	205-10	300	2760	15,0/10

Pld. szám	Kiindulási anyag	Amin a-nyomás (kPa)	Imidi-zálás hőmérséklet (°C)	Alkilezési hőmérséklet (°C)	DMC nyomása (kPa)	Adagolás (amin/DMC) (g/perc)
-----------	------------------	---------------------	------------------------------	-----------------------------	-------------------	------------------------------

(°C)						
14.	6.	4130	205-10	300	2760	19,0/10
15.	6.	3790	250	300	-	19,0/-
16.	7.	3790	250	300	2760	19,0/10

A 8-15. példa szerinti polimer analitikai adatait a következő táblázat mutatja. A 8-12. példa szerinti polimernél a 4 727 117 számú USA-beli szabadalmi leírás szerint a savtartalmat is meg tudtuk határozni. A savtartalom csökkenését nem mértük a 13-14. példában, és a 15-16. példa szerinti termék nem oldódik a titráló oldatban.

Példa- szám	Lágyulási hőmérséklet	Üvegesedési hőmérséklet	Nitrogén- tartalom	Savtartalom
----------------	--------------------------	----------------------------	-----------------------	-------------

	(°C)	(°C)	(%)	(%)
8.	142	134	4,10	3,96
9.	143-4	140	4,58	3,67
10.	144-6	140	4,72	3,80
11.	147-8	141	5,26	3,58
12.	155	145	5,98	3,86
13.	148	143	5,69	-
14.	146	140	5,55	-
15.	151	138	4,98	-
16.	146,143	138	4,49	-

17. példa

Ez a példa etilén-propilén-dién gumira ráoltott metil-metakrilát előállítását és ezt követő imidizálását ismerteti. Az oltott kopolimer 54 % EPDM és 46 % MMA/etil-akrilát 98:2 kopolimer. Az alkalmazott EPDM egy DuPont Nordel 2722 termék egy részben kristályos etilén, propilén és 1,4-hexadién terpolimer. A megközelítő összetétel 55-65 % etilén, 30-40 % propilén és 5-10 % hexadién. A DSC szerinti üvegesedési hőmérséklet $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, a széles olvadék endoterm maximuma $55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Az EPDM-metakril oltott kopolimer előállításához 2 % etil-akrilát (EA)-98 % metil-metakrilát (MMA) monomer elegyet azonos tömegű EPDM jelenlétében polimerizálunk. A gyököt ditercier-butyl-peroxidból (DTPPO) $0,00010\text{ mol/l/perc}$ sebességgel (gyökáram) képezzük. A monomert és az iniciátort 30 percen keresztül adagoljuk, és az elméleti szárazanyag tartalom (100 % konverzióra számolva) a reakció végén 50 %. Egy kettős csigakeverővel (115 fordulat/perc) ellátott 6,5 literes reaktorba 1980 g Isopar E kiindulási anyagot töltünk, és $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékletre melegítjük. Egy olvadék extruderrel 10 g/perc sebességgel 1000 g EPDM-t (DuPont Nordel 2722) adagolunk a reaktorba. Az elegyet 45 percen keresztül $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten tartjuk, majd megkezdjük a monomer és az iniciátor oldat adagolását. 2 perces időtartam alatt két oldatot adagolunk. Az első 2,00 g di-terc-butyl-peroxidot tartalmaz 19 g Isopar E-ben (1. példa szerinti 2-metil-hexán elegy), a második 0,07 g di-terc-butyl-peroxi-

dot tartalmaz 1,3 g etil-akrilát és 66 g metil-metakrilát elegyében. A következő 28 perc alatt azonos sebességgel folytatjuk az adagolást (0,97 g di-terc-butyl-peroxid és 19 g etil-akrilát 918 g metil-metakrilátban). Az adagolással 0,00010 mól/l/perc gyökáramot váltunk ki. Az adagolás befejezése után a reakcióelegyet 15 percen keresztül 150 °C hőmérsékleten tartjuk, majd egy 30 mm-es Werner-Pfleiderer extruderben vákuumban 200-250 °C hőmérsékleten devolatilizáljuk. Elemanalízis szerint (74,3 % C, 12,0 % H és 13,6 % O) az összetétel 54 % EPDM és 46 % akrilsav.

Az ojtott kopolimert az összetétel meghatározásához frakcionáljuk. 1 g mintát 12 ml THF-ben oldunk enyhe melegítés közben, majd egy centrifuga csőben összerázzuk. Teljes oldódás után az EPDM-et tartalmazó részletet 12 ml aceton hozzáadásával kicsapjuk. Az anyagot 2 órán keresztül 17 000 fordulat/perc értéken centrifugáljuk, amelynek hatására az EPDM-et tartalmazó polimer a centrifugacső alján gyűlik össze, és a felüluszó az ojtatlan akril-polimert tartalmazza.

A felüluszt óvatosan eltávolítjuk, az oldószert elpárologtatjuk, és az akril polimer móltömegét gélszűrési kromatográfiával meghatározzuk. A kapott átlagérték 37 700. Az átlagos móltömeg 153 000. Feltehető, hogy az EPDM-hez nem kapcsolódó akril polimer móltömege azonos a kapcsolódó akril szegmens móltömegével.

A centrifugálásnál kapott üledéket ismét feloldjuk, kicsapjuk, és centrifugáljuk, ezt az eljárást újból ismé-

teljük, és így az ojtatlan akril polimert nyomokban eltávolítjuk. Az üledéket szárítjuk, és elemanalizissal vizsgáljuk. A kapott szénttartalom (82,7 %) szerint az ojtott akril polimer/EPDM arány 0,13, és az ojtott akril polimer mennyisége 15 %.

18. példa

Ez a példa a 17. példa szerinti EPDM//metil-metakrilát ojtott kopolimer további PMMA-val végzett koimidizálását mutatja be. Ez utóbbit úgy adagoljuk, hogy elősegítse az extruderben végzett imidizálást, és ezzel egyidejűleg kompatibilis ütésállóságot módosító adalékanyagot tartalmazó poliglutarimid keveréket képezzen. A 17. példa szerinti polimer metil-metakrilát homopolimerrel (móltömeg 147 000) képzett keverékét száraz keveréssel állítjuk elő. Az eljárást az 1. példában leírt módon végezzük.

A polimer keverék adagolási sebessége 30 g/perc, a csavar sebessége 250 fordulat/perc, az imidizálási zóna köpenyhőmérséklete 250 °C, az amin adagolási sebessége 18,5 g/perc, a nyomás 4620 kPa, és az ojtott kopolimert metilaminnal reagáltatjuk. Az extrudált szál opálos fehér, és az imidizált keverék Vicat féle lágyulási hőmérséklete 172 °C, nitrogéntartalma 5,4 %.

19-22. példa

Ezek a példák a 18. példa szerinti imidizált ojtott kopolimer és ennek gumyszerű komponens nélküli poliglutarimiddel képzett keverékeinek tulajdonságait mutatja be. Ezt a gpoliglutarimidet 147 000 móltömegű metil-metakrilát homo-

polimerből metilaminnal a 4 246 374 számú USA-beli szabadalmi leírás szerint a 2. példában ismertetetthez hasonló, de alkilezőzőna nélküli berendezésben állítjuk elő. A polimer adagolási sebessége 58 g/perc, a csavar sebessége 325 fordulat/perc, az imidizálási zóna köpenyhőmérséklete 275 °C, az amin adagolási sebessége 28 g/perc, a nyomás 6000 kPa, és a kopolimert metilaminnal reagáltatjuk. Az izolált polimer Vicat féle lágyulási hőmérséklete 168-170 °C, nitrogéntartalma 6,80 % (82,0 tömeg% glutárimid csoport), móltömege 145 000. A kapott polimer jele 19. példa szerinti polimer.

A mintákat egy elektromos örlőberendezésben 245 °C hőmérsékleten 3 percen keresztül őröljük. A készítmények antioxidánsként 0,1 % (4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-benzil)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-triont, hőstabilizálóként 0,2 % dilauryl-tiodipropionátot és antioxidánsként 0,2 % oktadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinnamátot tartalmaznak. Forró állapotban 245 °C hőmérsékletű présbe viszszük, és 0,103 mPa nyomáson 3 perc alatt 12,7 x 12,7 x 0,32 cm méretű idomra préseljük. Ezt melegítés nélkül 3 percen keresztül 0,103 mPa nyomáson préseljük. A mintákat feldaraboljuk, és meghatározzuk a hornyolt Izod értéket és a mikronyújtási értékeket.

Pld.	Összetétel	Hornyolt	Nyújtási	Nyújtási	Clash-Berg-féle	
sz.	18.	19.	Izod	erő	modulus	torzulási modu-
	példa (%)	(kg-cm/cm)	(mPa)	(mPa)	lus (mPa)	
						120 °C 160 °C

18.	100	-	8,32	18,4	1054	112	19,3
19.	-	100	1,09	77,2	4085	1964	73,7
20.	80	20	3,59	30,5	2046	590	152
21.	60	40	4,08	42,8	2273	1226	207
22.	40	40	2,45	49,2	2908	1295	137

23-28. példa

Ezek a példák poliglutarimid és ojtatlan EPDM gumi EPDM//imidizált polimetakrilát szegmentált kopolimer jelenlétében képzett keverékét mutatja be. Imidizált ojtott kopolimerként a 18. példa szerinti polimert, imidizált polimetil-metakrilátként a 19. példa szerinti polimerhez hasonló, de 65 g/perc polimer adagolási sebesség, 35,5 g/perc amin adagolási sebesség és 6650 kPa nyomás mellett előállított polimert alkalmazunk. A Vicat féle lágyulási hőmérséklet 170 °C. EPDM gumiként kereskedelmi terméket (a 23. példában Nordel 2722, amelyet a 17. példa ismertet, ahol az ojtott kopolimer törzseként szolgál, és a 27-28. példában Nordel 1040) alkalmazunk. A DuPont Nordel 1040 EPDM egy etilén, propilén és 1,4-hexadién amorf terpolimer. Megközelítő összetétel 35-45 % etilén, 50-60 % propilén és 2-5 % hexadién. Üvegesedési hőmérséklete DSC szerint -55 °C.

Az összekeverést a 20-22. példában leírt módon és azonos

stabilizáló adagolásával végezzük. A kompatibilizáló és szegmentált kopolimer nélkül készített 23. példa szerinti anyag nagymértékben lerakódik az örlőberendezés felületén. A folt felülete tompa színű. A 24-26. példa szerinti anyag könnyebben elválk a fémfelületről. A felület fényes. Ez arra utal, hogy az ojtott kopolimert tartalmazó keverék kompatibilitása nagyobb.

Az ütésállóság vizsgálata szintén az EPDM és az imid bázis kompatibilizáló hatását igazolja. A kompatibilizált EPDM ütésállóság módosítóként működik, míg a kompatibilizálószer nem tartalmazó minta (23. példa) ütésállósága nagyon gyenge.

Pld.	Imid-	EPDM	Ojtott	Hor-	Nyuj-	Nyuj-	Clash-Berg-féle	
sz.	tar-	ada-	imid	nyolt	tási	tási	torzulási	modu-
	alom	golás	tarta-	Izod	erő	modu-	lus	(mPa)
(%)	(%)	lom	(kg-cm/	(mPa)	(mPa)	120°C	160°C	
			cm)					
23.	84	16	-	1,96	27,3	2210	659	12,3
24.	20	-	80	3,86	30,2	1900	1880	169
25.	40	-	60	3,32	40,7	2560	1120	95,7
26.	49,6	10,4	40	3,00	26,2	1760	497	31
27.	39	13	48	3,54	17,6	1180	1342	31
28.	60	20	20	2,62	16,7	1600	449	9,5

29-33. példa

Ezek a példák egy poláros polimer (polikaprolaktám) és egy nem-poláros polimer (polipropilén) keverékeit mutatják be, amelyek tulajdonságait, propilénszegmenseket és glu-

tárimid egységet tartalmazó szegmenseket tartalmazó szegmentált kopolimerrel módosítjuk. A példákban kompatibilizáló polimerként a 2., 15. és 16. példa szerinti polimereket alkalmazzuk. A keverékek előállításához a komponensekből képzett pelletet elkeverjük, L/D 30/1 Killion típusu 25,4 mm-es egycsavaros extruderben 100 fordulat/perc értéken extrudáljuk, olvadék hőmérséklet 200-286 °C. A keveréket olvadékként egy Newbury készülékben ASTM teszt darabkára fecskendezzük, köpenyhőmérséklet mintegy 220 °C, csavarsebesség 400 fordulat/perc, fecskendezési nyomás 2070 kPa, háttérnyomás 690 kPa, ciklusidő 45 másodperc.

Keverékként polikaprolaktám és polipropilén 1:1 arányu keverékét alkalmazzuk. A vizsgálatokat az ASTM előírásai szerint végezzük. A mintákat 50 % relatív páratartalom mellett 24 órán keresztül kondicionáljuk. A minták vizuális megjelenését (felület simasága, szabálytalanságok hiánya) minden esetben ellenőrizzük. A hőtorzulás minden esetben javul. Az ütésállóság a 2. példában nem javul, mivel az ojtott kopolimer nem gumyszerű poliolefin törzsön alapszik.

A 33. példa hasonló glutárimid polimer viselkedését mutatja, amely azonban nincs poliolefinre ráojtva. A polimert Kopcsik módszerével állítjuk elő, és a kapott polimer szabad sav és anhidrid csoportokat tartalmaz, Vicat féle lágyulási hőmérséklete mintegy 170 °C.

Ojtott polimert tartalmazó keverékkel összehasonlítva a modulus valamint a hajlító igénybevétel közben jelentkező torzulási hőmérséklet (distortion temperature under flexural

load, DTUFL) csökken, például a savcsoportokat tartalmazó 15. példa szerinti ojtott polimert tartalmazó keverékkel összehasonlítva. Ismert, savcsoportok és anhidrid csoportok észtercsoporttá történő átalakítására szolgáló alkilezés általában csökkenti a DTUFL értéket.

Pld. Ojtás* Szakadási Modulus Hornyolás DTUFL (°C)
szám imid- nyulás (MPa) nélküli (1,82 MPa)
tartalom (%) Izod (J/m)

	(%)				
29.	0	13	1420	203	53,5
30.	2; 20%	202	1830	631	72,7
31.	15; 20%	3	2060	189	90,6
32.	16; 20%	12	2060	284	75,4
33.	(a); 20%	7	1950	227	84,3

* = ojtott polimer példaszáma

(a) = nem ojtott poliglutarimid; össz sav/anhidrid 6,7 %.

34-35. példa

A példák polialkilén-tereftalát és poliolefin keverék fizikai tulajdonságainak javítását ismertetik, imidizált polimetil-metakriláttal ojtott polipropilén kopolimerrel. Keverékként polietilén-tereftalát (kereskedelmi gyanta adalékanyag nélkül) és polipropilén (kereskedelmi homopolimer, mfr = 0,4) 1:1 arányu keverékét alkalmazzuk. Ojtott kopolimerként a 2. példa szerinti kopolimert alkalmazzuk. A keverést a 29-33. példában ismertetett módon végezzük.

Pld. szám	Ojtás* imid- tartalom (%)	Szakadási nyulás (%)	Modulus (MPa)	Hornyolás nélküli Izod (J/m)	DTUFL (°C) (1,82 MPa)
34.	0	28,8	1770	453,7	82,9
35.	2; 10%	138,9	1920	506,7	91,8

* = ojtott polimer példaszáma

37-40. példa

Ezek a példák polipropilén hajlítószilárdságának metil-metakriláttal ojtott polipropilén imidizált ojtott kopolimerrel történő javítását ismertetik. Az 5. példa szerinti polimert polipropilén-homopolimerrel (mfr = 4) keverjük különböző mennyiségben, és a hajlítószilárdságot a 315 501 számú USA-beli és 315 649 számú európai szabadalmi bejelentésben leírt módon vizsgáljuk. Az imidizált ojtott kopolimer jelenlétében mérhető alacsonyabb érték a hajlítószilárdság fokozását jelzi.

A poliolefin keveréket elektromosan fűtött 15 x 15 cm-es Carver présben vagy 30,5 x 30,5 cm-es Farrel présben megolvasztjuk. A mintákat extrudált pelletként 0,25-3,8 mm távolságra beállítható alumínium lemezek között olvasztjuk meg. Ezt ezután a présbe helyezzük, és 190 °C hőmérsékleten nagy nyomáson (Farrel présnél 68-91 tonna, Carver présnél 6820 kg) préseljük. 3 perc elteltével az olvadékot fűtetlen présbe helyezzük, és 3 percen keresztül nagy nyomáson préseljük. Ezután enyhe nyomás fenntartása mellett 5 percen ke-

resztül előmelegítjük.

A hajlítási vizsgálatot 10 x 10 x 0,15 cm-es préselt mintán végezzük. A mintadarabot 7,6 cm² nyílású keretben rögzítjük, ahol a keret elejéhez és végéhez fémvonalzó csatlakozik a hajlítás méréséhez. A keretet és a mintadarabot forró, levegő keringetésű kemencébe helyezzük (általában 190 °C). A megereszkedést a mintadarab közepén az idő függvényében mérjük. Általában a megereszkedést 2,5 cm értéken detektáljuk, de lassan megereszkedő anyagoknál 16 mm-es megereszkedés is kimutatható. Az adatokat 10,2 cm-es megereszkedésig vagy 30 percen keresztül detektáljuk, amelyiket előbb elérjük. A differenciál kifejezés alatt a cm-ben kifejezett megereszkedés természetes logaritmusának az idő függvényében felvett görbéje alapján kiszámított differenciált értjük, amely egyenes vonalat eredményez. A nagyobb értékű differenciál arra utal, hogy az anyag gyorsan megereszkedik, míg az alacsonyabb értékű differenciál szerint a megereszkedés lassú. A differenciál értékek összehasonlításának előnye, hogy kiküszöböli a kályhában a minta behelyezése közben jelentkező hűtés által okozott különbségeket (vagyis a nyitott kályhában jelentkező hűtés és a szobahőmérséklet által okozott különbségeket).

Polimer példa száma 5. példa szerinti Differenciál
polimer mennyisége

	(%)	
37.	0	0,20-0,25
38.	4	0,18
39.	6	0,08
40.	8	0,05

41-44. példa

Ezekben a példákban polipropilénre ráójtott poliglutarimid ojtott, imidizált és csökkentett savtartalmu kopolimer hatását ismertetjük etilén/vinil-acetát kopolimer és polikaprolaktám vagy sztírol/akrilnitril kopolimer keverékekben. Etilén/vinil-acetát kopolimerként kereskedelmi terméket (DuPont Elvax 170, vinil-acetát tartalom mintegy 36 %) alkalmazunk. Polikaprolaktámként a 29-33. példákban alkalmazott, 20 000-30 000 móltömegű kereskedelmi homopolimert alkalmazzuk. Az alkalmazott sztírol/akrilnitril kopolimer kereskedelmi termék, akrilnitril tartalom 25 %, olvadék áramlási sebesség 0,75 g/perc, injekciós olvadék módszerrel dolgozható fel. A keverékben a polikaprolaktám vagy a sztírol/akrilnitril kopolimer és az etilén/vinil-acetát kopolimer aránya 70:30. Poliglutarimidet a keverék össz tömegére vonatkoztatva 10 % mennyiségben alkalmazzuk. A mintákat pellet formájában szárítás nélkül összekeverjük, és 25,4 mm-es egycsavaros extruderben 215-230 °C hőmérsékleten extrudáljuk. A pellet keveréket olvadék formájában egy Newbury berendezésen ASTM vizsgálati darabokra fecskendez-

zük, köpenyhőmérséklet mintegy 218 °C, csavarsebesség 400 fordulat/perc, fecskendezési nyomás 2070 kPa, háttérnyomás 690 kPa, ciklusidő 45 másodperc, olvadék hőmérséklet 82 °C. A hőtorzulási hőmérséklet 1,82 MPa értéken 1 °C-val növekszik a 42/41. példa vonatkozásában és 90 °C-ról (43. példa) 94 °C-ra (44. példa) növekszik.

Ö s s z e t é t e l (%)

Példaszám	Etilén/vinil- -acetát ko- polimer	Polikapro- laktám ko- polimer	Sztírol/ak- rilnitril szerinti imidizált ojtott kopolimer	4. példa
-----------	---	-------------------------------------	--	----------

41.	30	70	-	-
42.	27	63	-	10
43.	30	-	70	-
44.	27	-	63	10

Példaszám	Szakadási nyulás(%)	Modulus (MPa)	Hornyolás nélküli Izod(J/m)	Hornyolt Izod (J/m)	Dynatup törési igénybevétel (kg)
-----------	------------------------	------------------	-----------------------------------	---------------------------	--

41.	243	1226	vetemedett	92	280
42.	289	1420	vetemedett	92	107
43.	3,4	1780	196	20	35
44.	4,4	2020	243	23	35

45-46. példa

A példák poliglutárimid szegmentált kopolimer hatását

mutatják be polipropilén (mrf = 0,4, lásd 29. példa), és etilén/vinil-acetát kopolimer keverékében. Etilén kopolimerként a 41-44. példában alkalmazott kopolimert, és ojtott kopolimerként polipropilénre ráojtott poliglutarimidet alkalmazunk. A keverési arány polipropilén/etilén-vinil-acetát/poliglutarimid 70:30:0 (45. példa) és 63:27:10 (46. példa). A keverést a 41-44. példában leirt módon végezzük. A hőtorzulási hőmérséklet 1,82 MPa értéken 56°C-ról (45. példa) 58 °C-re (46. példa) növekszik.

Példaszám	Szakadási nyulás(%)	Modulus (MPa)	Hornyolás nélküli	Hornyolt Izod (J/m)	Dynatup törési igénybevétel (kg)
45.	530	861	vetemedett	42	244
46.	>500	990	vetemedett	65	257

47-48. példa

Ebben a példában 4. példa szerinti szegmentált kopolimer kompatibilizáló hatását mutatjuk be 32 mól% etilént tartalmazó poláros etilén/vinilalkohol kopolimer és polipropilén (mfr = 0,4) keverékében. A keverési arány polipropilén/etilén-vinil-alkohol/poliglutarimid 70:30:0 (47. példa) és 63:27:10 (48. példa). A keverést a 41-44. példában leirt módon végezzük. A hőtorzulási hőmérséklet 1,82 MPa értéken 70 °C-ról (45. példa) 74 °C-ra (46. példa) növekszik.

Példaszám	Szakadási nyulás(%)	Modulus (MPa)	Hornyolás nélküli Izod(J/m)	Hornyolt Izod (J/m)	Dynatup törési igénybevétel (kg)
47.	11,2	1950	230	36	45
48.	54	1840	463	28	60

Szabadalmi igénypontok

1. Szegmentált kopolimer, azzal jellemezve, hogy

a) legalább egy poliolefin szegmenst, és

b) legalább egy polimer szegmenst tartalmaz, ahol a polimer szegmens átlagos móltömege legalább 20 000, és (a) vagy (b) általános képletű imid egységeket tartalmaz, a képletekben

n értéke 0 vagy 1,

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogén-atom vagy 1-20 szénatomos alkilcsoport, és

R^3 jelentése hidrogénatom, alkilcsoport, szubsztituált alkilcsoport, cikloalkilcsoport, szubsztituált cikloalkilcsoport, alkil-aril-csoport, szubsztituált alkil-aril-csoport, arilcsoport, szubsztituált arilcsoport, aralkilcsoport, szubsztituált aralkilcsoport, heterociklusos csoport vagy szubsztituált heterociklusos csoport,

azzal a megszorítással, hogy a vinilaromás monomer egységek mennyisége legfeljebb 60 tömeg% és a maleinimid egységek mennyisége legalább 40 tömeg%.

2. Az 1. igénypont szerinti kopolimer, azzal jellemezve, hogy a polimer olyan (a) vagy (b) általános képletű imid egységeket tartalmaz, amelyek képletében

n értéke 1,

R^1 és R^2 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport, és

R^3 jelentése hidrogénatom vagy alkilcsoport,

vagy

n értéke 1,

R^1 , R^2 és R^3 jelentése metilcsoport.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti kopolimer, azzal jellemezve, hogy főként propilén vagy etilén egységekből álló poliolefin szegmenst tartalmaz.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti kopolimer, azzal jellemezve, hogy a poliolefin szegmens tömegaránya a többi szegmenshez viszonyítva 1:9-9:1, előnyösen 3:7-7:3.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti kopolimer, azzal jellemezve, hogy az imid egységeket tartalmazó polimer további egységként legalább egy alkil-akrilát, alkil-metakrilát, metakrilsav és/vagy metakrilsav anhidrid egységet, előnyösen metil-metakrilát egységet tartalmaz.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti kopolimer, azzal jellemezve, hogy az imid egységet tartalmazó szegmensek imidtartalma legalább 40 tömeg%.

7. Eljárás 1. igénypont szerinti szegmentált kopolimer előállítására, azzal jellemezve, hogy

a) olyan szegmentált kopolimert állítunk elő, amelyben legalább egy szegmens olefin polimert tartalmaz, és legalább egy szegmens olyan kopolimert tartalmaz, amelynek átlagos móltömege legalább 20 000, és legalább egy (d), (e) vagy (f) általános képletű egységet tartalmaz, a képletekben

R^4 és R^5 jelentése egymástól függetlenül hidrogén-

atom, alkilcsoport, szubsztituált alkilcsoport,

cikloalkilcsoport, szubsztituált cikloalkilcso-

port, alkil-aril-csoport, szubsztituált alkil-aril-csoport, arilcsoport, szubsztituált arilcsoport, aralkilcsoport, szubsztituált aralkilcsoport, heterociklusos csoport, szubsztituált heterociklusos csoport vagy $-\text{CONR}^6\text{R}^7$ általános képletű csoport,

n értéke 0 vagy 1,

R^6 és R^7 jelentése hidrogénatom vagy alkilcsoport,

R^1 és R^2 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

b) az a) szerinti kopolimert R^3NH_2 általános képletű primeraminnal reagáltatjuk, a képletben

R^3 jelentése az 1. igénypontban megadott, és így legalább egy (d), (e) vagy (f) általános képletű egységet (a) vagy (b) általános képletű egységgé alakítunk,

c) a szegmentált kopolimert adott esetben a reagálatlan primeramin eltávolításával tisztítjuk,

d) a szegmentált kopolimert adott esetben alkilezőszerrel reagáltatva csökkentjük a sav vagy savanhidrid csoportból származó egységek mennyiségét,

e) a szegmentált kopolimert adott esetben szilárd formában izoláljuk.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az a) pontban legalább egy poliolefinből álló szegmeneket, és legalább 80 tömeg% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}^4$ általános képletű metakrilsav-észter egységet tartalmazó polimerből

álló szegmenseket tartalmazó ojtott kopolimert állítunk elő, a képletben

R^4 jelentése a 7. igénypontban megadott.

9. A 7. vagy 8. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a primeraminnal végzett reagáltatást, az adott esetben végzett tisztítást és az adott esetben végzett alkilezést devolatilizáló extruderben hajtjuk végre.

10. Szegmentált kopolimereket tartalmazó keverék, **azzal jellemezve**, hogy valamely 1-6. igénypontok szerinti szegmentált kopolimert, és egy vagy több egység poliolefint tartalmaz.

11. A 10. igénypont szerinti keverék adott esetben tábla, film, olvadék vagy más alakos test formájában, **azzal jellemezve**, hogy poliolefin szegmensként és más poliolefinként polipropilént vagy polietilént tartalmaz.

12. Keverék adott esetben tábla, film, olvadék vagy más alakos test formájában, **azzal jellemezve**, hogy

- a) valamely 1-6. igénypont szerinti szegmentált polimert,
- b) legalább egy poláros polimert, amelyek közül legalább egy poláros polimer legalább az (a) általános képletű imid egységeket tartalmazó szegmenssel kompatibilis, és
- c) adott esetben legalább egy nem-poláros polimert tartalmaz.

13. A 12. igénypont szerinti keverék, **azzal jellemezve**, hogy nem-poláros polimerként polietilént, polipropilént vagy

etilén/propilén kopolimert tartalmaz, és az általános képletekben

n értéke 1,

R^1 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport,

R^2 jelentése hidrogénatom vagy metilcsoport és

R^3 jelentése hidrogénatom vagy alkilcsoport.

14. Az 1-6. igénypontok szerinti szegmentált polimer alkalmazása poláros polimerek kompatibilitásának javítására, azzal jellemezve, hogy azt valamely termikus eljárással a három komponens 12. igénypont szerinti keverékébe visszük be.

15. A 14. igénypont szerinti felhasználás, azzal jellemezve, hogy olefin polimer szegmensként etilén, propilén, butilén és/vagy 4-metil-pentén homopolimert vagy kopolimert alkalmazunk, amely adott esetben legfeljebb 10 tömeg% magasabb szénatomszámu monoolefint és/vagy konjugátlan diént tartalmaz, és imid egységet tartalmazó szegmensként (a) általános képletű egységeket tartalmazó polimert alkalmazunk, a képletben

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy metilcsoport, előnyösen R^1 és R^2 jelentése metilcsoport,

R^3 jelentése hidrogénatom vagy alkilcsoport, előnyösen metilcsoport,

ahol az olefin polimer szegmens/imid egységet tartalmazó polimer szegmens tömegarány 1:9-9:1.

16. A 12. vagy 13. igénypont szerinti keverék, vagy 14.

130/91

21971

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

1/1

A

57802--

