



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

210 702

Int.Cl.³

3(51) C 08 L 55/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 L/ 2441 314

(22) 20.10.82

(44) 20.06.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA; SCHKOPAU, DD

(72) HAMANN, BERND, DR. DIPL.-CHEM.; VOLKMANN, PETER, DIPL.-CHEM.; HOHBERG, ROSEMARIE, DIPL.-CHEM.; DD;
HENKEL, RÜDIGER, DIPL.-CHEM.; RAATZ, GÜNTHER, DIPL.-PHYS.; KUPFER, FRITZ, DR. DIPL.-ING., DD

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG THERMOPLASTISCHER ABS-POLYMERMISCHUNGEN

(57) Die Erfindung hat zum Ziel ABS/PVC-Mischungen mit verbesserter thermischer Stabilität, höherer Variabilität der Eigenschaften, guter Verarbeitbarkeit, hoher Verarbeitungsbreite und Wärmeformbeständigkeit bei gleichzeitig guter Zähigkeit und Flammwidrigkeit herzustellen. Das wird erreicht durch die Zusammensetzung der Polymermischung aus PVC und zwei unterschiedlich aufgebauten Pfropfpolymerisaten, von denen das eine ein doppelbindungshaltiges Stammpolymerisat in Gestalt eines Butadienhomo- oder Copolymerisates und das andere ein doppelbindungsfreies Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat als Stammpolymerisat enthält. Anteile an Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und beispielsweise Styren-Acrylnitril-Copolymeren können zusätzlich enthalten sein. Die Polyblends können zu Formteilen, extrudierten Rohren, Profilen sowie halbharten, flexiblen Folien verarbeitet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung thermoplastischer ABS-Polymermischungen, die sich zur Erzeugung von schlagfesten und flammbeständigen Formteilen oder Spritzgußteilen eignen. Durch Zusatz von Weichmachern können die ABS-Polymermischungen zu halbharten und flexiblen Folien verarbeitet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Vinylchloridpolymerisate werden bereits in großem Umfang als flammhemmende Zusätze zu ABS-Polymerisaten eingesetzt [Plast Age (Japan) 23 (1977) 12, 107 - 110 und Gummi-Asbest-Kunststoffe 28 (1975) 12, 841 - 842].

Nachteilig werden dabei jedoch die Wärmeformbeständigkeit, Dehnung und Zugfestigkeit beeinflusst. Das betrifft auch Schlagfestigkeit und Oberflächenglanz. Aus der geringen thermischen Stabilität des PVC im Vergleich zum ABS resultieren Verarbeitungsschwierigkeiten. Die Extrusion des Gemisches bei höheren Temperaturen führt zu einer teilweisen Zersetzung des PVC. Wird das Gemisch bei niedrigen Temperaturen verpreßt, ist das Verarbeiten solcher Mischungen wegen der hohen Schmelzviskositäten außerordentlich schwierig.

Bei zahlreichen Verfahren wird versucht, dieses Problem durch Zusätze von besonderen Wärmestabilisatoren (JA-PS 77 152 445, JA-PS 7807 749, JA-PS 7 856 248, JA-PS 7 866 957, JA-PS 7 866 954, JA-PS 7 859 750) zu lösen. Bei diesen Stabilisatoren handelt es sich oft um komplizierte und kostenintensive Substanzen.

Auch durch eine Verwendung von Weichmachern (DE-OS 1 694 601, JA-PS 7 807 449) soll eine bessere Verarbeitbarkeit erzielt werden.

Durch den Zusatz von Weichmachern wird die Wärmebeständigkeit und die Flammfestigkeit des Gemisches verschlechtert. Auch ist damit ein sehr großer Abfall der den ABS-Harzen innewohnenden Steifigkeit verbunden.

244131 4

2
B

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die beschriebenen Nachteile der ABS/PVC-Polymermischungen zu beseitigen und wichtige Eigenschaften wie thermische Stabilität, Schlagfestigkeit, Wärmeformbeständigkeit und Oberflächenglanz von Formteilen bei Erhaltung der Flammwidrigkeit wesentlich zu verbessern. Ein weiteres Ziel ist eine hohe Verarbeitungsbreite solcher Polymermischungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die technische Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer ABS-Polymermischungen aus einem oder mehreren Homo- bzw. Copolymerisaten und mindestens zwei Pfropfpolymerisaten, die verbesserte Eigenschaften dem obigen Ziel gemäß besitzen, zu entwickeln.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß eine Mischung aus

- 40 bis 90 Gew.-% eines Pfropfpolymerisates, bestehend aus 5 bis 45 Gew.-% eines Butadienhomo- oder Copolymerisates mit Teilchengrößen von 50 bis 500 nm und 95 bis 55 Gew.-% eines teilweise auf das elastische Substrat pfropfpolymerisierten Copolymerisates aus 35 bis 75 Gew.-% Styren u./o. anderen vinylaromatischen Verbindungen sowie 10 bis 40 Gew.-% Acrylnitril u./o. anderen monoolefinisch ungesättigten Verbindungen,

- 10 bis 55 Gew.-% Polyvinylchlorid oder dessen Copolymere mit bis zu 40 Gew.-% weiteren monoolefinisch ungesättigten Verbindungen, mit K-Werten (nach Fikentscher) im Bereich von 56 bis 68,
- 0,5 bis 20 Gew.-% eines Pfropfpolymerisates, bestehend aus 10 bis 90 Gew.-% Vinylchlorid bzw. Vinylchlorid mit bis zu 40 Gew.-% an Comonomeren und 90 bis 10 Gew.-% eines elastischen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit Vinylacetatgehalten von 18 bis 45 Gew.-%,

in an sich bekannter Weise thermoplastisch homogenisiert wird.

Zur Erzielung spezieller Eigenschaften können diesen Mischungen noch bis zu 5 Gew.-% eines elastischen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit Vinylacetatgehalten von 18 bis 45 Gew.-% und/oder bis zu 30 Gew.-% eines thermoplastischen Copolymeren, bestehend aus 60 bis 80 Gew.-% Styren und/oder anderen vinylaromatischen Verbindungen und 20 bis 40 Gew.-% Acrylnitril und/oder anderen monoolefinisch ungesättigten Verbindungen hinzugefügt werden.

Die Vermischung kann in bekannter Weise z. B. durch Feststoff-Compoundierung der Komponenten mittels Mischextruder, Innenmischer o. a. oder auch in Dispersion oder Emulsion erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen besitzen eine überraschend verbesserte thermische Stabilität bei der Verarbeitung, gute Fließfähigkeit und eine ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit und Schlagbiegefestigkeit sowie eine verringerte Entflammbarkeit. Außerdem ist es möglich, durch Zusatz eines handelsüblichen Weichmachers das Polymergemisch ohne weitere Modifizierung zu flexiblen, halbharten Folien zu verarbeiten.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet vor allem durch die Mitverwendung eines Pfropfpolymerisates aus Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und darauf pfropfpolymerisiertem Vinylchlorid in diesen Polymermischungen neben den beschriebenen Eigenschaftsverbesserungen eine einfache und gezielte Variation der Eigenschaften über einen weiten Bereich. Darüberhinaus wurde eine überraschende Verbesserung der Oberflächeneigenschaften der aus diesen Polymermischungen erzeugten Formteile festgestellt.

Weitere Zusätze wie Wärmestabilisatoren, Gleitmittel, Pigmente und flammhemmende Hilfssubstanzen können in geeigneter Menge beigegeben werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formmassen können vorteilhaft auf dem gleichen Gebiet eingesetzt werden wie übliche ABS-Polymere oder mittels Weichmacher zu halbharten, flexiblen Folien verarbeitet werden.

Merkmale und Vorteile sind an den folgenden Beispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Die Vermischung der Polymerisatkomponenten für die Formmassen erfolgte zuerst auf einem Trockenmischer, danach wurden unter Verwendung eines Zweischnckenknetextruders bei Zylindertemperaturen von 160 bis 210 °C die gewünschten Formmassen durch Mischung in der thermoplastischen Schmelze hergestellt. Die Mischgüter wurden mit den für ABS bzw. PVC üblichen Stabilisator- bzw. Gleitmittelkombinationen in geringen Mengen versetzt. Eine zusätzliche Stabilisierung war nicht erforderlich.

Gleitmittel- und Stabilisatorkombinationen, sowie die Herstellung der Pfropfprodukte und der anderen Mischkomponenten sind nicht Gegenstand dieser Erfindung und werden in den

244131 4

5
6

Beispielen nicht aufgeführt.

Für die Beispiele wurden folgende Produktzusammensetzungen gewählt:

PP 1 = Pfropfpolymerisat auf Butadienbasis aus

61,5 Gew.-Tl. Styren

20,5 Gew.-Tl. Acrylnitril

18,0 Gew.-Tl. Kautschuk

PP 2 = Pfropfpolymerisat, bestehend aus 43,5 Gew.-% Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und 56,5 Gew.-% polymerisiertem Vinylchlorid

EVA = Copolymerisat aus Ethylen und Vinylacetat mit einem Vinylacetatgehalt von 31,2 Gew.-%

SAN = Copolymerisat aus Styren und ACN im Verhältnis von 65 : 35

PVC = Suspensionspolyvinylchlorid mit einem K-Wert (nach Fikentscher) von 60

Beispiel 1: 60 Gew.-Tl. PP 1

35 Gew.-Tl. PVC

3 Gew.-Tl. EVA

2 Gew.-Tl. PP 2

Beispiel 2: 60 Gew.-Tl. PP 1

35 Gew.-Tl. PVC

5 Gew.-Tl. PP 2

244131 4

Beispiel 3: 45 Gew.-Tl. PP1
 15 Gew.-Tl. SAN
 35 Gew.-Tl. PVC
 4 Gew.-Tl. PP2
 1 Gew.-Tl. EVA

Vergleichsbeispiel:

60 Gew.-Tl. PP1
 40 Gew.-Tl. PVC

Die mechanischen Eigenschaften, die Wärmeformbeständigkeit und der Schmelzindex sind in Tab. 1 dargestellt.

Tab. 1

Beispiele	Prüf- metho- den	Ver- gleichs- beispiel	1	2	3
Schlagzähig- keit (20 °C) [kJ/m ²]	1	20x	20x	20x	40/19x
Kerbschlag- zähigkeit (20 °C) [kJ/m ²]	1	36	34,2	42	28
Härte (10 sec) [N/mm ²]	1	90	92	98	102,8
Zugfestigkeit [N/mm ²]	1	44,5	42,6	44,4	44,5

244131 4

7

8

Fortsetzung Tab. 1

Beispiele Eigenschaften	Prüf- metho- den	Ver- gleichs- beispiel	1	2	3
Schmelzindex (21,6 kp) $\frac{g}{10 \text{ min}}$	1	16	32,6	22,2	20
Wärmeform- beständigkeit 5 kp, °C	1	82	85	86	90

x = Anzahl der von 20 nicht gebrochenen Stäbchen

1 = Die TGL für die Prüfmethode sind im DDR-Standard für
ABS-Formmassen (TGL 25496/02) zusammengefaßt

244131 4

8
9

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung thermoplastischer ABS-Polymermischungen durch Mischen mindestens zweier Pffropfpolymerisate auf Basis von Butadienhomo- oder Copolymerisaten und Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder Ethylen-Propylen-Terpolymeren oder chloriertem Polyethylen mit Chlorgehalten bis 55 Gew.-% als Pffropfsubstrate, sowie Styren und/oder anderen vinylaromatischen Verbindungen, Acrylnitril und/oder anderen monoolefinisch ungesättigten Verbindungen und Vinylchlorid als aufgepfropfte Monomere, Polyvinylchlorid bzw. Vinylchlorid-Copolymerisaten, sowie ggf. thermoplastischem Copolymerisat und geringen Anteilen ungepfropfter elastischer Polymerisate in Pulver- oder Granulatform gekennzeichnet dadurch, daß eine Mischung aus
 - 40 bis 90 Gew.-% eines Pffropfpolymerisates, bestehend aus 5 bis 45 Gew.-% eines Butadienhomo- oder Copolymerisates mit Teilchengrößen von 50 bis 500 nm und 95 bis 55 Gew.-% eines teilweise auf das elastische Substrat pffropfpolymerisierten Copolymerisates aus 35 bis 75 Gew.-% Styren und/oder anderen vinylaromatischen Verbindungen sowie 10 bis 40 Gew.-% Acrylnitril und/oder anderen monoolefinisch ungesättigten Verbindungen,
 - 10 bis 55 Gew.-% Polyvinylchlorid oder dessen Copolymere mit bis zu 40 Gew.-% weiteren monoolefinisch ungesättigten Verbindungen, mit K-Werten im Bereich von 56 bis 68,
 - 0,5 bis 20 Gew.-% eines Pffropfpolymerisates, bestehend aus 10 bis 90 Gew.-% Vinylchlorid bzw. Vinylchlorid mit bis zu 40 Gew.-% an Comonomeren und 90 bis 10 Gew.-% eines elastischen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit Vinylacetatgehalten von 18 bis 45 Gew.-%

in an sich bekannter Weise thermoplastisch homogenisiert wird.

2. Verfahren zur Herstellung thermoplastischer ABS-Polymermischungen entspr. Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung zusätzlich bis zu 30 Gew.-% eines thermoplastischen Copolymeren, bestehend aus 60 bis 80 Gew.-% Styren und/oder anderen vinylaromatischen Verbindungen und 20 bis 40 Gew.-% Acrylnitril und/oder anderen monoolefinisch ungesättigten Verbindungen enthält.
3. Verfahren zur Herstellung thermoplastischer ABS-Polymermischungen entspr. Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung zusätzlich bis zu 10 Gew.-% eines elastischen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit Vinylacetatgehaltem von 18 bis 45 Gew.-% enthält.