

(19)



(10) **LT 5544 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patent numeris: **5544** (51) Int. Cl. (2006): **C08L 67/00**
C08G 81/00
(21) Paraiškos numeris: **2007 062** **C08K 5/00**
C08L 9/00
(22) Paraiškos padavimo data: **2007 09 28** **C08L 53/00**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2008 09 25**
(45) Patent paskelbimo data: **2009 01 26**
(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
(86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/US2006/007278**
(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **2006 03 01**
(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: **2007 09 28**
(30) Prioritetas: **60/657291, 2005 03 01, US**
(72) Išradėjas:
James PAWLOW, US
William HERGENROTHER, US
Daniel GRAVES, US
(73) Patent savininkas:
Firestone Polymers, LLC, 381 West Wilberth, 44301 Akron, Ohio, US
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Reda ŽABOLIENĖ, Advokatės Redos Žabolienės kontora METIDA, Verslo
centras VERTAS, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Deguonį sugeriantys poliesteriai su prislopintomis pakartotinio panaudojimo
spalvomis

- (57) Referatas:
Kompozicija, apimanti (i) aromatinio poliesterio dervą ir (ii) polidieną, kur daugiau negu 20 molių procentų minėto polidieno mer vienetų turi 1,2 mikrostruktūrą arba jo hidrintą liekaną.

Ši paraiška pabrėžia US laikinosios paraiškos Nr. 60/657291, paduotos 2005 kovo 1 d., kuri yra įtraukta į šį aprašymą su nuoroda, naudą.

IŠRADIMO SRITIS

Šis išradimas susijęs su poliesterių kompozicijomis, kurios apima polidienus.

IŠRADIMO TECHNIKOS LYGIS

Poliesterių dervos, tokios kaip poli(etileno tereftalatas) įprastai yra naudojamos taros, kuri yra tinkama maisto ir gėrimų įpakavimui, gamybai. Tačiau šis plastikas turi ribotą pakavimo laiką, ypačiai pakuojant maistą arba gėrimus, kurie yra jautrūs deguoniui.

Įveikiant šiuos trūkumus, dervos buvo maišomos arba nukreiptos reakcijai su neprisotintais polimerais, tokiais kaip polibutadienas. Manoma, kad būdamas viduje nesotus, polimeras sugeria deguonį, kuris stengiasi prasiskverbti pro tarą.

Deja, poliesterių kompozicijoje esantys šie neprisotinti polimerai apsunkina recirkuliaciją. Konkrečiai, šios kompozicijos yra nepageidaujamos recirkuliacijai dėl spalvos susidarymo džiovimo ciklo metu. Konkrečiai, šios kompozicijos nukenčia dėl raudonos ir geltonos spalvų keitimosi susidarymo.

Kadangi šių poliesterių panaudojimas išlieka pageidaujamas ir galimybė pakartotinai panaudoti šiuos plastikus yra technologiškai svarbi, atsiranda poreikis išspręsti problemas, susijusias su spalvos susidarymu šiuose plastikuose.

IŠRADIMO ESMĖ

Viename arba keliuose šio išradimo įgyvendinimo variantuose šis išradimas pateikia kompoziciją, apimančią (i) aromatinio poliesterio dervą ir (ii) polidieną, kur daugiau, negu 20 molių procentų minėto polidieno *mer*

(pasikartojantys fragmentai) vienetų turi 1,2 mikrostruktūrą arba jos hidrintą liekaną.

Viename arba keliuose šio išradimo įgyvendinimo variantuose šis išradimas taip pat apima polimerinės kompozicijos gavimo būdą, kur būdas apima konjuguoto dieno monomero anijoninį polimerizavimą, siekiant gauti polidieną, ir aromatinio poliesterio ir polidieno įvedimą.

ĮGYVENDINIMO VARIANTŲ DETALUS APRAŠYMAS

Vienas arba keli šio išradimo įgyvendinimo variantai yra nukreipti į aromatinio poliesterio dervų kompoziciją, kuri apima polidieną. Viename arba keliuose variantuose polidienas gali būti gaunamas anojinės polimerizacijos būdais. Viename arba keliuose variantuose polidienas apima daugiau negu 20 procentų *mer* vienetų vinilo padėtyje arba vinilo vieneto hidrintoje liekanoje. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose kompozicija yra sudaryta, derinant aromatinio poliesterio dervą ir polidieną, įskaitant mažiausiai vieną hidroksilo grupę. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose aromatinių poliesterių derva ir polidienas yra kovalentiškai sujungiami, siekiant gauti kopolimerą.

Šio išradimo technologija nėra apibrėžta konkrečia aromatinio poliesterio dervos atranka. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose aromatinio poliesterio dervos gaunamos iš aromatinių dikarboksirūgščių ir diolių. Pavyzdinės dikarboksirūgštys apima tereftalio rūgštį, izoftalio rūgštį, naftalendikarboksirūgštį, difenilo eterio karboksirūgštį, difenilo dikarboksirūgštį, difenilo sulfonkarboksirūgštį, difenoksietandikarboksirūgštį ir jų mišinius. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose poliesteriai gali būti gaunami iš šių rūgščių, tokie kaip jų dimetilo esteriai. Pavyzdiniai dioliai apima etilenglikolį, trimetilenglikolį, tetrametilenglikolį, neopentilglikolį, heksametilenglikolį, cikloheksandimetanolį, triciklodekandimetanolį, 2,2-bis(4-hidroksietoksifenil)propaną, 4,4'-bis(hidroksietoksi)difenilsulfoną, dietilenglikolį ir jų mišinius.

Pavyzdiniai aromatiniai poliesteriai, kurie gali būti panaudoti viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose apima poli(alkilentereftalato) dervas, tokias kaip poli(etilentereftalatas), poli(butilentereftalatas) ir poli(cikloheksandimetilentereftalatas). Kiti apima poli(alkilennaftalato) dervas,

tokias kaip poli(etilennaftalatas), poli(butilennaftalatas) ir poli(cikloheksandimetilennaftalatas).

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose aromatinių poliesterių derva gali būti charakterizuojama vidiniu klampumu, kuris yra didesnis negu 0,5 dl/g, kituose įgyvendinimo variantuose didesnis, negu 0,6 dl/g ir kituose įgyvendinimo variantuose didesnis, negu 0,7 dl/g, kur vidinis klampumas yra matuojamas 25°C 50/50 fenolio ir 1,1,2,2-tetrachloreto mišinyje. Šiuose arba kituose įgyvendinimo variantuose aromatinių poliesterių derva gali būti charakterizuojama vidiniu klampumu, kuris yra mažesnis, negu 1,2 dl/g, kituose įgyvendinimo variantuose mažesnis, negu 1,0 dl/g ir kituose įgyvendinimo variantuose mažesnis, negu 0,95 dl/g.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose aromatinių poliesterių derva gali būti charakterizuojama lydymosi temperatūra, kuri yra didesnė, negu 200°C, kituose įgyvendinimo variantuose didesnė, negu 220°C ir kituose įgyvendinimo variantuose didesnė, negu 230°C.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose aromatinių poliesterių dervos apima tokias, kurios yra gaunamos iš dimetiltereftalato ir etilenglikolio dviejų pakopų esterifikavimo būdu. Kitos apima tokias, kurios yra gaunamos dirūgšties su dioliu tiesiogine esterifikacija arba dirūgšties su etileno oksidu esterifikacija. Kiti pageidaujamų dervų, skirtų panaudoti šiame išradime, gavimo būdai yra taip pat žinomi kaip tie, kurie aprašyti US patente Nr. 6083585 kuris čia yra įtrauktas su nuoroda.

Naudingos poli(alkilentereftalato) dervos gali būti žinomos tokiais prekių ženklais kaip Mylar (DuPont), Dacron (DuPont), Terylene (ICI Chemicals).

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienas apima butadienilo, pentadienilo ir izoprenilo *mer* vienetus. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienas taip pat apima stirenilo vienetus. Pavyzdiniai polidienai apima poli(butadieną), poli(izopreną), poli(butadien-ko-izopreną), poli(stiren-ko-butadieną), poli(stiren-ko-izopreną), poli(stiren-ko-izopren-ko-butadieną) ir jų mišinius.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienai gali būti charakterizuojami mikrostruktūra, kur daugiau negu 20 procentų jo *mer* vienetų yra išsidėstę vinilo konfigūracijoje (t.y. 1,2 konfigūracija polibutadieno atveju arba 1,2 arba 3,4 konfigūracija poliizopreno atveju) arba vinilo vieneto hidrintoje liekanoje.

Kaip vertina šios srities specialistai, vinilo vieneto hidrinta liekana yra išsikišęs etilo vienetas (arba izopropilo grupė poliizopreno 3,4 konfigūracijos atveju). Kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 22 procentai, kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 25 procentai, kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 30 procentų, kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 35 procentai ir kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 40 procentų polidieno *mer* vienetų gali būti išsidėstę vinilo konfigūracijoje arba jo hidrintoje liekanoje. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienai gali būti charakterizuojami mikrostruktūra, kur mažiau, negu 85 procentai jo *mer* vienetų yra išsidėstę vinilo konfigūracijoje arba jo hidrintoje liekanoje. Šiuose arba kituose įgyvendinimo variantuose mažiau, negu 70 procentų, kituose įgyvendinimo variantuose mažiau, negu 65 procentai, kituose įgyvendinimo variantuose mažiau, negu 60 procentų, kituose įgyvendinimo variantuose mažiau, negu 55 procentai ir kituose įgyvendinimo variantuose mažiau, negu 40 procentų polidieno *mer* vienetų gali būti išsidėstę vinilo konfigūracijoje arba jo hidrintoje liekanoje.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienai gali būti charakterizuojami vidutine skaitine molekuline mase (M_n), mažiausiai 0,5 kg/mol, kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 1 kg/mol, kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 1,5 kg/mol ir kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 2,0 kg/mol. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienai gali būti charakterizuojami vidutinės skaitinės molekulinės masės reikšme, mažesne, negu 100 kg/mol, kituose įgyvendinimo variantuose mažesne, negu 80 kg/mol, kituose įgyvendinimo variantuose mažesne, negu 60 kg/mol ir kituose įgyvendinimo variantuose mažesne, negu 40 kg/mol. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienai gali būti charakterizuojami molekulinės masės pasiskirstymu (M_w/M_n) nuo maždaug 0,01 iki maždaug 2, kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 1,05 iki maždaug 1,9, kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 1,1 iki maždaug 1,8.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienai apima mažiausiai vieną hidroksilo grupę. Tam tikrame įgyvendinimo variante polidienai apima dvi galines hidroksilo grupes, kur kiekviena hidroksilo grupė yra išsidėsčiusi viename iš dviejų linijinio polidieno galų.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose hidroksilo grupių skaičius gali būti nustatytas funkcionalumo skaičiumi. Viename įgyvendinimo

LT 5544 B

variante polidienas yra charakterizuojamas funkcionalumu mažiausiai 0,8, kituose įgyvendinimo variantuose - funkcionalumu mažiausiai 1,4 ir kituose įgyvendinimo variantuose - funkcionalumu mažiausiai 1,6.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienas gali būti dalinai hidrintas. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose hidrinimo laipsnis gali būti nustatytas, remiantis dvigubų jungčių (t.y. alkeninės dvigubos jungtys), liekančių po hidrinimo, skaičiumi. Viename įgyvendinimo variante nuo maždaug 20 iki maždaug 60 dvigubų jungčių 100 pasikartojančių vienetų lieka po hidrinimo, kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 20 iki maždaug 80, kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 30 iki maždaug 60, kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 35 iki maždaug 50, kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 30 iki maždaug 50 dvigubų jungčių 100 pasikartojančių vienetų lieka po hidrinimo ir kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 35 iki maždaug 45 dvigubų jungčių 100 pasikartojančių vienetų lieka po hidrinimo.

Kituose įgyvendinimo variantuose hidrinimo laipsnis gali būti išreikštas dvigubų jungčių (t.y. pirminės alkeninės dvigubos jungtys), likusių po hidrinimo, procentiniais dydžiais. Viename įgyvendinimo variante mažiausiai maždaug 20%, kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai maždaug 30% ir kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai maždaug 40% pirminių alkeninių dvigubų jungčių lieka po hidrinimo. Šiuose ir kituose įgyvendinimo variantuose iki 90%, kituose įgyvendinimo variantuose iki 80%, kituose įgyvendinimo variantuose iki 70% ir kituose įgyvendinimo variantuose iki 60% pirminių alkeninių dvigubų jungčių lieka po hidrinimo. Šiuose ir kituose įgyvendinimo variantuose yra nuo maždaug 10 iki maždaug 90% polidieno yra hidrintas, kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 30 iki maždaug 80% polidieno yra hidrintas ir kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 50 iki maždaug 70% polidieno yra hidrintas.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose hidrinimo laipsnis gali būti nustatytas, remiantis vinilo vienetų, likusių po hidrinimo, skaičiumi. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose vinilo vienetų, likusių po hidrinimo, skaičius yra mažesnis, negu 10 procentų molių, kituose įgyvendinimo variantuose yra mažesnis, negu 5 procentai molių, kituose įgyvendinimo variantuose yra mažesnis, negu 2 procentai molių, kituose įgyvendinimo variantuose yra mažesnis, negu 1 procentai molių, kituose įgyvendinimo variantuose yra mažesnis, negu 0,5 procentai molių, kituose įgyvendinimo variantuose yra mažesnis, negu 0,25

LT 5544 B

procentai molių ir kituose įgyvendinimo variantuose yra mažesnis, negu 0,1 procentai molių. Viena įgyvendinimo variante hidrinimo lygis yra toks, kad visi vinilo vienetai yra hidrinti ir todėl polimeras yra be vinilo vienetų (t.y. išlieka tik vinilo vienetų hidrinta liekana). Kaip vertina šios srities specialistas, molių procentas nurodo vinilo vienetų, esančių polimere, skaičių, pagrįstą bendru dvigubų jungčių skaičiumi (t.y. alkeninių dvigubų jungčių) polimere.

Vienas konkretus polidienas apima poli(butadieną), kuris yra charakterizuojamas hidroksilo funkcija nuo maždaug 1,6 iki maždaug 1,9, vinilo kiekiu nuo maždaug 20 iki maždaug 70, vidutinės skaitinės molekulinės masės reikšme nuo maždaug 2 kg/mol iki maždaug 10 kg/mol, mase, vidutine masine molekuline mase, nuo maždaug 2 kg/mol iki maždaug 20 kg/mol ir maždaug nuo 60 iki maždaug 80 % pirminių dvigubų jungčių išlieka po hidrinimo.

Polidienai gali būti gaunami, naudojant žinomus anijoninės polimerizacijos būdus. Anijoniškai polimerizuoti gyvi polimerai gali būti sudaryti, anijoniniams iniciatoriams reaguojant su tam tikrais nesočiaisiais monomerais, siekiant gausinti polimerinę struktūrą. Per visą polimero formavimo ir gausinimo laiką, polimerinė struktūra turi būti anijoninė ir „gyva“. Nauja monomero partija, po to pridėta į reakciją, gali prisidėti prie egzistuojančių grandinių gyvų galų ir padidinti polimerizacijos laipsnį. Todėl gyvas polimeras, apima polimerinį segmentą, turintį gyvą reaguojantį galą. Be to, anijoninė polimerizacija yra aprašyta George Odian, Principles of Polymerization (polimerizacijos principai), ch 5 (3th Ed. 1991) arba Panek, 94 J.Am.Chem.Soc., 8768 (1972), kurie čia yra įtraukti su nuoroda.

Monomerai, kurie gali būti naudojami anijoniškai polimerizuoto gyvo polimero gavimui, apima bet kurį monomerą, kuris gali būti polimerizuotas, remiantis anijoninės polimerizacijos būdais. Šie monomerai apima tuos, kurie sąlygoja elastomerinių homopolimerų arba kopolimerų susidarymą. Tinkami monomerai apima, be apribojimo, konjuguotus C₄-C₁₂dienus, C₈-C₁₈ monovinilo aromatinis monomeras ir C₆-C₂₀trienus. Konjuguotų dienų monomerų pavyzdžiai be apribojimo apima 1,3-butadieną, izopreną, 1,3-pentadieną, 2,3-dimetil-1,3-butadieną ir 1,3-heksadieną. Neriboti trienų pavyzdžiai apima mirceną.

Bet kuris anijoninis inicijatorius gali būti panaudotas gyvuojančių polimerų susidarymo ir plitimo inicijavimui. Pavyzdiniai anijoniniai inicijatoriai apima, bet neapsiriboja, alkilo ličio inicijatorius, tokius kaip n-butilo litis, arenilicio inicijatoriai, arenilnatrio inicijatoriai, aminoalkilliciai, apsaugoti hidroksialkiličiai ir alkilo alavo

ličiai. Inicijatoriai, įskaitant apsaugotas funkcines grupes, tokias kaip apsaugotos hidroksilo grupės, yra aprašyti US Pat. Nr. 5362699, 5331058; 5565526 ir 5922810, kurie čia yra įtraukti su nuoroda.

Inicijatoriaus, naudojamo anijoninės polimerizacijos vedimui, kiekis gali labai pačiai įvairuoti, priklausomai nuo pageidaujamo polimero savybių. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose yra naudojama nuo maždaug 0,1 iki 100 ir pasirinktinai nuo maždaug 0,33 iki maždaug 10 mmol ličio 100 g monomero.

Anijoninės polimerizacijos paprastai yra vykdomos poliniame tirpiklyje, tokiam kaip tetrahidrofuranas (THF) arba nepoliniame angliavandenilyje, tokiam kaip įvairūs cikliniai ir acikliniai heksanai, heptanai, oktanai, pentanai, jų alkilinti dariniai ir jų mišiniai, o taip pat ir benzenas.

Siekiant skatinti randomizaciją kopolimerizacijoje ir kontroliuoti vinilo kiekį, į polimerizacijos ingredientus gali būti pridėdama polinio koordinatoriaus. Kiekiai svyruoja tarp 0 ir 90 arba daugiau ekvivalentų ličio ekvivalentui. Kiekiai priklauso nuo pageidaujamo vinilo kiekio ir polimerizacijos temperatūros, o taip pat naudojamo specifinio polinio koordinatoriaus (modifikatoriaus) kilmės. Tinkami polimerizacijos modifikatoriai apima, pavyzdžiui, eterius arba aminus, siekiant gauti komonomerų vienetų pageidaujamą mikrostruktūrą ir randomizaciją.

Junginiai, naudojami kaip poliniai koordinatoriai, apima tuos, kurie turi deguonies arba azoto heteroatomą ir nesusijungusią elektronų porą. Pavyzdžiai apima mono ir oligo alkilenglikolių dialkilo eterius; „karūnos“ eterius; tretinius aminus, tokius kaip tetrametiletildiaminas (TMEDA); linijinius THF oligomeras ir panašiai. Konkretūs junginių, naudojamų kaip polinių koordinatorių, pavyzdžiai apima tetrahidrofuraną (THF), linijinius arba ciklinius oligomerinius oksolanilo alkanus, tokius kaip 2,2-bis(2'-tetrahidrofuril)propanas, dipiperidiletanas, dipiperidilmetanas, heksametilfosforamidas, N-N'-dimetilpiperazinas, diazabiciklooktanas, dimetilo eteris, dietilo eteris, tributilaminas ir panašiai. Linijiniai ir cikliniai oligomeriniai oksolanilo alkanų modifikatoriai yra aprašyti US Pat. Nr. 4429091 ir čia įtraukti su nuoroda.

Anijoniškai polimerizuoti gyvi polimerai gali būti gaunami bet kuriuo iš grupinio, pusiau tęstinio arba tęstinio būdų. Grupinė polimerizacija prasideda, monomero(u) ir normalaus alkanų tirpiklio mišinio pakrovimu į tinkamą reakcijai indą, po ko pridėdama polinio koordinatoriaus (jeigu naudojamas) ir inicijatoriaus junginio. Reakcijos produktai yra kaitinami nuo maždaug 20 iki maždaug 130°C

temperatūros ir polimerizacija vykdoma nuo maždaug 0,1 iki maždaug 24 valandų. Reakcijos metu gaunamas reaguojantis polimeras, turintis reaguojantį arba gyvą galą. Geriau, mažiausiai maždaug 30 % polimero molekulių turi gyvą galą. Dar geriau, mažiausiai maždaug apie 50 % polimero molekulių turi gyvą galą. Netgi dar geriau, mažiausiai maždaug 80 % turi gyvą galą.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienai gali būti gaunami, naudojant multifunkcinį iniciatorių. Multifunkcinio iniciatoriaus panaudojimas anijoninėje polimerizacijoje yra pačiai žinomas, kaip aprašyta US Pat. Nr. 3652516, kuris čia yra įtrauktas su nuoroda. Konkrečiuose įgyvendinimo variantuose polidienai yra gaunami, naudojant diličio iniciatorių, tokį kaip tas, kuris gaunamas 1,3-diizopropenilbenzenui reaguojant su antr-butilo ličiu.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienai gali būti gaunami alternatyviu anijoniniu būdu, kuriame naudojamas radikalo anijoninis iniciatorius. Šie būdai yra geria žinomi šios srities specialistui, kaip aprašyta US Pat. Nr. 5552483, kuris čia yra įtrauktas su nuoroda. Remiantis vienu įgyvendinimo variantu, radikalų anijonų polimerizacijos būdui yra naudojamas naftaleno anijonų radikalas, kuris, yra tikimasi, perkelia elektroną į monomerą, tokį kaip 1,3-butadienas, siekiant sudaryti butadienilo radikalo anijoną. Naftaleno anijono radikalas gali būti sudarytas, šarminiam metalui, tokiam kaip natriis, reaguojant su naftalenu. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose butadienilo radikalo anijonas dimerizuojasi, siekiant sudaryti dikarbanijoną. Yra manoma, kad papildomo monomero pridėjimas gali dikarbanijoną paversti di-gyvu polimeru.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienas apima vieną arba kelias galines hidroksilo grupes. Išradimas neapsiriboja konkrečiu būdu, kuriuo polidienas yra funkcionalizuojamas, siekiant gauti hidroksilo grupę. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose hidroksilo funkcionalizuotas polidienas yra sudaromas, nutraukiant gyvą polimerą alkileno oksidu (pvz., epoksidu), tokiu kaip etileno oksidas arba propileno oksidas. Tais atvejais, kai polidienas yra di-gyvas, tada nutraukimas su pakankamu alkileno oksidu gali sudaryti di-hidroksipolidieną su hidroksilo grupėmis kiekviename polidieno gale.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose anijoniškai polimerizuotas polimeras gali būti atstatytas arba išskirtas iš tirpiklio, iš kurio gali būti polimerizuotas, naudojant įprastus būdus. Šie būdai gali apimti tirpiklio pašalinimą ir džiovinimą, tokį kaip tirpiklio pašalinimas garais arba karšto vandens

koaguliacija, po ko seka filtracija. Likęs tirpiklis gali būti pašalinamas, naudojant žinomus džiovavimo būdus, tokius kaip džiovinimas krosnyje arba džiovinimas būgne. Alternatyviai, rišamoji medžiaga gali būti džiovinama plonos plėvelės garintuvais.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose gali prireikti pastangų ličio likučio pašalinimui iš polidieno produkto. Čia gali būti panaudoti žinomi būdai, skirti metalų likučių pašalinimui iš polimerų kompozicijų.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidienas gali būti hidrintas, veikiant polidieną su homologine arba heterologine pereinamo metalo katalizatoriaus sistema. Alternatyviai, gali būti naudojamos organinės sistemos, tokios kaip diimido sistemos (pvz., hidrazinas). Hidrinimo būdai ir katalizatoriai, skirti panaudoti hidrinimui, yra plačiai žinomi, kaip aprašyta „Chemical Modification of Polymers: Catalytic Hydrogenation and Related Reactions“ (polimerų cheminė modifikacija: katalizinis hidrinimas ir susijusios reakcijos) McManus et al., J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C35(2), 239-285 (1995), „Coordination Catalyst for the Selective hydrogenation of Polymeric Unsaturation“ (koordinavimo katalizatorius, skirtas selektyviam polimerų neprisotinimo hidrinimui), by Falk, Journal of Polymer Science: Part A-1, Vol 9, 2617-2623 (1971), „The Hydrogenation of HO-Terminated Telechelic Polybutadienes in the Presence of a Homogeneous Hydrogenation Catalyst Based on Tris(triphenylphosphine)rhodium Chloride“ Bouchal et al., Institute of Macromolecular Chemistry, Die Angewandte Makromolekular Chemie 165, 165-180 (Nr. 2716) (1989), Hydrogenation of Low Molar Mass OH-Telechelic Polybutadienes Catalyzed by Homogeneous Ziegler Nickel Catalyst, by Sabata et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 85, 1185-1193 (2002), „An Improved method for the Diimide Hydrogenation of Butadiene and Isoprene Containing Polymers“, by Hahn, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 30, 397-408 (1992) ir „Hydrogenation of Low-Molar-Mass, OH-Telechelic Polybutadienes. I. Methods based on Diimide“, by Holler, Journal of Applied Polymer Science, Vol 74, 3203-3213 (1999), kurie yra čia įtraukti su nuoroda. Konjuguotų dienų dalinis hidrinimas yra aprašytas US Pat. Nr. 4590319; 5242986 ir 6184307, visi iš kurių yra įtraukti čia su nuoroda. Aromatinių angliavandenilių dalinis hidrinimas, siekiant sudaryti cikloalkanus, išsamiau yra aprašytas US Pat. Nr. 4197415; 4392001 ir 5589600, visi iš kurių yra įtraukti čia su nuoroda.

LT 5544 B

Viename arba keliuose šio išradimo įgyvendinimo variantuose kompozicijos gali būti paruošiamos, sumaišant arba sujungiant aromatinių poliesterių dervas ir polidieną. Maišymo būdai yra žinomi šioje srityje ir šis išradimas nebūtinai apsiriboja konkretaus būdo pasirinkimu. Viename įgyvendinimo variante maišymas įvyksta reakciniame ekstruderyje, tokiame kaip dviejų sraigtų ekstruderis.

Poliesterio dervos ir polidieno maišymasis arba susiliejimas gali vykti plataus diapazono sąlygomis. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose maišymasis arba susiliejimas gali atsirasti nuo maždaug 230°C iki maždaug 310°C temperatūroje ir kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 250°C iki maždaug 290°C.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose laikymo ekstruderyje trukmė yra maždaug nuo 2 iki maždaug 6 minučių ir kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 3 iki maždaug 5 minučių.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose poliesterio derva ir polidienas gali būti sumaišyti arba sulieti, naudojant katalizatorius, modifikatorius, šilumos stabilizatorius, antioksidantus, dažiklius, katalizacijos branduolio sudarymo agentus, užpildus, biodegradacijos katalizatorius ir papildomas sudedamąsias dalis, kurios gali būti įtrauktos į kompoziciją. Iš esmės, yra žinomos aromatinių poliesterių kompozicijos, kaip aprašyta US patente Nr. 6083585, kuris čia yra įtrauktas su nuoroda.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose aromatinio poliesterio kompozicija dar apima pereinamo metalo katalizatorių, tokį kaip deguonies sugėrimo katalizatorius. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose poliesterio derva ir polidienas yra sumaišomi arba suliejami, naudojant deguonies sugėrimo katalizatorių. Tinkami deguonies sugėrimo katalizatoriai apima kobalto junginius. Tinkami kobalto junginiai apima kobalto karboksilatus, kobalto organofosfatus, kobalto organofosfonatus, kobalto organofosfinatus, kobalto karbamatus, kobalto ditiokarbamatus, kobalto ksantatus, kobalto β-diketonatus, kobalto alkoksidas arba ariloksidas, kobalto halogenidus, kobalto pseudo-halogenidus, kobalto oksihalogenidus ir organinius kobalto junginius.

Tinkami kobalto karboksilatai apima kobalto oktoatą, kobalto 2-etilheksanoatą, kobalto neodekanoatą, kobalto naftenatą, kobalto stearatą ir jų mišinius.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose šio išradimo aromatinių poliesterių kompozicijos apima nuo maždaug 0,05 iki maždaug 0,15 masės procentų kobalto, skaičiuojant nuo polidieno masės. Kituose įgyvendinimo variantuose kompozicija apima nuo maždaug 0,07 iki maždaug 0,12 masės procentų ir kituose įgyvendinimo variantuose kompozicija apima nuo maždaug 0,09 iki maždaug 0,11 masės procentų kobalto, skaičiuojant nuo polidieno masės.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose aromatinių poliesterių kompozicijos gali apimti arba būti modifikuotos šakojimo arba kopuliavimo agentų kondensacija, kas keičia kompozicijų būdingą klampumą. Kitaip tariant, kompozicijos apima reakcijos produktą tarp šakojimo agento ir aromatinio poliesterio ir/arba polidieno. Šie agentai gali apimti polikondensato šakojimo agentus. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose šie šakojimo agentai gali apimti trimelito rūgšties anhidridą, alifatinius dianhidridus ir aromatinius dianhidridus. Viename įgyvendinimo variante yra naudojamas piromelito dianhidridas (t.y. benzeno 1,2,4,5-tetrakarboksilinės rūgšties dianhidridai).

Eilė faktorių gali keisti pageidaujamo šakojimo agento kiekį arba keisti pageidaujamo šakojimo agento panaudojimą. Viename įgyvendinimo variante kompozicijoje esančio monofunkcinio polidieno kiekis gali veikti naudojamo šakojimo agento kiekį. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose šio išradimo kompozicija apima arba yra modifikuota nuo maždaug 0,01 iki maždaug 0,15 masės procentų šakojimo agento, skaičiuojant nuo polidieno kiekio. Kituose įgyvendinimo variantuose kompozicija apima nuo maždaug 0,05 iki maždaug 0,12 masės procentų ir kituose įgyvendinimo variantuose nuo maždaug 0,09 iki maždaug 0,11 masės procentų šakojimo agento, skaičiuojant nuo polidieno kiekio.

Viename arba keliuose šio išradimo įgyvendinimo variantuose kompozicija, apimanti aromatinio poliesterio dervą ir polidieną, yra paruošiama kaip koncentratai arba priedų mišiniai, kurie po to gali būti pridedami į kitas šilumos pagalba formuojamas dervas (pvz. aromatinės poliesterių dervos), skirtas konkrečių produktų gamybai. Ruošiant šiuos koncentratų, kurie dažnai yra granuliuotos formos, šio išradimo kompozicija gali apimti mažiausiai 1%, kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 5% ir kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 10% polidieno masės, skaičiuojant nuo polidieno ir aromatinio poliesterio dervos bendros masės. Šiuose ir kituose įgyvendinimo variantuose šios koncentratų arba priedų mišinių granulės apima mažiau negu 30% ir kituose

įgyvendinimo variantuose mažiau negu 20%, ir kituose įgyvendinimo variantuose mažiau negu 15% polidieno masės, skaičiuojant nuo polidieno ir aromatinio poliesterio dervos bendros masės.

Viename arba keliuose šio išradimo įgyvendinimo variantuose, konkrečiai kur kompozicija yra naudojama formavimo procesuose, naudojant šilumą (o ne koncentratų ir priedų mišinių granulių gamybai), kompozicija apima mažiausiai 0,05%, kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 0,5% ir kituose įgyvendinimo variantuose mažiausiai 0,9% polidieno, skaičiuojant nuo polidieno ir aromatinio poliesterio dervos bendros masės. Šiuose ir kituose įgyvendinimo variantuose šilumos pagalba sudaroma kompozicija apima mažiau negu 3% ir kituose įgyvendinimo variantuose ir kituose įgyvendinimo variantuose mažiau negu 1,5% masės polidieno, skaičiuojant nuo polidieno ir aromatinio poliesterio dervos bendros masės.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose šio išradimo kompozicija apima reakcijos produktą tarp aromatinio poliesterio dervos ir hidroksi grupe pasibaigiančio polidieno. Manoma, kad poliesterys ir hidroksi grupe pasibaigiantis polidienas reaguoja kondensacijos reakcijos metu.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose šio išradimo kompozicija apima aromatinio poliesterio dervos matricą, turinčią joje disperguotus polidieno domenų. Šios srities specialistai pripažįsta, kad šių polidieno domenų charakteristikos, ypač dydis, gali būti koreguojamos remiantis maišymo sąlygomis ir/arba polidieno funkcionalumu. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose polidieno domenai yra apibūdinami vidutiniu diametru, mažesniu negu 400 nanometrai, kituose įgyvendinimo variantuose mažesniu negu 300 nanometrų ir kituose įgyvendinimo variantuose mažesniu negu 200 nanometrų.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose šio išradimo kompozicija yra pasiduodanti formavimui, naudojant šilumą ir todėl jos gali būti panaudotos įvairiose formavimo, naudojant šilumą, technikose, kurios yra žinomos, bet jomis neapsiriboja, kaip injekcinis formavimas, formavimas, pučiant orą ir kompresinis formavimas. Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose šio išradimo kompozicija taip pat gali būti šampuojama.

Viename arba keliuose įgyvendinimo variantuose kompozicija gali būti naudojama pakavimo pertvarų ir pakuočių gamybai. Tam tikruose įgyvendinimo variantuose šios pakuotės apima tokias, kurios naudojamos greitai gendantiesiems

produktams ir gėrimams, tiems maisto produktams ir gėrimams, kurie deguonies aplinkoje suyra. Šiam panaudojimui yra žinoma eilė pakuočių, aprašytų US patente Nr. 6083585, kuris čia yra įtrauktas su nuoroda.

Konkrečiu atveju šio išradimo kompozicijos gali būti panaudojamos butelių gamybai. Kituose įgyvendinimo variantuose kompozicijos gali būti panaudojamos pakavimo plėvelių gamybai.

Šio išradimo vieno arba kelių įgyvendinimo variantų kompozicijos yra naudingai pakartotinai panaudojamos, nesusidarant nepageidaujamai spalvai.

Siekiant pademonstruoti šio išradimo praktiškumą, buvo paruošti ir išbandyti sekantys pavyzdžiai. Tačiau pavyzdžiai nepateikti, kaip apribojantys šį išradimą. Apibrėžtis bus pateikta išradimo apibrėžimui.

PAVYZDŽIAI

Diličio iniciatoriaus preparatas

Į sausą, azotu išvalytą 300 ml butelį, uždengtą nitrilo kaučiuko pertvara, yra sumaišoma 8 ml (7,4 g; 47 mmol) sauso, distiliuoto 1,3-diizopropenilbenzeno ir 13,2 ml (9,6 g; 94 mmol) sauso, distiliuoto trietilamino. Į butelio turinį švirkštu buvo pridėta 65,0 ml 1,44 antr-BuLi (94 mmol). Pridėjus alkiličio, tirpalas tuoj pat pasidarydavo tamsiai raudonas. Butelio turinys buvo kaitinamas iki 50°C 2 valandas, gaminant difunkcinį ličio iniciatorių 0,54 M koncentracijos. Po to tuoj pat iniciatoriaus tirpalas buvo panaudotas anijoninei polimerizacijai.

Mažos molekulinės masės vidutiniško vinilo grupių kiekio telehelatiniai hidroksilo grupę užbaigti BR.

Sumaišytas mišinys, apimantis 3,71 kg sausų heksanų ir 0,43 kg 24,4 masės procentų 1,3-butadieno tirpalą heksanuose buvo pakrautas į 7 litrų tūrio reaktorių ir maišomas (2,5% kietos medžiagos). Į indą buvo pakrauta maždaug 0,23 kg polinio modifikatoriaus THF (3,2 mol, 45:1 THF:Li) ir reaktoriaus turinys buvo kaitinamas. Kai susidariusio mišinio temperatūra pasiekė 50°C, 66,5 ml 0,54 M diličio iniciatoriaus (72 mmol Li) tirpalo buvo pridėta į monomerinį tirpalą. 5 minučių bėgyje pradėjo vykti monomero polimerizacija, ir buvo pastebėtas reakcijos temperatūros padidėjimas iki 55°C. Po to susidaręs cementas buvo maišomas pastovioje 50°C temperatūroje papildomai 2 valandas. Tuo metu į

polimero tirpalą buvo pridėta 7,0 g (150 mmol) sauso etileno oksido ir maišoma 75°C, siekiant funkcionalizuoti polimero galų anijonines ličio vietas. Pridėjus etileno oksido, tirpalo klampumas pastebimai padidėjo dėl joninės asociacijos susidarymo. Po 12 valandų reakcijos užbaigimui į reaktoriaus turinį buvo pridėta 10 g izopropanolio, kuris sumažino klampumą žemiau litinto polimero. Susidaręs polimeras pasižymėjo sekančiomis charakteristikomis: $M_n=2,9$ kg/mol; $M_w/M_n=1,5$; 1,2-vinilo kiekis=70% ; ir $f=1,7$ (funkcionalumas).

Įvairios modifikacijos ir pakitimai, kurie neišplaukia iš šio išradimo apimties ir esmės bus akivaizdūs šios srities specialistui. Šis išradimas nėra apribojamas čia toliau pateiktais įgyvendinimo variantais.

APIBRĖŽTIS

1. Kompozicija, apimanti:
 - (i) aromatinių poliesterių dervą; ir
 - (ii) polidieną, besiskirianti tuo, kad daugiau negu 20 molių procentų minėto polidieno *mer* vienetų turi 1,2 mikrostruktūrą arba jo hidrintą liekaną.
2. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad mažiausiai 25 procentai minėto polidieno *mer* vienetų turi 1,2 mikrostruktūrą arba jo hidrintą liekaną.
3. Kompozicija pagal 2 punktą, besiskirianti tuo, kad mažiau, negu 85 procentai minėto polidieno *mer* vienetų turi 1,2 mikrostruktūrą arba jo hidrintą liekaną.
4. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad aromatinio poliesterio derva apima poli(etileno tereftalatą), poli(butileno tereftalatą) arba jų kopolimerą arba mišinius.
5. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas polidienas apima poli(butadieną).
6. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas polidienas yra sudaromas anijonine polimerizacija, naudojant ličio turintį inicijatorių ir naudojant vinilo modifikatorių.
7. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas polidienas yra apibūdinamas vidutine masine molekuline mase nuo maždaug 1 iki maždaug 25 kg/mol.
8. Kompozicija pagal 4 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas aromatinis poliesteris yra poli(alkileno tereftalatas) ir kur poli(alkileno tereftalatas) yra apibūdinamas būdinguoju klampumu mažiausiai 0,5 dl/g 25°C.

LT 5544 B

9. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas polidienas apima hidroksilo grupę.
10. Kompozicija pagal 9 punktą, kur besiskirianti tuo, kad polidienas apima hidroksi grupę užbaigtą polidieną.
11. Kompozicija pagal 10 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas hidroksi grupę užbaigtas polidienas apima maždaug dvi hidroksilo grupes.
12. Kompozicija pagal 10 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas hidroksi grupę užbaigtas polidienas apima di-hidroksipoli(butadieną).
13. Kompozicija pagal 10 punktą, besiskirianti tuo, kad hidroksi grupę užbaigtas polidienas yra paruošiamas, sukeliant 1,3-butadieno polimerizaciją su diličio inicijatoriumi ir užbaigiant polimerizaciją su alkileno dioksidu.
14. Kompozicija pagal 9 punktą, besiskirianti tuo, kad minėta hidroksilo grupė gaunama iš apsaugoto inicijatoriaus.
15. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad kompozicija apima mažiausiai maždaug 0,5 masės % polidieno, skaičiuojant nuo bendros polidieno ir aromatinio poliesterio dervos masės.
16. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad kompozicija apima mažiausiai maždaug 0,9 masės % polidieno, skaičiuojant nuo bendros polidieno ir aromatinio poliesterio dervos masės.
17. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad dar apima kobalto junginį.
18. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad minėtas aromatinių poliesterių kopolimeras ir minėtas polidienas yra kovalentiškai susijungę vienas su kitu per esterio jungtį.

19. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad dar apima dianhidrido šakojimo agento reakcijos produktą arba mišinį.
20. Kompozicija pagal 1 punktą, besiskirianti tuo, kad polidienas apima dalinai hidrintą polidieną.
21. Kompozicija pagal 20 punktą, besiskirianti tuo, kad hidrinimas baigiasi su mažiausiai 20% iki 90% originalių dvigubų jungčių, liekančių po hidrinimo.
22. Kompozicija pagal 21 punktą, besiskirianti tuo, kad hidrinimas baigiasi su mažiausiai 30% iki 80% originalių dvigubų jungčių, liekančių po hidrinimo.
23. Polimerinės kompozicijos gavimo būdas, besiskiriantis tuo, kad būdas apima:
konjuguoto dieno monomero anijoninę polimerizaciją, siekiant gauti polidieną;
ir aromatinio poliesterio ir polidieno įvedimą.
24. Būdas pagal 23 punktą, besiskiriantis tuo, kad minėtas aromatinis poliesteris apima poli(alkilentereftalato) dervą.
25. Būdas pagal 23 punktą, besiskiriantis tuo, kad poli(alkilentereftalato) derva apima poli(etilentereftalata), poli(butilentereftalata) arba jų kopolimerą arba mišinius.
26. Būdas pagal 23 punktą, besiskiriantis tuo, kad minėtas anijoninis polimerizavimas apima polidieno užbaigimą alkileno oksidu.
27. Būdas pagal 24 punktą, besiskiriantis tuo, kad minėtas anijoninis polimerizavimas apima polimerizacijos skatinimą su iniciatoriumi, įskaitant apsaugotą hidroksilo grupę.
28. Būdas pagal 23 punktą, besiskiriantis tuo, kad dar apima polidieno dalinio hidrinimo pakopą prieš minėtą įvedimo pakopą.