



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120161** (13) **C2**
(51) МПК
C09K 9/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: а 2015 07306	(72) Винахідник(и): Цілес Йорг Ульріх (DE), Крубер Дірк (DE), Зеебот Арно (DE), Мюлінг Олаф (DE), Руман Ральф (DE)
(22) Дата подання заявки: 19.12.2013	(73) Власник(и): КВАРЦВЕРКЕ ГМБХ, Kaskadenweg 40, 50226 Frechen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.10.2019	(74) Представник: Слободянюк Олександр Валентинович, реєстр. №138
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 12198837.2	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO2012110443, A1, 23.08.2012 EP1572769, B1, 14.09.2005 EP1258504, B1, 20.11.2002
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 21.12.2012	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP	
(41) Публікація відомостей про заявку: 12.01.2016, Бюл.№ 1	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2019, Бюл.№ 20	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2013/077443, 19.12.2013	

(54) ТЕРМОТРОПНІ ПОЛІМЕРИ**(57) Реферат:**

Описані полімерні частинки із середнім діаметром d_{50} первинних частинок від 50 нм до 10 мкм, які містять відносно загальної маси: А) від 10 до 100 мас. % полімерної фази А, одержуваної вільно-радикальною кополімеризацією міні-емульсії типу масло-у-воді з сумішшю мономерів як масляної фази, яка містить і) 30-99,9 мас. % одного або декількох моноетиленненасичених мономерів I зі щонайменше одним C_{12} - C_{48} -н-алкільним бічним ланцюгом, ii) 0-60 мас. % одного або декількох моноетиленненасичених мономерів II з щонайменше одним C_1 - C_{11} -н-алкільним та/або одним C_3 - C_{48} -ізоалкільним бічним ланцюгом, iii) 0,1-20 мас. % одного або декількох мономерів III із щонайменше двома неспряженими етиленовими подвійними зв'язками, iv) 0-69,9 мас. % одного або декількох (гетеро)ароматичних моноетиленненасичених мономерів IV, v) 0-40 мас. % одного або декількох інших моноетиленненасичених мономерів V; та Б) 0-90 мас. % полімерної фази В, одержуваної подальшою вільнорадикальною прищепленою кополімеризацією у присутності полімерної фази А, отриманої після стадії А), суміші мономерів, яка містить і) 0-100 мас. % одного або декількох мономерів VI, вибраних з групи C_1 - C_{10} -алкіл(мет)акрилатів, ii) 0-100 мас. % одного або декількох (гетеро)ароматичних моноетиленненасичених мономерів VII, iii) 0-50 мас. % одного або декількох інших моноетиленненасичених мономерів VIII, при цьому масові відсотки сумішей мономерів, використовуваних на відповідних стадіях, складають в сумі 100 мас. %.

UA 120161 C2

Цей винахід відноситься до термотропних формувальних композицій та способів їх одержання. Зокрема, заявка відноситься до полімерних частинок з залежним від температури показником заломлення, способам їх одержання та застосування таких полімерних частинок як домішки для одержання термотропних пластиків та їх застосування.

Термотропні матеріали оборотно змінюють свою властивість розсіювання електромагнітного випромінювання при зміні температури. Термотропні матеріали мають високе світлопропускання або є прозорими в певному температурному інтервалі, тобто вони демонструють відсутність світлорозсіювання або тільки мінімальне світлорозсіювання. Такий стан також називають режимом OFF в наступному описі. Коли такий температурний інтервал або перевищується або не досягається, спостерігають зростання світлорозсіювання. Дістанний каламутний стан також називають режимом ON в наступному описі. Термотропізм є оборотним процесом: коли досягається початкова температура, термотропні матеріали повертаються до свого початкового стану. Залежно від напрямку процесу перемикавання можна виявити відмінність між позитивним (зростання каламутності, коли піднімається температура) та негативним термотропізмом (зменшення каламутності, коли піднімається температура). Позитивні термотропні матеріали становлять особливий інтерес, оскільки їх можна використовувати, наприклад, при склінні будівель, теплиць або сонячних колекторів як розсіювальні елементи для температурно-залежного регулювання інтенсивності падаючого випромінювання.

Розсіювання електромагнітного випромінювання здійснюється на окремих доменах, які містяться у відповідному матричному матеріалі. Для того, щоб розсіювання мало місце, домен та матриця повинні мати різні показники заломлення. Як правило, розсіювання є особливо інтенсивним, якщо а) відмінність між показниками заломлення домену та матриці є настільки великою, наскільки можливо, б) об'ємна частка розсіювальних доменів висока та с) розмір доменів сумірний з довжиною хвилі електромагнітного випромінювання. З точки зору застосування термотропних матеріалів як розсіювальних елементів (наприклад, при склінні фасадів) в каламутному стані релевантна кількість не є загальною інтенсивністю розсіювання, а частиною зворотного розсіювання, оскільки воно відбивається, тобто розсіюється в тильну половину простору стільки енергії, скільки можливо. Максимальна ефективність зворотного розсіювання досягається, коли діаметр розсіювальних доменів дещо менший за довжину хвилі світла. Оптимальні властивості зворотного розсіювання для сонячного випромінювання (AM 1.5 Global) одержують при діаметрах $d=200-400$ нм (PM Nitz, "Optical modeling and surveying of thermotropic systems", doctoral thesis, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 1999). Однак такий оптимум є досить широким для більших діаметрів, тому порівняно хороших властивостей зворотного розсіювання також можна досягти з доменами розмірами в інтервалі приблизно 400-2000 нм.

Стосовно механізму перемикавання, то згідно з відомим рівнем техніки для позитивних термотропних матеріалів, можна розрізнити дві концепції (А та В).

У концепції А оптичне перемикавання базується на оборотних процесах сегрегації та змішування. Такі системи складаються принаймні з двох компонентів з різними показниками заломлення. У режимі OFF відмінність у показниках заломлення між двома компонентами не може впливати, оскільки вони гомогенно змішані на молекулярному рівні. У такому режимі матеріал має усереднений показник заломлення і в ідеальному випадку є дуже прозорим. Коли певна температура, звана нижньою критичною температурою розчинення (LCST), перевищується, відбувається розділення фаз. Утворюються розсіювальні домени, які переважно або повністю складаються з одного з компонентів. Причому, тому, що показник заломлення розсіювальних доменів відрізняється від показника заломлення навколишньої матриці, на межі розділу домен/матриця відбувається розсіювання і матеріал виглядає каламутним. При охолодженні нижче LCST компоненти знову змішуються і розсіювальні домени зникають, за рахунок чого матеріал повертається до свого початкового прозорого стану.

Термотропні матеріали, відповідні концепції А, які придатні для елементів скління, являють собою або гідрогелі (суміші вода/полімер), або суміші полімерів (суміші принаймні двох полімерів). Такі системи LCST часто описуються в патентній літературі. Для термотропних гідрогелів можна згадати як приклади US 5057560, US 5147923, EP 0678534 та EP 0873367. Суміші термотропних полімерів описуються, наприклад, в EP 0611803 та EP 0181485.

Термотропні системи LCST мають ряд недоліків.

- Процеси сегрегації/змішування вимагають високої рухливості на молекулярному рівні. Після декількох циклів перемикавання може відбуватися часткова макроскопічна сегрегація, яка призводить до появи ділянок перманентної каламутності. Що не може гарантувати перманентну та повну оборотність.

- Оскільки вже найменші зміни у композиції впливають на фазові властивості, системи LCST дуже чутливі до домішок. Так, наприклад, суміші термотропних полімерів дуже чутливі до вологи.

- Через необхідні молекулярні рухливості системи LCST не демонструють потрібні властивості пластиків. Вони не функціонують як незалежні самопідтримні системи. Тому системи LCST використовуються сумісно з несучим та захисним шарами, які переважно виготовляють зі скла або прозорого пластика. Використання термотропного матеріалу між двома шарами зазвичай пов'язане з високими технологічними витратами. У разі термотропних гідрогелів додатково необхідний крайовий композит, який запобігає втраті води. Однак широкі випробування показали, що непроникність крайового композиту для дифузії води важко піддається регулюванню протягом періодів часу понад десять років.

- Термотропні гідрогелі не можна переробляти як термопласти через вміст в них води. Екструзія сумішей термотропних полімерів утруднена, оскільки окремі полімерні компоненти зазвичай мають чіткі відмінності у в'язкості. Крім того, температура переробки перевищує температуру перемикання суміші полімерів. Після екструзії не одержують однорідну суміш полімерів, тому помутніння є незворотнім, тобто залишається навіть при температурах нижче температури перемикання. У EP 1218467 для одержання екструзією багат шарових листів з проміжним шаром із суміші термотропних полімерів додають відповідні допоміжні речовини (наприклад, органічні розчинники). Дійсно, за допомогою цього можна підвищити температуру сегрегації до значення вищої температури переробки. Однак такі допоміжні речовини повинні видалятися без залишку на додатковій стадії способу, оскільки вже незначні домішки можуть шкідливо впливати на фазове поведіння суміші термотропних полімерів.

- Системи LCST зазвичай не є довговічними при термічному навантаженні або на сонячному світлі. Місця перманентного помутніння, зниження величини ходу перемикання, збільшення гістерезису та поховтіння спостерігають як ознаки пошкодження. Стабілізатори, як-то поглиначі вільних радикалів та світлостабілізатори, часто залишаються неефективними й, до того ж можуть шкідливо впливати на фазову поведінку.

- Системи LCST повільно реагують на зміни температури тому, що необхідні процеси дифузії протікають повільно. Так, зокрема, перехід від режиму каламутності ON до режиму прозорості OFF може тривати кілька годин, а іноді навіть днів.

У термотропних матеріалах, відповідних концепції В, процеси сегрегації/змішування не втягуються. У даному випадку зміна пропускання зумовлена різною залежністю від температури показників заломлення включених матеріалів. Термотропні матеріали, відповідні концепції В, також складаються з щонайменше двох компонентів: доменоутворюючої домішки та прозорого полімеру як матриці. У режимі OFF показники заломлення доменів та матриці оптимально схожі, тому досягається висока прозорість. Коли температура підвищується, спостерігають значне зниження показника заломлення доменів, в той час як показник заломлення матриці залишається майже постійним. За допомогою цього система змінюється до світлорозсіювального мутного стану. Для того, щоб досягти суттєвої та можливо швидкої зміни показника заломлення з температурою, як утворювачів доменів (термотропних домішок) переважно використовують матеріали, які мають фазовий перехід в інтервалі температури перемикання.

У EP 0000868, DE 44 33 090, EP 0946443, DE 198 25984 та EP 1258504 як термотропні домішки використовують низькомолекулярні органічні речовини, які мають перехід у розплавлений стан в інтервалі температури перемикання. Термотропна домішка для утворення доменів у відповідному прозорому полімері повинна бути принаймні частково нерозчинною у полімерній матриці. Як придатні класи низькомолекулярних речовин згадуються алкани, карбонові кислоти, їх ефіри та аміді, а також порівнювальні з ними класи речовин. Термотропна домішка впроваджується в чистому, тобто "незахищеному" стані. Це передбачає деякі недоліки. Зазвичай термотропна домішка ефективна як термотропна речовина тільки у певному інтервалі концентрацій (наприклад, 2–5 %). Нижче такого інтервалу концентрацій вона повністю розчиняється і не утворює доменів, тобто, домішка та матриця існують як єдина фаза. Важливі властивості матеріалу полімерної матриці (наприклад, адгезія до скла або подібного носія) за рахунок цього можуть зазнати шкідливого впливу. Утворення доменів починається тільки при концентрації домішки вище певної, яка може значно змінюватися в залежності від матриці. Навпаки, при високих концентраціях домішки існує небезпека появи постійних ефектів розсіювання у всьому температурному інтервалі. Тоді властивість термотропного перемикання може бути в значній мірі втрачена. Інший недолік стосується передбачуваної тривалої стійкості. При світлорозсіянні в режимі ON термотропна домішка є рідиною і тому, легко піддається процесам дифузії. Результатом є втрата ефекту перемикання та забезпечення ефекту

постійного розсіювання.

Пропонуються різні способи для одержання термотропних шарів з низькомолекулярними органічними речовинами як термотропних домішок. У EP 0946443 спочатку одержують розчин для покриття, який містить розчинник, а потім його наносять на підкладку (наприклад, флоат-скло) відомими в технології фарб способами нанесення покриття (як-то нанесення ножовим пристроєм, розпорошення або струменевий полив). Потім розчинник випарюють і виконують індуковане термічне зшивання. Коли розчинник випаровується, вивільняються пари, які шкідливі для навколишнього середовища та здоров'я. Тоді потрібні капітальні витрати на безпеку виробництва. З DE 198 25984 відоме одержання термотропних шаруватих скляних панелей на основі лиття композицій смол із УФ затвердінням. Термотропними смолами заповнюють простір між панелями, який одержують, поєднуючи дві скляні панелі разом з відповідним спейсером (елементом, який утворює зазор) між ними. Термотропну смолу затвердівляють шляхом опромінення УФ-світлом. Як модифікація такого способу, в EP 1258504 заявлений спосіб одержання термотропних листів. По завершенні затвердіння обидві несучі панелі відокремлюють одна від одної шляхом видалення спейсера. При такому способі може бути одержаний термотропний лист. Для того, щоб лист легко відокремлювався, несуча панель складається, наприклад, з матеріалу з низькими адгезивними властивостями (наприклад, ПТФЕ, силікону). Крім того, в EP 1258504 описується спосіб, в якому УФ-затверділа композиція, яка не містить розчинник, наноситься на плоску несучу поверхню за допомогою пристрою для відливання листів. Після УФ-затвердіння у відсутності повітря одержують термотропний лист, який можна відокремити від несучого шару. Як висновок можна зазначити, що жоден із згаданих способів не відповідає вимогам економічно ефективного виробництва у промисловому масштабі.

У науковій літературі (Solar Energy Materials & Solar Cells, 93, 2009, pp. 1510-1517) обговорюється інша розробка, в якій низькомолекулярний компонент включають у полімерну матрицю не в чистому стані, а у формі частинок ядро/оболонка. Низькомолекулярний компонент - суміш n-алканів з температурою плавлення від 30 до 40 °C - утворює ядро і покритий захисною полімерною оболонкою. Інкапсуляція низькомолекулярного компонента дає порошкоподібний матеріал, який завжди знаходиться у формі твердої речовини в інтервалі використовуваної температури і явно легше переробляється у порівнянні з незахищеною добавкою. Полімерна оболонка запобігає процесам дифузії, так що тривала стійкість істотно поліпшується. Технологія одержання шаруватого скла з відлітої смоли існує, але не придатна для великомасштабного застосування. Перенесення такої концепції на поточні способи переробки термопластів, як-то екструзія листів, описується, серед іншого у DE 10 2007 061513.

З EP 0985709 відомі формувальні композиції термотропних пластиків, в яких як термотропна компонента використовуються специфічні сополімери замість низькомолекулярних речовин. Використовувані сополімери термодинамічно не змішуються з полімером матриці і, отже, утворюють домени в полімерній матриці після обробки термопласта. Завдяки тому, що термотропний компонент демонструє більш високу температурну залежність показника заломлення у порівнянні з матрицею, одержана термотропна формувальна композиція має оборотне помутніння при підвищенні температури. Як термотропний компонент переважно використовують сополімери етилену та гліциділметакрилату або етилену, C₁₋₄-алкілакрилату та гліциділметакрилату (як-то типи GMA Lotader® від Arkema) та сополімери метакрилату, бутадієну та стиролу (як-то типи BTA Paraloid® від Rohm&Haas). Прозора полімерна матриця переважно складається з аморфних поліамідів або сополіамідів (як-то типи TR Grilamid® від EMS Grivory). Два зазначених компонента посилено перемішують у термотропну формувальну композицію компаундуванням. Для подальшої переробки у формовані деталі можна використовувати звичайні процеси термічного формування, як-то лиття під тиском, видувне формування та екструзія. В одному втіленні прозорий поліамід як матричний компонент компаундують з сополімером етилену та гліциділметакрилату (Lotader® GMA AX 8840) як утворювача доменів і після процесу лиття під тиском переробляють на листи (100×100×4 мм). Отримані таким чином термотропні поліамідні листи демонструють майже безперервне зниження пропускання на 560 нм при зростанні температури (кімнатна температура → 80 °C). Ступінь каламутності в режимі ON зростає, як очікувалося, при зростанні концентрації термотропної домішки. Недоліком є те, що коли концентрація зростає, пропускання також істотно падає в режимі OFF, так що ефективний "хід перемикання" (відмінність у пропусканні між режимами OFF та ON) є низьким. Такий не вигідний ефект має місце вже при відносно низьких концентраціях домішки (<10 %), що вказує на недостатню відповідність між показниками заломлення домішки та матриці. Висока об'ємна частка розсіювальних доменів, яка необхідна для високої інтенсивності розсіювання в режимі ON, одночасно з високим пропусканням в

режимі OFF не можуть бути досягнуті за допомогою цього. Через дуже широкий інтервал перемикання (кімнатна температура \rightarrow 80 °C) такі системи не придатні для застосувань, подібних, наприклад, захисту будівель від перегріву, при яких потрібний вузький температурний інтервал перемикання приблизно від 25 до 40 °C або від 30 до 40 °C. Крім того, описаний спосіб

не дозволяє вибірково впливати на розмір доменів. Отже, оптимізація властивостей розсіювання (наприклад, відносно фракції зворотного розсіювання) не можлива.

Метою цього винаходу є забезпечення термотропних формувальних композицій, які долають принаймні деякі з наведених недоліків рівня техніки.

Відповідно до одного аспекту винаходу, мета досягається за допомогою забезпечення

частинок, які можуть служити як термотропні домішки. Частинки за винаходом можна отримати шляхом сополімеризації:

a) від 30 до 95 мас. % одного або декількох вінілових мономерів з алкільним бічним ланцюгом із щонайменше 12 атомами вуглецю;

b) від 0,1 до 10 мас. % одного або декількох сполучних агентів;

c) від 3 до 70 мас. % одного або декількох вінілових мономерів з 1-11 атомами вуглецю в аліфатичному бічному ланцюгу, який за необхідності містить одну або кілька функціональних груп;

d) від 0 до 50 мас. % одного або декількох вінілових мономерів з ароматичною бічною групою, яка за необхідності є заміщеною.

Згідно винаходу таку частинку одержують полімеризацією вінілових мономерів з довгим бічним аліфатичним ланцюгом, в якому кількість атомів вуглецю 12 або більше, з вініловими мономерами, аліфатичний бічний ланцюг який містить 1-11 атомів вуглецю та може за необхідності містити одну або декілька функціональних груп. Навпаки, використовувані компоненти a) є незаміщеними. Для полімеризації потрібні один або кілька ініціаторів вільно-радикальної полімеризації.

Крім того, можуть бути присутніми вінілові мономери, які містять ароматичні бічні групи, при цьому зазначені ароматичні бічні групи можуть бути заміщеними.

Згідно винаходу, "вініловий мономер" позначає з'єднання загальної формули $-\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$. У багатьох випадках $\text{R}_2=\text{H}$, і R_1 містить зазначений бічний ланцюг за необхідності через функціональну групу.

Фахівцеві відомі різні вінілові мономери. Особливо придатні вінілові мономери для способу за винаходом включають акрилати. У цьому випадку в вищевказаній формулі R_2 являє собою $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_3$, а $\text{R}_1=\text{H}$. У метакрилатах вказаний R_2 у вищевказаній формулі являє собою $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_3$, а R_1 являє собою метильну групу. Інші придатні сполуки містять акриламідні, в яких R_2 це $-\text{C}(=\text{O})-\text{NHR}_3$; прості вінілові ефіри, в яких R_2 це $-\text{O}-\text{R}_3$ та, наприклад, складні вінілові ефіри, в яких R_2 у вищевказаній формулі являє собою $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_3$.

У цьому випадку R_3 відповідає зазначеному бічному ланцюгу/бічній групі, визначеній в a), c) та d).

Фахівцеві відомі інші вінілові мономери.

Для визначення компонента a) R_3 являє собою нерозгалужену алкільну групу, тобто ациклічну та насичену. Переважна довжина ланцюга становить 12-48 атомів вуглецю.

Як компонент b) використовуються сполуки, які мають щонайменше дві групи, здатні взаємодіяти з вініловими мономерами. Дієтиленненасичені або полієтиленненасичені вінілові мономери є особливо придатними як сполучні агенти або сполучні суміші.

Для компонента c) група R_3 містить від 1 до 11 атомів вуглецю аліфатичного ланцюга. Вони також можуть бути в основному ациклічними або циклічними та частково ненасиченими. Однак у такому випадку R може містити кілька функціональних груп, наприклад, гідроксигрупи, складноєфірні, прості єфірні, амідні, амінні групи, галогени, карбоксигрупи та їх комбінації. Наприклад, компонент c) може містити одну, дві або три гідроксигрупи в радикалі R_2 . R також може містити одну, дві або три складноєфірні групи. Комбінація гідроксигрупи та галогеногрупи також буде можлива. Також є придатними суміші різних вінілових мономерів, які задовольняють умовам c).

Як необов'язковий компонент, компонента d) може міститися вініловий мономер, в якому R_3 є ароматичною бічною групою. Ароматичні молекули мають циклічну систему, яка містить делокалізовані електрони у спряжених подвійних зв'язках або незайняті p-орбіталі або неподілені пари електронів. Переважними сполуками такого типу є фенільні з'єднання. Згідно винаходу вони також можуть бути заміщені, переважно, галогенами. Переважно використовувати багаті електронами гетероароматичні сполуки.

В одному втіленні на частинку за винаходом щеплений інший шар, який отримано полімеризацією вінілових мономерів з 1-11 атомами вуглецю в аліфатичному або ароматичному

бічному ланцюгу, тобто, в такому випадку R_3 являє собою аліфатичну або ароматичну групу з 1-11 атомами вуглецю.

Для щеплення іншого шару використовують бі- або поліфункціональні сполучні агенти з щонайменше двома вуглець-вуглецевими подвійними зв'язками з різною реакційною здатністю.

5 Частинки за винаходом демонструють фазовий перехід першого роду в температурному інтервалі від -20 до 150 °C.

Частинки за винаходом переважно одержують з середнім діаметром частинок від 100 до 10000 або від 100 до 2000 нм, переважно, від 100 до 500 нм. Середній діаметр d_{50} частинок є величину, для якої 50 мас. % всіх частинок важчі зазначеного розміру, а 50 мас. % всіх частинок легші зазначеної величини. Такі величини d_{50} визначають, наприклад, за лазерної рефракції.

10 Переважно частинки мають відносно вузький розподіл. Так, величина діаметра d_{90} частинок більша величини діаметра d_{50} частинок не більше, ніж у три рази. Так, наприклад, якщо величина d_{50} дорівнює 200 нм, величина d_{90} переважно дорівнює 600 нм або менше. Таким чином, відношення величин d_{90} до d_{50} переважно ≤ 3 , переважно, ≤ 2 .

15 Частинки за винаходом також можуть містити від 0 до 10 мас. % неорганічних частинок. Особливо придатні частинки містять силікати та оксиди елементів Al, Si, Zr, Hf, Ti, Zn, Pb та їх можливі змішані оксиди.

Винахід також відноситься до формувальної композиції, яка містить матрицю та від 1 до 50 мас. % частинок за винаходом або частинок, визначених принаймні компонентами а) та б), а саме, частинки, які можна одержати полімеризацією

20 а) від 30 до 99,9 мас. % одного або декількох вінілових мономерів з алкільним бічним ланцюгом з щонайменше 12 атомами вуглецю;

б) від 0,1 до 10 мас. % одного або декількох сполучних агентів;

25 в) від 0 до 70 мас. % одного або декількох вінілових мономерів з 1-11 атомами вуглецю в аліфатичному бічному ланцюгу, який за необхідності містить одну або декілька функціональних груп;

д) від 0 до 50 мас. % одного або декількох вінілових мономерів з ароматичною бічною групою, яка за необхідності є заміщеною.

30 Така формувальна композиція являє собою термотропну формувальну композицію, якщо вона може змінювати своє світлопропускання під дією тепла.

Різниця у показниках заломлення між частинками та матеріалом матриці переважно складає $< 0,5$ або $< 0,3$ або $< 0,2$ або $< 0,1$ або $< 0,05$ або $< 0,01$ у стані світлопропускання.

Показник заломлення можна регулювати шляхом підбору у частці компонентів а) - д).

35 Переважно матеріал матриці сам є прозорим або просвітчастим. В рамках винаходу "прозорість" означає пропускання світла та одночасну прозорість на вигляд або за винаходом. Для того, щоб відрізнити просвічуваність від прозорості, "просвічуваність" позначає світлопропускання без прозорості на вигляд або на зображення.

40 Прозорі та просвітчасті формовані деталі визначаються $T_{vis_{nh}}$ 75 %, переважно, 80 %, в умовах вимірювання, зазначених у прикладах для оптичної характеристики з випробовуваними зразками, аналогічними зразкам прикладу 6.

В іншому втіленні винаходу мета досягається за допомогою одно- або двофазних полімерних частинок за винаходом із середнім діаметром первинних частинок від 50 нм до 10 мкм, переважно, від 100 до 2000 нм, зокрема, від 200 до 1000 нм або від 500 до 1000 нм, які містять, відносно загальної маси,

45 А) від 10 до 100 мас. % полімерної фази А, яку можна отримати вільно-радикальною сополімеризацією мініемulsії типу масло-у-воді з сумішшю мономерів як масляної фази, яка містить

i) 30-99,9 мас. % одного або декількох моноетиленненасичених мономерів I з щонайменше одним C_{12} - C_{48} -н-алкільним бічним ланцюгом;

50 ii) 0-60 мас. % одного або декількох моноетиленненасичених мономерів II з принаймні одним C_1 - C_{11} -н-алкільним та/або одним C_3 - C_{48} -ізоалкільним бічним ланцюгом;

iii) 0,1-20 мас. % одного або декількох мономерів III з щонайменше двома не спряженими етиленовими подвійними зв'язками;

55 iv) 0-69,9 мас. % одного або декількох (гетеро)ароматичних моноетиленненасичених мономерів IV;

v) 0-40 мас. % одного або декількох інших моноетиленненасичених мономерів V;

та

60 Б) від 0 до 90 мас. % полімерної фази В, яку можна отримати подальшою вільно-радикальною прищепленою сополімеризацією у присутності полімерної фази А, отриманою по завершенню стадії А), суміші мономерів, яка містить

i) 0-100 мас. % одного або декількох мономерів VI, вибраних з групи C₁-C₁₀-алкіл(мет)акрилатів;

ii) 0-100 мас. % одного або декількох (гетеро)ароматичних моноетиленненасичених мономерів VII;

5 iii) 0-50 мас. % одного або декількох інших моноетиленненасичених мономерів VIII;

при цьому масові відсотки сумішей мономерів, використовуваних на відповідних стадіях, складають в сумі до 100 мас. %.

Переважно полімеризацію виконують в органічних фазах без додавання органічного розчинника. Такими розчинниками можуть бути, наприклад, н-алкани, як-то 1-октадекан.

10 Переважно полімерні частинки за винаходом не мають, будь-яких груп, які закріплюють на поверхні ядра частинки, які відхиляються від сферичного компонування.

Частинки за винаходом демонструють фазовий перехід першого роду в температурному інтервалі від -20 до 150 °C.

15 В рамках цього винаходу префікс "C_x-C_y-" (де x та y = 1, 2, 3 та ін., та y > x) означає, що алкільні сполуки, клас алкільних сполук або алкільна група, про які йдеться, можуть містити від x до y атомів вуглецю. Нерозгалужені ациклічні алкільні сполуки, класи алкільних сполук або алкіли мають префікс "н-", в той час як відповідні розгалужені ациклічні або циклічні сполуки або групи префікс "ізо". "(Мет)акрилові" відноситься до акрилових або метакрилових сполук, "(гетеро)ароматичні" відноситься до ароматичних або гетероароматичних сполук, а 20 "(гетеро)циклічні" відноситься до циклічних або гетероциклічних сполук.

Для одержання термотропних пластиків частинки за винаходом змішують з відповідним прозорим або просвітчастим пластиком. У такому пластику частинки, в ідеальному випадку, рівномірно розподілені у формі окремих доменів. Пластик утворює матрицю, за необхідності, у комбінації з іншими домішками, а тому, далі в описі також називається матричним пластиком.

25 Відмінність показників заломлення між доменами та матрицею є характеристикою наявності світлорозсіювання. При температурах нижче фазового переходу (режим OFF) показники заломлення доменів n_D та матриці n_M настільки схожі, наскільки можливо ($n_D = n_M$), так що термотропний пластик в ідеалі демонструє прозорість чи просвічуваність чистого матричного пластика. У температурному інтервалі фазового переходу показник заломлення доменів різко 30 знижується ($n_D < n_M$) тому світло розсіюється на границях розділу домен/матриця та знижується прозорість чи просвічуваність (режим ON). Термотропний пластик зазвичай демонструє найбільшу зміну пропускання в температурному інтервалі фазового переходу. Такий температурний інтервал далі також називається "температурою перемикавання".

35 Полімерна фаза А полімерних частинок за винаходом являє собою сополімер, мономерні ланки якого обрані з принаймні двох (I, III) або з п'яти різних груп (I або V) або більшого числа. Мономери I необхідні для властивості термотропного перемикавання. Тому полімеризація повинна містити щонайменше один мономер I для утворення полімерної фази А. Крім того, полімерна фаза А зшивається принаймні одним мономером III для того, щоб форма та розмір 40 полімерних частинок за винаходом зберігалися на стадіях подальшої переробки. Навпаки, які мономери інших класів II, IV та V та в яких масових відсотках включаються залежить від бажаної температури перемикавання та властивостей матричного пластику (показник заломлення в температурному інтервалі в режимі OFF, сумісність з полімерними частинками та ін.).

45 Полімерна фаза А полімерних частинок за винаходом утворена на 30-99,9 мас. %, переважно, 50-97 мас. %, зокрема, 60-95 мас. % або 75-85 мас. %, з мономерних ланок з н-алкільними бічними ланцюгами з 12-48 атомами вуглецю (мономери I). У деяких втіленнях довжина н-алкільних бічних ланцюгів знаходиться в інтервалі від 12 до 16 атомів вуглецю, в інших вона знаходиться в інтервалі від 20 до 48 атомів вуглецю. У деяких втіленнях використовують разом два або більше різних мономерів.

Після вільно-радикальної полімеризації мономери I утворюють так звані гребеневі полімери. 50 Вони складаються з головного полімерного ланцюга та множини C₁₂-C₄₈-н-алкільних бічних ланцюгів, з'єднаних з нею. Бічні ланцюги зазвичай ковалентно з'єднані з головним ланцюгом через закріплюючу групу, наприклад, складноефірну групу.

На відміну від звичайних частково кристалічних полімерів (наприклад, поліетилену), в яких кристалізується головний ланцюг, в цьому випадку кристалізуються н-алкільні бічні ланцюги 55 (див. NA Plate, VB Shibaev, Comb-Like Polymers, Structure and Properties, Polymer Sci.; Macromolecular Reviews, 1974, 8, pp. 117-253). Плавлення/кристалізація відбувається при певній температурі T_m фазового переходу. Температуру T_m фазового переходу можна визначити відомим способом за допомогою диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Для того, щоб відбувалася кристалізація бічних ланцюгів, потрібна мінімальна довжина ланцюга, яка може 60 змінюватися в залежності від гнучкості головного ланцюга. Мінімальна довжина зазвичай

становить приблизно 8-11 атомів вуглецю за межами закріплюючої групи. Для бічних ланцюгів більших за мінімальну довжину, температура T_m фазового переходу підвищується, при подовженні бічного ланцюга. Як приклад можна згадати температури фазового переходу, відомі з літератури, гомополімерів *n*-тетрадецілакрилату $T_m=19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; та гомополімерів *n*-докозілакрилату $T_m=67,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (див. KA O'Leary, DR Paul, Physical properties of poly(*n*-alkyl acrylate) copolymers, Part 1. Crystalline/crystalline combinations, Polymer+2006, 47, pp. 1226+1244).

Шляхом сополімеризації двох або більшої кількості мономерів I, які мають бічні ланцюги різної довжини, можна регулювати кожну температуру фазового переходу через масове відношення в температурному вікні, зумовленому гомополімерами. Крім того, у разі сополімерів, наприклад, двох мономерів I, які мають бічні ланцюги різної довжини, вважають, що дійсно, як правило, чим вища частка мономерів з більш коротким ланцюгом (або чим коротше його ланцюг), тим нижче число здатних кристалізуватися атомів вуглецю у сополімері та тим нижче T_m .

Мономери I переважно вибирають з групи:

la) ефірів α , β -етиленненасичених C_3 - C_4 -карбонових кислот та C_{12} - C_{48} -*n*-алканолів;

lb) моно- та діалкілефірів α , β -етиленненасичених C_4 - C_6 -дікарбонових кислот з щонайменше одним C_{12} - C_{48} -*n*-алкілним ланцюгом як ефірного радикала; та

lc) алілових та вінілових ефірів C_{13} - C_{49} -*n*-алканових кислот.

Фахівцям відомі інші групи етиленненасичених мономерів I з щонайменше одним C_{12} - C_{48} -*n*-алкілним бічним ланцюгом, які полімеризуються вільно-радикальною полімеризацією.

Переважні мономери I з групи la) включають (мет)акрилати, утворені з *n*-додеканолом, *n*-тетрадеканолом, *n*-гексадеканолом, *n*-октадеканолом, *n*-докозанол та *n*-октакозанол. Крім чистих сполук також можна використовувати комерційні суміші C_{12} - C_{48} -*n*-алкіл(мет)акрилатів з *n*-алкілними радикалами різної довжини (наприклад, SA 1618, BASF). В деяких втіленнях не додають октадецілакрилат.

Мономери I з групи lb) включають діалкілефіри α , β -етиленненасичених дікарбонових кислот C_4 - C_6 з двома ідентичними C_{12} - C_{48} -*n*-алкілними групами, двома різними C_{12} - C_{48} -*n*-алкілними групами, однією C_{12} - C_{48} -*n*-алкільною групою та однієї C_1 - C_{11} -*n*-алкільною або C_3 - C_{48} -ізоалкільною групою, та відповідні моноалкільні ефіри з C_{12} - C_{48} -*n*-алкільною групою. Переважно використовуються діалкілефіри малеїнової та ітаконової кислоти з *n*-додеканолом, *n*-тетрадеканолом, *n*-гексадеканолом, *n*-октадеканолом, *n*-докозанол та *n*-октакозанол.

Переважні мономери I з групи lc) включають вінілові та алілові ефіри *n*-тетрадеканової, *n*-гексадеканової, *n*-октадеканової, *n*-докозанової та *n*-октакозанової кислот.

Для зниження температури T_m фазового переходу полімеру, переважно утвореного із мономерів I, також можна використовувати, зокрема такі мономери, які полімеризуються вільно-радикальною полімеризацією, і які мають алкільний бічний ланцюг з менш ніж 12 атомами вуглецю або розгалужений циклічний або ациклічний алкільний бічний ланцюг з 3-48 атомами вуглецю (мономери II). Мономери II включають в полімеризацію у кількості 0-60 мас. %, переважно, від 0 до 40 мас. %, зокрема, від 0 до 20 мас. % або від 1 до 60 мас. %.

Мономери II переважно вибирають з групи IIa) ефірів α , β -етиленненасичених C_3 - C_4 -карбонових кислот та C_1 - C_{11} -*n*-алканолів або C_3 - C_{48} -ізоалканолів, IIb) моно- та діефірів α , β -етиленненасичених C_4 - C_6 -дікарбонових кислот та C_1 - C_{11} -*n*-алканолів та/або C_3 - C_{48} -ізоалканолів та IIc) алілових та вінілових ефірів C_2 - C_{12} -*n*-алканових кислот та C_4 - C_{49} -ізоалканових кислот.

Переважні мономери II з групи IIa) включають (мет)акрилати, утворені з метанолом, етанолом, *n*-пропанолом, ізопропанолом, *n*-бутанолом, втор-бутанолом, ізобутанолом, трет-бутанолом, *n*-гексанолом, *n*-октанолом, 2-етілгексанолом, *n*-деканолом, ізодеканолом та ізооктадеканолом, циклогексанолом, 4-трет-бутілциклогексанолом, борнеолом, ізоборнеолом та 3,3,5-триметилциклогексанолом та дігідродіциклопентадієніл(мет)акрилатом.

Переважні мономери II з групи IIb) включають діефіри малеїнової та ітаконової кислот з метанолом, етанолом, *n*-бутанолом, ізобутанолом та 2-етілгексанолом.

Переважні мономери II з групи IIc) включають аліл- та вінілацетат і відповідні пропіонати, бутират, валерат, капронат, деканоат та лаурати. У деяких втіленнях вінілацетат не використовують.

Розсіювальні властивості термотропного пластика залежать у великій мірі від розміру розсіювальних доменів (пояснення див. вище). Розмір розсіювальних доменів визначається головним чином діаметром полімерної фази A полімерних частинок за винаходом. Для того, щоб форма та розмір полімерної фази A зберігалися після переробки з матричним пластиком, полімерна фаза A переважно є зшитою. Полімеризується вільно-радикальною полімеризацією, ді- або поліфункціональні сполучні агенти (мономери III) використовують для утворення внутрішнього зшивання. Вони включають мономери з щонайменше двома неспряженими

етиленовими подвійними зв'язками. Мономери III включають у полімеризацію у кількості 0,1-20 мас. %, переважно, від 0,1 до 10 мас. %.

Як ді- та поліфункціональні мономери III можна використовувати IIIa) ефіри (мет)акрилової кислоти та багатоатомних спиртів, IIIb) вінілові та алілові прості ефіри багатоатомних спиртів та IIIc) (гетеро)циклічні та (гетеро)ароматичні сполуки, дізаміщені або полізаміщені алільними, вінільними або (мет)акрильними групами.

Відповідні ді- або поліфункціональні мономери III групи IIIa) включають, наприклад, етиленглікольді(мет)акрилат, 1,3-бутандіолді(мет)акрилат, 1,4-бутандіолді(мет)акрилат, 1,6-гександіолді(мет)акрилат, 1,10-декандіолді(мет)акрилат, ді(етиленгліколь)ді(мет)акрилат, три(етиленгліколь)ді(мет)акрилат, тетра(етиленгліколь)ді(мет)акрилат, ді(пропіленгліколь)ди(мет)акрилат, трьох(пропіленгліколь)ди(мет)акрилат, тріціклодекандіметанолді(мет)акрилат, 2-гідрокси-1,3-ді(мет)акрилоксипропан, гліцеролді(мет)акрилат, гліцерол-1,3-дігліцеролатді(мет)акрилат, неопентілглікольді(мет)акрилат, діуретанді(мет)акрилат, ді(мет)акрилат, триметилпропанетоксилатметилового ефіру, триметилпропантрі(мет)акрилат, триметилпропанетоксилаттрі(мет)акрилат (ступінь ЕО=3-20), триметилпропанпропоксилаттрі(мет)акрилат, пентаерітріолтрі(мет)акрилат, гліцеролпропоксилаттрі(мет)акрилат, ді(триметилпропантетра(мет)акрилат, пентаерітріолтетра(мет)акрилат, ді(пентаерітріол)пента(мет)акрилат та ді(пентаерітріол)гекса(мет)акрилат.

Відповідні ді- або поліфункціональні мономери III групи IIIb) включають, наприклад, дівініловий ефір 1,4-бутандіола, дивініловий ефір 1,6-гександіола, дивініловий ефір ді(етиленгліколю), біс[4-(вінілокси)бутил]адипат, біс[4-(вінілокси)бутил]сукцинат, біс[4-(вінілокси)бутил]ізофталат, біс[4-(вінілокси)бутил]терефталат, біс[4-(вінілокси)бутил]-1,6-гександіолбіскарбамат, дивініловий ефір 1, 4-ціклогександіметанола, трис[4-(вінілокси)бутил]тримеллітат, аліловий ефір та триметилпропандіаліловий ефір.

Відповідні ді- або поліфункціональні мономери III групи IIIc) включають, наприклад, дівінілбензол, 2,4,6-тріалілокси-1,3,5-тріазин, 1,3,5-тріаліл-1,3,5-тріазин-2, 4,6(1Н, 3Н, 5Н)-тріон, трис[2-(акрилоілокси)етил]ізоцанурат, 1,3,5-тріакрилоілгексагідро-1,3,5-тріазин, 2,2'-діалілбісфенол А, простий ефір(2,2'-діалілбісфенол А)-діацетат, 1,4-фенілєнді(мет)акрилат, етоксилатді(мет)акрилат бісфенолу А (ступінь ЕО=2-30), гліцеролатді(мет)акрилат бісфенолу А, пропоксилатгліцеролатді(мет)акрилат бісфенолу А, ді(мет)акрилат бісфенолу А та етоксилатді(мет)акрилат бісфенолу F.

У температурному інтервалі режиму OFF намагаються знайти термотропні пластики, прозорість або просвічуваність яких ідеально відповідає прозорості або просвічуваності чистого матричного полімеру. Для такої мети в більшості випадків потрібно відповідність показника заломлення полімерних частинок за винаходом показнику заломлення відповідного матричного полімеру. Показники заломлення n_D^{20} ($\lambda=589$ нм, 20 °С) придатних прозорих або просвічуваних матричних пластиків знаходяться в інтервалі 1,35-1,65, для більшості в інтервалі 1,49-1,59 (див. Saechting Kunststoff Taschenbuch, 30th Edition, Carl Hanser Verlag, Munich, 2007, Table 8.28, pp. 764-765). Гомо- та сополімери, утворені з мономерів I та, за необхідності, мономерів II, часто мають більш низький показник заломлення при температурах нижче фазового переходу (режим OFF).

Для відповідності показника заломлення полімерних частинок за винаходом в температурному інтервалі режиму OFF показнику заломлення матричного полімеру, мономери сополімерізуються з (гетеро)ароматичними мономерами IV, причому гомополімери мономерів IV мають показник заломлення $n_D^{20} > 1,50$, переважно, $n_D^{20} > 1,55$. Їх сополімерізують у кількості 0-69,9 мас. %, переважно, 0-50 мас. %, зокрема, 0-30 мас. %. У деяких втіленнях вміст мономерів IV становить принаймні 0,1 мас. %.

Мономери IV переважно вибирають з групи IVa) вініл(гетеро)ароматичних та сполук IVb) (гетеро)ароматичних (мет)акрилатів.

Відповідні мономери IV групи IVa) включають, наприклад, стирол, 4-ацетоксистерол, 2-бромстирол, 3-бромстирол, 4-бромстирол, 4-трет-бутоксистерол, 4-трет-бутилстирол, 2-хлорстирола, 3-хлорстирола, 4 хлорстирола, 2,6-діхлорстирол, 3,4-діметоксистерол, 2,4-діметилстирол, 2,5-діметилстирол, 4-етоксистерол, 3-метилстирол, 4-метилстирол, 4-вініланізол, 3-вінілбензілхлорід, 4-вінілбензілхлорід, 9-вінілантрацен, 4-вінілбіфеніл, 2-вінілнафталін, 9-вінілкарбазол, N-вінілфталімід, 2-вінілпіридину, 4-вінілпіридину та 1-вініл-2-пірролідінон.

Відповідні мономери IV групи IVb) включають, наприклад, бензил(мет)акрилат, 2-гідрокси-3-феноксипропіл(мет)акрилат, феноксіетіл(мет)акрилат, феніл(мет)акрилат, пентабромбензил(мет)акрилат, пентабромфентіл(мет)акрилат, 2,4,6-трібромфеніл(мет)акрилат,

9Н-карбазол-9-етил(мет)акрилат, 2-гідроксипропіл-2-([мет]акрилоілокси)етілфталат, 1-нафтил(мет)акрилат та 1 піренметил(мет)акрилат.

Як альтернативи або на додаток до мономерам IV, для підвищення показника заломлення також можна використовувати сполучні мономери III з ароматичною основною структурою, як-то дівінілбензол.

Для покращення властивостей полімерних частинок за винаходом при отриманні та переробки, як мономерів V, можна використовувати моноетиленненасичені мономери інші, ніж моноетиленненасичені мономери I, II та IV. Їх сополімерізують у кількості 0-40 мас. %, переважно, 0-20 мас. %, зокрема, 0-10 мас. % або 1-40 мас. %. У деяких втіленнях вміст мономерів V складає принаймні 0,1 мас. %.

Мономери V переважно вибирають з групи Va) α , β -етиленненасичених моно- та дікарбонових кислот, Vb) ангідридів α , β -етиленненасичених карбонових кислот, Vc) амідів α , β -етиленненасичених карбонових кислот та Vd) гідрокси-, алкокси-, карбокси-, аміно-, епоксі-, сульфо-, силіл- та галогензамещених алкіл(мет)акрилатів та гетероциклічних (мет)акрилатів.

Відповідні мономери V групи Va) включають, наприклад, (мет)акрилову кислоту, малеїнову кислоту та ітаконову кислоту.

Відповідні мономери V групи Vb) включають, наприклад, малеїновий ангідрид, ітаконовий ангідрид та кротоновий ангідрид.

Відповідні мономери V групи Vc) включають, наприклад, N-етил-, N-ізопропіл-, N-трет-бутил-, N, N-диметил-, N, N-діетіл-, N-гідроксиметил-, N-гідроксіетіл-, N-(3-метокси)ізопропіл-, N-(бутоксиметил)-, N-(ізобутоксиметил)-, N-феніл-, N-діфенілметил-, N-(тріфенілметил)- та N-[3-(диметиламіно)пропіл](мет)акриламиду.

Відповідні мономери V групи Vd) включають, наприклад, 2-гідроксіетіл-, 2-гідроксіпропіл-, 3-гідроксіпропіл-, 2-гідроксібутіл-, 3-гідроксібутіл-, 5-гідроксібутіл-, гідроксіетілкапролактон, 3-хлор-2-гідроксіпропіл-, 2-метоксіетіл-, 2-етоксіетіл-, 2-бутоксіетіл-, ді(етиленгліколь)метиловий ефір, етиловий ефір ді(етиленгліколю), 2-етилгексильовий ефір ді(етиленгліколю), метиловий ефір трьох(етиленгліколю), діціклопентеніловий ефір етиленгліколю, етілдігліколь, етілтрігліколь, Бутилдигліколь, 2-карбоксіетіл-, 2-(диметиламіно)етил-, 2-(діетиламіно)етил-, 2-(діізопропіламіно)етил-, 2-(трет-бутиламін)етил-, 3-(диметиламіно)пропіл-, 2-[[[(бутиламін)карбоніл]окси]етил-, гліциділ-, 2-(метилтіо)етил-, 3-(триметоксісіліл)пропіл-, 2-(триметилсілілокси)етил-, 3-[трис(триметилсілілокси)сіліл]пропіл-, триметилсіліл-, 2-хлоретіл-, 2,2,2-тріфторетіл-, тетрагідрофурфуріл- і 2-N-морфоліноетіл(мет)акрилати й 4-(мет)акрилоїлморфолін, моно-2 -([мет] акрилоілокси)етілсукцинат та моно-2 -([мет]акрилоілокси)етілмалеат.

У переважному втіленні мономерна фаза для утворення полімерної фази А містить:

- 75-85 мас. % мономера I;
- 5-10 мас. % мономера II;
- 3-6 мас. % мономера III, 4-6 мас. % мономера VI;
- 3-5 мас. % мономера V.

В інших втіленнях масові відсотки мономерної фази для одержання полімерної фази А складають:

- 65-75 мас. % мономера I;
- 15-25 мас. % мономера II;
- 3-6 мас. % мономера III;
- 4-6 мас. % мономера V.

В інших втіленнях переважний зміст мономерної фази для одержання полімерної фази А складає:

- 85-92 мас. % мономера I;
- 3-6 мас. % мономера III;
- 1-5 мас. % мономера IV;
- 3-6 мас. % мономера V.

В інших втіленнях вміст мономерної фази для утворення полімерної фази А складає:

- 85-92 мас. % мономера I;
- 3-7 мас. % мономера III;
- 4-8 мас. % мономера V.

В інших втіленнях переважний зміст мономерної фази для одержання полімерної фази А складає:

- 85-94 мас. % мономера I;
- 3-8 мас. % мономера III;
- 3-8 мас. % мономера V.

Зазначені інгредієнти мономерної фази для одержання полімерної фази А разом складають 100 мас. %. У зазначених втіленнях у мономерній фазі в принципі можуть міститися інші інгредієнти. Крім ініціатора полімеризації це в принципі також можуть бути домішки інших речовин. Переважно інші інгредієнти становлять менше 5 мас. %, Переважно, менш як 3 мас. %, навіть краще, менше 1 мас. % або менше 0,5 мас. %.

У деяких втіленнях необхідна присутність полімерної фази В.

Одержання полімерної фази А полімерних частинок за винаходом здійснюють вільно-радикальною сополімеризацією мініемulsії типу масло-у-воді.

Полімерні частинки розміром в інтервалі від 50 нм до приблизно 1 мкм зазвичай одержують одностадійною або багатастадійною полімеризацією емульсії типу масло-у-воді (див., наприклад, CS Chern, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, Prog. Polym. Sci., 2006, 31, pp. 443-486). Для кращої відмінності від полімеризації мініемulsії масло-у-воді (полімеризації мініемulsії м/В) полімеризацією емульсії м/в в даному описі називається "полімеризацією макроемульсії м/в". Вихідною точкою для фактичної реакції полімеризації є макроемульсія м/в, в якій мономери, які підлягають полімеризації, утворюють масляну фазу. Макроемульсію м/в зазвичай одержують простим механічним перемішуванням в присутності поверхнево-активної речовини. Діаметр мономерних крапель є відносно великим (>1 мкм), а розподіл за розміром є широким. Мономерні краплі не є основними центрами полімеризації. Вони скоріше є резервуаром з мономерами, з якого водна фаза забезпечується молекулами мономерів, які є принаймні частково розчинними у воді. Поверхнево-активну речовину зазвичай використовують у кількості, яка перевищує критичну концентрацію міцел (смс). Якщо така концентрація поверхнево-активної речовини перевищується, деякі молекули поверхнево-активної речовини асоціюються у сферичні міцели (≤ 10 нм), у центри яких можуть бути включені молекули мономерів. Радикали ініціатора вільно-радикальної полімеризації, утворені у водній фазі водорозчинними ініціаторами полімеризації, тепер можуть ініціювати полімеризацію як в краплях мономерів, так і в міцелах, наповнених молекулами мономерів. Через високу кількість міцел у порівнянні з краплями мономерів загальна поверхня міцел у багато разів більша, тому ініціація полімеризації в міцелах значно більш імовірна (міцелярне утворення активних центрів).

Вироблені у промисловому масштабі макроемульсійні м/в полімеризати містять, наприклад, модифікатори ударостійкості для полі(мет)акрилатних формувальних композицій. Такі двофазні або трифазні полімерні частинки з морфологією ядро-оболонка або ядро-оболонка-оболонка зазвичай мають загальний діаметр в інтервалі типово 100-300 нм (див., наприклад, EP 1572769). Однак такий спосіб навряд чи підходить для вільно-радикальної полімеризації дуже гідрофобного мономера, такого як мономер І згідно винаходу. Водорозчинність мономерів І зазвичай недостатня для міграції мономера з великих крапель мономера через водну фазу до центру полімеризації. Тільки кілька прикладів показують, що дифузію гідрофобних молекул можна промотувати відповідними агентами фазового переносу, як-то циклодекстрин (див., наприклад, RJ Leyrer, W. Mächtle, Macromol. Chem. Phys., 2000, 201, pp. 1235-1243). Однак такий спосіб звичайно не придатний для сополімеризації, в якій масовий відсоток гідрофобних мономерів у загальній масі мономерів становить 50 мас. % або більше. Крім того, необхідні порівняно великі кількості агентів фазового переносу, що викликає додаткові витрати на підвищені кількості матеріалів, використовуваних для відокремлення таких домішок та витяг їх, якщо це можливо.

Полімерні частки, утворені гідрофобними мономерами, можна в принципі синтезувати суспензійною полімеризацією. Оскільки вільно-радикальна полімеризація в такому випадку починається за допомоги маслорозчинних ініціаторів, утворення частинок відбувається майже виключно у краплях мономерів, а не у водній фазі. Однак діаметр частинок суспензійних полімеризатів занадто великий з точки зору використання згідно винаходу. Залежно від умов реакції зазвичай одержують полімерні частинки діаметром від 10 мкм до 5 мм (див., наприклад, Eduardo Vivaldo-Lima et al., An Updated Review on Suspension Polymerization, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, pp. 939-965).

Тому для утворення полімерної фази А полімерних частинок за винаходом використовують мініемulsійну технологію (див., наприклад, Schorck, Y. Luo, W. Smulders, JP Russum, A. Butté, K. Fontenot, Adv. Polym. Sci., 2005, 175, pp. 129-255). Полімеризація у мініемulsії м/в відрізняється від класичної полімеризації у макроемульсії м/в стосовно умов обробки, зокрема, двома особливостями:

а) стадією гомогенізації та

б) необов'язковим додаванням стабілізатора ("ультрагідрофобного").

На стадії гомогенізації мініемulsію м/в одержують дією високих зсувних зусиль, наприклад, у формі ультразвуку. Мініемulsія складається з кінетично стійких крапель у водній фазі, які

мають вузький розподіл за розмірами, головним чином, нано- та субмікронного діапазону. Висока стійкість мініеमुльсій м/в у порівнянні з макроемульсією м/в є результатом кооперації поверхнево-активної речовини та состабілізатора. У той час як поверхнево-активна речовина стабілізує краплі від зіткнення та злиття, состабілізатор запобігає появі так званого дозрівання Оствальда. Останній процес включає міграцію мономерів з дрібних до більш великих крапель у наслідок високого тиску Лапласа в маленьких краплях. Состабілізатор присутній у крапельній фазі в розчиненій та рівномірно розподіленій формі, яка має дуже низьку водорозчинність, тому його також часто називають "ультрагідрофобним". Оскільки, состабілізатор не бере участі у міграції мономерів через водну фазу через його низьку водорозчинність, дозрівання Оствальда може утворити градієнт концентрації між краплями мономерів. Утворення градієнта концентрації несприятливо з термодинамічної точки зору. Тому фактично в присутності состабілізатора, дозрівання Оствальда не відбувається. Типові состабілізатори включають, наприклад, довгі ланцюгові алкани, як-то н-гексадекан. Состабілізатор зазвичай не потрібний для синтезу полімерної фази А за винаходом, оскільки мономер І зазвичай мають досить низьку водорозчинність і таким чином беруть на себе функцію состабілізаторів. Здійснення способу без додавання состабілізатора, зокрема, 1-октадекан, переважно. На відміну від полімеризації макроемульсії м/в, зародження частинок відбувається у краплях мономерів. Це дає можливість дуже хорошого регулювання розміру частинок, оскільки полімерна частинка утворюється майже з кожної краплі. Розмір краплі і, таким чином, розмір частинки можна регулювати за типом та кількістю поверхнево-активної речовини. Коли використовують іонні поверхнево-активні речовини, діаметр частинок зазвичай становить від 50 до 500 нм. Крім того, за допомогою неіонногенних поверхнево-активних речовин або шляхом використання захисних колоїдів та/або систем Пікерінга можна домогтися більших діаметрів до приблизно 10 мкм.

Для одержання полімерних частинок за винаходом спочатку одержують макроемульсії м/в відомим простим способом шляхом змішування відповідних мономерів, необхідних для утворення полімерної фази А, до однорідної мономерної фази, яку потім вводять у водний розчин поверхнево-активної речовини, наприклад, при механічному перемішуванні. Залежно від стану речовини використовуваного мономера І або суміші двох або більше використовуваних мономерів І, може бути корисним, щоб мономерна фаза попередньо була нагріта для утворення в результаті однорідної рідкої мономерної фази. Тільки у такому випадку температуру переважно вибирають настільки високою, щоб мономерна фаза ставала рівномірно рідкою. Як правило, така температура знаходиться поблизу або дещо перевищує температуру плавлення використовуваного мономера І або суміші декількох мономерів І. Переважно водний розчин поверхнево-активної речовини також попередньо нагрівають до такої температури для того, щоб запобігти коагуляції мономера або мономерів І, коли дві фази об'єднуються. Водний розчин поверхнево-активної речовини додатково містить буферні речовини, як-то гідрокарбонат натрію, який забезпечує вигідний рН водної фази з погляду подальшої вільно-радикальної полімеризації.

В принципі як поверхнево-активні речовини можна використовувати будь-які аніонні, катіонні та неіоногенні поверхнево-активні речовини, які також придатні для полімеризації у макроемульсії м/в. Переважно використовують аніонні та/або неіоногенні поверхнево-активні речовини.

Звичайні аніонні поверхнево-активні речовини включають, наприклад, алкілсульфати, алкілсульфонати, алкіларілсульфонати, алкіліфенілоксиддисульфони, алкілізетіонати, алкілсульфосукцинати, алкілкарбоксилати та алкілфосфати типово з 8-18 атомами вуглецю у алкільному радикалі. Проти-іон зазвичай є катіоном лужного металу (як правило, Na^+) або амонію (NH_4^+).

Звичайні неіоногенні поверхнево-активні речовини містять, наприклад, етоксилати жирних спиртів, алкілфенолов та жирних кислот типово з 4-36 атомами вуглецю в алкільному радикалі та ступенем етоксилування від 3 до 40.

Фахівцям відомі інші звичайні аніонні та неіоногенні поверхнево-активні речовини. Вони описані, наприклад, у Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Surfactants, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012, DOI:10.1002/14356007.a25_747.

Кількість поверхнево-активної речовини переважно вибирають по суті так, щоб не перевищити критичну концентрацію міцел (смс) на водній фазі остаточно утвореної мініемульсії м/в. Як правило, кількість поверхнево-активної речовини знаходиться в інтервалі від 0,1 до 5 мас. % відносно кількості мономерів, які містяться в мініемульсії м/в.

Для того, щоб запобігти агломерації, агрегації, коагуляції або флокуляції вихідних частинок під час полімеризації, може бути корисно додатково додати у водну фазу захисні колоїди. Можливі захисні колоїди включають високомолекулярні водорозчинні сполуки, як-то

полівініловий спирт, полівінілпіролідон та його сополімери та похідні целюлози, як-то метилцелюлоза та гідроксипропілцелюлоза. Використання полівінілового спирту менш переважно.

Макроемульсії м/в гомогенізують, прикладаючи зусилля з високим зсувом та одержують мініемульсію м/в, необхідну за винаходом. Таку високу подачу енергії можна отримати за допомогою машин для емульгування, як-то ультразвукові реактори, гомогенізатори високого тиску, роторно-статорні системи, статичні змішувачі або їх комбінації. Із зростанням подачі енергії розмір крапель в емульсії спочатку зменшується. Кількість енергії можна регулювати або через інтенсивність або через тривалість подачі енергії. Для кожної емульсії певного складу існує межа оптимальної подачі енергії, яка веде до крапель мінімального розміру. Коли такий мінімальний розмір крапель досягається енергія, яка додатково надходить призводить лише до подальшого зменшення розподілу крапель за розміром.

Мініемульсія, використовувана згідно винаходу, являє собою по суті водну емульсію мономерів, стабілізовану поверхнево-активними речовинами і має розмір частинок емульгованих крапель 10 нм - 600 нм, зокрема, 40 нм - 450 нм, переважно, 50 нм - 400 нм.

Частина мономерної фази А в загальній масі мініемульсії м/в складає від 5 до 70 мас. %, переважно, від 20 до 50 мас. % або від 20 до 40 мас. %. Переважно частка органічної фази становить понад 15 мас. % або більше 20 мас. % або більше 25 мас. %.

Як ініціатори вільно-радикальної полімеризації для утворення полімерної фази А можна використовувати, в принципі, будь-які сполуки, які здатні ініціювати вільно-радикальну полімеризацію. На відміну від полімеризації в макроемульсії м/в, крім водорозчинних ініціаторів також можна використовувати маслорозчинні ініціатори.

Відповідні ініціатори вільно-радикальної полімеризації містять звичайні пероксо- та азосполуки, як-то ділауроілпероксид, дібензоілпероксид, трет-амілпероксіпівалат, трет-амілпероксі-2-етілгексаноат, 2,2'-азоді(ізобутіронітріл) та 1,1'-азобіс(ціклогексанкарбонітріл).

Відповідні водорозчинні ініціатори вільно-радикальної полімеризації містять, наприклад, пероксодисульфати амонію та лужних металів, гідропероксид кумола, трет-бутилгідропероксид та перекис водню.

Так звані системи редокс-ініціаторів також можна використовувати як ініціатори полімеризації. Водорозчинні ініціатори полімеризації, вказані вище, наприклад, придатні як окислювачі для редокс-ініційованої полімеризації. Відповідні відновники містять, наприклад, дітіонит натрію, дісульфіт натрію, гідросульфит натрію та аскорбінову кислоту. Крім того, ефективність систем редокс-каталізаторів можна додатково покращити шляхом додавання солей металів, як-то солі заліза, за необхідності у комбінації з комплексоутворювачами. Інші відомі системи редокс-ініціаторів описані, наприклад, в AS Sarac, Redox polymerization, Prog. Polym. Sci., 1999, 24, pp. 1149-1204.

Залежно від стану речовини та розчинності ініціатора вільно-радикальної полімеризації, його можна використовувати в масі, у вигляді розчину, у вигляді суспензії або у вигляді емульсії.

Водорозчинні ініціатори вільно-радикальної полімеризації переважно додають у мініемульсію м/в у вигляді водного розчину тільки після стадії гомогенізації. За допомогою цього можна мінімізувати небезпеку передчасної полімеризації, особливо, під час енергетично інтенсивної стадії гомогенізації.

Маслорозчинні ініціатори полімеризації, які мають досить високу температуру розпаду та хорошу розчинність у мономерній фазі, зазвичай можуть додаватися до мономерної фази перед одержанням макроемульсії м/в та повністю розчинятися в останній. Маслорозчинні ініціатори полімеризації з низькою температурою розпаду переважно додають тільки в більш пізній час, переважно, після стадії гомогенізації, у вигляді розчину, суспензії або емульсії.

Додавання ініціаторів полімеризації можна здійснювати цілком, по частинах або безперервно. З іншого боку, частину ініціатора полімеризації можна додавати одразу, а іншу частину відміряти безперервно або по частинах протягом тривалого періоду часу.

У деяких випадках може бути корисно, щоб використовувалися два або більше різних масло- та/або водорозчинних ініціаторів. Вони, переважно, мають різні температури розпаду і додаються у різні часи до та/або під час реакції полімеризації.

Як правило, використовують від 0,1 до 5 мас. % ініціатора вільно-радикальної полімеризації щодо кількості мономерів, які полімеризується.

Температура полімеризації залежить головним чином від температури розпаду використовуваних ініціаторів вільно-радикальної полімеризації. Типові температури полімеризації становлять від 20 до 100 °C, зокрема, від 50 до 95 °C. В умовах підвищеного тиску температура полімеризації також може бути вище 100 °C. Полімеризацію зазвичай виконують при нормальному тиску.

Час реакції для утворення полімерної фази А зазвичай становить від 1 до 10 годин, головним чином, від 1,5 до 4 годин.

На додатковій стадії синтезу другу полімерну фазу В, яка відрізняється за хімічним складом від полімерної фази А, можна прищепити на полімерну фазу А, одержану полімеризацією в мініемультсії м/в. Умови синтезу вибирають такими, щоб отримати полімерні частинки з морфологією ядро-оболонка. Тоді полімерна фаза А утворює внутрішнє ядро, а полімерна фаза В утворює зовнішню оболонку.

Чи буде потрібна зовнішня полімерна фаза В по суті залежить від сумісності між полімерною фазою А та матричним пластиком. Коли сумісність недостатня, полімерні частинки за винаходом, незадовільно розподілені у матричному пластику. Тоді частинки часто утворюють більші агломерати або агрегати, які шкідливо впливають на властивості матеріалу та оптичні властивості матричного пластика.

Якщо полімерна фаза А та матричний пластик є добре сумісними, переважно не робити щеплення додаткової полімерної фази В на полімерну фазу А. Для цього є дві основні причини. 1) Через полімерну фазу В масова частка полімерної фази А в загальній масі частинок знижується. В результаті отримання термотропного пластика з порівнянними властивостями перемикавання, концентрація полімерних частинок у термотропному пластику повинна бути підвищена, оскільки тільки полімерна фаза А дає вклад у термотропний ефект перемикавання. Це підвищує необхідну кількість матеріалів, які зазвичай дають додаткові витрати. Крім того, більш висока концентрація частинок може шкідливо впливати на властивості матеріалу матричного пластика. 2) Додаткова полімерна фаза може зменшити прозорість термотропного пластика в режимі OFF. Через відмінності у хімічному складі показники заломлення полімерних фаз А та В, а також матриці є принаймні трохи різними.

Якщо другу полімерну фазу В прищеплюють на полімерну фазу А, масова частка полімерної фази В у загальній масі частинок за винаходом, становить від 5 до 90 мас. %, переважно, від 10 до 50 мас. %, зокрема, від 15 до 35 мас. %.

У разі щеплення полімерної фази В, при синтезі полімерної фази А переважно використовують мономери III, які мають дві неспряжені етиленові подвійні зв'язки різної реакційної здатності. У таких сполучних агентах, які щепляться придатний для вільно-радикальної полімеризації подвійний зв'язок (наприклад, метакрильна група) реагує з такою ж швидкістю, як і мономери I. Другий подвійний зв'язок (наприклад, алільна група) полімеризується зі значно меншою швидкістю, тому деякі з таких подвійних зв'язків залишаються незмінними при закінченні полімеризації. У такому випадку можливе утворення зшивок між двома полімерними фазами шляхом щеплення.

Зокрема, аліловий, металіловий та кротіловий ефіри α , β -етиленненасичених карбонових кислот та дікарбонових кислот, переважно, аліл(мет)акрилат та діалілмалеат, придатні для щеплення як мономери III.

Полімерна фаза В полімерних частинок за винаходом складається на 0-100 мас. % з одного або декількох мономерів VI з групи C_1 - C_{10} -алкіл(мет)акрилатів, на 0-100 мас. % з одного або декількох (гетеро)ароматичних моноетиленненасичених мономерів VIII та на 0-50 мас. % з одного або декількох інших моноетиленненасичених мономерів VIII.

Вибір мономерів або вибір масової частки мономерів VI-VIII переважно здійснюють таким чином, щоб показники заломлення полімерної фази В у температурному інтервалі режиму OFF близько сходилися з показниками заломлення полімерної фази А та відповідного матричного пластика. В ідеалі полімерна фаза В та матричний пластик мають той самий мономерний склад. Тоді полімерна фаза В та матричний пластик вважаються єдиною фазою, так що між ядром частинки (полімерна фаза А) та оболонкою частинки (полімерна фаза В) існує тільки одна поверхня розділу фаз. За рахунок оптимальної відповідності показників заломлення обох фаз можна, досягти прозорості або просвічуваності, приблизно відповідної таким характеристикам чистого матричного пластика, в температурному інтервалі режиму OFF.

Переважні мономери VI для утворення полімерної фази В включають метил-, етил-, н-пропіл-, ізопропіл-, н-бутил-, втор-бутил-, ізобутил-, трет-бутил-, н-гексил-, н-октил-, 2-етілгексил-, н-децил-, ізодецил-, циклогексил-, 4-трет-бутилциклогексил-, ізоборніл- та дігідродіциклопентадієніл(мет)акрилати.

Як мономери VII можна використовувати зазначені вище мономери IV.

Як мономери VIII можна використовувати зазначені вище мономери V.

У переважному втіленні полі(мет)акрилатних формувальних композицій полімерна фаза В одержана сополімеризацією від 80 до 99,99 мас. % метилметакрилату та від 0,01 до 20 мас. % C_1 - C_8 -алкілакрилату (мономери VI).

Мономери, необхідні для утворення фази В, додають до водної дисперсії полімерної фази А

після того, як завершиться полімеризація полімерної фази А. Мономери переважно додають за таких умов, в яких не припускається утворення нових частинок, і полімерна фаза В, яка утворюється на цій стадії полімеризації, осідає у вигляді оболонки навколо полімерної фази А. Переважно мономери додають з такою ж швидкістю, з якою вони витрачаються.

5 Переважно мономери, необхідні для утворення полімерної фази В, додають до водної дисперсії полімерної фази А у вигляді макроемульсії м/в. Для одержання макроемульсії м/в мономери змішують з водним розчином поверхнево-активної речовини, наприклад, шляхом простого механічного перемішування. Водний розчин поверхнево-активної речовини додатково може містити буферні речовини для того, щоб забезпечити вигідний для вільно-радикальної

10 полімеризації рН водної фази.
В принципі як такі поверхнево-активні речовини можна використовувати будь-які поверхнево-активні речовини, згадані вище. Переважно для обох стадій полімеризації (полімерної фази А та полімерної фази В) використовують ідентичні поверхнево-активні речовини.

15 Кількість поверхнево-активної речовини в макроемульсії м/в, необхідна для утворення полімерної фази В, переважно вибирають так, щоб не перевищити критичну міцелярну концентрацію (смс) поверхнево-активної речовини у водній фазі, яка містить полімерну фазу А, для того, щоб мінімізувати небезпеку утворення нових частинок. Як правило, кількість поверхнево-активної речовини знаходиться в інтервалі від 0,01 до 2 мас. % відносно кількості

20 мономерів, які містяться у макроемульсії м/в.
Переважає для утворення полімерної фази В використовують водорозчинні ініціатори вільно-радикальної полімеризації. Відповідні ініціатори містять водорозчинні ініціатори вільно-радикальної полімеризації, зазначені вище.

Додавання водорозчинного ініціатора вільно-радикальної полімеризації можна здійснювати одразу або протягом тривалого періоду часу під час полімеризації полімерної фази В. З іншого боку, частину ініціатора полімеризації можна додати одразу, а іншу частину відміряти протягом

25 протяжного періоду часу. Переважає водорозчинний ініціатор вільно-радикальної полімеризації відміряють безупинно разом із макроемульсією м/в або спільно або в окремому завантаженні.
Зазвичай використовують від 0,01 до 1 мас. % ініціатора вільно-радикальної полімеризації

30 відносно кількості мономерів, які полімеризуються.
Якщо водорозчинні ініціатори полімеризації вже використані на першій стадії полімеризації, коли одержують полімерну фазу А, та вони все ще доступні для утворення полімерної фази В в достатніх кількостях під час другої стадії полімеризації, часто можна обійтися без додаткового додавання водорозчинних ініціаторів полімеризації.

35 Частина мономерної фази В в загальній масі макроемульсії м/в може становити від 10 до 80 мас. %, переважно, від 25 до 70 мас. %, зокрема, від 35 до 60 мас. %.

Час реакції для утворення полімерної фази В після завершення додавання мономерів зазвичай становить від 0,25 до 8 годин, зазвичай від 0,5 до 4 годин.

Після реакції вільно-радикальної полімеризації часто корисно звільнити в значній мірі одержану дисперсію частинок від мономерів, які залишилися та інших летких компонентів. Це можна здійснити, наприклад, перегонкою з водяною парою або відгоном легких фракцій з інертним газом. Крім того, вміст мономерів, які залишилися, також можна зменшити шляхом вільно-радикальної полімеризації, яку можна ініціювати, наприклад, додаючи системи редокс-ініціаторів, зазначені вище. Інші придатні способи описані, наприклад, в PNH Araujo et al.,

45 Technicks for Reducing Residual Monomer Content in Polymers: A Review, Polymer Engineering and Science, July 2 002, 42(7), pp. 1442-1468.

За необхідності при полімеризації відповідної полімерної фази можна додавати від 0 до 2 мас. % регулятора молекулярної маси. Регулятор молекулярної маси буде частиною відповідної полімерної фази. Регулятори молекулярної маси обмежують довжину полімерних ланцюгів. У зв'язку з цим молекулярна маса полімерної фази може відповідати молекулярній масі наступної фази або матричного полімеру.

Наприклад, як регулятори молекулярної маси придатними є C_1 - C_{18} -алкантіоли, як-то 2-етілгексан-, 1-додекан- та 1-октадекантіоли.

По завершенні полімеризації полімерні частки за винаходом одержують у формі водної дисперсії з вмістом твердих речовин зазвичай від 20 до 50 мас. %. Полімерні частинки за винаходом можна витягти з водної дисперсії, наприклад, розпилювальним сушінням. Однак такий спосіб має той недолік, що водорозчинні допоміжні для полімеризації речовини не відокремлюються.

Тому у переважному втіленні способу полімерні частинки за винаходом витягують послідовно виконуваними осадженням/коагуляцією, фільтрацією, промиванням та сушінням.

Оскільки безпосередня фільтрація дисперсії зазвичай дуже затратна за часом через малий розмір вихідних частинок полімерної частинки за винаходом, перед фільтрацією первинні частинки осаджують/коагулюють. Відомий ряд способів для такої мети. Так, наприклад, дисперсії можна коагулювати шляхом додавання сильних електролітів. При коагуляції солями зазвичай використовують солі, які містять полівалентні катіони, як-то Ca^{2+} , Mg^{2+} або Al^{3+} . Крім того, відомі способи, в яких коагуляцію полімерних дисперсій ініціюють без додавання солей, наприклад, з використанням високих зсувних зусиль (осадження під дією зсуву) або заморожування (коагуляція зниженням температури).

В іншому переважному способі виділення полімерних частинок за винаходом використовують особливі методи екструзії, в яких коагуляцію, дегідратацію та знегажування виконують за допомогою шнекового екструдера всього за одну операцію (див., наприклад, DE 2917321). У такому способі водну фазу відокремлюють, не залишаючи кількості залишків водорозчинних нелетких компонентів, яка викликає занепокоєння. Полімер одержують у вигляді формованої стренги, яку згодом можна гранулювати. Такі способи додатково надають можливість змішувати полімер безпосередньо з формувальною композицією у вигляді матричного пластика, так що можна не включати іншу операцію.

Середні діаметри первинних частинок полімерних частинок за винаходом вибирають в інтервалі 50 нм - 10 мкм, переважно, 100-2000 нм, більш переважно, 200-1000 нм. Діаметр частинок в такому інтервалі розмірів визначають, наприклад, лазерною дифракцією. Величину d_{50} встановлюють як середній діаметр первинних частинок. Величина d_{50} означає, що 50 мас. % частинок є більш дрібними, а 50 мас. % частинок є більшими, ніж зазначена величина. Термін "первинні частинки" означає, що агрегації/злипання частинок однієї з іншого зруйновані до вимірювання розміру.

Полімерні частинки за винаходом також можуть містити від 0 до 10 мас. % неорганічних наночастинок. Особливо придатні наночастинки містять силікати та оксиди елементів Al, Si, Zr, Hf, Ti, Zn, Pb та їх можливі змішані оксиди. Переважно розмір частинок таких неорганічних наночастинок знаходиться в межах інтервалу від 5 до 50 мкм. Через таке легування спостерігають розширену температуростійкість полімерних частинок за винаходом.

Винахід також відноситься до пластика, який містить, відносно своєї загальної маси:

A) від 1 до 80 мас. % полімерних частинок за винаходом;

B) від 20 до 99 мас. % матриці, яка складається з

i) від 50 до 100 мас. % принаймні одного прозорого або просвітлого матричного пластика та

ii) від 0 до 50 мас. % інших домішок.

Такий пластик є термотропним пластиком або формувальною композицією, яка оборотно змінює своє світлопропускання при зміні температури.

Особливо придатні матричні матеріали включають пластики полімери, як-то полі(мет)акрилати, полікарбонати, поліолефіни, полістироли та їх суміші. Приклади відповідних речовин включають звичайні поліетиленові гомо- та сополімери (наприклад, PE-LD, PE-HD), зшиті похідні поліетилену (наприклад, PE-X), сополімери етилену (PE-ULD, PE-VLD, EVA, EVON, EBA, EEAК, ЕМА, ЕАМА, СОС, ЕІМ), поліпропілени (PP), полістироли (PS), сополімери стиролу (наприклад, ABS, SAN), полівінілхлориди (PVC), полівінілбутіралі (PVB), прозорі поліаміди (PA), полікарбонати (PC) та прозорі суміші PC, поліетилентерефталат (PET) та прозорі суміші PET, поліетиленнафталат (PEN), поліарілсульфони (PSU), поліефірсульфона (PES), прозорі похідні целюлози (CA, CAB, CAP), та переважно, гомо- та сополімери метакрилатов або їх високо ударостійкі модифікації (PMMA, AMMA, MBS, MABS, PMMI, PMMA-HI).

Звичайні прозорі або просвітні формувальні композиції, використовувані у галузі переробки термопластів, придатні як матричний пластик. Їх вибирають з групи звичайних поліетиленових гомо- та сополімерів (наприклад, PE-LD, PE-HD), сополімерів етилену (PE-ULD, PE-VLD, EVA, EVON, EBA, EEAК, ЕМА, ЕАМА, СОС, ЕІМ), поліпропіленів (PP), полістиролів (PS), полівінілхлоридів (PVC), полівінілбутіралем (PVB), термопластичних поліуретанів (PVC), поліметакрилатних гомо- та сополімерів або їх високо ударостійких модифікацій (PMMA, AMMA, MBS, MABS, PMMI, PMMA-HI), поліамідів (PA), полікарбонатів (PC) та сумішей PC, поліефірів терфталевої кислоти (PET, PBT) та сумішей, поліарілсульфонов (PSU), поліефірсульфона (PES) та похідних целюлози (CA, CAB, CAP).

Особливо придатні прозорі або просвітні формувальні композиції з таких груп включають поліметилметакрилат (PMMA), високо ударостійкі варіанти PMMA (PMMA-HI), сополімери метилметакрилату (AMMA), поліметакрилметилілід (PMMI), прозорі поліаміди (PA) на основі ароматичних дікарбонових кислот або розгалужених аліфатичних або ациклічних діамінів, прозорі поліаміди (PA) на основі додекандіавої кислоти та циклоаліфатичних діаміна,

полікарбонат на основі бісфенолу А, поліетилентерефталат (PET), полістирол (PS), полівінілбутіраль (PVB) та термопластичний поліуретан (TPU).

Для визначення прозорості матричного матеріалу використовують спосіб вимірювання, описаний в прикладах.

5 Термотропний пластик можна отримати зовсім простим способом, змішуючи полімерні частинки за винаходом з формувальною композицією як матричного пластика та за необхідності іншими домішками шляхом компаундування, наприклад, в екструдері або пластикаторі.

Одержану термотропну формувальну композицію можна формувати звичайними способами формування термопластів, як-то екструзія, каландрування, пневмоформуванням з екструзією, 10 лиття під тиском, ливарного пресування, лиття під тиском з видувкою та прямого формування, у довільні окремі деталі, як-то суцільні пластини, багатошарові коміркуваті листи, гофровані листи, плівки, стрижні, труби або подібні деталі.

Крім термопластичних формувальних композицій як матричний пластик можуть використовуватися інші прозорі або просвітні пластики. Вони включають, зокрема, 15 затвердіваючі формувальні композиції та затвердіваючі ливарні смоли та смоли, використовувані як в'язуче в шаруватих пластиках. В обох випадках смоли є реакційно здатними смолами та затвердіють шляхом додавання хімічних затверджувачів, УФ-випромінювання або електронними пучками або за рахунок більш високих температур. Відповідні реакційно здатні смоли для одержання термотропних пластиків включають, зокрема, 20 прозорі або просвітні формальдегідні смоли, ненасичені полієфірні смоли, епоксидні смоли, силіконові смоли, діалілфталатні смоли та діалілдигліколькарбонат.

Для одержання термотропних PMMA крім термопластичної переробки з PMMA формувальними композиціями (акрилове скло XT) також можна застосовувати так званий метод лиття (акрилове скло GS) (DE 639095, див. також Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 25 Polymethacrylates, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013, DOI: 10.1002/14356007.a21_473.pub2). Метод лиття є важливим, зокрема, коли потрібні продукти високої оптичної якості, дзеркальної обробки та значної товщини. Як попередник термопластичного акрилового скла GS переважно використовують суміш PMMA, метилметакрилату (MMA), полімерних частинок за винаходом, ініціатора термічної 30 полімеризації та, за необхідності, інші домішки, як-то (сполучні) сомомери, стабілізатори та ін. Полімеризацію зазвичай здійснюють в герметично закритій плоскій камері, яка складається з двох скляних листів з бездефектними поверхнями та спейсера. Для полімеризації заповнену плоску камеру в горизонтальному або вертикальному положенні гріють за температурною програмою, адаптованою для конверсії в інтервалі 20-60 °C, протягом декількох годин. 35 Остаточну полімеризацію здійснюють при температурах 110-130 °C. З іншого боку, термотропне акрилове скло також можна отримати методом безперервного лиття, таким як метод подвійної стрічки (US 3376371).

В принципі термотропна формувальна композиція може містити додаткові інгредієнти, наприклад, гліданти, речовини, які перешкоджають злипанню, мастила для форм, стабілізатори 40 (антиоксиданти, світлостабілізатори, термостабілізатори), антистатики, антипірени, барвники, модифікатори ударостійкості, пластифікатори, промотори адгезії, наповнювачі, розширювачі, газотворювач та ін. і їх суміші.

У самому простому способі формувальну композицію можна отримати, змішуючи частинки за винаходом з матрицею шляхом компаундування, наприклад, в екструдері або пластикаторі.

45 Термотропні пластики за винаходом звичайно також можна використовувати для одержання композитних матеріалів. Так, термотропний пластик зв'язують з іншими матеріалами, як-то скло, пластик, деревина, метал та ін. так, щоб одержати композитні матеріали, як-то, наприклад, листи для ламінації, багатошарове скло, скло покрите термотропним адгезивним листом або термотропним лаком. Залежно від матричного пластика, для такої мети можна використовувати 50 звичайні способи, як-то соекструзію, багатокомпонентне лиття під тиском, адгезивні з'єднання, ламінування, лиття, розпорошення, нанесення покриття ножовим пристроєм, нанесення струменевим поливом та ін.

Формувальну композицію за винаходом також можна використовувати для одержання кінцевих продуктів, наприклад, шляхом екструзії або лиття під тиском та отримати формовані 55 деталі, як-то суцільні пластини, багатошарові коміркуваті листи, гофровані листи, плівки, труби або подібні деталі.

Такі формовані деталі, які можна одержати за допомогою цього, придатні, наприклад, як захист від перегріву та захист від засліплюючих відблисків у зимових садах, теплицях, навісах для автомобілів або при склінні будівель.

60 Термотропні пластики та термотропні формовані деталі або пластикові деталі, отримані з

них, придатні, наприклад, для скління будівель, транспортних засобів, зимових садів, теплиць; для скляних фасадів будинків, скляних елементів фасадів та несучих стін; для сонцезахисних окулярів та сонцезахисних окулярів з регулюванням світла; для склоізоляції, теплозахисного скла та ізоляційних пластин; для багатошарового скла, безосколкового скла та багатошарового звукозахисного скла; для навісів для автомобілів, скління балконів, плоских дахів, оранжерей, скління та дахів критих басейнів; для скління даху, стель та фрамуг; для промислового скління; для прозорих елементів конструкцій, куполів ліхтарів, світлопропускних дахів та циліндричних склепінь; для профільованого скла, пластин порожніх камер та панелей; для прозорої теплоізоляції; як захист для сонячних колекторів та фотоелектричних модулів; для сонцезахисних плівок та лаків; для сільськогосподарських плівок та плівок для теплиць; як плівки для ламінування, наприклад, багатошарового скла; для внутрішнього скління, перегородок, кімнатних перегородок, душових кабін, скляних дверей та розсувних скляних дверей; для декоративного скла; для ковпаків світильників, абажурів, рефлекторів та оптичних світловодів; для оптичних лінз та очних лінз або їх покриттів; для світних реклам та неонових вивісок; для знаків переходу та сигнальних щитів, а також для упаковки.

Фігура 1 показує одержану на електронному скануючому мікроскопі мікрофотографію коагульованого сухого полімерізата з прикладу 1. Середній діаметр d_{50} первинних частинок полімерізата знаходиться в інтервалі від 100 до 400 нм.

Фігура 2 показує дві вимірювальні системи, використовувані для оптичної характеристики зразків.

Фігура 3 показує спектри нормально-напівсферичного пропускання, показаного в прикладі 9.

Фігура 4 показує коефіцієнт пропускання нормально-нормального пропускання видимого світла ($T_{vis,n}$), обчислений із спектрів пропускання, на графіку залежності від температури.

Далі винахід пояснюється наступними прикладами.

Приклад 1. Одержання полімерних частинок за винаходом

У прикладі 1 одержують полімерні частинки за винаходом, які можна використовувати як термोटропні домішки для поліметилметакрилату (PMMA) як матричного пластика. Вони придатні як для переробки термопласта з формувальними композиціями комерційного PMMA (акрилове скло XT, приклади 6 та 7), так і для одержання виливків PMMA (акрилове скло GS, приклади 8 та 9). Двофазні полімерні частинки за винаходом складаються з полімерних фаз А та В при масовому відношенні $A/B = 75/25$ мас. % (відносно кількості використовуваних мономерів). Полімерні частинки за винаходом, які складаються тільки з однієї полімерної фази А, зазвичай не придатні для переробки термопласта з формувальними композиціями PMMA. Через зазвичай недостатню сумісність полімерної фази А з формувальними композиціями PMMA відповідні формовані деталі часто демонструють перманентне помутніння, неоднорідність та численні агломерати частинок як картину пошкоджень.

Мономерний склад обох полімерних фаз показано в таблицях 1 та 2. Склад полімерної фази А вибирають так, щоб відповідні формовані деталі або виливки з термोटропного PMMA оборотно змінювали своє світлопропускання в основному у температурному інтервалі від 30 до 40 °C. Як правило, для температури перемикавання 30-40 °C придатні тільки такі мономери I або суміші двох або більше мономерів I, гомо- або сополімери яких мають температуру T_m фазового переходу вище температури перемикавання, оскільки T_m знижується сополімеризацією з іншими мономерами з груп II-V. Тому в якості мономера для полімерної фази А для вибору ODA. Температура фазового переходу гомополімера $p(ODA)$ $T_m \approx 50$ °C (див. KA O'Leary, DR Paul, Physical properties of poly(n-alkyl acrylate) copolymers, Part 1. Crystalline/crystalline combinations, Polymer 2006, 47, pp. 1226-1244) приблизно на 10-20K вище температури фазового переходу, необхідної для температури перемикавання від 30 до 40 °C. Тому температуру фазового переходу полімерної фази А знижують шляхом сополімеризації з ВА (мономер II). Слід мати на увазі, що інші мономери III-V також дають внесок у зниження T_m . Для зшивання щепленням обох полімерних фаз А та В при полімеризації включають ALMA (мономер III). Для того, щоб отримати формовані деталі з PMMA або відливання PMMA з високою прозорістю в температурному інтервалі режиму OFF, показник заломлення полімерної фази А приводять у відповідність з показником заломлення PMMA матриці ($n_{D20}=1,49$) шляхом сополімеризації зі стиролом. НЕМА (мономер V) був введений в полімеризацію як п'ятий компонент полімерної фази А. Таким чином, можна покращити одержання та технологічні властивості полімерних частинок за винаходом.

Для полімерної фази В обирають склад, який зазвичай відповідає складу комерційних композицій PMMA для формувань. З одного боку, це покращує сумісність частинок за винаходом з матрицею з PMMA; з іншого боку, таким чином можна досягти оптимальної відповідності показників заломлення полімерної фази В та матричного пластика, що

безсумнівно покращує прозорість в режимі OFF. Для одержання формувальних композицій з комерційним РММА, крім ММА як основного мономера використовують невеликі кількості акрилатів як сомономера, які надають формувальним композиціям хорошу засвоюваність та більш високу термостійкість.

5 Вихідні матеріали

Таблиця 1

Мономерна фаза А для утворення полімерної фази А

Речовина	Маса[г]	Частка[мас. %] ¹	Мономер ²
ODA	48,00	80,0	I
BA	4,20	7,0	II
ALMA	2,40	4,0	III
Стирол	3,00	5,0	IV
HEMA	2,40	4,0	V

1: відносно мономерної фази А

2: згідно з класифікацією за винаходом

Для вільно-радикальної полімеризації мономерної фази А як маслорозчинний ініціатор полімеризації використовують 0,60 г LPO.

10 Відповідна водна фаза А утворена з 0,30 г SDS, 0,075 г NaHCO₃ та 140 г води вищого ступеня очищення.

Таблиця 2

Мономерна фаза В для утворення полімерної фази В

Речовина	Маса[г]	Частка [мас. %] ¹	Мономер ²
MMA	19,20	96	VI
EA	0,80	4	VI

1: відносно мономерної фази В

2: згідно з класифікацією за винаходом

Відповідна водна фаза В утворена з 0,020 г SDS, 0,010 г NaHCO₃, 0,020 г NaPDS та 20 г води вищого ступеня очищення.

15 Устаткування

Ультразвуковий гомогенізатор HIELSCHER, ультразвуковий реактор UP200S з установкою амплітуди 100 % та циклу 1.

Дозувальний насос HEIDOLPH, привод насоса PD+5101, головка насоса SP QUICK D 1,6, гнучкий шланг TYGON+2001 0,8/1,6, дозування на стадії 10.

20 Вакуумна фільтрація: фільтр MACHERY-NAGEL MN 640 W (помірна швидкість, діаметр 150 мм), пластикова фріта (сплав скла з солями) (діаметр 150 мм), фільтрувальна колба 1000 мл, мембранний насос.

Процедура

25 Спочатку завантажують водну фазу А з відрегульованою до 35 °С температурою. У сушильній шафі з циркуляцією повітря мономер I повністю розплавляють при 60 °С. Мономери II-V попередньо нагрівають на водяній бані (35 °С) та об'єднують з рідким мономером I за допомогою перемішування магнітною мішалкою. Одержану мономерну фазу А витримують при 35 °С ще 15 хвилин при безперервному перемішуванні. Безпосередньо перед об'єднанням мономерної фази А та водної фази А в мономерну фазу А додають маслорозчинний ініціатор і повністю розчиняють при перемішуванні магнітною мішалкою. Об'єднані фази попередньо диспергують до макроемульсії м/в енергійним перемішуванням магнітною мішалкою при 35 °С протягом 10 хв. Потім макроемульсії м/в гомогенізують ультразвуком протягом 30 хв. до мініемульсії м/в. Під час ультразвукової обробки суміш охолоджують на водяній бані (25 °С) та контролюють внутрішню температуру. Крім того, емульсію перемішують магнітною мішалкою

35 для впевненості у рівномірному розподілі по температурі. Під час ультразвукової обробки

внутрішня температура знаходиться в інтервалі від 30 до 45 °С. Після ультразвукової обробки мініемulsionю м/в переносять в посудину для полімеризації, попередньо нагріту до 35 °С. Як посудину для полімеризації використовують 500-мл тришийкову колбу зі зворотним холодильником, трубкою для подачі інертного газу та прецизійною скляною мішалкою.

- 5 Швидкість обертання прецизійної скляної мішалки встановлюють на 300 об./хв. за допомогою електроніки мішалки. Для нагрівання реактора для полімеризації використовують масляну баню з регульованою температурою з гарячою плитою зі струшуванням. Перемішування магнітною мішалкою забезпечує рівномірний розподіл температури в масляній бані. Мініемulsionю м/в знегажують при температурі масляної бані 35 °С та при перемішуванні в потоці інертного газу (аргон) протягом 15 хв. Потік інертного газу зменшують, і мініемulsionю гріють до 85 °С. Потім виконують полімеризацію протягом ще 120 хв. при 85 °С при постійному числі обертів. Під час двогодинної полімеризації полімерної фази А одержують макроемulsionю м/в для полімерної фази В. Відповідно до цього мономерну фазу В об'єднують з водною фазою В та енергійно перемішують магнітною мішалкою протягом 30 хв. По закінченні двогодинного періоду полімеризації полімерної фази А з використанням дозуючого насоса при 85 °С додають по краплях протягом 45 хв. одержану макроемulsionю м/в. По завершенню додавання перемішування продовжують протягом 120 хв. при 85 °С і постійному числі обертів. Потім масляну баню прибирають, і коагулюють дисперсію частинок. Для цієї мети дисперсію переносять в стакан ще гарячою та підмішують 150 мл 0,5 % розчину сульфату магнію при енергійному перемішуванні магнітною мішалкою. Коагулят фільтрують в умовах вакууму. Залишок, який залишився на фільтрі промивають ще п'ять разів 250 мл води в кожному, для видалення, якщо можливо, всіх водорозчинних домішок для полімеризації. Вологий полімеризат сушать у витяжній шафі до постійної маси, і одержують 73,4 г безбарвної твердої речовини.

Аналіз частинок

- 25 Сухий полімеризат прикладу 1 характеризують методом диференціальної скануючої калориметрії з використанням PERKIN ELMER DSC 4000. Дві криві нагрівання та одну криву охолодження реєструють у температурному інтервалі від -20 до 120 °С зі швидкістю нагрівання або охолодження 10 К/хв. (послідовність: крива нагрівання 1, крива охолодження 1, крива нагрівання 2). Криву охолодження 1 та криву нагрівання 2 використовують для оцінки.
- 30 Знаходять фазовий перехід першого роду. Крива охолодження 1: початкова температура = 34,4 °С, максимальна температура = 30,3 °С, дельта Н = 39,2 Дж/г; крива нагрівання 2: початкова температура = 30,7 °С, максимальна температура = 39,0 °С, дельта Н = 39,4 Дж/г.

- Фігура 1 показує одержану на електронному скануючому мікроскопі мікрофотографію коагульованого сухого полімеризата з прикладу 1. Середній діаметр d50 первинних частинок полімеризата знаходиться в інтервалі від 100 до 400 нм.

У наступних прикладах 2-5 описується одержання інших полімерних частинок за винаходом з різними температурами фазового переходу.

Приклад 2. Одержання полімерних частинок за винаходом

Таблиця 3

Мономерна фаза А для утворення полімерної фази А

Речовина	Маса[г]	Частка[мас. %] ¹	Мономер ²
DCA	42,00	70,0	I
BA	12,60	21,0	II
ALMA	2,40	4,0	III
HEMA	3,00	5,0	V

1: відносно мономерної фази А

2: згідно з класифікацією за винаходом

- 40 Для вільно-радикальної полімеризації мономерної фази А як маслорозчинний ініціатор полімеризації використовують 0,30 г AIBN.

Відповідна водна фаза А утворена з 0,30 г SDS, 0,075 г NaHCO₃ та 140 г води вищого ступеня очищення.

Таблиця 4

Мономерна фаза В для утворення полімерної фази В

Речовина	Маса [г]	Частка [мас. %] ¹	Мономер ²
MMA	19,00	95	VI
EA	1,00	5	VI

1: відносно мономерної фази В

2: згідно з класифікацією за винаходом

Відповідна водна фаза В утворена з 0,020 г SDS, 0,010 г NaHCO₃, 0,020 г NaPDS та 20 г води вищого ступеня очищення.

Процедура

5 Процедура аналогічна прикладу 1 з наступними змінами.

Мономер I розплавляють повністю в сушильній шафі з циркуляцією повітря при 80 °С.

Водну фазу А, мономерну фазу А та макроемульсії м/в, одержану з двох фаз, доводять до температури 45 °С. Під час ультразвукової обробки емульсію охолоджують на водяній бані (35 °С). Внутрішня температура знаходиться в інтервалі 40-55 °С. Після ультразвукової обробки мініемульсію м/в переносять в посудину для полімеризації, попередньо нагріту до 45 °С.

10 Ініціатор полімеризації AIBN, необхідний для утворення полімерної фази А, додають в мініемульсію м/в при 45 °С тільки після ультразвукової обробки.

Одержують 71,9 г безбарвної твердої речовини.

Аналіз частинок

15 Аналіз частинок роблять з використанням ДСК аналогічно прикладу 1. Для оцінки використовують криву нагрівання 2. Виявляють фазовий перехід першого роду. Крива нагрівання 2: початкова температура = 46,5 °С, максимальна температура = 52,8 °С, дельта Н= 47,5 Дж/г.

Приклад 3. Одержання полімерних частинок за винаходом

20 Вихідні матеріали

Таблиця 5

Мономерна фаза А для утворення полімерної фази А

Речовина	Маса [г]	Частка [мас. %] ¹	Мономер ²
ODA	27,00	45,0	I
HDA	27,00	45,0	I
ALMA	2,40	4,0	III
BzMA	1,20	2,0	IV
HPA	2,40	4,0	V

1: відносно мономерної фази А

2: згідно з класифікацією за винаходом

Для вільно-радикальної полімеризації мономерної фази А як маслорозчинний ініціатор полімеризації використовують 0,60 г LPO.

25 Відповідна водна фаза А утворена з 0,30 г SDS, 0,075 г NaHCO₃ та 140 г води вищого ступеня очищення.

Таблиця 6

Мономерна фаза В для утворення полімерної фази В

Речовина	Маса [г]	Частка [мас. %] ¹	Мономер ²
MMA	19,20	96	VI
EA	0,80	4	VI

- 1: відносно мономерної фази В
2: згідно з класифікацією за винаходом

Відповідна водна фаза В утворена з 0,020 г SDS, 0,010 г NaHCO₃, 0,020 г NaPDS та 20 г води вищого ступеня очищення.

Процедура

- 5 Процедура аналогічна прикладу 1 з наступними змінами.

Обидва мономера І розплавляють повністю разом в сушильній шафі з циркуляцією повітря при 60 °С.

Після полімеризації дисперсію частинок коагулюють заморожуванням. З цією метою дисперсію частинок зберігають у холодильнику при -18 °С протягом 24 годин. Після відтавання коагулянт фільтрують, промивають і сушать аналогічно прикладу 1.

- 10

Одержують 75,2 г безбарвної твердої речовини.

Аналіз частинок

Аналіз частинок виконують з використанням ДСК аналогічно прикладу 1. Для оцінки використовують криву нагрівання 2. Виявляють фазовий перехід першого роду. Крива нагрівання 2: початкова температура = 30,9 °С, максимальна температура = 37,3 °С, дельта Н = 48,7 Дж/г.

- 15

Приклад 4. Одержання полімерних частинок за винаходом

Вихідні матеріали

Таблиця 7

Мономерна фаза А для утворення полімерної фази А

Речовина	Маса [г]	Частка [мас. %] ¹	Мономер ²
DCA	54,00	90,0	I
ALMA	2,40	4,0	III
HPA	3,60	6,0	V

- 1: відносно мономерної фази А
2: згідно з класифікацією за винаходом

- 20 Для вільно-радикальної полімеризації мономерної фази А як маслорозчинний ініціатор полімеризації використовують 0,60 г BPO (75 %, у воді).

Відповідна водна фаза А складається з 0,30 г SDS, 0,075 г NaHCO₃ та 140 г води вищого ступеня очищення.

Таблиця 8

Мономерна фаза В для утворення полімерної фази В

Речовина	Маса [г]	Частка [мас. %] ¹	Мономер ²
MMA	12,30	82	VI
Стирол	2,70	18	VII

- 1: відносно мономерної фази В
2: згідно з класифікацією за винаходом

- 25 Відповідна водна фаза В утворена з 0,015 г SDS, 0,0075 г NaHCO₃, 0,015 г NaPDS та 15 г води вищого ступеня очищення.

Таким чином, масове співвідношення полімерних фаз А та В становить А/В=80/20 по масі (відносно кількостей використовуваних мономерів).

Процедура

- 30 Процедура аналогічна прикладу 1 з наступними змінами.

Мономер І розплавляють повністю в сушильній шафі з циркуляцією повітря при 80 °С.

Водну фазу А, мономерну фазу А та макроемульсію м/в, одержану з них, доводять до температури 50 °С. Під час ультразвукової обробки емульсію охолоджують на водяній бані

(40 °C). Внутрішня температура знаходиться в інтервалі 40-60 °C. Після ультразвукової обробки мініемulsionю м/в переносять в посудину для полімеризації, попередньо нагріту до 50 °C.

Ініціатор полімеризації ВРО, необхідний для утворення полімерної фази А, додають в мініемulsionю м/в при 50 °C тільки після ультразвукової обробки.

5 Макроемulsionю м/в мономерної фази В додають по краплях протягом 35 хв.

Одержують 67,9 г безбарвної твердої речовини.

Аналіз частинок

Аналіз частинок виконують з використанням ДСК аналогічно прикладу 1. Для оцінки використовують криву нагрівання 2. Виявляють фазовий перехід першого роду. Крива нагрівання 2: початкова температура = 58,8 °C, максимальна температура = 63,7 °C, дельта Н = 67,8 Дж/г.

Приклад 5. Одержання полімерних частинок за винаходом

Вихідні матеріали

Таблиця 9

Мономерна фаза А для утворення полімерної фази А

Речовина	Маса [г]	Частка [мас. %] ¹	Мономер ²
DCA	33,00	55,0	I
ODA	22,20	37,0	I
ALMA	2,40	4,0	III
HPA	2,40	4,0	V

1: відносно мономерної фази А

2: згідно з класифікацією за винаходом

15 Для вільно-радикальної полімеризації мономерної фази А як маслорозчинний ініціатор полімеризації використовують 0,30 г AIBN.

Відповідна водна фаза А утворена з 0,30 г SDS, 0,075 г NaHCO₃ та 140 г води вищого ступеня очищення.

Таблиця 10

Мономерна фаза В для утворення полімерної фази В

Речовина	Маса [г]	Частка [мас. %] ¹	Мономер ²
MMA	19,60	98	VI
BA	0,40	2	VI

1: відносно мономерної фази В

2: згідно з класифікацією за винаходом

20

Відповідна водна фаза В утворена з 0,020 г SDS, 0,010 г NaHCO₃, 0,020 г NaPDS та 20 г води вищого ступеня очищення.

Процедура

Процедура аналогічна прикладу 1 з наступними змінами.

25

Мономер I розплавляють повністю в сушильній шафі з циркуляцією повітря при 80 °C.

Водну фазу А, мономерну фазу А та макроемulsionю м/в, одержану з них, доводять до температури 50 °C. Під час ультразвукової обробки емulsionю охолоджують на водяній бані (40 °C). Внутрішня температура знаходиться в інтервалі 40-60 °C. Після ультразвукової обробки мініемulsionю м/в переносять в посудину для полімеризації, попередньо нагріту до 50 °C.

30

Ініціатор полімеризації AIBN, необхідний для утворення полімерної фази А, додають в мініемulsionю м/в при 50 °C тільки після ультразвукової обробки.

Одержують 76,1 г безбарвної твердої речовини.

Аналіз частинок

35

Аналіз частинок виконують з використанням ДСК аналогічно прикладу 1. Для оцінки використовують криву нагрівання 2. Виявляють фазовий перехід першого роду. Крива нагрівання 2: початкова температура = 48,3 °C, максимальна температура = 52,8 °C, дельта Н = 57,1 Дж/г.

Приклад 6. Термотропна PMMA формувальна композиція та формована деталь

Для одержання термотропної формувальної композиції за винаходом полімерні частинки з прикладу 1 змішують в розплавленому стані з формувальною композицією PMMA з модифікатором ударостійкості (LUCITE DIAKON CLH952 та IM+9386 у співвідношенні 60 до 40 мас. %) при температурі від 220 до 250 °С. Для змішування в розплавленому стані використовують 10-зонний двошнековий екструдер (COPERION ZSK 18). Гаряча стренга компаунда термотропної PMMA формувальної композиції яскраво-біла і мутніє, коли залишає випускний отвір екструдера. Після охолодження до кімнатної температури вона на вигляд прозора. Згодом охолоджену стрічку гранулюють.

Потім гранульований компаунд переробляють далі на автоматичній машині для лиття під тиском (ENGEL VIKTORY 200/50 Focus) при температурах 240-260 °С та формують суцільні пластини розміром 60 × 60 × 2 мм.

Приклад 7. термотропна PMMA формувальна композиція та формована деталь

Для одержання термотропної формувальної композиції винаходу полімерні частинки ідентичного складу змішують в розплавленому стані з формувальною композицією PMMA з модифікованою ударостійкістю PLEXIGLAS zk4HC (EVONIK) при температурах від 210 до 250 °С. Для змішування в розплавленому стані використовують двошнековий настільний змішувач з парою спільно обертових шнеків (COLLIN ZK 25 T, TEACH-LINE). Після охолодження до кімнатної температури стренгу гранулюють.

Потім гранульований компаунд переробляють на лабораторному настільному пресі (COLLIN P 200 M), і формують суцільну пластину розміром 50 × 50 × 4 мм. Гранули розподіляють між двома захисними плівками Картон у порожнині компресійної рамки і потім формують прямим пресуванням між двома хромованими і дзеркально відполірованими латунними пластинами при температурі 220 °С при тиску 200 бар.

Приклад 8. Суцільна пластина з термотропного PMMA, одержана методом лиття

Для одержання литої міцної пластини з PMMA (акрилове скло GS) за винаходом, яке має термотропні властивості, використовують промисловий спосіб плоскої камери на спрощеній установці. Просту камеру формують з двох плоских скляних листів (100 × 100 × 5 мм) зі шнуром з PVC товщиною 3 мм як спейсера та чотирма відкидними затискачами, які служать для полімеризації в лабораторному масштабі. Як попередник PMMA використовують форполімер, який складається на 10 мас. % з формувальної композиції PLEXIGLAS 7N та на 90 мас. % з мономера MMA. Суміш з 15 мас. % полімерних частинок за винаходом та 85 мас. % форполімера перемішують магнітною мішалкою при високому числі обертів протягом 60 хв. для утворення гомогенної дисперсії частинки/форполімер. Потім при перемішуванні додають 0,2 мас. % (відносно загальної маси дисперсії частинки/форполімер) ініціатора полімеризації LPO. Перемішування продовжують ще протягом 10 хв. Одержану дисперсію термічно затвердівають частинки/форполімер заливають у камеру та для полімеризації гріють при 58 °С у вертикальному положенні в шафі з циркуляцією повітря протягом 16 годин. Остаточну полімеризацію виконують при 110 °С протягом 2 годин. Потім суцільну пластину з термотропних PMMA витягують з камери. Вона має товщину шару 2,9 мм.

Приклад 9. Суцільна пластина з термотропного PMMA, одержана методом лиття

Процедура аналогічна прикладу 8 за винятком того, що як спейсер для камери використовують шнур з PVC діаметром 5 мм. Товщина шару отриманого таким чином суцільної пластини з термотропного PMMA становить 4,6 мм.

Оптична характеристика деталей із прикладів 6-9

Деталь, сформовану литтям під тиском (приклад 6), деталь сформовану прямим пресуванням (приклад 7) та дві литі суцільні пластини з PMMA (приклади 8 та 9) характеризують оптично, вимірюючи пропускання в залежності від температури в інтервалі довжин хвиль спектру сонячного випромінювання (280-2500 нм). Фігура 2 показує обидві вимірювальні установки, використовувані для оптичної характеристики зразків. В обох випадках падаючий промінь потрапляє на випробовуваний зразок під прямим кутом. Якщо визначають тільки спрямовану частину випромінювання при куті вихідної зони 90°, це називають нормально-нормальним пропусканням (T_{nn}). Навпаки, при вимірюванні нормально-напівсферичного пропускання (T_{nh}), крім спрямованої частини, реєструють повне пряме розсіяне (дифузне) випромінювання. Таким чином, нормально-напівсферичне пропускання демонструє загальне пропускання випробовуваного зразка.

Всі вимірювання пропускання виконують за допомогою двопроменевого спектрометра від компанії JASCO(V-670). Для нормально-напівсферичних вимірів використовують 60-мм інтегруючу сферу з тримачем твердого зразка від компанії JASCO.

Зразки врівноважують при відповідних температурах в термостатично регульованому

утримувачі зразка протягом принаймні 20 хв. У режимі OFF вимірювання проводять при 25 °C та в режимі ON вимірювання проводять при 85 °C.

Відсотки інтегрованого пропускання T_{vis} та T_{sol} обчислюють з спектральних вимірювань, приймаючи в розрахунок спектральний розподіл видимого світла (vis) або сонячного випромінювання (sol) (згідно DIN EN 410: Determination of luminous and solar characteristics of glassing, European Standard EN 410, German version, European Committee for Standardization, Brussels, 1998).

Оцінку термотропних властивостей перемикання зразків виконують на основі зазначених далі характеристик пропускання випромінювання.

$T_{vis_{nn}}$, $T_{vis_{nh}}$ = процентне нормально-нормальне (nn) або нормально-напівсферичне (nh) пропускання в інтервалі довжин хвиль видимого світла (380-780 нм), враховуючи спектральну чутливість до освітленості та нормалізований відносний розподіл спектральної щільності випромінювання стандартного освітлювального приладу D65.

$T_{sol_{nh}}$ = процентне нормально-напівсферичне (nh) пропускання в інтервалі довжин хвиль сонячного світла (300-2500 нм), приймаючи до розрахунку відносний розподіл спектральної щільності сумарного сонячного випромінювання.

$\Delta T_{абс}$ = абсолютна різниця відповідного пропускання між режимами OFF та ON, обчислена відповідно $\Delta T_{абс} = T(OFF) - T(ON)$.

$\Delta T_{відн.}$ = відносна різниця відповідного пропускання між режимами OFF та ON, обчислена відповідно $\Delta T_{відн.} = 100 \cdot [T(ON)/T(OFF) - 1]$. Таким чином, $\Delta T_{відн.}$ показує зміну, у відсотках, пропускання щодо $T(OFF)$.

Таблиця 11

Зразки для оптичної характеристики

Приклад	Метод	Вміст ¹	Товщина шару
6	Компаундування та лиття під тиском	20 мас. %	2,0 мм
7	Компаундування та пряме пресування	20 мас. %	4,0 мм
8	Метод лиття	15 мас. %	2,9 мм
9	Метод лиття	15 мас. %	4,6 мм

1 Частка полімерних частинок за винаходом в загальній масі зразка відносно використовуваних масових часток

Таблиця 12

Результати вимірювань нормально-напівсферичного пропускання при 25 °C(OFF)и при 85 °C(ON)

Приклад	$T_{vis_{nh}}$ (OFF)	$T_{vis_{nh}}$ (ON)	$T_{vis_{абс}}$	$T_{vis_{відн.}}$	$T_{sol_{nh}}$ (OFF)	$T_{sol_{nh}}$ (ON)	$T_{sol_{абс}}$	$T_{sol_{відн.}}$
6	82 %	56 %	26 %	32 %	79 %	59 %	20 %	25 %
7	82 %	39 %	43 %	52 %	74 %	40 %	34 %	46 %
8	89 %	60 %	29 %	33 %	85 %	64 %	21 %	25 %
9	85 %	42 %	43 %	51 %	81 %	49 %	32 %	40 %

Досліджені зразки прикладів 6-9 мають високе світлопропускання в режимі OFF ($T_{vis_{nh}}(OFF) = 82-89\%$). Пропускання сонячного світла тільки трохи нижче ($T_{sol_{nh}}(OFF) = 74-85\%$). Підвищення температури знижує пропускання видимого світла $T_{vis_{nh}}$ на 26-43 % та пропускання сонячного світла $T_{sol_{nh}}$ на 24-34 %. Відносні зміни відносно пропускання в режимі OFF складають 32-52 % в інтервалі довжин хвиль видимого світла та від 25 до 46 % інтервалі довжин хвиль сонячного світла.

Фігура 3 показує відповідні спектри нормально-напівсферичного пропускання для зразків прикладу 9.

Крім вимірювань нормально-напівсферичного пропускання отриманого прямим пресуванням PMMA деталей з прикладу 7 характеризують вимірами нормально-нормального пропускання в залежності від температури. Так, випробовуваний зразок в термостатично регульованому утримувачі зразка безпосередньо в траєкторії променя спектрометра поступово нагрівають від 20 до 85 °C. При температурах 20, 22,5, 25, 27,5, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 50 та 85 °C

реєструють спектри пропускання в інтервалі довжин хвиль 280-2500 нм. Час попереднього нагрівання становить від 15 до 60 хв. На фігурі 4 наводиться графік величин пропускання нормально-нормального пропускання видимого світла ($T_{vis_{nn}}$), обчисленого зі спектрів пропускання в залежності від температури. У температурному інтервалі режиму OFF (20-30 °C) $T_{vis_{nn}}$ майже постійне. Від температури зразка приблизно 30 °C починається термотропне перемикання. Потім у температурному інтервалі від 30 до 40 °C пропускання істотно падає більш, ніж на 75 %. Вище 40 °C (режим ON) $T_{vis_{nn}}$ тільки трохи знижується.

Цей приклад показує, що найбільше падіння пропускання можна спостерігати в інтервалі температури T_m фазового переходу полімерної фази А частинок за винаходом. Помутніння відбувається в порівняно вузькому температурному вікні паралельно з температурою зразка. Часи перемикання короткі. Після охолодження зразок повертається у вихідний прозорий стан. Освітлення відбувається з деяким запізненням при дещо менших температурах.

Скорочення, які використовуються в тексті

AIBN	азобіс(ізобутиронітріл)
ALMA	алілметакрилат
BA	Н-бутилакрилатом
BPO	дібензоїлпероксид
BzMA	бензілметакрилат
DCA	н-докозанілакрилат
EA	етилакрилат
HDA	Н-гексадецілакрилат
HEMA	2-гідроксиетилметакрилат
HPA	гідроксіпропілакрилат (суміш ізомерів)
LPO	ділауроїлпероксид
MMA	метилметакрилат
NaHCO ₃	гідрокарбонат натрію
NaPDS	пероксодисульфат натрію
ODA	Н-октадецілакрилат
SDS	додецилсульфат натрію

- 15 Всі цитовані документи включені в даний опис як посилання, якщо розкриття, яке міститься в них, не знаходиться в протиріччі з положеннями винаходу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 20 1. Полімерні частинки із середнім діаметром первинних частинок від 50 нм до 10 мкм, які містять відносно загальної маси:
- А) від 10 до 100 мас. % полімерної фази А, отриманої вільно-радикальною кополімеризацією міні-емульсії типу масло-у-воді із сумішшю мономерів як масляної фази, яка містить:
- 25 i) 30-99,9 мас. % одного або декількох моноетиленненасичених мономерів I зі щонайменше одним C₁₂-C₄₈-н-алкільним бічним ланцюгом;
- ii) 0-60 мас. % одного або декількох моноетиленненасичених мономерів II зі щонайменше одним C₁-C₁₁-н-алкільним та/або одним C₃-C₄₈-ізоалкільним бічним ланцюгом;
- 30 iii) 0,1-20 мас. % одного або декількох мономерів III зі щонайменше двома неспряженими етиленовими подвійними зв'язками;
- iv) 0-69,9 мас. % одного або декількох (гетеро)ароматичних моноетиленненасичених мономерів IV;
- v) 0-40 мас. % одного або декількох інших моноетиленненасичених мономерів V;
- та
- В) від 0 до 90 мас. % полімерної фази В, отриманої подальшою вільно-радикальною
- 35 прищепленою кополімеризацією у присутності полімерної фази А, отриманої після стадії А), суміші мономерів, яка містить:
- i) 0-100 мас. % один або декількох мономерів VI, вибраних з групи C₁-C₁₀-алкіл(мет)акрилатів;
- ii) 0-100 мас. % один або декількох (гетеро)ароматичних моноетиленненасичених мономерів VII;
- 40 iii) 0-50 мас. % один або декількох інших моноетиленненасичених мономерів VIII;
- причому масові відсотки сумішей мономерів, використаних на відповідних стадіях, складають в сумі 100 мас. %, причому вказані полімерні частинки є однофазними полімерними частинками з полімерної фази А або двофазними полімерними частинками, що містять полімерну фазу А і полімерну фазу В.

2. Полімерні частинки за п. 1, які демонструють фазовий перехід першого роду в температурному інтервалі, від -20 до 150 °C.
 3. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1 або 2, в яких мономери I вибрані з групи Ia) ефірів α,β -етиленненасичених C_3 - C_4 -карбонових кислот та C_{12} - C_{48} -н-алканолів; Ib) моно- та діалкілефірів α,β -етиленненасичених C_4 - C_6 -дикарбонових кислот зі щонайменше одним C_{12} - C_{48} -н-алкілним ланцюгом як ефірний радикал; та Ic) алілових та вінілових ефірів C_{13} - C_{49} -н-алканових кислот.
 4. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-3, в яких зазначені мономери II вибрані з групи IIa) ефірів α,β -етиленненасичених C_3 - C_4 -карбонових кислот та C_1 - C_{11} -н-алканолів або C_3 - C_{48} -ізоалканолів, IIb) моно- та діефірів α,β -етиленненасичених C_4 - C_6 -дикарбонових кислот та C_1 - C_{11} -н-алканолів та/або C_3 - C_{48} -ізоалканолів та IIc) алілових та вінілових ефірів C_2 - C_{12} -н-алканових кислот та C_4 - C_{49} -ізоалканових кислот.
 5. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-4, в яких частка полімерної фази B у загальній масі частинок становить 0 мас. % та мономери III вибрані з групи IIIa) ефірів(мет)акрилових кислот та багатоатомних спиртів, IIIb) вінілових та алілових простих ефірів багатоатомних спиртів та IIIc) (гетеро)циклічних та (гетеро)ароматичних сполук, дизаміщених або полізаміщених алільними, вінільними або (мет)акрильними групами.
 6. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-4, в яких частка полімерної фази B у загальній масі частинок складає більше 0 мас. % та мономери III вибрані з групи алілових, металілових та кротілових ефірів α,β -етиленненасичених карбонових кислот та дикарбонових кислот.
 7. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-6, в яких зазначені мономери IV вибрані з групи IVa) вініл(гетеро)ароматичних та IVb) (гетеро)ароматичних (мет)акрилатів.
 8. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-7, в яких зазначені мономери V вибрані з групи Va) α,β -етиленненасичених моно- та дикарбонових кислот, Vb) ангідридів α,β -етиленненасичених карбонових кислот, Vc) амідів α,β -етиленненасичених карбонових кислот та Vd) гідрокси-, алкокси-, карбокси-, аміно-, епокси-, сульфо-, силіл- та галогензаміщених алкіл(мет)акрилатів та гетероциклічних (мет)акрилатів.
 9. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-8, в яких зазначені мономери VII вибрані з групи IVa) вініл(гетеро)ароматичних сполук та IVb) (гетеро)ароматичних (мет)акрилатів.
 10. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-9, в яких зазначені мономери VIII вибрані з групи Va) α,β -етиленненасичених моно- та дикарбонових кислот, Vb) ангідридів α,β -етиленненасичених карбонових кислот, Vc) амідів α,β -етиленненасичених карбонових кислот та Vd) гідрокси-, алкокси-, карбокси-, аміно-, епокси-, сульфо-, силіл- і галогензаміщених алкіл(мет)акрилатів та гетероциклічних (мет)акрилатів.
 11. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-10, в яких зазначена полімерна фаза B утворена кополімеризацією від 80 до 99,99 мас. % метилметакрилату та від 0,01 до 20 мас. % C_1 - C_8 -алкілакрилату.
 12. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-11, в яких масова частка полімерної фази B у загальній масі частинок за винаходом становить від 5 до 90 мас. %, переважно від 10 до 50 мас. %, зокрема від 15 до 35 мас. %.
 13. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-12, які додатково містять від 0 до 10 мас. % неорганічних частинок, вибраних з групи силікатів та оксидів елементів Al, Si, Zr, Hf, Ti, Zn, Pb та їх можливих змішаних оксидів.
 14. Полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-13, в яких полімерні фази A і B містять від 0 до 2 мас. % регулятора молекулярної маси, вибраного з групи C_1 - C_{18} -алкантіолів.
 15. Спосіб одержання полімерних частинок за будь-яким з пп. 1-14, в якому:
 - A) одержують водну фазу A з води та поверхнево-активної речовини;
 - B) додають від 10 до 100 мас. % мономерної фази A, яка містить:
 - i) 30-99,9 мас. % одного або декількох моноетиленненасичених мономерів I зі щонайменше одним C_{12} - C_{48} -н-алкілним бічним ланцюгом;
 - ii) 0-60 мас. % одного або декількох моноетиленненасичених мономерів II зі щонайменше одним C_1 - C_{11} -н-алкілним та/або одним C_3 - C_{48} -ізоалкілним бічним ланцюгом;
 - iii) 0,1-20 мас. % одного або декількох мономерів III зі щонайменше двома неспряженими етиленовими подвійними зв'язками;
 - iv) 0-69,9 мас. % одного або декількох (гетеро)ароматичних моноетиленненасичених мономерів IV;
 - v) 0-40 мас. % одного або декількох інших моноетиленненасичених мономерів V;
- і суміш спочатку попередньо диспергують при перемішуванні для утворення макроемульсії м/в, потім гомогенізують з утворенням мініемульсії м/в та остаточно полімеризують до конверсії принаймні 90 мас. % відносно загальної маси мономерів I, II, III, IV та V;

С) додають від 0 до 90 мас. % мономерної фази В, яка містить:

- i) 0-100 мас. % одного або декількох мономерів VI, вибраних з групи C₁-C₁₀-алкіл(мет)акрилатів;
- ii) 0-100 мас. % одного або декількох (гетеро)ароматичних моноетиленненасичених мономерів VII;

- 5 iii) 0-50 мас. % одного або декількох інших моноетиленненасичених мономерів VIII;
- суміш полімеризують до конверсії щонайменше 90 мас. % відносно загальної маси мономерів VI, VII та VIII; і отриманий полімер витягують з водної фази, при цьому зазначені масові відсотки мономерних фаз А та В складають в сумі 100 мас. %;

- 10 який **відрізняється** тим, що на стадії гомогенізації для утворення мініемульсії м/в, яка містить мономерну фазу А та водну фазу А, використовують ультразвукові реактори, гомогенізатори високого тиску, роторно-статорні системи, системи зі статичними змішувачами або їх комбінації.

- 16. Спосіб за п. 15, в якому мономерну фазу В додають в таких умовах, в яких не допускається утворення нових частинок, і полімерна фаза В, яка утворюється на цій стадії полімеризації, осідає у вигляді оболонки навколо полімерної фази А, утвореної з мономерної фази А на першій стадії полімеризації.

- 15 17. Спосіб за п. 15 або 16, в якому зазначену мономерну фазу В додають у вигляді макроемульсії м/в з такою ж швидкістю, з якою вона витрачається.

- 18. Спосіб за будь-яким з пп. 15-17, в якому для полімеризації мономерної фази А використовують один або кілька маслорозчинних та/або водорозчинних ініціаторів вільнорадикальної полімеризації.

- 20 19. Спосіб за будь-яким з пп. 15-18, в якому для полімеризації мономерної фази А використовують від 0,1 до 5 мас. % ініціатора вільнорадикальної полімеризації відносно кількості мономерів, які полімеризуються.

- 25 20. Спосіб за будь-яким з пп. 15-19, в якому для полімеризації мономерної фази В використовують один або кілька водорозчинних ініціаторів вільнорадикальної полімеризації.

- 21. Спосіб за будь-яким з пп. 15-20, в якому для полімеризації мономерної фази В використовують від 0,01 до 1 мас. % ініціатора вільнорадикальної полімеризації відносно кількості мономерів, які полімеризуються.

- 30 22. Спосіб за будь-яким з пп. 15-21, в якому температура полімеризації на відповідній стадії полімеризації складає від 20 до 100 °С, переважно від 50 до 95 °С, зокрема від 60 до 90 °С.

- 23. Спосіб за будь-яким з пп. 15-22, у якому використовують аніонні та/або неіоногенні поверхнево-активні речовини.

- 35 24. Спосіб за будь-яким з пп. 15-23, в якому кількість поверхнево-активної речовини вибирають так, щоб не перевищувалася критична міцелярна концентрація (смс) поверхнево-активної речовини у водній фазі міні-емульсії м/в, яка містить зазначену мономерну фазу А.

- 25. Спосіб за будь-яким з пп. 15-24, в якому рівень рН водної фази А, сприятливий для вільнорадикальної полімеризації, забезпечують додаванням буферних речовин, як-то гідрокарбонат натрію.

- 40 26. Спосіб за будь-яким з пп. 15-25, в якому перед об'єднанням у макроемульсію м/в мономерну фазу А та водну фазу А попередньо нагрівають до температури від 25 до 100 °С, переважно від 30 до 60 °С.

- 27. Спосіб за будь-яким з пп. 15-26, в якому вміст твердих речовин у водній дисперсії, отриманої після завершення полімеризації, становить від 10 до 70 мас. %, переважно від 20 до 60 мас. %, зокрема від 30 до 50 мас. %.

- 45 28. Спосіб за будь-яким з пп. 15-27, в якому полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-14 витягують з водної фази послідовним здійсненням осадження/коагуляції, фільтрації, промивання та сушіння після того, як полімеризація завершена.

- 29. Спосіб за будь-яким з пп. 15-28, в якому полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-14 після того, як полімеризація завершена, осаджують або коагулюють шляхом додавання солей, які містять полівалентні катіони, як-то Ca²⁺, Mg²⁺ або Al³⁺.

- 50 30. Спосіб за будь-яким з пп. 15-29, в якому полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-14 після того, як полімеризація завершена, коагулюють шляхом заморожування при температурах від 0 до -40 °С, переважно від -10 до -30 °С.

- 31. Спосіб за будь-яким з пп. 15-30, в якому полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-14 після того, як полімеризація завершена, витягують з водної фази коагуляцією, дегідратацією та дегазуванням з використанням шнекового екструдера.

- 55 32. Спосіб за будь-яким з пп. 15-31, в якому після того, як полімеризація завершена, полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-14 коагулюють, дегідратують та дегазують з використанням шнекового екструдера та змішують з формувальною композицією як матричного пластика в одній операції.
- 60

33. Пластиковий матеріал, який містить відносно загальної маси:

а) від 1 до 80 мас. % полімерних частинок за будь-яким з пп. 1-14;

б) від 20 до 99 мас. % матриці, яка складається з:

і) від 50 до 100 мас. % щонайменше одного матричного пластика; та

5 ii) від 0 до 50 мас. % інших домішок, таких як гліданти, речовини, які перешкоджають злипанню, мастило для форм, диспоргатори, антистатики, антипірени, барвники, модифікатори ударостійкості, пластифікатори, промотори адгезії, наповнювачі, розширювачі, газоутворювачі та стабілізатори, такі як антиоксиданти, світлостабілізатори, термостабілізатори.

10 34. Матеріал за п. 33, який демонструє зміну загального світлопропускання згідно з DIN EN 410 принаймні на 5 % в розрахунку на максимальне загальне світлопропускання пластикової пластини або плівки, в температурному інтервалі від -20 до 150 °C, коли він сформований в пластикову пластину або плівку з товщиною шару 2 мм.

15 35. Матеріал за п. 33 або 34, в якому як матричний пластик використана термопластична формувальна композиція, вибрана з групи звичайних поліетиленових гомо- та сополімерів (наприклад, PE-LD, PE-HD), сополімерів етилену (PE-ULD, PE-VLD, EVA, EVON, EBA, EEAK, EMA, EAMA, COC, EIM), поліпропіленів (PP), полістиролів (PS, ABS, SAN), полівінілхлоридів (PVC), полівінілбутиралів (PVB), термопластичних поліуретанів (TPU), поліметакрилатних гомо- та кополімерів або їх високоударостійких модифікацій (PMMA, AMMA, MBS, MABS, PMMI, PMMA-HI), поліамідів (PA), полікарбонатів (PC) та сумішей PC, поліефірів терефталевої кислоти (PET, PBT) та сумішей, поліарилсульфонів (PSU), поліефірсульфонів (PES) та похідних целюлози (CA, CAB, CAP).

20 36. Матеріал за будь-яким з пп. 33-35, в якому як матричний пластик використана термопластична формувальна композиція, вибрана з групи поліметилметакрилату (PMMA), удароміцних варіантів PMMA (PMMA-HI), кополімерів метилметакрилату (AMMA), поліметакрилметиліміду (PMMI), прозорих поліамідів (PA) на основі ароматичних дикарбонових кислот або розгалужених аліфатичних або ациклічних діамінів, прозорих поліамідів (PA) на основі додекандіової кислоти та циклоаліфатичного діаміну, полікарбонату (PC) на основі бісфенолу А, поліетилентерефталату (PET), полістиролу (PS), полівінілбутираля (PVB) та термопластичного поліуретану (TPU).

30 37. Матеріал за п. 33 або 34, в якому як попередник матричного пластика використані затвердіваючі формувальні композиції та затвердіваючі ливарні смоли та смоли, використовувані як в'язуче в шаруватих пластиках, як-то прозорі або просвітні формальдегідні смоли, ненасичені поліефірні смоли, епоксидні смоли, силіконові смоли, діалілфталатні смоли та діалілдігліколькарбонат.

35 38. Матеріал за п. 33 або 34, в якому як попередники матричного пластика використані термічно затвердіваючі форполімерні суміші поліметилметакрилату (PMMA), метилметакрилату (MMA), принаймні одного ініціатора вільно-радикальної полімеризації і, за необхідності, (сполучних) комономерів.

40 39. Спосіб одержання пластикового матеріалу за будь-яким з пп. 33-36, в якому полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-14 змішують з матрицею шляхом компаундування, зокрема в екструдері або пластикаторі.

45 40. Спосіб за п. 39, в якому пластиковий матеріал за будь-яким з пп. 33-36 потім формують відповідними способами, як-то екструзія, каландрування, пневмоформування з екструзією, лиття під тиском, ливарного пресування, лиття під тиском з видувкою та пряме формування, у формовані деталі, такі як суцільні пластини, багатошарові коміркуваті листи, гофровані листи, плівки, стрижні, труби або подібні деталі.

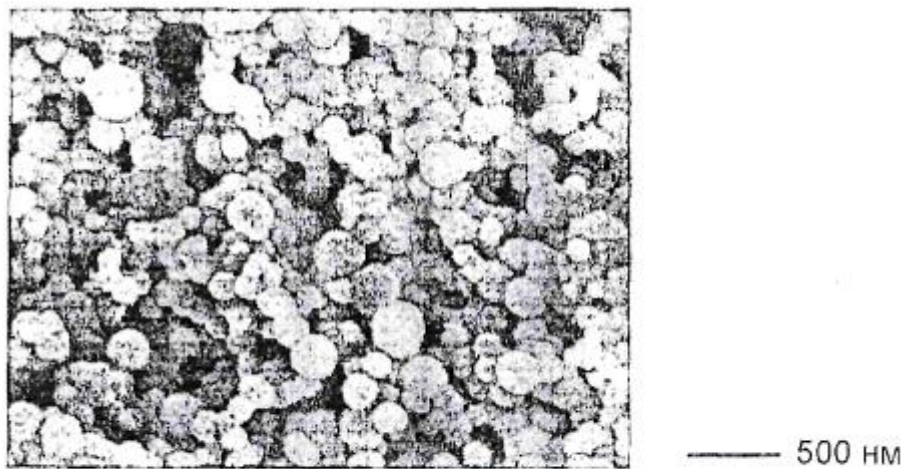
50 41. Спосіб за п. 39 або 40, в якому пластиковий матеріал за будь-яким з пп. 33-36 потім зв'язують з іншими матеріалами, такими як скло, пластик, деревина, метал та ін., наприклад, шляхом коекструзії, багатокомпонентного лиття під тиском адгезійного з'єднання, ламінування, лиття, розпилення, нанесення покриття ножовим пристроєм, нанесення струменевим поливом та ін.

55 42. Спосіб одержання пластикового матеріалу за будь-яким з пп. 33, 34, 37 та 38, в якому полімерні частинки за будь-яким з пп. 1-14 змішують із затвердіваючим попередником матричного пластика і суміш отверджують в деталі з пластика, як-то пластини, плівки та ін., або у композитні матеріали, як-то багатошарове скло.

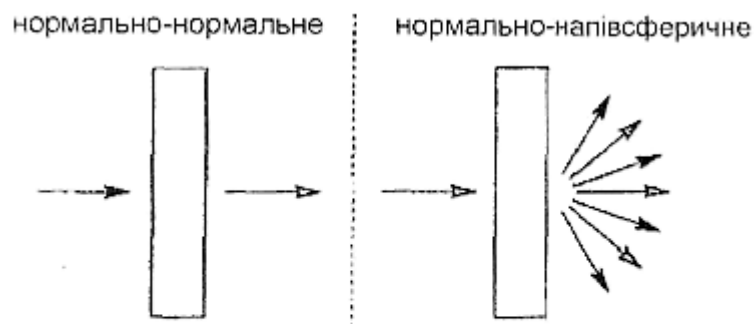
43. Застосування пластикового матеріалу за будь-яким з пп. 33-38 для одержання формованих деталей та пластикових деталей, як-то суцільні пластини, багатошарові коміркуваті листи, гофровані листи, плівки, стрижні, труби та подібні деталі.

60 44. Застосування пластикового матеріалу за п. 43 для скління будівель, транспортних засобів, зимових садів, теплиць; для скляних фасадів будинків, скляних елементів фасадів та несучих

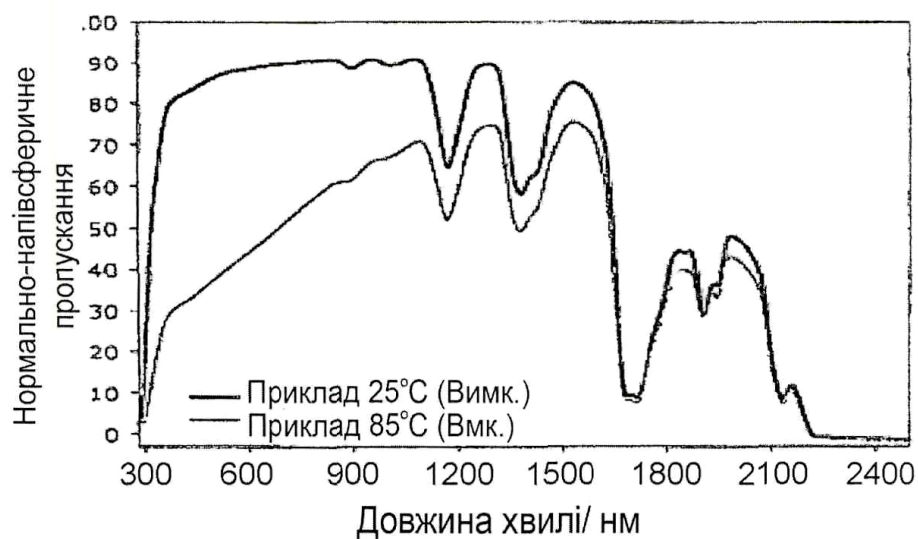
стін; для сонцезахисних окулярів та сонцезахисних окулярів з регулюванням світла; для
 5 стеклоізоляції, теплозахисного скла та ізоляційних пластин; для багат шарового скла,
 безосколкового скла та багат шарового звукозахисного скла; для навісів для автомобілів,
 скління балконів, плоских дахів, оранжерей, скління та дахів критих басейнів; для скління дахів,
 10 стель та фрамуг; для промислового скління; для прозорих елементів конструкцій, куполів
 ліхтарів, світлопропускних дахів та циліндричних склепінь; для профільованого скла, пластин
 порожніх камер та панелей; для прозорої теплоізоляції; як захисту для сонячних колекторів та
 фотоелектричних модулів; для сонцезахисних плівок та лаків; для сільськогосподарських плівок
 та плівок для теплиць; як плівки для ламінації, наприклад, багат шарового скла; для
 внутрішнього скління, перегородок, кімнатних перегородок, душових кабін, скляних дверей та
 розсувних скляних дверей; для декоративного скла; для ковпаків світильників, абажурів,
 рефлекторів та оптичних світловодів; для оптичних лінз та очних лінз або їх покриттів; для
 світних реклам та неонових вивісок; для знаків переходу та сигнальних щитів, а також для
 упаковки.



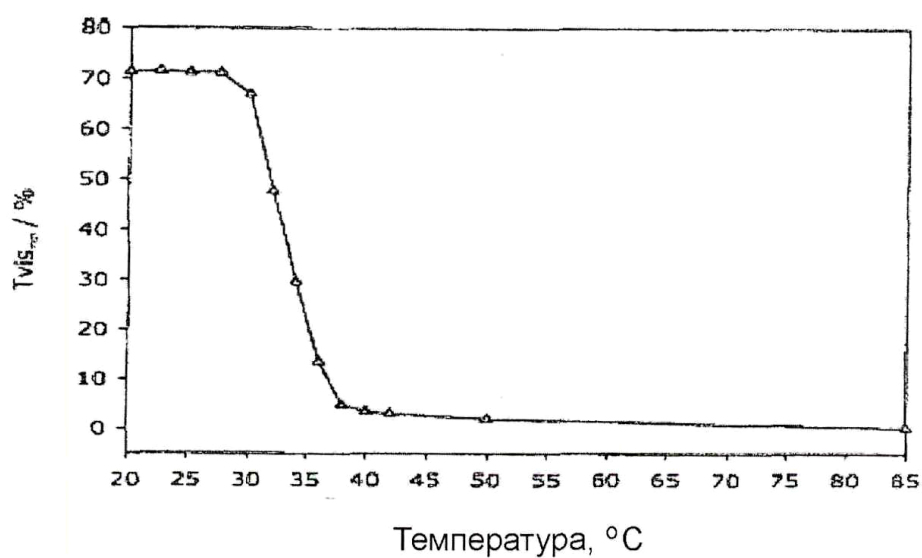
Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Фіг. 4

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601