



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 072 377** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 L 23/04//C 08 L 23/04,**
51:06, 53:02)

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4894666/04, 15.02.1991
(30) Приоритет: 16.02.1990 IT 19382 A/90
(46) Дата публикации: 27.01.1997
(56) Ссылки: Европейская заявка N 0291352, кл. C 08L 25/04, 1988.

(71) Заявитель:
Эникем С.п.А. (IT)
(72) Изобретатель: Жан Клаудио Фасуло[IT],
Дарио Гидони[IT], Андреа
Каллайоли[IT], Савино Матаррезе[IT]
(73) Патентообладатель:
Эникем С.п.А. (IT)

(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:
Использование: композиции с высокими механическими и реологическими свойствами, пригодные для неоднократной переработки. Сущность изобретения: композиция, содержащая полистирол, упрочненный диеновым каучуком и линейным блоксополимером диена со стиролом, полиэтилен и блоксополимер диена со стиролом, в качестве полистирола она содержит полистирол, упрочненный 5 - 12 %

полибутадиенового каучука и 0,5 - 5 % линейного блоксополимера мол. м. 75,000, содержащего 25 - 75 % полистирола, а в качестве блоксополимера диена со стиролом линейный блоксополимер 20 - 80 % полибутадиена с мол. м. 5,000 - 150,000 и 80 - 20 % полистирола с мол. м. 5,000 - 150,000 при следующем соотношении компонентов, мас. %: упрочненный полистирол 10 - 90; полиэтилен 5 - 50; линейный блоксополимер 5 - 40. 4 табл.

RU 2 072 377 C1

RU 2 072 377 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 072 377** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁶ **C 08 L 23/04//C 08 L 23/04,
51:06, 53:02)**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4894666/04, 15.02.1991

(30) Priority: 16.02.1990 IT 19382 A/90

(46) Date of publication: 27.01.1997

(71) Applicant:
Ehnikem S.p.A. (IT)

(72) Inventor: Zhan Klaudio Fasulo[IT],
Dario Gidoni[IT], Andreha Kallajoli[IT], Savino
Matarreze[IT]

(73) Proprietor:
Ehnikem S.p.A. (IT)

(54) **POLYMERIC MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry of polymers. SUBSTANCE: composition comprising polystyrene reinforced with diene rubber and linear diene-styrene block copolymer. The polystyrene is polystyrene reinforced with 5-12% polybutadiene rubber and 0.5-5% linear block copolymer with molecular weight of 75.000 containing 25- 75% polystyrene, and diene-styrene block copolymer is linear

block copolymer containing 20-80% polybutadiene having molecular weight of 5000-150.000 and 80-20% polystyrene having molecular weight of 5000-150.000, the ratio of components being as follows (wt%): 10-90 reinforced polystyrene; 5-50 polyethylene; 5-40 linear block copolymer. EFFECT: improved properties of the polymeric composition. 4 tbl

RU 2 0 7 2 3 7 7 C 1

RU 2 0 7 2 3 7 7 C 1

Изобретение относится к смесям на основе винилароматических полимеров, обладающих высокими механическими характеристиками, и сохраняющими свойства после обработки при температурах более 200 °С.

Композиции на основе винилароматических полимеров обладают высокими механическими и реологическими свойствами и пригодны для получения фасонных изделий, обладающих хорошими физическими свойствами, позволяющих утилизировать технологические отходы.

Винилароматические полимеры представляют собой термопласты, пригодные для переработки при нагревании путем литьевого формования или шприцевания. Указанные полимеры обладают достаточно хорошей прочностью на разрыв, но они не пригодны в случае требований к прочности на разрыв в сочетании с хорошей химической стойкостью.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности является полимерный состав, содержащий полиолефин, винилароматический полимер и в качестве обеспечивающего совместимость агента между полиолефином и винилароматическим полимером, сопряженный с винилароматическим полимером, сопряженный с винилароматическим мономером диеновый звездообразный блоксополимер.

Вышеуказанные смеси пригодны для переработки в фасонные изделия путем литьевого формования, шприцевания и/или путем формования листовых термопластов, однако, они проявляют некоторые недостатки, которые ограничивают их применение в таких процессах.

Главный недостаток их заключается в том, что технологические отходы не могут быть повторно использованы из-за резкого ухудшения механических свойств смеси, в частности из-за способности к упругой деформации и относительного удлинения при разрыве.

Цель изобретения улучшение свойств композиций, позволяющих неоднократно использовать технологические отходы.

Результат достигается термопластичным полимерным составом, содержащим:

10 90 мас. винилароматического полимера (А), упрочненного линейного блоксополимера винилароматического мономера и диена и 5 12 полибутадиенового каучука;

5 50 мас. полиэтилена (В) и

5 40 мас. линейного блоксополимера (С) винилароматического мономера, содержащего диен в пределах 20 80 мас.

при этом сумма всех трех компонентов (А), (В) и (С) равна 100.

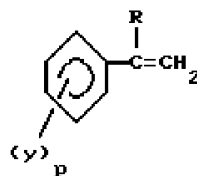
Предпочтительно полимерный состав согласно настоящему изобретению содержит:

60 80 мас. винилароматического полимера (А);

10 30 мас. полиэтилена (В) и

от 5 30 мас. линейного блоксополимера (С), при этом сумма компонентов (А), (В) и (С) равна 100.

Винилароматический полимер (А) может быть получен путем полимеризации мономера, имеющего общую формулу



в которой R обозначает атом водорода или алкильный радикал, содержащий 1 4 атомов углерода, p равно 0 или целому числу от 1 до 5, а Y обозначает атом галогена или алкильный радикал, содержащий 1 4 атомов углерода, в присутствии полибутадиенового каучука и линейного блоксополимера с использованием радикального инициатора.

Примеры винилароматических соединений, имеющих вышеприведенную общую формулу: стирол, метилстирол, моно-, ди-, три-, тетра- и пентахлорстирол и соответствующие альфаметилстиролы, стиролы, алкилированные в ядре и соответствующие альфаметилстиролы, такие как орто- и пара-метилстиролы, орто- и параэтилстиролы, орто- и пара-метил-альфаметилстиролы.

Мономеры могут быть использованы в смеси друг с другом или с другими сополимеризуемыми сомономерами, такими, как малеиновый ангидрид, акрилонитрил, метакрилонитрил, сложные алкиловые эфиры с С₁₋₄ акриловой или метакриловой кислоты.

Используемый диеновый каучук предпочтительно присутствует в количестве 7 12 мас. и может представлять собой полибутадиен, полибутадиен с высоким или средним цис- и малой вязкостью.

Линейный блоксополимер винилароматического мономера и сопряженного диена предпочтительно содержится в пределах 2 5 мас. и имеет молекулярную массу, равную 75,000.

Эти линейные блоксополимеры содержат 20 75 мас. полистирола и соответственно 80 25 мас. сопряженного диена.

Эти блоксополимеры могут содержать произвольные или конусообразные полимерные сегменты (B/S) или произвольными и/или конусообразными сополимерами.

Линейные блоксополимеры этого типа имеются в наличии на рынке, например, в виде "SOLPRENE^R 1205", "SOLPRENE_R 308", и "SOLPRENE 314", производимых и продаваемых фирмой "Филипс Петролеум".

Приготовление полимера (А) может осуществляться согласно любому известному процессу суспензионной полимеризации, полимеризации в массе.

Предпочтительный способ приготовления заключается в проведении 55 предполимеризации ароматического мономера в присутствии радикального инициатора, диенового каучука и вышеуказанного блоксополимера в первом реакторе до достижения конверсии мономеров ниже 50

60 Полимеризацию завершают в одном или более последующих реакторов до полной конверсии мономеров. Полученный полимер затем обезгаживают и гранулируют.

Полиолефин (В) предпочтительно представляет собой полиэтилен, содержащий линейный полиэтилен низкой плотности

(ЛПЭНП) средней плотности и высокой плотности.

Линейный блоксополимер (С), используемый в качестве агента совместимости в композиции согласно предлагаемому изобретению, также относится к известному типу и имеется в наличии на рынке. Этот блоксополимер относится к типу:

- (II) S B;
- (III) S₁ B S₂;
- (IV) B₁ S₁ B₂ S₂,

где S, S₁ и S₂ обозначает блоки неэластомерного винилароматического полимера, имеющие мол. м. 5,000 150,000.

B, B₁ и B₂ обозначают блоки эластомерного полимера на основе сопряженного диена, имеющего мол. м. 5,000 150,000.

Линейные блоксополимеры (С) имеются в наличии на рынке с торговым наименованием "CARIFLEX[®] TR 1102 S", изготавливаемым и реализуемым фирмой "Шелл", или с торговым наименованием, которое производит и реализует фирма "ФИНА".

Линейный блокполимер (С), особо предпочтительный в составах согласно изобретению, имеет формулу (IV) B₁ S_{1m} B₂ - S₂, и молекулярный вес от 30.000 до 150.000 и содержание полибутадиенова 40 80 мас. В этом примере средний молекулярный вес блока B₁ колеблется от 0,1 до 0,5 раз по отношению к весу блока B₂, а средний молекулярный вес блока S₁ меняется от 0,25 до 2,0 раз по отношению к весу блока S₂. Кроме того, этот предпочтительный полимер содержит сополимерный сегмент, образованный из статистически связанного диена и звеньев винилароматического мономера, между блоками B₁ и

Этот линейный блоксополимер производится и реализуется фирмой "ENICHEM ELASTOMERI" под торговым наименованием "EUPOPRENE[®] SOLT 168".

Композиция согласно предлагаемому изобретению может быть приготовлена путем смешения компонентов при низкой температуре в любом смесителе известного типа. Затем смесь экструдируют в одношпиндельном и двухшпиндельном экструдерах при температуре предпочтительно 150 250°C.

Эти составы могут содержать небольшое количество (обычно от 0,1 3 мас.) стабилизирующего агента или других добавок, хорошо смешанных с ними.

Пластификаторы, смазочные вещества, вещества, препятствующие горению, добавки для повышения текучести, антистатика, красители, пигменты, вспениватели для изготовления изделий малой плотности и полуфабрикатов и т. д. могут быть добавлены при смешивании компонентов в количествах 0,1 10 мас.

Смеси согласно настоящему изобретению легко обрабатываются и проявляют свойства, которые в целом значительно лучше, чем свойства отдельных компонентов. По этой причине смеси согласно изобретению находят применение для изготовления изделий, обладающих высокими механическими и реологическими свойствами в сочетании с высокой химической стойкостью.

Поэтому смеси согласно изобретению могут применяться для изготовления электрических приборов, электроники, пленок, листов, лент, полос, стержней, коробок, чашек, контейнеров и т. д.

Эти смеси могут использоваться для получения вспененных материалов.

Дополнительное преимущество смесей согласно настоящему изобретению заключается в том, что они сохраняют практически неизменными все механические свойства даже после повторных технологических операций при температурах, равных или превышающих 200°C. Технологические отходы могут утилизироваться и использоваться в качестве исходного материала.

Пример 1 (сравнительный). Во вращательном барабане при комнатной температуре готовят смесь, состоящую из:

75 мас. ч. ударопрочного полимера (А), содержащего 7,75 мас. полибутадиенового каучука и 3 линейного блоксополимера "SOLPRENE[®]1205", производимого и реализуемого фирмой "Филипс Петролеум", содержащего 25 стирола и 75 бутадиена и имеющего мол. м. 75,000;

15 мас. ч. линейного полиэтилена с низкой плотностью (ЛПЭНП) (В), имеющего плотность 0,926 г/см³ и индекс текучести расплава (М, Г, I.) 0,7 г/10 мин;

10 мас. ч. радиального блокполимера (С), содержащего 70 мас. бутадиена и 30 мас. стирола, включающего кремний в качестве связывающего радикала, при этом каждый полимерный блок имеет молекулярный вес 40,000.

Полученные смеси экструдируют из одношнекового экструдера BANOERA TR 45, имеющего диаметр 45 мм.

Термический профиль экструдера между бункером и экструзионной головкой составляет 150, 180, 190 и 215°C.

Зерна после первого экструдирования повторно экструдируют в том же экструдере при 240°C в течение 55 с.

Способность к упругой деформации, относительное удлинение и реологические свойства полученных образцов определяют после двух, четырех и шести процессов экструдирования, проводимых в том же самом экструдере и в тех же самых условиях обработки.

Индекс текучести расплава (М.Ф.И.) определяют согласно ASTM D 1238, при 220° и 10 кг, способность к упругой деформации 1/01 с надрезом, определяют при 23°C согласно ASTM D 256 на образцах для испытаний, имеющих толщину 12,7 мм, получаемых литьевым формованием при 190°C, относительное удлинение при разрыве определяют согласно 638.

Измеренные свойства приведены в таблице 1.

Пример 2. Аналогично примеру 1 получают смесь, состоящую из:

75 мас. ч. ударопрочного полимера (А) по примеру 1;

15 мас. ч. линейного полиэтилена с малой плотностью (ЛПЭНП) (В) по примеру 1;

10 мас. ч. линейного блокполимера (С), имеющего структуру (IV), содержащего 57 мас. бутадиена и 43 мас. стирола,

продаваемого фирмой "ENICHEM ELASTOMERI" под торговым наименованием "EUOPRENE⁸ SOLT 168".

Реологические свойства, способность к упругой деформации по Изоду и свойства относительного удлинения приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены данные примеров 3 и 4, композиции получены в условиях примера 1.

Используя условия способа по примеру 1, получены полимерные композиции, приведенные в табл. 3.

В табл. 4 приведены данные примеров 8 и 10.

Формула изобретения:

Полимерная композиция, содержащая

полистирол, упрочненный диеновым каучуком и линейным блок-сополимером диена со стиролом, полиэтилен и блок-сополимер диена со стиролом, отличающаяся тем, что в качестве полистирола она содержит полистирол, упрочненный 5-12% полибутадиенового каучука и 0,5 - 5% линейного блок-сополимера с мол.м. 75,000, содержащего 25-75% полистирола, а в качестве блок-сополимера диена со стиролом линейный блок-сополимер 20-80% полибутадиена с мол.м. 5,000-150,000 и 80-20% полистирола с мол.м. 5,000-150,000 при следующем соотношении компонентов, мас.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

Упрочненный полистирол 10-90
Полиэтилен 5-50
Линейный блок-сополимер 5-40

Таблица 1

Число экструдированных	сравнительный пример 1			пример 2		
	по Изоду /Дж/м/	М.Ф.И. /г/10/	удлинение /%/	по Изоду /Дж/м/	М.Ф.И. /г/10/	относит. /%/
1	280	30	74	320	36	75
2	220	18	65	320	35	70
4	140	24	55	280	25	69
6	105	30	45	240	20	69

Таблица 2

Композиции	пример 3	пример 4
Ударопрочный полимер (А), содержащий 12 мас. % полибутадиенового каучука, и 0,5 мас. % , линейного блоксополимера по примеру 1:	75 мас. %	
Ударопрочный полимер (А), содержащий 6 мас. % полибутадиенового каучука и 5 мас. % , линейного блоксополимера по примеру 1		75 мас. %
Линейный полиэтилен низкой плотности по примеру 1	15 мас. %	15 мас. %
Линейный блокполимер (С) по примеру 2	10 мас. %	10 мас. %

Таблица 3

Композиция	пример 5	пример 6	пример 7
Ударопрочный полистирол (А), содержащий 5 мас. % полибутадиенового каучука и 5 мас. % линейного блокполимера по примеру 1	10 мас. %	90 мас. %	90 мас. %
Полиэтилен примера 1	50 мас. %	5 мас. %	5 мас. %
Линейный блоксополимер (С), включающий 20 мас. % полибутадиена	40 мас. %	5 мас. %	-
Линейный блокполимер (С), включающий 80 мас. % полибутадиена	-	-	5 мас. %
Свойства			
После 1 экструзии	600	200	220
Изод (Дж/м)			
После 6 экструзии	500	160	170

RU 2072377 C1

RU 2072377 C1

Таблица 4

Композиция	пример 8	пример 9	пример 10
Ударопрочный полимер (А), содержащий 7,75 мас. % полибутадиенового каучука и 3 мас. % линейного блоксополимера, содержащего 75 % стирола и 25 % бутадиена	-	-	75%
Ударопрочный полимер (А) примера 1	75%	75%	-
полиэтилен (В) примера 1	15%	15%	15%
Линейный блоксополимер примера 2	-	-	10%
Линейный блоксополимер примера 2, содержащий 43% полистирола, имеющего молекулярный вес 5000 и 57% полибутадиена, имеющего молекулярный вес 150000	10%	-	-
Линейный блоксополимер примера 2, содержащий 43% полистирола, имеющего молекулярный вес 150000 и 58% полибутадиена, имеющего молекулярный вес 5000	-	10%	-
Свойства			
после 1 экструзии			
ударная вязкость по Изоду (Дж/м)	210	190	300
Индекс текучести расплава (г/10)	10	45	40
после 6 экструзий			
ударная вязкость по Изоду (Дж/м)	160	140	220
Индекс текучести расплава (г/10)	7	30	22

RU 2072377 C1

RU 2072377 C1