

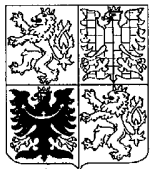
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 -540

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.07.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.08.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19836621**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.11.2001**
(Věstník č. 11/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/05163**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/09608**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 25/06

B 29 C 45/00

D 01 F 6/44

C 08 J 5/18

/(C 08 L 25/06, C 08 L 51:00)

(71) Přihlašovatel:
BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:
McKee Graham Edmund, Neustadt, DE;
Wünsch Josef, Schifferstadt, DE;
Ramsteiner Falko, Ludwigshafen, DE;

(74) Zástupce:
Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Termoplastické formovací materiály resistantní k
šoku, připravené ze syndiotaktického polystyrenu
a akrylátového modifikátoru**

(57) Anotace:

Termoplastická formovací kompozice obsahuje A) 30 až 99,9 % hmotnostních vinylaromatického polymeru, který má syndiotaktickou strukturu, B) 0,1 až 70 % hmotnostních elastomerového, partikulárního polymeru, a C) 0 až 69,9 % hmotnostních elastomerového, partikulárního styren-dienového blokového kopolymeru, jehož dienová frakce může být částečně nebo úplně hydrogenovaná, kde částice složky B) mají distribuci velikosti částí D_{50} v rozmezí od 0,1 do 10 μm a složka B) je jiná než složka C).

CZ 2001 - 540 A3

Termoplastické formovací materiály resistantní k šoku, připravené ze syndiotaktického polystyrenu a akrylátového modifikátoru

Oblast techniky

Vynález se týká termoplastických formovacích kompozic, které obsahují:

- A) od 30 do 99,9 % hmotnostních vinylaromatického polymeru, který má syndiotaktickou strukturu,
- B) od 0,1 % do 70 % hmotnostních elastomerového, partikulárního roubovaného polymeru, a
- C) od 0 do 69,9 % hmotnostních elastomerového, partikulárního styren-dienového blokového kopolymeru, jehož dienová frakce může být částečně nebo úplně hydrogenovaná.

Vynález se také týká použití termoplastických formovacích kompozic pro výrobu vláken, filmů nebo výlisků a také použití výsledných vláken, filmů a výlisků.

Dosavadní stav techniky

Krystalinita syndiotaktického polystyrenu mu propůjčuje velice vysokou teplotu tání kolem 270 °C, vysokou tuhost a pevnost v tahu, rozměrovou stabilitu, nízkou hodnotu dielektrické konstanty a vysokou odolnost vůči chemikáliím. Profil mechanických vlastností zůstává zachován i při teplotách vyšších než je teplota skleného přechodu. Příprava syndiotaktického polystyrenu za přítomnosti metalocenového

katalytického systému je známa a je detailně popsána, například v evropském patentu EP-A 0 535 582.

Oblast aplikace syndiotaktického polystyrenu je závažným způsobem omezena jeho křehkostí.

Je proto žádoucí snížit křehkost syndiotaktického polystyrenu, dále také nazývaného SPS, a současně zlepšit rázovou pevnost.

Evrópský patent EP-A 755 972 popisuje SPS, jehož rázová pevnost byla modifikována, na jedné straně směsí vytvořenou z blokového kopolymeru styrenu a hydrogenovaného butadienu a na druhé straně povlakem jádra polymeru a butadienovým polymerním jádrem. Modifikátory tohoto typu však nejsou odolné vůči teplu nebo povětrnostním vlivům. Jejich rázová pevnost stále není odpovídající a z těchto důvodů nejsou mimo jiné ideálním řešením tohoto problému.

Podstata vynálezu

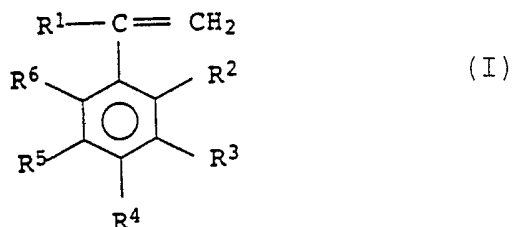
Předmětem předkládaného vynálezu je připravit formovací termoplastické kompozice založené na SPS, který kombinuje vysokou rázovou pevnost, vysokou tuhost (modul pružnosti) a dobré tokové vlastnosti (MVR, zpracovatelnost), ale přesto zůstává odolný vůči povětrnostním vlivům.

Původci zjistili, že tohoto předmětu je dosaženo prostřednictvím termoplastických formovacích kompozic definovaných v úvodu.

Bylo rovněž nalezeno použití termoplastických formovacích kompozic pro výrobu vláken, filmů nebo výlisků, jako mají výsledná vlákna, filmy a výlisky.

Nové termoplastické formovací kompozice obsahují jako složku A) od 30 do 99,9 % hmotnostních, výhodně od 40 do 99 % hmotnostních, zvláště od 50 do 95 % hmotnostních, vinylaromatického polymeru se syndiotaktickou strukturou. Pro účely tohoto vynálezu znamená výraz "se syndiotaktickou strukturou" to, že polymery jsou z převážné části syndiotaktické tj. syndiotaktický podíl stanovený ^{13}C NMR je větší než 50 %, výhodně větší než 60 %, pětimocných jednotek (pentad) mmmm.

Složka A) byla výhodně vytvořena ze sloučenin obecného vzorce I



kde:

R^1 je vodík nebo C_1 - C_4 -alkylová skupina,

R^2 až R^6 jsou nezávisle jeden na druhém vodík, C_1 - C_{12} -alkylová skupina, C_6 - C_{18} -arylová skupina nebo halogen, nebo kde dva sousední zbytky tvoří společně cyklickou skupinu, která má od 4 do 15 uhlíkových atomů, například C_4 - C_8 -cykloalkyl nebo anelované kruhové systémy.

Přednost se dává použití vinylaromatických sloučenin obecného vzorce I, ve kterých R^1 je vodík.

Zvláště vhodnými substituenty R^2 až R^6 jsou vodík, C_1 - C_4 -alkyl, chlor, fenyl, bifenyl, naftalen a anthracen. Dva sousední zbytky mohou také společně tvořit cyklickou skupinu, která obsahuje 4 až 12 uhlíkových atomů, a proto jsou naftalenové a anthracenové deriváty příklady sloučenin obecného vzorce I.

Příklady výhodných sloučenin tohoto typu jsou: styren, p-methylstyren, p-chlorstyren, 2,4-dimethylstyren, 4-vinylbifenyl, vinylnaftalen a vinylanthracen.

Mohou se také používat směsi různých vinylaromatických sloučenin, ale použití pouze jedné vinylaromatické sloučeniny je výhodnější.

Zvláště výhodné vinylaromatické sloučeniny jsou styren a p-methylstyren.

Používaná složka A) může být také směsí různých vinylaromatických polymerů, které mají syndiotaktickou strukturu, ale výhodnější je použití pouze jednoho vinylaromatického polymeru, zvláště syndiotaktického polystyrenu (SPS).

Vinylaromatické polymery (A) mají syndiotaktickou strukturu a způsoby jejich přípravy jsou také samy o sobě známe a jsou popsány například v evropském patentu EP-A 535 582. Výhodným postupem přípravy je reakce sloučeniny obecného vzorce I za přítomnosti metallocenového komplexu a kokatalyzátoru. Používané metallocenové komplexy jsou zvláště:

pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrichlorid,
pentamethylcyklopentadienyl(trimethyl)titan a
pentamethylcyklopentadienyltitaniumtrimethylát.

Vinyларomatické polymery, které mají syndiotaktickou strukturu, mají obecně molární hmotnost M_w (hmotnostní průměr) od 5000 do 10 000 000 g/mol, zvláště od 10 000 do 2 000 000 g/mol. Distribuce molární hmotnosti M_w/M_n se obecně pohybují v rozsahu od 1,1 do 30, výhodně od 1,4 do 10.

Jiné možné vinyларomatické polymery A), které mají syndiotaktickou strukturu, představují syndiotaktické křížové (star) polymery založené na vinyларomatických monomerech. Tyto křížové polymery jsou popsány, například v předchozí německé patentové přihlášce 196 34. 375-44, zvláště na str. 2, řádek 21, až do stránky 6, řádek 25, a v příkladech.

Roubované polymery B), jejichž polymerní jádro nebylo vytvořeno polymerací butadienového monomeru, který se použil pouze v malém množství jako síťovací činidlo, ale výhodně polymerací α, β -nenasycených karboxylových kyselin, esterů α, β -nenasycených karboxylových kyselin nebo nitrilů α, β -nenasycených karboxylových kyselin, například kyseliny akrylové, kyseliny methakrylové, akrylátů, methakrylátů, akrylonitrilu, methakrylonitrilu nebo jejich směsí, pokud je to žádoucí také s přidavkem síťovacího činidla, se získávají jak je uvedeno dále: kapalný monomer nebo směs kapalného monomeru M_K , která se má polymerizovat, aby se získal polymer tvořící jádro P_K , se smíchá s vodou a ochranným koloidem. Buď v tomto čase nebo dokud není monomer dispergován nebo ještě po té co se disperze zahřeje, se také přidá iniciátor polymerace. K tomu, aby se z heterogenní směsi připravila disperze, velmi malých kapiček monomeru ve vodě, se používá

velmi intenzivní míchání. Pro tuto operaci je vhodný mixer umožňující intenzivní míchání jakékoliv konstrukce. Požadovaná velikost částic v definovaném rozmezí se může stanovit, například pořízením optických mikrosnímků a vypočtením počtu a průměru částic.

Polymerace je iniciována zahříváním disperze. Reakce, která se potom provádí za mírného míchání, které dále nerozděluje kapičky, se nechá pokračovat, dokud konverze, založená na M_K , není vyšší než 50 %, výhodně vyšší než 85 %.

Jakmile je polymerace roubovaného jádra skončena, reakce pokračuje, způsobem, který je sám o sobě známý, s monomery M_S , z kterých se vytvoří odpovídající povlaky S skládající se z polymeru P_S . Možné monomery M_S jsou styren nebo jeho deriváty, a akryláty, methakryláty, α -methylstyren, akrylonitril a methakrylonitril. Je výhodné, když používané monomery M_S tvoří 100 % vinylaromatických monomerů, výhodně styren nebo směsi tvořené více než 80 % hmotnostními, výhodně od 85 do 95 % hmotnostních styrenu a až do 20 % hmotnostních, výhodně od 5 do 15 % hmotnostních akrylonitrilu. Roubování může také začít, když konverze monomeru M_K při polymeraci není ještě dokončena, ale je větší než 50 %, výhodně vyšší než 85 %. V tomto případě je přechod od povlaku k jádru postupnější, v protikladu k relativně ostrému vymezení jádra a povlaku polymeru, jestliže je nejdříve dokončena konverze monomerů jádra.

Jestliže má roubovaný polymer pouze jeden povlak, ten sestává z materiálu P_S , je to obecně dostatečné. V některých případech, zvláště jsou-li roubovaná jádra relativně malá a jestliže je žádoucí zavést do částic relativně velké množství jádrového polymeru P_K , doporučují se vícepovlakové roubované

polymery struktury P_K-P_S - P_K-P_S , ve kterých se za účelem modifikace a tím zlepšení vlastností robouvaných polymerů mohou vnitřní povlaky skládat také z jiných polymerů P_X .

Monomery M_K se obecně dispergují při teplotách od 0 do 100 °C, výhodně při teplotě místnosti, a na kilogram monomerů se obecně používá od 0,4 do 10 kg vody.

Ochranné koloidy vhodné pro stabilizaci disperze jsou vodou rozpustné polymery, které enkapsulují kapičky monomerů a částice polymeru z nich vytvořené a tak se inhibuje jejich koagulace.

Vhodnými ochrannými koloidy jsou deriváty celulózy, jako je karboxymethylcelulóza a hydroxymethylcelulóza, poly-N-vinylpyrrolidon, polyvinylalkohol a polyethylenoxid, aniontové polymery jako je kyselina polyakrylová a kationtové polymery jako je poly-N-vinylimidazol. Množství těchto ochranných koloidů, vztažené na celkovou hmotnost monomerů M_K , se výhodně pohybuje od 0,1 do 5 % hmotnostních. Povrchově aktivní sloučeniny s nízkou molekulární hmotností, jako jsou látky příbuzné aniontovým nebo kationtovým mýdlům, nejsou podle tohoto vynálezu obecně vhodné pro samostatné použití při přípravě roubovaných polymerů, jelikož poskytují polymerní částice s nižším průměrem než mají částice získané emulzní polymerací. Použití směsí složených z ochranného koloidu a mýdla, však může být výhodné pro dosažení nižší velikosti částic než může být obvykle dosažena v případě, když jsou použity samotné ochranné koloidy.

Vhodnými iniciátory polymerizace jsou generátory volných radikálů, zvláště ty, které mají výraznou rozpustnost v monomerech a mají výhodně poločas rozpadu 10 hodin při

teplotách od 25 do 150 °C ("10-ti hodinový poločas rozpadu při teplotách od 25 do 150 °C"). Příklady iniciátorů, které je možno použít, jsou peroxidy jako je lauroylperoxid, peroxosulfáty, terc.butylperpivalát a azosloučeniny, jako je azodiisobutyronitril. Pro přípravu roubovaného jádra a roubovaných povlaků se mohou použít různé iniciátory. Množství iniciátorů, vztažené na množství monomerů, se obecně pohybuje od 0,1 až 2,5 % hmotnostních.

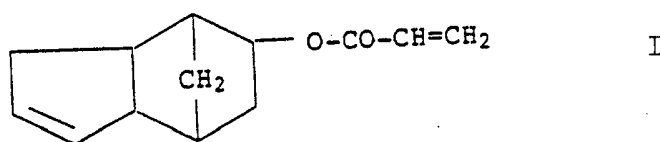
Reakční směs také výhodně obsahuje pufovací látky, jako jsou $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ nebo citrát sodný/kyselina citrónová, pro úpravu pH, které se udržuje v podstatě konstantní. Obvykle se během polymerace také přidávají regulátory molekulární hmotnosti jako jsou ethylhexylthioglykolát nebo terc.dodecylmerkaptan, zvláště u monomerů M_s , které vytvářejí povlaky polymerních částic.

Teplota polymerace monomerů M_k , kterou se z polymerních částic P_k vytváří jádro, se obecně pohybuje od 25 do 150 °C, výhodně od 40 do 120 °C. Roubování povlaků na jádro se obvykle provádí při teplotách od 25 do 150 °C, výhodně od 50 do 120 °C. Nižší meze těchto teplotních rozsahů odpovídají teplotám rozkladu jednotlivých používaných iniciátorů polymerizace.

Roubované polymery B) obsahují fázi, která má teplotu skelného přechodu nižší než 0 °C, výhodně nižší než -10 °C, a zvláště nižší než -20 °C. Polymery s tímto typem teploty skelného přechodu, které je možno použít, jsou zvláště ty, které jsou od 50 do 100 % hmotnostních tvořeny $\text{C}_2\text{-C}_{36}$ -alkylakryláty jako jsou ethylakrylát, n-propylakrylát nebo isopropylakrylát, nebo výhodně n-butylakrylát a/nebo 2-ethylhexylakrylát. Kromě těchto "měkkých" monomerů jsou také

vhodné "tvrdé" monomery, jako jsou methylakrylát, C_1 - C_{12} -alkylmethakryláty, styren a α -methylstyren, akrylonitril a methakrylonitril, v podílu až do 50 % hmotnostních. Tyto polymery obvykle tvoří jádro polymeru, ale mohou také tvořit jeho povlak.

Polymery tohoto typu, které obvykle tvoří jádro polymerů, je možno získat, v podílu až do 10 % hmotnostních, výhodně v podílu od asi 0,1 do 10 % hmotnostních, z bifunkčních nebo polyfunkčních komonomerů, např. butadienu nebo isoprenu, divinylesterů dikarboxylových kyselin, jako jsou kyselina jantarová nebo kyselina adipová, diallyl- nebo divinyletherů dvojmocných alkoholů, jako jsou ethylenglykol nebo 1,4-butandiol, diesterů kyseliny akrylové nebo kyseliny methakrylové s výše uvedenými dvojmocnými alkoholy, 1,4-divinylbenzenu nebo triallylkyanurátu. Zvláštní výhodnost je připisována tricyklodecenylakrylátu (dihydrodicyklopentadienylakrylátu) vzorce I



a také allylakrylátu a allylmethakrylátu.

V roubovaných polymerech B) se celkový poměr, hmotnostní, všech povlaků k jádru pohybuje od asi 0,05 : 1 do 2,5 : 1. Střední průměr částic, které jsou výhodně připraveny mikrosuspensí polymerací, jak je popsána v DE 19702733.4, zvláště od str. 9, řádek 25, do str. 18, řádek 6, se pohybuje od asi 0,1 do asi 10 μm , výhodně od 0,2 do 9 μm , obzvláště výhodně od 0,3 do 7 μm . Střední průměr je D_{50} , kde 50 %

hmotnostních všech částic má průměr menší, a 50 % hmotnostních částic má průměr větší, než je průměr, který odpovídá D_{50} . K charakterizování distribuce velikosti částic, zvláště její šířky, se často vedle D_{50} uvádějí veličiny D_{10} a D_{90} . 10 % hmotnostních ze všech částic, jsou částice menší než průměr D_{10} a 90 % hmotnostních jsou částice větší než průměr D_{10} . Podobně, 90 % hmotnostních ze všech částic mají menší průměr a 10 % hmotnostních ze všech částic mají větší průměr než odpovídá D_{90} .

Je výhodné když má složka B) povlak, který je slučitelný nebo částečně slučitelný se základovým polymerem, tj. se SPS (derivát).

Množství složky B) v nových formovacích kompozicích se pohybuje v rozsahu od 0,1 do 70 % hmotnostních, výhodně od 1 do 60 % hmotnostních a zvláště od 5 do 50 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost formovací kompozice.

Elastomerová složka C) připravená ze styren-dienového blokového kopolymeru, jehož dienová frakce může být částečně nebo úplně hydrogenovaná, je známa, například z EP-A 755 972, a může být zakoupena, například od společnosti Shell pod názvem Kraton® G 1651. Jinými příklady jsou značky Cariflex®-TR od společnosti Shell, značky Finaprene® od společnosti Fina a značky Europrene® od společnosti Enichem.

Složky A), B) a C) vždy celkově dávají 100 % hmotnostních.

Pokud je to žádoucí mohou se k novým termoplastickým formovacím kompozicím přidat aditiva nebo zpracování usnadňující pomocné látky nebo jejich směsi.

Příklady těchto přísad jsou nukleátory, jako jsou soli karboxylových kyselin, organických sulfonových kyselin nebo organických fosfonových kyselin, výhodně benzoát sodný, tris(p-terc.butylbenzoát), tribenzoat hlinitý, tris(p-karboxymethylbenzoat) hlinitý a triskaproát hlinitý; antioxidanty jako jsou fenolové antioxidanty, fosfity nebo fosfony, zvláště trisnonylfenylester kyseliny fosforité, stabilizátory jako jsou stericky chráněné fenoly a hydrochinony. Je také možné použít lubrikanty a separační činidla, barviva, pigmenty a plastifikátory.

Jako retardéry hoření se mohou použít organofosforečné sloučeniny jako jsou fosfáty nebo fosfinoxidy.

Příklady fosfinoxidů jsou trifenylfosfinoxid, tritoylfosfinoxid, trisnonylfenylfosfinoxid, tricyklohexylfosfinoxid, tris(n-butyl)fosfinoxid, tris(n-hexyl)fosfinoxid, tris(n-oktyl)fosfinoxid, tris(kyanethyl)fosfinoxid, benzylbis(cyklohexyl)fosfinoxid, benzylbisfenylfosfinoxid a fenylbis(n-hexyl)fosfinoxid. Zvláště výhodné je použití trifenylfosfinoxidu, tricyklohexylfosfinoxidu, tris(n-oktyl)fosfinoxidu nebo tris(kyanethyl)fosfinoxidu.

Fosfáty, které je možno použít, jsou zvláště alkylovou nebo arylovou skupinou substituované fosfáty. Příklady těchto fosfátů jsou fenylbisdodecylfosfát, fenylbisneopentylfosfát, fenylethylhydrogenfosfát, fenylbis(3,5,5-trimethylhexyl)fosfát, ethyldifenylfosfát, bis(2-ethylhexyl)p-tolylfosfát, tritoylfosfát, trixylylfosfát, trimesitylfosfát, bis(2-ethylhexyl)fenylfosfát, tris(nonylfenyl)fosfát, bis(dodecyl)p-(tolyl)fosfát, trikresylfosfát, trifenylfosfát, dibutylfenylfosfát, p-tolyl-

bis(2,5,5-trimethylhexyl)fosfát a 2-ethylhexyldifenylfosfát. Zvláště výhodné sloučeniny fosforu jsou fosfáty, ve kterých je každá skupina R arylová skupina. Zvláště vhodné jsou trifenylfosfát, trixylylfosfát a trimesitylfosfát. Také je možné použít cyklické fosfáty: velmi výhodné je zde použití difenylpentaerythritoldifosfátu a výhodnost se také připisuje resorcinoldifosfátu.

Také je možné použít směs různých sloučenin fosforu.

Nové termoplastické formovací kompozice mohou mimoto obsahovat vláknitá plniva nebo plniva ve formě částic nebo jejich směsi.

Příklady těchto plniv jsou uhlíková vlákna, skleněná vlákna, skleněné rohože, filamenty skleněné příze a skleněné korálky, a také monokrystalická vlákna titaničitanu draselného a vlákna aromatického polyamidu, výhodná jsou skleněná vlákna. Skleněná vlákna mohou být opatřena činidlem regulujícím lepidlost a interakci. Tato skleněná vlákna se zabudovávají buď jako krátká skleněná vlákna nebo jako nekonečné prameny filamentů (provazce). Výhodně používaná skleněná vlákna obsahují aminosilanové lepidlo.

Použit se může také amorfní oxid křemičitý, uhličitan hořečnatý, práškový křemen, slída, mastek, živec, vápenaté silikáty nebo fylosilikáty.

Nové termoplastické formovací kompozice se mohou získat smícháním jednotlivých složek, obvykle při teplotách od 270 do 330 °C v běžném míchacím zařízení, jako jsou hnětače, Banbury mixéry nebo jednošnekové vytlačovací stroje, výhodné je ale použití dvoušnekových vytlačovacích strojů. Aby se

získala plně homogenní formovací kompozice je potřeba intenzivní a pečlivé promíchání. Pořadí míchání složek může být různé, a proto dvě nebo je-li to žádoucí dokonce více složek může být předmícháno, ale je také možné míchat všechny složky společně.

Nové termoplastické formovací kompozice mohou být také obecně míchány, podle výše uvedeného popisu, s jinými polymery jako jsou ataktický nebo isotaktický homopolystyren, kopolymery styrenu například s akrylonitrilem, methakryláty a/nebo difenylethylenem jako kopolymery, nebo s polyamidy, polyestery nebo polyfenylenovými ethery nebo směsmi polymerů.

Nové termoplastické formovací kompozice mají vysokou pevnost v rázu, vysokou tuhost a dobré tokové vlastnosti (zpracovatelnost). Jsou vhodné pro výrobu vláken, filmů nebo výlisků.

Příklady použití vynálezu

Příprava SPS

Příprava syndiotaktického polystyrenu (SPS)

9,2 mol styrenu (1000 g) se nalije do baňky s kulatým dnem, ve které se použitím dusíku vytvoří inertní podmínky. Roztok se zahřívá na 60 °C a smíchá se se 78,3 ml methylaluminiumoxanu (MAO) od společnosti Witco (1,53M v toluenu) a 20 ml diisobutylaluminumhydridu DIBAH (1,0M v cyklohexanu) od společnosti Aldrich. Směs se potom smíchá s 91,2 mg $[C_5(CH_3)_5]TiMe_3$. Vnitřní teplota se udržuje na 60 °C a směs se nechá polymerovat po 2 h, potom se polymerace ukončí přidáním methanolu. Výsledný polymer se promyje methanolem a

suší se ve vakuu při 50 °C. Molekulární hmotnosti a jejich distribuce se stanoví vysokoteplotní gelovou chromatografií při 135 °C s 1,2,4-trichlorbenzenem jako rozpouštědlem. Kalibrace se provádí polystyrenovými standardy s úzkou distribucí. Molekulární hmotnost je $M_w = 322\ 100$ s šíří distribuce $M_w/M_n = 2,1$. Syndiotaktický podíl, stanovený pomocí ^{13}C NMR je >96 %. Konverze, vztažená na použitý styrenový monomer, je 84 %.

Příprava roubovaných kaučuků

Používají se následující výchozí materiály: styren (St), akrylonitril (AN), butylakrylát (BA) a dihydrodicyklopentadienylakrylát (DCPA) od společnosti BASF, používaný bez dalšího čištění.

Mowiol 8/88 od společnosti Hoechst je polyvinylalkohol, jehož viskozita ve formě 4% roztoku ve vodě při 20 °C měřená podle normy DIN 53015 je 8 mPa/s (první údaj). Jeho stupeň hydrolýzy je 88 % molárních (poslední dva údaje).

Polybutylakrylátový kaučuk roubovaný styrenem (nazývaný jako MS-1) a styren a akrylonitril (95 : 5) (nazývaný jako MS-2) se složeními:

Název	Povlak	Jádro
MS-1	40(100St)	60(98BA + 2DCPA)
MS-2	40(95St + 5AN)	60(98BA + 2DCPA)

se připraví podle dále uvedeného popisu.

Kompozice roubovaných monomerů se pro roubovaný povlak vytvořený ze styrenu a akrilonitrilu mění odpovídajícím způsobem.

Příprava roubovaného kaučuku

Následující směs se při použití přístroje Dispermat míchá v dusíkové atmosféře 20 minut při frekvenci otáček 7000 za minutu. Dispermat byl vyroben společností VMA-Getzman a opatřen 5 cm ozubeným diskem.

Směs:

1174,2 g vody
220,5 g 10% roztoku Mowiolu 8/88 ve vodě
11,0 g 40% roztoku emulgátoru ve vodě
1080,5 g n-butylakrylátu
22,1 g dihydrodicyklopentadienylakrylátu a
5,5 g dilaurylperoxidu

100 g směsi vytvořené z této emulzní směsi se vnese do skleněné baňky a polymerace se zahájí pod dusíkovou atmosférou při 67 °C za mírného míchání (frekvence otáček 250 za minutu). Za 180 minut se přidá zbývající část emulze. Polymerizace se nechá pokračovat 60 minut. Do směsi se přidá 2492,7 g vody a 454,7 g 10% roztoku Mowiolu 8/88 ve vodě, následuje přidávání 1515,7 g styrenu, monomer se přidává do reakční směsi po 150 minut. Polymerace se dokončení po dalších 150 minutách při 67 °C, po kterých následuje 210 minut při 70 °C.

Distribuce velikosti částic disperze se stanoví pomocí rozptylu laserového paprsku přístrojem Microtac UPA 150, vyráběným společností Leeds a Northrup.

Výsledky:

Kaučuk MS-1 (povlak tvořený ze 100% styrenu)

D(10): 0,6 μm
D(50): 1,0 μm
D(90): 2,6 μm

Kaučuk MS-2 (povlak tvořený z 95 % styrenu a 5 % akrylonitrilu)

D(10): 0,3 μm
D(50): 0,7 μm
D(90): 1,2 μm

Kraton G 1651

Kraton G 1651 je blokový kopolymer od společnosti Shell s následující strukturou:

Styrenem hydrogenovaný butadien-styrenový blokový kopolymer. Poměr styren : kaučuk je 32 : 68.

Příprava směsí

SPS a jemu odpovídající množství Kratonu G 1651 se roztaví v extrudéru ZSK 30, a disperze MS (MS-1, MS-2) se čerpá přímo do polymerní taveniny při použití jednokomorového čerpadla. Voda se odtahuje z extrudéru prostřednictvím

pomocných šneků a konečná polymerní tavenina se vytlačí z extrudéru, ochladí se a peletuje.

Výsledky

Výsledky jsou uvedeny v přiložené tabulce.

Komentář

Jak můžeme vidět, použití kaučuku MSP (MS-1, MS-2) poskytuje lepší kombinaci vlastností, jako jsou rázová pevnost v ohybu, MVR, modul pružnosti, napětí na mezi kluzu a napětí na mezi pevnosti, než má sám Kraton.

Vlastnosti kaučukem modifikovaných SPS materiálů

Pokus		1 ²⁾	2	3	4	5
Materiál						
SPS (% hmotnostní)		65	65	65	65	65
Kraton GL651 (% hmotnostní)		35			15	15
MS-1 (% hmotnostní)			35		20	
MS-2 (% hmotnostní)				35		20
Modul pružnosti	MPa	1596	2113	-	1990	1869
Napětí na mezi kluzu	MPa	25,2	30,5	-	34,1	30,9
Napětí na mezi pevnosti	MPa	22,3	24,3	-	30,4	26,9
Prodloužení	%	2,1	1,8	-	2,3	2,2
Prodloužení při přetržení	%	0	0	-	0	0
MVR 290/5	cm ³ /10 min	48,5	71,6	80,5	65,2	75,3
Rázová pevnost v ohybu ¹⁾	kJ/m ²	4x10x80 mm testovaný vzorek teplota výlisku: 80 °C	6,0	4,4	2,4	6,5
Rázová pevnost v ohybu ¹⁾	kJ/m ²	4x10x80 mm testovaný vzorek teplota výlisku: 140 °C	3,6	3,4	2,7	4,0
						2,6

¹⁾ V souladu s normou DIN 53453 při teplotě tání polymeru 290 °C

²⁾ Není podle tohoto vynálezu

2020

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Termoplastická formovací kompozice, v y z n a č u j í -
c í s e t í m, že obsahuje

A) od 30 do 99,9 % hmotnostních vinylaromatického
polymeru, který má syndiotaktickou strukturu,

B) od 0,1 do 70 % hmotnostních elastomerového,
partikulárního roubovaného polymeru, a

C) od 0 do 69,9 % hmotnostních elastomerového,
partikulárního styrén-dienového blokového
kopolymeru, jehož dienová frakce může být částečně
nebo úplně hydrogenovaná, kde částice složky B)
mají D(50) v rozmezí od 0,1 do 10 μm a složka B) je
jiná než složka C).

2. Termoplastická formovací kompozice podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že složka B) je
získatelná mikrosuspenní polymerací.

3. Termoplastická formovací kompozice podle nároku 1 nebo
2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že více než 50 %
z počtu částic složky B) je ve formovací kompozici
přítomno v neaglomerované formě.

4. Termoplastická formovací kompozice podle kteréhokoliv z
nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že
množství složky C) je v rozmezí od 0 do 30 %
hmotnostních, vztažených na celkovou hmotnost formovací
kompozice.

5. Použití termoplastické formovací kompozice podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4 pro výrobu vláken, filmů nebo výlisků.
6. Vláknó, film nebo výlisek získatelné z termoplastické formovací kompozice, který je nárokován v kterémkoliv z nároků 1 až 4.