



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 022 980** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁵ **C 08 L 25/02** //(C 08 L 25/02,
25:10, 23:02)

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 4831221/05, 02.10.1990
(30) Приоритет: 03.10.1989 IT 41008 A/89
(46) Дата публикации: 15.11.1994
(56) Ссылки: Европейский патент 291352, кл. C 08L 25/04, 1988.

(71) Заявитель:
Монтедипе С.р.л. (IT)
(72) Изобретатель: Фасуло Джан Клаудио[IT],
Гидони Дарио[IT], Каллайоли Андреа[IT], Ликон
Андреа[IT]
(73) Патентообладатель:
Монтедипе С.р.л. (IT)

(54) **КОМПОЗИЦИЯ**

(57) Реферат:
Использование: термопластичные композиции, обладающие неизменяющимися реологическими свойствами после выдерживания при 200 - 250°C, для получения формованных изделий. Сущность изобретения: композиция, содержащая, мас%: 50 - 90 ударопрочного винилароматического

полимера, упрочненного 0,5 - 5 линейного блоксополимера винилароматического мономера и сопряженного диена и 5 - 11 диенового каучука, 5 - 40 полиолефина, 5 - 20 звездообразного блок-сополимера винилароматического мономера и сопряженного диена, содержащего 10 - 35 сопряженного диена. 7 табл.

RU 2 022 980 C1

RU 2 022 980 C1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 022 980** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **C 08 L 25/02** //(C 08 L 25/02,
25:10, 23:02)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4831221/05, 02.10.1990

(30) Priority: 03.10.1989 IT 41008 A/89

(46) Date of publication: 15.11.1994

(71) Applicant:
Montedipe S.r.l. (IT)

(72) Inventor: **Fasulo Dzhan Klaudio[IT],
Gidoni Dario[IT], Kallajoli Andrea[IT], Likon
Andrea[IT]**

(73) Proprietor:
Montedipe S.r.l. (IT)

(54) **COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: manufacture of thermoplastic materials. SUBSTANCE: composition contains the following ingredients, % by weight: shock-resistant aromatic vinyl polymer 50-90, reinforced linear block copolymer of aromatic vinyl monomer with conjugated diene

0.5-5 and diene rubber 5-11, polyolefin 5-40, star-shaped block-copolymer of aromatic vinyl monomer with conjugated diene 5-20, with conjugated diene being used in a amount of 10- 35 % by weight based on block-copolymer. EFFECT: provides stability of rheological properties. 7 tbl

RU 2 0 2 2 9 8 0 C 1

RU 2 0 2 2 9 8 0 C 1

Изобретение относится к композициям на основе винилароматических полимеров, обладающим высокими механическими характеристиками даже после выдерживания при 200°C, например при 200-250°C, неизменяющиеся реологические свойства.

Композиция на основе винилароматических полимеров, имеющие высокие механические и реологические свойства, используются для получения формованных изделий, обладающих хорошими физическими свойствами.

Как известно, винилароматические полимеры являются термопластическими смолами, пригодными при нагревании для формования способом литья под давлением или экструзией. Такие полимеры имеют достаточную прочность на разрыв, но не пригодны для использования в тех случаях, когда требуется сочетание высокой прочности на разрыв с хорошей химической стойкостью.

Путем улучшения этих недостающих свойств является использование композиций с другими полимерами, имеющими необходимые свойства.

Известна композиция, включающая ударопрочный винилароматический полимер, содержащий линейный блоксополимер винилароматического мономера сопряженного диена, эластомерный компонент и разветвленный блок-сополимер винилароматического мономера и сопряженного диена.

Известные композиции являются гомогенными, пригодны для формования изделий экструзией, литьем под давлением или термоформованием. Основным недостатком композиций является то, что полученные отходы не могут быть повторно использованы из-за резкого снижения механических свойств смеси, особенно эластичности и текучести расплава.

Целью изобретения является устранение названного недостатка.

Поставленная цель достигается термопластичной композицией, содержащей 50-90 мас. % ударопрочного винилароматического полимера (А), упрочненного 0,5-5 мас.% линейного блоксополимера винилароматического мономера и сопряженного диена и 5-11 мас.% диенового каучука, 5-40 мас.% полиолефина (В) и 5-20 мас.% звездообразного блоксополимера (С) винилароматического мономера и сопряженного диена, содержащего 10-35 мас.% сопряженного диена.

Предпочтительно предлагаемая полимерная композиция содержит, мас. %:

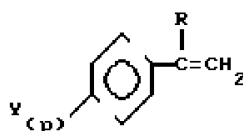
60-80 винилароматического полимера (А),

10-40 полиолефина (В),

5-20 разветвленного звездообразного сополимера (С) винилароматического мономера и диена с сопряженными двойными связями,

сумма компонентов (А), (В) и (С) должна быть равна 100%.

Винилароматический полимер (А) может быть получен полимеризацией винилароматического мономера общей формулы



где R является

водородом или алкил радикалом, содержащим 1-4 атома углерода;

p - является нулем или целым числом от 1 до 5;

Y представляет собой атом галогена или алкил радикал, содержащий 1-4 атома углерода,

в присутствии диенового каучука и линейного блоксополимера винилароматического мономера и диена с сопряженными двойными связями можно использовать обычные радикальные инициаторы.

Примерами винилароматических соединений являются: стирол, метилстирол, моно-, ди-, три-, тетра-, и пентахлорстирол и соответствующие им α-метилстиролы, стиролы с алкилированными ядрами и соответствующие им α-метилстиролы, такие как орто- и пара-метилстиролы, орто- и параэтилстиролы, орто- и пара-метил- α-метилстиролы. Диеновые каучуки предпочтительно используют в количестве 7-11 мас.%, и они могут быть представлены полибутадиеном высокой, средней и низкой вязкости, полиизопреном, сополимерами бутадиена и/или изопрена со стиролом.

Линейный блоксополимер винилароматического мономера и диена с сопряженными двойными связями предпочтительно используют в количестве 2-5 мас. %. Эти линейные блоксополимеры могут быть получены путем анионной полимеризации мовинилароматического мономера в инертном растворителе и в присутствии литийсодержащего металлоорганического катализатора с последующим добавлением сопряженного диена.

Блоксополимеры получают в инертном углеводородном растворителе, таком как изобутан, пентан, гексан, циклогексан, бензол, толуол, ксилол и т.д.

Полимеризацию проводят в отсутствие воздуха, влаги или других загрязнителей. Температура полимеризации может сохраняться между 0 и 120 °C, и предпочтительна 40-80°C.

В качестве инициатора обычно используют алкиллитий, могут быть использованы циклоалкил или арилсоединения, так, например, метиллитий, n-бутиллитий, втор-бутиллитий, циклогексиллитий, фениллитий, n-толиллитий и нафтиллитий, в количестве обычно 0,2-20 ммоль на 1 моль мономера.

Полимеризацию заканчивают, добавляя ингибитор, такой как спирт, вода или кислород.

Молекулярная масса блокполимера может варьироваться в широком интервале, хотя предпочтителен мол. масса меньше 100 тыс.

Получение винилароматического полимера (А) проводят предпочтительно путем проведения сначала полимеризации винилароматического мономера в присутствии радикального инициатора, диенового каучука и представленного выше

блокполимера в первом реакторе до достижения конверсии менее 50 мас.% исходного мономера.

Затем полимеризацию завершают в одном или более реакторах до полной конверсии мономера.

Полученный полимер обрабатывают с целью удаления летучих примесей и гранулируют.

Полиолефин (В) предпочтительно является полиэтиленом, включающим линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), средней плотности и высокой плотности.

Также могут быть использованы другие полиолефины, такие как полипропилен, полибутен, полиметилпентен, сополимеры двух или более α -олефинов, таких как, например, сополимеры этиленпропилен.

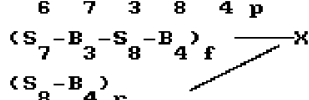
Звездообразный разветвленный блоксополимер (С) винилароматического мономера и сопряженного диена используется как совмещающий агент в композиции данного изобретения, относится к известному типу и может быть представлен общей формулой. Блоксополимеры относятся к следующим типам:

(II) $(S-B)_k-X$

(III) $(S_1-B_{1\rightarrow} S_2)_n-X-(S_2\leftarrow B_1)_m$

(IV) $(S_3-S_4-B_{2\rightarrow} S_5)_n-X-(S_5\leftarrow B_2-S_4)_m$

(V) $(S_6-S_7-B_3-S_8-B_4)_p$ где $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8$ - блоки винилароматического мономера.



$S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8$ - блоки винилароматического мономера.

Полимерные блоки в полимере (II) имеют одномодальное или полимодальное, предпочтительно бимодальное распределение молекулярной массы, тогда как каждый из полимерных блоков S_1-S_8 в полимерах (III) и (IV) и (V) имеет одномодальное распределение молекулярной массы B, B_1, B_2, B_3 и B_4 являются эластомерными полимерными блоками на основе сопряженного диена, X - радикал полифункционального сшивающего агента, с помощью которого образуются химические связи в блоксополимерах, k - целое число не менее 3, чаще от 3 до 10, предпочтительно 3 или 4; m и n целые положительные числа, m больше, чем n , сумма m и n должна быть больше 3, чаще от 3 до 10, предпочтительно 3 или 4; p, f и g являются целыми числами, сумма которых больше, чем 3.

Символ $\rightarrow$ в формулах (III) и (IV) означает резкое перемещение между полимерными блоками.

Диены с сопряженными двойными связями, используемые для получения блоксополимеров (С), содержат 4-8 атомов углерода в молекуле, и может быть представлены 1,3-бутадиеном, изопреном, 2,3-диметил-1,3-бутадиеном, пипериленом и их смесями.

В звездообразных полимерах (С) неэластомерный полимерный блок является предпочтительно полистиролом, имеющим мол. массу 5 тыс. - 250 тыс. Эластомерный полимерный блок является предпочтительно полибутадиеном, имеющим мол. массу 5 тыс. - 50 тыс. или его сополимером, содержащим менее 30 и предпочтительно менее 20 мас. %

винилароматического мономера, такого как стирол, причем распределение мономера случайное.

Перемещение между сегментами $B_{1\rightarrow} B_2$ в формуле (III) и $B_{2\rightarrow} B_5$ в формуле (IV) постепенно возрастает так же, как и пропорция винилароматического мономера в диеновом полимере, в то же время пропорция диена соответственно постепенно уменьшается.

Мол. масса блоков $B_{1\rightarrow} B_2$ и $B_{2\rightarrow} B_5$ предпочтительно равна 10,000-100,000.

Разветвленные блокполимеры (С) в общем образуются из линейного блокполимера, имеющего активный атом лития на одном конце цепи.

Активные полимерные цепи затем сшиваются при добавлении полифункционального сшивающего агента, имеющего по крайней мере три активных центра, доступных для реакции с литийуглеродной связью, что и приводит к сшиванию углеродного атома цепи с функциональной группой.

Типичными примерами полифункциональных сшивающих агентов являются полиэпоксиды: эпоксидированный полибутадиен, эпоксидированное соевое масло, олифа, полиэферы: диэтилодипат, полигалоиды, такие как тетрагидрид кремния, полиизоцианаты, такие как 1,2,4-бензотриизоцианат, полиимины, полиальдегиды, поликетоны, такие как 1,3,6-гексантрион, полиангидриды, такие как пиромеллитовый диангидрид, галлоиды поликислот, такие как хлорид метилитовой кислоты, дивинилбензол. Полимеризованный дивинилбензол является подходящим полифункциональным сшивающим агентом.

Сшивка завершается обрывом цепи, в общем случае метанолом, водой и углекислым газом, кислотами. Композиция настоящего изобретения является и может быть получена смешением компонентов при низкой температуре и в любом известном типе смесителей. Затем смесь экструдируют через одночервячный экструдер или одвоенный экструдер при температуре, предпочтительно, 150-250°C.

Композиции могут содержать небольшое количество, обычно 0,1-3 мас.%, стабилизатора или другие добавки действующие аналогично.

Пластификаторы, смазки, замедлители горения, пенообразователи, антистатики, красители, пигменты, газообразователи, могут быть добавлены в процессе смешивания в количестве 0,1-10 мас. %.

Композиции настоящего изобретения могут быть легко получены и показывают неизменные свойства, которые значительно лучше, чем свойства отдельных компонентов. Поэтому композиции настоящего изобретения находят применение для получения материалов, обладающих высокими механическими и реологическими свойствами в сочетании с высокой химической стойкостью, в сфере электроники, в производстве технических материалов в форме пленки, листа, ленты, полосы материи, прута, коробки, чашки, контейнера.

Композиции могут быть использованы для производства вспененных изделий по известным технологиям.

Преимущество композиций настоящего изобретения в том, что они сохраняют неизменными все механические и реологические свойства даже после обработки температурами выше или равными 200°C. Благодаря этим свойствам, получаемые отходы могут возвращаться в производственный цикл и использоваться как исходный материал.

Композиции настоящего изобретения обладают такими свойствами, как текучесть, жесткость, термостойкость. Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

В данных примерах все части выражены в мас.%, за исключением особо оговоренных случаев.

П р и м е р 1 (сравнение). Смешивают при комнатной температуре во вращающемся барабане-смесителе 75 мас. ч. ударопрочного полимера стирола (А), содержащего 7,75 мас.% полибутадиенового каучука и 3% S/B линейного блокполимера, содержащего 25% стирола и 75% бутадиена с мол. массой 75 тыс. - 15 мас.ч. линейного полиэтилена низкой плотности (В), имеющего плотность 0,926 г/см³ и индекс текучести расплава 0,7 г/10 мин, и 10 мас.ч. разветвленного блоксополимера, имеющего структуру (II), включающего 70 мас.% бутадиена и 30 мас.% стирола, содержащего кремний в качестве сшивателя, в котором каждое полимерное звено имеет мол. массу 40 тыс.

Полученные смеси выдавливают через одночервячный экструдер, имеющий диаметр 45 мм.

Температурный профиль экструдера между бункером и головкой экструдера: 150, 180, 190 и 215°C.

Гранулы первой экструзии повторно экструдировать на аналогичном одночервячном экструдере при 240°C в течение 55 с.

Эластичность и реологические свойства полученных образцов определяют после двух-, четырех- и шестикратного пропускания смеси через аналогичные экструдеры и при таких же технологических условиях.

При изучении реологических свойств, индекс текучести расплава (M.F.I.) определяют в соответствии с ASTM D 1238, при 200°C и 10 кг, и эластичность по Изоду с надрезом определяют при 23 °C в соответствии с ASTM D 256, на тестируемом образце толщиной 12,7 мм, полученном инжекционным плавлением при 190°C.

Измеренные свойства представлены в табл.1.

П р и м е р 2. В условиях, аналогичных примеру 1, получена смесь, состоящая из 75 мас.ч. ударопрочного полимера стирола (А) из примера 1, 15 мас. ч. линейного полиэтилена низкой плотности (В) из примера 1, 10 мас.ч. разветвленного блокполимера (С), имеющего структуру (II), включающего 35 мас.% бутадиена и 65 мас. % стирола, содержащего кремний в качестве сшивающего агента, причем каждое полимерное звено имеет мол. массу 40 тыс.

Реологические и эластичные по Изоду свойства представлены в табл.1.

П р и м е р 3. По условиям, аналогичным примеру 1, готовят смесь состоящую из 75 мас.ч. ударопрочного стирола полимера (А) по примеру 1, 15 мас. ч. линейного полиэтилена низкой плотности (В) по примеру

1, 10 мас.ч. разветвленного блокполимера, имеющего структуру (IV) и (С) включающего в себя 20-21 мас. % бутадиена и соответственно 79-80 мас.% стирола и содержащего кремний в качестве сшивателя.

Для определения свойств гранулы, полученные экструзией получены литьем под давлением при 190°C на литьевом прессе, с целью получения тестируемых образцов, имеющих размеры, соответствующие стандартной спецификации.

Свойства, измеренные и на полученных тест-образцах, представлены ниже.

Для измерения характеристик смесей настоящего изобретения использованы следующие методы:

а) температурные свойства. Термостойкость по Вика при 5 кг определяют в соответствии с ИСО 306.

б) Реологические свойства. Индекс текучести расплава (M.F.I.) определяют в соответствии с ASTM D 1238, при 220°C и 10 кг

в) Механические свойства. Предел прочности при растяжении и модуль упругости измеряют в соответствии с ASTM D 638, IZO D эластичность (с надрезом) при 23°C, измеряют в соответствии с ASTM-D 256 на тест-образцах, имеющих толщину 12,7 мм.

Термические свойства:

термостойкость по Вика при 5 кг, °C 88

Реологические свойства:

индекс текучести расплава, г/10 мин 42

Механические свойства: предел текучести, Н/мм² 23

предельное поверхностное натяжение, Н/мм² 21

относительное удлинение при разрыве, %

65 модуль упругости, Н/мм² 1600

эластичность, Дж/моль 280
Гранулы, полученные после первого экструдера, трижды пропущены через аналогичные одночервячные экструдеры при 240°C с постоянным временем пребывания в экструдере 55 с.

Эластичность и реологические свойства полученных образцов определяют после двух-, четырех- и шестикратного экструдирования через одинаковые экструдеры с одинаковыми условиями процесса.

Полученные свойства приведены в табл.2.

П р и м е р 4. Повторяют пример 3, варьируя количества полимера (А) - 75-80 мас.ч. и полиэтилена (В) - 15-10 мас.ч.

Эластичность и реологические свойства полученных образцов после одного, двух-, четырех- и шестикратного пропускания через экструдер при условиях, аналогичных примеру 3, представлены в табл.3.

В примерах 5-15, представленных в табл.4-6, показана возможность осуществления настоящего изобретения.

Формула изобретения:

КОМПОЗИЦИЯ, содержащая ударопрочный винилароматический полимер, упрочненный линейным блок-сополимером винилароматического мономера и сопряженного диена, полиолефин и блок-сополимер винилароматического мономера и сопряженного диена, отличающаяся тем, что в качестве ударопрочного полимера она содержит винилароматический полимер, упрочненный

0,5 - 5 мас.% линейного блок-сополимера винилароматического мономера@COL R = а и сопряженного диена и 5 - 11 мас.% диенового каучука, в качестве блок-сополимера - звездообразный блок-сополимер винилароматического мономера и сопряженного диена, содержащего 10 - 35

мас.% сопряженного диена, содержащего 10 - 35 мас.% сопряженного диена при следующем соотношении компонентов, мас.%:

5 Ударопрочный полимер 50 - 90
Полиолефин 5 - 40
Звездообразный блок-сополимер 5 - 20

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Кол-во циклов экструзии	Сравнительный пример 1		Пример 2	
	Изод,	M.F.I.,	Изод,	M.F.I.,
	Дж/моль	г/10 мин	Дж/моль	г/10 мин
1	280	30	300	40
2	220	18	260	38
4	140	25	230	36
6	105	30	210	38

Таблица 2

Показатели	Номер экструзии			
	1	2	4	6
Изод,				
Дж/моль	280	250	230	210
M.F.I.,				
г/10 мин	42	41	40	41

Таблица 3

Показатели	Номер экструзии			
	1	2	4	6
M.F.I.,				
г/10 мин	40	40	39	39
Изод,				
Дж/моль	230	210	191	180

Таблица 4

Состав и показате- ли	Примеры			
	5	6	7	8
А1-ударопрочный стирольный пол- имер (7,75 % пол- ибутадиенового каучука, 3 % S/B блокполимера)	60	60	50	-

Состав и показатели	Примеры			
	5	6	7	8
А2-ударопрочный стирольный полимер (11 % полибутадиенового каучука, 3 % S/B блокполимера)	-	-	-	75
В-полиэтилен низкой плотности	30	20	30	15
С1-звездообразный блокполимер, содержащий 20-21 % полибутадиена	10	20	20	-
С2-звездообразный блокполимер, содержащий 10 % полибутадиена				10
После одной экструзии Изод, Дж/м,	300	270	330	260
после 6 экструзий	210	200	220	190
после 1 экструзии	36	45	40	44
Индекс текучести расплава, г/10, после 6 экструзий	35	43	39	42

Таблица 5

Состав и показатели	Примеры				
	9	10	11	12	13
Ударопрочный стирольный полимер из примера 1, %	75	75	75	90	50
Линейный полиэтилен низкой плотности LLDPE, %				5	40
Полиэтилен низкой плотности LDPE, %	15				
Полиэтилен низкой плотности HDPE, %		15			
Полипропилен, %			15		
СЗ-радиальный блокполимер, содержащий 35 % полибутадиена, %	10	10	10	5	10
Прочность по Изоду, Дж/м	250	220	210	260	400
после 1 экструзии					
после 6 экструзии	140	120	110	170	300
M.F.I., г/10,					
после 1 экструзии	33	35	30	38	39
после 6 экструзии	27	25	24	36	37

Таблица 6

Состав и показатели	Примеры	
	14	15
А3-ударопрочный стирольный полимер, содержащий 0,5 % S/B блокполимера и 10,5 % полибутадиенового каучука, %	75	
А4-ударопрочный стирольный полимер, содержащий 5 % S/B блокполимера и 5 % полибутадиенового каучука, %		75
LLDPE, %	15	15
С3-радиальный блокполимер, содержащий 35 % полибутадиена, %	10	10
Прочность по Изоду, Дж/м		
после 1 экструзии	350	250
после 6 экструзии	260	150
M.F.I., г/10,		
после 1 экструзии	39	37
после 6 экструзии	36	35

RU 2022980 C1

RU 2022980 C1