



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

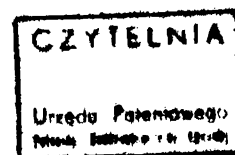
Zgłoszono: 86 02 06 (P. 257816)

Pierwszeństwo: 85 02 08 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 87 03 23

Opis patentowy opublikowano: 89 05 31

Int. Cl.⁴ C08L 55/02
C08L 51/04
C08L 25/00
C08L 67/02



Twórcy wynalazku: Michel Erpelding, Jacques Vandome

Uprawniony z patentu: Societe Chimique Des Charbonnages,
Paryż (Francja)

Kompozycja termoplastyczna i sposób wytwarzania kompozycji termoplastycznej

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja termoplastyczna i sposób wytwarzania kompozycji termoplastycznej.

W przykładach europejskiego zgłoszenia patentowego opublikowanego pod nr 0056 123 opisano otrzymywanie masy termoplastycznej zawierającej 90% wagowych politereftalanu butylenu (PBTP) oraz 10% wagowych szczepionego kauczuku, przez zmieszanie w wytłaczarce, w temperaturze 250°C, PBTP i szczepionego kauczuku otrzymanego w postaci dyspersji wodnej zawierającej 35% wagowych wody.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 2 118 194 znany jest słabo modyfikowany polistyren wysokoudarowy zawierający 20–80% wagowych polimeru winyloaromatycznego, modyfikowanego dodatkiem 5–15% wagowych nienasyconego nitrylu i ewentualnie kauczuku, i 20–80% wagowych krystalicznego poliestru, korzystnie o masie cząsteczkowej 10 000–60 000.

W przykładzie 6 wyżej wymienionego opisu patentowego opisano mieszaninę 75% wagowych modyfikowanego polistyrenu (składającego się z 84% wagowych styrenu, 8% wagowych akrylonitrylu i 8% wagowych kauczuku) i 25% wagowych politereftalanu butylenu. Mieszanina taka wykazuje udarność według Izoda wynoszącą 49 J/m, wyraźnie niższą od udarności wyjściowego modyfikowanego polistyrenu.

Z francuskiego opisu patentowego nr 2 154 800, zwłaszcza z przykładu 20, znana jest mieszanina 20% wagowych politereftalanu butylenu o wysokiej masie cząsteczkowej, 60% wagowych terpolimeru akrylonitrylu, butadienu i styrenu, oraz 20% wagowych wzmocnienia z włókna szklanego. Mieszanina ta wykazuje udarność według Izoda wynoszącą 65 J/m, wyraźnie niższą od udarności analogicznej mieszaniny dwuskładnikowej, w której politereftalan butylenu zastąpiono terpolimerem akrylonitrylu, butadienu i styrenu.

Z literatury wiadomo, że wprowadzenie 20–25% wagowych krystalicznego poliestru o wysokiej masie cząsteczkowej do polimeru na podstawie styrenu, akrylonitrylu i kauczuku ma na celu zmniejszenie udarności kompozycji, niezależnie od tego czy jest ona napełniona czy nie.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w przeciwieństwie do znanych wcześniej informacji, wprowadzenie krystalicznego poliestru o wysokiej masie cząsteczkowej do polimeru na podstawie monomeru winyloaromatycznego, nienasyconego nitrilu i kauczuku pozwala na znaczne polepszenie udarności według Izoda i dodatkowo innych własności kompozycji, jeśli krystalicznym poliestrem jest politereftalan butylenu, oraz jeśli pomiar na podstawie monomeru winyloaromatycznego, nitrilu i kauczuku ma ściśle określony skład, odmienny od składu znanych polimerów.

Ponadto, nieoczekiwanie stwierdzono, że udarność według Izoda i inne udarności takich kompozycji mogą być jeszcze polepszone przez dodanie trzeciego składnika elastomerycznego w ściśle określonej ilości.

Kompozycja termoplastyczna na podstawie krystalicznego poliestru i modyfikowanego polimeru winyloaromatycznego według wynalazku zawiera 50–97% wagowych co najmniej jednej fazy polimerycznej (A) składającej się z co najmniej jednego terpolimeru otrzymanego przez szczepienie (a) co najmniej jednego monomeru winyloaromatycznego i (b) co najmniej jednego nienasyconego nitrilu na (c) co najmniej jednym kauczuku, przy czym terpolimer jest rozproszony w matrycy kopolimeru zawierającej elementy pochodzące z (d) co najmniej jednego nienasyconego nitrilu i z (e) co najmniej jednego monomeru winyloaromatycznego, przy czym ogólny skład fazy polimerycznej (A) jest taki, że na 100 części wagowych tej fazy zawiera ona 17–35 części nienasyconego nitrilu, 10–60 części kauczuku i 10–60 części monomeru winyloaromatycznego, i 3–50% wagowych co najmniej jednego politereftalanu butylenu (B) o wysokiej masie cząsteczkowej.

Monomer winyloaromatyczny (a) i monomer winyloaromatyczny (e), jednakowe lub różne, korzystnie dobrane są spośród styrenu i jego pochodnych, takich jak α -metylostyren, winylotoluen i winylonaftalen. Nienasycony nitril (b) i nienasycony nitril (d), jednakowe lub różne, stanowią korzystnie akrylonitril. Kauczuk (c) korzystnie dobiera się spośród polibutadienu, poliizoprenu, kopolimerów butadien/izopren, elastomerów etylen-propylen i etylen-propylen-dien. Masa cząsteczkowa politereftalanu butylenu wynosi korzystnie 15 000–150 000.

Kompozycja termoplastyczna według wynalazku może zawierać ponadto co najmniej jeden elastomer (C) w ilości do 25 części wagowych, korzystnie 3–20 części wagowych, na 100 części mieszaniny (A) + (B). Korzystnie elastomer (C) może być dobrany spośród kopolimerów etylen/octan winylu zawierających 30–80% wagowych octanu i 20–70% wagowych etylenu, otrzymywanych zazwyczaj przez polimeryzację emulsyjną, kopolimerów butadien/akrylonitril zawierających np. 60–85% wagowych butadienu i 15–40% wagowych akrylonitrilu, elastomerów akrylowych, zwłaszcza takich jak kopolimery styren/akrylan butylu/metakrylan metylu i kopolimery styrenu /butadien/metakrylan metylu, kopolimerów poliestru nasyconego i polialkoholu, zwłaszcza takich jak kopolimery sekwencyjne politereftalanu butylenu i glikolu policzterometylowego.

Kompozycja termoplastyczna według wynalazku może ponadto zawierać co najmniej jeden środek smarny, korzystnie w ilości do 4 części wagowych na 100 części wagowych mieszaniny (A) + (B) lub mieszaniny (A) + (B) + (C). Środek taki może być zwłaszcza dobrany spośród soli kwasów karboksylowych metali z grup IA, IIA, i IIB układu okresowego, zwłaszcza stearynianów wapnia, cynku, litu i magnezu, wosków z utlenionych polietylenów, estrów kwasów tłuszczowych takich jak estry z gliceryną i N,N'-etyleno-bis-stearamiodu.

Kompozycja termoplastyczna według wynalazku może ponadto zawierać co najmniej jeden środek do nadawania ognioodporności. Do tego celu korzystnie dobiera się układ dogodny dla nadania ognioodporności głównemu składnikowi kompozycji, tzn. fazie (A). Układ taki zawiera zazwyczaj co najmniej jeden chlorozwiązek i co najmniej jeden tlenek metalu. Chlorozwiązek, którym może być zwłaszcza bromowany dwufenyloeter lub trójbromofenoksyetan, stosuje się korzystnie w ilości do 50 części wagowych na 100 części wagowych fazy (A). Tlenek metalu, którym może być zwłaszcza tlenek antymonu Sb_2O_3 , stosuje się korzystnie w ilości do 30 części wagowych na 100 części wagowych fazy (A).

Sposób wytwarzania nowej kompozycji polega na tym, że fazę (A) i politereftalan butylenu (B) oraz ewentualnie inne składniki, takie jak elastomer (C), środek smarny, środek do nadawania ognioodporności, miesza się w temperaturze wyższej od temperatury topnienia politereftalanu butylenu (B), w czasie wystarczającym dla uzyskania jednorodnej kompozycji. Mieszanie korzystnie prowadzi się w temperaturze 223–260°C, w ciągu 1–4 minut. Proces według wynalazku

można prowadzić w dowolnym urządzeniu dostosowanym do mieszania takich polimerów jak (A) i (B), np. w zagniatarce lub w mieszarce zamkniętej.

Kompozycja według wynalazku ma znaczenie lepsze własności niż kompozycje znane do chwili obecnej, a zwłaszcza lepszą udarność według Izoda (mierzoną według normy ISO-R-180, odpowiadającej ASTM-D 256), wyższą temperaturę według Vicata (mierzoną według normy ISO-R-306, odpowiadającej ASTM-D 1525), lepszą wytrzymałość na rozciąganie udarowe wieloosiowe (mierzoną według normy DIN 53 443), wyższy wskaźnik płynięcia na gorąco (mierzony według metody opisanej w przykładach poniżej).

Kompozycja według wynalazku mająca takie korzystne własności jest szczególnie interesująca ze względu na łatwość przekształcenia i możliwość wszelkich zastosowań wymagających równocześnie dobrych własności mechanicznych i dobrej odporności termicznej.

Tak więc kompozycję według wynalazku można stosować do wytwarzania wyrobów przemysłowych drogą wtrysku, wytłaczania lub kształtowania termicznego. Za pomocą wtrysku można zwłaszcza otrzymać, poddając kompozycję działaniu temperatury 240–275°C, takie części jak tablice rozdzielcze, konsole i obudowy tylnych świateł dla pojazdów samochodowych, obudowy liczników lub projektorów, części do klimatyzacji, itp. Za pomocą wytłaczania można zwłaszcza otrzymać płyty o szerokości do 3 m i grubości zazwyczaj 1–10 mm. Płyty te przeznaczone są do poddania kształtowaniu termicznemu, w temperaturze 230–250°C, dla uzyskania takich wyrobów jak obudowy i izolacje aparatów elektrycznych i elektronicznych, części do wyłożenia wnętrza pojazdów samochodowych, itp.

Wynalazek może mieć również zastosowanie w produkcji tak różnorodnych wyrobów jak meble, opakowania, statki i żaglówki, budynki, przyczepy, motocykle, elektryczne artykuły gospodarstwa domowego, materiały biurowe, materiały informatyczne, wyposażenie do ogrodów, łódki, materiały radiowe, wideo, fotograficzne i telewizyjne, narty, telefony, przewody i złącza, kaski motocyklowe. Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I i II (porównawcze). W mieszarce zamkniętej, o 70 obrotach/minutę, w temperaturze 225°C i w ciągu 2 minut sporządzono kompozycję zawierającą polimer (A) w proszku o nazwie Ugikral TF firmy CDF Chimie ABS, zawierający 15% wagowych polibutadienu, 25% wagowych akrylonitrylu, 15% wagowych styrenu i 45% wagowych alifametylostyrenu, środek smarny o nazwie Symtewax firmy Comiel, to jest N,N-etyleno-bis-stearamid, oraz ewentualnie (przykład II) układ do nadawania ognioodporności, składający się z ośmiobromodwufenyloeteru (OBDPE) i tlenku antymonu.

Ilości różnych składników kompozycji, wyrażone w częściach wagowych, podano w tabeli 1 poniżej.

Otrzymane kompozycje poddano badaniom mierząc następujące własności: udarność według Izoda, wyrażoną w J/m i oznaczoną w temperaturze 23°C na próbce z karbem, o wymiarach 63,5 × 12,7 × 3,2 mm, zgodnie z normą ISO-R-180, temperaturę według Vicata, wyrażoną w °C i oznaczoną przy 10 daN, zgodnie z normą ISO-R-306, wskaźnik płynięcia na gorąco (IFC), wyrażony w cm i określony jako odległość przebyta przez materiał wtrysnięty w temperaturze 270°C pod ciśnieniem 100 MPa do młyna spiralnego o przekroju 2 × 2,15 mm, wytrzymałość na rozciąganie udarowe wielosiłowe (RCM), wyrażoną w J i oznaczoną w temperaturze 23°C, zgodnie z normą DIN 53443 i wskaźnik tlenowy graniczny (IOL), wyrażony w % i określony zgodnie z normą ASTM-D 2863. Wyniki tych pomiarów podano w tabeli 1 poniżej.

Przykłady III–XIII. W warunkach (temperatura i czas mieszania) opisanych w poprzednich przykładach sporządzono kompozycje zawierające oprócz polimeru (A), smaru i ewentualnie układu do nadawania ognioodporności także politereftalan butylenu (B) o wagowo średniej masie cząsteczkowej równej około 80 000, o nazwie Arnite TO8200 firmy Akzo oraz ewentualnie elastomer (C), którego rodzaj jest różny w różnych przykładach. Elastomer w przykładach VI–IX stanowi kopolimer zawierający 72% wagowych butadienu i 28% wagowych akrylonitrylu. Jest to produkt o nazwie Krynac 1403 H 176 firmy Polysar. Elastomer w przykładzie X jest kopolimerem zawierającym 70% wagowych octanu winylu i 30% wagowych etylenu. Jest to produkt o nazwie VAE 711 firmy Wacker. Elastomer w przykładzie XI jest to poli/metakrylan metylu-butadienstyren/ o nazwie Paraloid KM 522 firmy Rohm and Haas. Elastomer w przykładzie XII jest

polimerem akrylowym o nazwie Paraloid KM 330 firmy Rohm and Haas. Elastomer w przykładzie XIII jest to poli/estro-eter/ o nazwie Hytrel 4056 firmy Du Pont de Nemours.

Ilości poszczególnych składników, wyrażone w częściach wagowych, oraz wyniki pomiarów własności kompozycji przedstawiono w tabeli 1.

Wyniki podane w tabeli 1 wyraźnie wskazują, że kompozycja według wynalazku (przykłady III-XIII) ma znacznie lepsze własności, zwłaszcza udarność według Izoda, niż znana kompozycja (przykłady I i II), nie zawierająca politereftalanu butylenu i elastomeru.

Tabela 1

Przykład nr	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
(A)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Środek smarny	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
OBPDPE	0	20	25,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sb ₂ O ₃	0	9	11,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(B)	0	0	25	11,1	25	5,3	25	42,8	73,3	25	25	25	25
(C)	0	0	0	0	0	4,2	11,2	21,4	11,2	7,5	10,1	5,1	10,1
Udarność według Izoda	230	100	135	330	335	490	720	840	350	430	445	325	375
Temperatura według Vicata	113	104	106,5	113,8	115,8	113,5	114,8	117,7	130	114,7	116,2	116,2	116,2
IFC	39	45	49	47	54	40	48	49	55	54	51	54	55
RCM	30	—	—	36	40	35	35	36	45	44	—	—	—
IOL	—	25	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Przykład XIV (porównawczy). W warunkach (temperatura i czas mieszania) podanych w poprzednich przykładach sporządzono kompozycję zawierającą 100 części wagowych polimeru (A) w proszku o nazwie Ugikral SN firmy Chimie ABS, zawierającego 57% wagowych styrenu, 24% wagowych akrylonitrylu i 19% wagowych polibutadienu, oraz 3 części wagowe N,N'-etyleno-bis-stearamidu. Wyniki pomiarów własności tej kompozycji podano w tabeli 2 poniżej.

Przykład XV. W warunkach podanych w poprzednich przykładach sporządzono kompozycję zawierającą, oprócz składników z przykładu XIV także 11,1 części wagowych politereftalanu butylenu (B) stosowanego w przykładach III-XIII oraz 4,5 części wagowych elastomeru stosowanego w przykładach VI-IX. Wyniki pomiarów własności tej kompozycji podano w tabeli 2.

Wyniki podane w tabeli 2 wskazują, że kompozycja według wynalazku (przykład XV) ma znacznie lepsze własności niż znana kompozycja (przykład XIV), nie zawierająca politereftalanu butylenu i elastomeru.

Tabela 2

Przykład nr	Udarność według Izoda	Temperatura według Vicata	IFC
XIV	290	98,7	63
XV	335	100,6	65,5

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja termoplastyczna na podstawie krystalicznego poliestru i modyfikowanego polimeru winyloaromatycznego, **znamienna tym**, że zawiera 50-97% wagowych co najmniej jednej fazy polimerycznej (A) składającej się z co najmniej jednego terpolimeru otrzymanego przez szczepienie (a) co najmniej jednego monomeru winyloaromatycznego i (b) co najmniej jednego

nienasyconego nitrylu na (c) co najmniej jednym kauczuku, przy czym terpolimer jest rozproszony w matrycy kopolimeru zawierającej elementy pochodzące z (d) co najmniej jednego nienasyconego nitrylu i z (e) co najmniej jednego monomeru winyloaromatycznego, zaś ogólny skład fazy polimerycznej (A) jest taki, że na 100 części wagowych tej fazy zawiera ona 17–35 części nienasyconego nitrylu, 10–60 części kauczuku i 10–60 części monomeru winyloaromatycznego, oraz 3–50% wagowych co najmniej jednego politereftalanu butylenu (B) o wysokiej masie cząsteczkowej.

2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako monomer winyloaromatyczny (a) i monomer winyloaromatyczny (e), które są jednakowe lub różne, zawiera styren i jego pochodne, takie jak α -metylostyren, winylotoluen i winylonaftalen.

3. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako nienasycony nitryl (b) i nienasycony nitryl (d), które są jednakowe lub różne, zawiera akrylonitryl.

4. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako kauczuk (c) zawiera polibutadien, poliizopren, kopolimery butadien/izopren, elastomery etylen-propylen i etylen-propylen-dien.

5. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera politereftalan butylenu o masie cząsteczkowej 15 000–150 000.

6. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera ponadto co najmniej jeden elastomer (c) w ilości do 25 części wagowych na 100 części mieszaniny (A) + (B).

7. Kompozycja według zastrz. 6, **znamienna tym**, że jako elastomer (c) zawiera kopolimery etylen/octan winylu zawierające 30–80% wagowych octanu i 20–70% wagowych etylenu, otrzymywane zazwyczaj przez polimeryzację emulsyjną, kopolimery butadien/akrylonitryl zawierające zwłaszcza 60–85% wagowych butadienu i 15–40% wagowych akrylonitrylu, elastomery akrylowe, zwłaszcza takie jak kopolimery styren/akrylan butylu/metakrylan metylu i kopolimery styren/butadien/metakrylan metylu, kopolimery nasyconego poliestru i polialkoholu.

8. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera ponadto co najmniej jeden środek smarny.

9. Kompozycja według zastrz. 8, **znamienna tym**, że jako środek smarny zawiera sole kwasów karboksylowych metali grup IA, IIA i IIB układu okresowego, a zwłaszcza stearyniany wapnia, cynku, litu i magnezu, woski z utlenionych polietylenów, estry kwasów tłuszczowych takich jak estry z gliceryną, N,N'-etyleno-bis-stearamid.

10. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera ponadto co najmniej jeden środek do nadawania ognioodporności.

11. Kompozycja według zastrz. 10, **znamienna tym**, że jako środek do nadawania ognioodporności zawiera co najmniej jeden chlorowcozwiązek i co najmniej jeden tlenek metalu.

12. Kompozycja według zastrz. 10, **znamienna tym**, że zawiera chlorowcozwiązek w ilości do 50 części wagowych na 100 części fazy (A).

13. Kompozycja według zastrz. 10, **znamienna tym**, że jako tlenek metalu zawiera tlenek antymonu Sb_2O_3 w ilości do 30 części wagowych na 100 części fazy (A).

14. Sposób wytwarzania kompozycji termoplastycznej na podstawie krystalicznego poliestru i modyfikowanego polimeru winyloaromatycznego, zawierającej 50–97% wagowych co najmniej jednej fazy polimerycznej (A) składającej się z co najmniej jednego terpolimeru otrzymanego przez szczepienie (a) co najmniej jednego monomeru winyloaromatycznego i (b) co najmniej jednego nienasyconego nitrylu na (c) co najmniej jednym kauczuku, przy czym terpolimer jest rozproszony w matrycy kopolimeru zawierającej elementy pochodzące z (d) co najmniej jednego nienasyconego nitrylu i z (e) co najmniej jednego monomeru winyloaromatycznego, zaś ogólny skład fazy polimerycznej (A) jest taki, że na 100 części wagowych tej fazy zawiera ona 17–35 części nienasyconego nitrylu, 10–60 części kauczuku i 10–60 części monomeru winyloaromatycznego, oraz 3–50% wagowych co najmniej jednego politereftalanu butylenu (B) o wysokiej masie cząsteczkowej, przez mieszanie na gorąco, **znamienny tym**, że fazę (A), politereftalan butylenu (B) i ewentualnie inne składniki miesza się w temperaturze wyższej od temperatury topnienia politereftalanu butylenu (B), w czasie wystarczającym dla uzyskania jednorodnej kompozycji.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że mieszanie prowadzi się w temperaturze 223–260°C.

16. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że mieszanie prowadzi się w ciągu 1–4 minut.