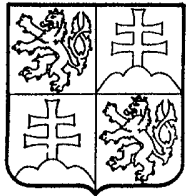


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA
VYNÁLEZU (12)

(22) 22.03.91

(32) 22.03.90

(31) 91/19777

(33) IT

(40) 12.11.91

(21) 00779-91.Q

(13) A3

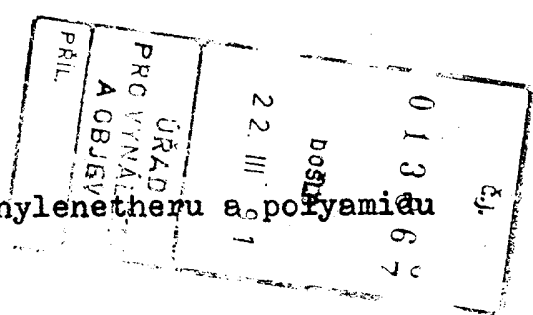
5(51) C 08 I, 71/12

(71) MONTEDIPE s.r.l., Milan, IT

(72) Vilanello Domenico, Venezia, IT
Benetton Armando, Treviso, IT
Moro Alessandro, Cazzago-Venezia, IT
Pippa Roberto, Cazzago-Venezia, IT
Longo Aldo, Mantova, IT

(54) Termoplastická hmota na bázi polyfenylenetheru a polyamidu

(57) Termoplastická hmota na bázi polyfenylenetheru a polyamidu s dobře vyváženými mechanickými a tepelnými vlastnostmi se zlepšenou rázovou houževnatostí s dobrou zpracovatelností obsahuje funkcionalizovaný polyfenylenether, polyamid a olefinický elastomer s naroubovaným vinylaromatickým monomerem, a je vhodná pro nejrůznější konstrukční účely.



Termoplastické hmoty na bázi polyfenylenetheru a polyamidů

Oblast techniky

Vynález se týká termoplastických hmot na bázi polyethylenetheru a polyamidů, které mají dobře vyvážené mechanické a tepelné vlastnosti, mají zlepšenou rázuvzdornost a dobrou zpracovatelnost a obsahují polyfenylenether a polyamid.

Dosavadní stav techniky

Polyfenylenetherové pryskyřice /známé také jakožto polyfenylenoxidové pryskyřice/ jsou dobře známými členy rodiny technologických polymerů a jsou charakterizovány dobrou kombinací tepelných, mechanických a elektrických vlastností v širokém oboru teplot. Pro tuto kombinaci vlastností jsou polyfenylenetherové pryskyřice vhodné pro použití k nejrůznějším účelům a zpracovávají se vstříkáním nebo vytlačováním.

Přes četné možnosti použití polyfenylenetherových pryskyřic k nejrůznějším účelům, je jejich použitelnost omezena jejich špatnou zpracovatelností, na které se podílí hlavně jejich nízká fluidita v roztaveném stavu, což může způsobovat určité potíže při vytlačování a při vstříkávání.

Dalším nedostatkem polyfenylenetherových pryskyřic je jejich nízká odolnost k rozpouštědlům po lisování a jejich nízká pružnost /Izod/, čímž je jejich použitelnost pro některé účely rovněž omezena.

K odstranění a oběhnutí tohoto nedostatku se doporučuje mísit polyfenylenetherové pryskyřice s jinými polymery, které nemají uvedené vlastnosti.

Tak se například podle amerického patentového spisu

3 379792 doporučuje zlepšovat fluiditu polyfenylenetherových pryskyřic přidáváním polyamidu. Uvádí se však, že takové směsi jsou omezovány na koncentraci polyamidu do hmotnostně 25 %. Ve skutečnosti větší množství polyamidu vede k delaminaci a ke značnému poklesu jiných mechanických vlastností, jako je pružnost.

Kromě toho je z literatury známo, že polyfenylenetherové pryskyřice a polyamidové pryskyřice nejsou navzájem plně kompatibilní v širokém oboru vzájemných podílů a že ke špatným fyzikálněmechanickým vlastnostem a k oddělovací fázi dochází, když je množství polyamidových pryskyřic spíše velké.

K předcházení tohoto nedostatku je podle literatury známo přidávat do směsi přísady, které jsou reaktivní s polyfenylenetherovými pryskyřicemi a s polyamidem, které jsou obecně známy jakožto kompatibilizéry.

Tak jsou z amerického patentového spisu číslo 4 315086 a z odpovídajícího evropského patentového spisu číslo 24120 známy hmoty, obsahující polyfenylenether a polyamid, mající lepší pružnostní charakteristiky a vynikající zpracovatelnost a jsou připravitelné míšením dvou polymerů v roztaveném stavu v přítomnosti hmotnostně 0,01 až 30 % sloučeniny ze souboru zahrnujícího a/ kapalný dienový polymer, b/ epoxysloučeninu a c/ sloučeninu mající ve své molekule /i/ dvojnou ethylenickou vazbu $C=C$ nebo trojnou vazbu $C\equiv C$ a /ii/ karboxylickou, anhydridovou, amidovou nebo imidovou skupinu, karboxylický, amino nebo hydroxylový ester.

V japonském patentovém spise číslo 84/66542 se popisují podobné polymerní hmoty, připravitelné za použití polyfenylenetheru, který se předem zpracoval jednou ze shora uvedených olefinických sloučenin a/ až c/ v přítomnosti iniciátoru na bázi volného radikálu.

Avšak výsledné hmoty nemají vynikající vyváženost vlastností a kromě toho zlepšení pružnosti /rázuvzdor-

nosti/ není ještě dostatečné.

Se zřetelem na získání dalšího zlepšení uvedených ^h charakteristik se v literatuře navrhuje, aby se do směsi polyfenylenether-polyamid-kompatibilizační činidlo přidával kaučuk nebo elastomerní polymer mající druhého řádu teplotu přechodu do sklovitého stavu /T_g/ nižší než 10 °C.

V americkém patentovém spise číslo 4 315086 se k tomuto účelu doporučuje přidávat přírodní kaučuky, butadienové polymery, butadienstyrenové kopolymery, isoprenové polymery, butadienakrylonitrilové kopolymery, akrylesterové polymery, ethylenpropylenové kopolymery, ethylenpropylendienové terpolymety a podobné hmoty.

Zveřejněná mezinárodní přihláška vynálezu PCT/US/86/01511 a americký patentový spis číslo 4 654405 popisují termoplastické hmoty obsahující kompatibilizovaný polyfenylenether, polyamid a modifikátor rázuvzdornosti, například polystyren-polybutadien-polystyrenový tříblokový kopolymer /S-B-S/.

Zveřejněná mezinárodní přihláška vynálezu PCT/US/787/00479 popisuje termoplastické hmoty obsahující funkcionalizovaný polyfenylenether, polyamid a modifikátor rázuvzdornosti, sestávající ze selektivně a parciálně hydrogenovaného dvoublokového kopolymeru typu A-B, přičemž blokem A je styrenový polymer a blokem B je ethylenpropylenový polymer.

Zveřejněné evropská přihláška vynálezu číslo 236596 popisuje polymerní hmotu obsahující polyfenylenether, polyamid a činidlo schopné zlepšovat kompatibilitu polyamidu a polyfenylenetheru a činidlo vhodné ke zlepšování rázuvzdornosti směsi, kterým může být ethylenpropylenový kopolymer nebo ethylenpropylen-konjugovaný dienový terpolymer, na který je naroubován vinylový monomer mající skupinu karboxylové kyseliny nebo její derivát nebo epoxyskupinu.

Zveřejněná evropská přihláška vynálezu číslo EP-A-270246 popisuje termoplastickou hmotu na bázi polyfenylenetheru a polyamidu, obsahující 5 až 100 dílů, vztaženo na

100 dílů směsi, kopolymeru sestávajícího z ethylen/ α -olefinového kaučukovitého kopolymeru, alkenylaromatické sloučeniny a nenasycené karboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu, které jsou nejen kompatibilní se směsí obou polymerů, ale také podstatně zlepšují rázovou pevnost. Přítomnost nenasycené karboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu se podle uvedeného spisu považuje za absolutně nutnou.

Takto získané hmoty nemají však optimální kombinaci vlastností pro všechna svoje možná použití.

Zvláště obsah nenasycené karboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu, naroubovaných na ethylen/ α -olefinovém kaučukovitém kopolymeru zlepšuje kompatibilitu, avšak snižuje rázovou pevnost, která klesá se stoupajícím množstvím kyseliny nebo naroubovaného anhydridu.

Nyní se s překvapením zjistilo, že je možné připravovat termoplastické hmoty na bázi polyfenylenetheru a polyamidu, mající vysokou tekutost v roztaveném stavu a tím dobrou zpracovatelnost a vynikající vyváženost tepelných a mechanických vlastností a také vynikající rázovou houževnatost.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu jsou tedy termoplastické hmoty, které obsahují

- a/ polyfenylenether funkcionalizovaný alespoň jednou sloučeninou, obsahující ve své molekulové struktuře alespoň jednu dvojnou nebo trojnou vazbu mezi sousedními atomy uhlíku a alespoň jednu skupinu karboxylové kyseliny, anhydridovou skupinu, amidovou skupinu, imidovou skupinu, esterovou skupinu, aminoskupinu nebo hydroxyskupinu,
- b/ polyamid a
- c/ olefinický elastomer s naroubovaným vinylaromatickým monomerem.

Vynález se tedy týká termoplastické hmoty, která má vynikajícím způsobem vyvážené mechanické a tepelné vlastnosti, vysokou rázovou houževnatost a dobrou tekutost v roztaveném stavu, přičemž 100 hmotnostních dílů pryskyřicné hmoty obsahuje:

- A/ hmotnostně 5 až 95 % polyfenylenetheru funkcionalizovaného sloučeninou, obsahující ve své molekulární struktuře alespoň jednu dvojnou nebo trojnou vazbu uhlíku na uhlík a alespoň jednu skupinu ze souboru zahrnujícího skupinu kyseliny, anhydridu, amidu, imidu, esteru, aminoskupiny nebo hydroxylové skupiny a
- E/ hmotnostně 95 až 5 % polyamidu a
- C/ hmotnostně 1 až 100 dílů na 100 dílů směsi A + B olefinického elastomeru obsahujícího naroubovaný vinylaromatický monomer.

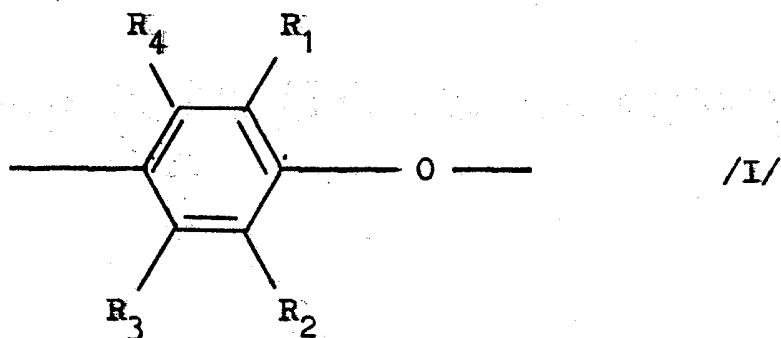
Termoplastické hmoty podle vynálezu obsahují shora uvedené složky A, B, C s výhodou v následujících podílech se zřetelem na sumu všechny tři složek jako celek:

- A/ hmotnostně 25 až 70 % funkcionalizovaného polyfenylenetheru shora uvedeného typu,
 - E/ hmotnostně 25 až 70 % polyamidu a
 - C/ hmotnostně 5 až 50 % olefinického elastomeru obsahujícího naroubovaný vinylaromatický monomer,
- přičemž suma všech tří složek A + B + C je 100.

Obsah vinylaromatického monomeru v olefinickém elastomeru je vyšší než hmotnostně 1 %, s výhodou je hmotnostně 30 až 60 %.

Polyfenylenethery, používané ve hmotách podle vynálezu, jsou dobře známou třídou polymerů. V široké míře se jich používá v průmyslu, vzácně jako technologických polymerů pro účely, kde se vyžaduje pevnost a tepelná stálost.

Tyto polyfenylenethery jsou polymery a kopolymery, které obsahují četné strukturální jednotky obecného vzorce /

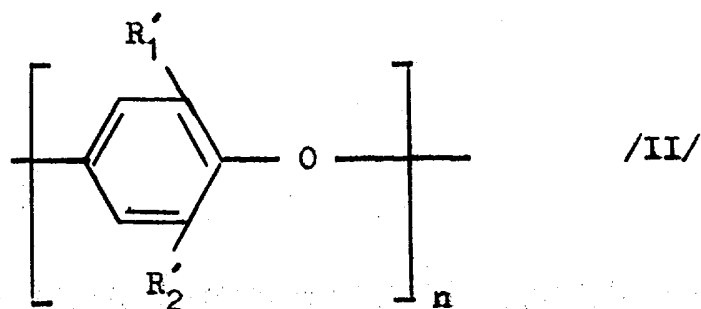


kde R₁, R₂, R₃ a R₄ znamenají na sobě nezávisle popřípadě substituovanou uhlovodíkovou skupinu, atom halogenu nebo atom vodíku.

Jakožto příklady skupin symbolu R₁, R₂, R₃ a R₄ se uvádějí atom vodíku, atom halogenu, například atom chloru, bromu nebo fluoru, uhlovodíková skupina s 1 až 18 atomy uhlíku, například alkylová skupina nebo substituovaná alkylová skupina, například skupina methylová, ethylová, n-propylová a iso-propylová, n-butylová, sek.-butylová, terc.-butylová, n-amylová, n-hexylová, 2,3-dimethylbutylová, chlorethylová, hydroxyetylová, fenylethylová, hydroxymethylová, karboxyetylová, methoxykarbonylethylová, kyanoetylová, arylová nebo substituovaná arylová skupina, jako je například skupina fenylová, chlorfenylová, methylfenylová, dimethylfenylová, ethylfenylová, benzylová nebo allylová skupina.

Tyto polymery a způsoby pro jejich přípravu jsou podrobně popsány v literatuře. Jako příklady se uvádějí americké patentové spisy číslo 3 226361, 3 234183, 3 306874, 3 306875, 3 257357, 3 257358.

Výhodné polyfenylenethery podle vynálezu mají obecný vzorec II.



kde znamená R_1' a R_2' na sobě nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a n alespoň 50 a s výhodou 60 až přibližně 600.

Jakožto příklady polyfenylenetherů, které jsou obzvláště vhodné pro hmoty podle vynálezu, se uvádějí: například

/poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/ether,

-poly/2,6-diethyl-1,4-fenylen/ether,

-poly/2-methyl-6-ethyl-1,4-fenylen/ether/,

-poly/2,6-dipropyl-1,4-fenylen/ether,

-poly/2-ethyl-6-propyl-1,4-fenylen/ether

přičemž nejvýhodnějším je poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/ether.

Výrazem "polyfenylenether" se míní jak v popisné části tak v patentových nárocích vždy jak homopolymery tak kopolymery obsahující strukturální jednotky obecného vzorce I, shora definované, jako jsou například kopolymery obsahující jednotky odvozené od 2,6-dimethylfenolu a 2,3,6-trimethylfenolu; stejně tak jako roubované kopolymery, připravitelné naroubováním jednoho nebo několika vinylových monomerů, jako je například akrylonitril nebo vinylaromatických sloučenin, jako je styren nebo jako jsou polymery, například polystyren nebo elastomery, na polyfenylenetherovém řetězci.

Polyfenylenethery mají obecně číselnou střední molekulovou hmotnost /stanovenou gelovou permeační chromatografií, 5 000 až 120 000 a jejich inherentní viskozita je vyšší než 0,1 dl/g a velmi často 0,30 až 0,90 dl/g, měřeno ve chloroformu při teplotě 23 °C.

Tyto polyfenylenethery se mohou připravovat oxidací fenolové sloučeniny kyslíkem nebo plynem obsahujícím kyslík

v přítomnosti katalyzátoru pro oxidativní kopuleci. Může se přitom používat jakéhokoliv katalyzátoru vhodného pro oxidační polymeraci. Obecně takové katalyzátory obsahují alespoň jednu sloučeninu těžkého kovu, jako je měď, mangan nebo kobalt, spolu s jinými typy katalytických sloučenin. Jakožto příklady vhodných katalyzátorů se uvádějí katalyzátory obsahující mědné nebo mědnaté soli, jako jsou například mědné soli spolu s terciárním aminem a/nebo se sekundárním aminem, jako je například chlorid mědný-trimethylamin a butylamin, acetát mědný-triethylamin nebo chlorid mědný-pyridin; nebo mědnatá sůl spolu s terciárním aminem a hydroxid alkalického kovu, například systém chlorid mědnatý-pyridin-hydroxid draselný; takové katalyzátory jsou popsány například v amerických patentových spisech číslo 3 306874, 3 306875, 3 914266 a 4 028341.

Jakožto jiná vhodná třída katalyzátorů se uvádějí katalyzátory obsahující mangan nebo kobalt, velmi často ve formě komplexu s jedním nebo s několika chelatačními a/nebo komplexotvornými činidly, jako jsou například dialkylaminy, alkanolaminy, alkylendiaminy, o-hydroxyaromatické aldehydy, o-hydroxy^{aza}sloučeniny, omega-hydroxyoximiny, o-hydroxyaryloximiny a beta-diketony. Všechny tyto katalyzátory jsou z literatury dobře známy a jsou popsány například v amerických patentových spisech číslo 3 956242, 3 962181, 3 965069, 4 075174, 4 093595 až 4 093598, 4 102865, 4 184034, 4 385168.

Funkcionalizované sloučeniny, použitelné podle vynálezu, obsahují, jak shora uvedeno, jednu nebo několik dvojných nebo trojných vazeb mezi atomy uhlíku spolu s různými funkčními skupinami, jako jsou aminoskupiny, hydroxyskupiny, karboxylové skupiny a skupiny derivátů karboxylových kyselin, jako jsou skupiny anhydridu, amidu, imidu a esteru. Jakožto příklady takových funkcionalizovaných sloučenin se uvádějí kyselina maleinová, kyselina fumarová, maleinanhydrid,

maleimidů, jako například N-fenylmaleimid a 1,4-fenylen-bis-methylen- α , α' -bismaleimid, hyrazid kyseliny maleinové, nenasycené karboxylové kyseliny, jako například kyselina akrylová, krotonová, metakrylová a olejová kyselina, nenasycené alkoholy, jako je například allylalkohol a krotylalkohol a nenasycené aminy, například allylaminy.

Jakožto výhodné sloučeniny se uvádějí anhydrid kyseliny maleinové, maleimidy a kyselina fumarová, zvláště však anhydrid kyseliny maleinové a maleimid pro svoji vysokou reaktivitu.

Funkcionalizované polyfenylenethery jsou připravitelné jednoduchým míšením dvou reakčních složek popřípadě v přítomnosti starterů na bázi volného radikálu za podmínek, které jsou vhodné pro vytvoření těsné směsi a za teplot, které jsou dostatečně vysoké k získání roztaveného produktu; typické jsou teploty 230 až 350 °C.

Jiný způsob, kterého se může použít pro získání funkcionalizovaných polyfenylenetherů, je rozpuštění polyfenylenetheru ve vhodném rozpouštědle, například v toluenu, a pak přidání funkcionalizujících sloučenin a inhibitoru volného radikálu /například benzoylperoxidu/, které se rozpouštějí v rozpouštědle, s výhodou stejným způsobem, jako rozpuštěný polymer. Roztok se pak zahřeje na teplotu vyšší než 80 °C, například na teplotu 100 až 120 °C, načež se reakční produkt oddělí vysrážením.

Vzájemné podíly polyfenylenetheru a funkcionalizační sloučeniny nemají rozhodujícího významu; obecně se používá 0,01 až 5 dílů, s výhodou přibližně 0,1 až 3 dílů hmotnostních funkcionalizační sloučeniny na 100 dílů hmotnostních polyfenylenetheru.

Polyamidy, které jsou vhodné pro hmoty podle vynálezu, se mohou připravovat polymerací monoaminokarboxylových kyselin nebo odpovídajících laktamů, majících alespoň dva atomy uhlíku mezi aminoskupinou a karboxylovou skupinou; nebo se mohou připravovat polymerací v podstatě ekvimo-

lárních množství diaminu, který obsahuje alespoň dva atomy uhlíku mezi aminickými skupinami a bikarboxylovou kyselinou; nebo se také mohou připravovat polymerací monoamino-monokarboxylové kyseliny nebo jejího laktamu, jak shora uvedeno, spolu s v podstatě ekvimolárním množstvím diaminu a dikarboxylové kyseliny. Dikarboxylové kyseliny se může používat ve formě jejího derivátu, například ve formě esteru nebo halogenidu.

Výrazem "v podstatě ekvimolekulární" se zde vždy míní buď přísně ekvimolekulární množství a malé odchylky od tohoto množství, jak je potřeba pro běžné způsoby pro dosažení stabilní viskozity získaných polyamidů.

Jakožto příklady vhodných monoamino-monokarboxylových kyselin nebo jejich laktamů, které jsou vhodné pro přípravu polyamidů, vhodných podle vynálezu, se uvádějí sloučeniny obsahující 2 až 16 atomů uhlíku mezi aminickou a karboxylovou skupinou, přičemž uvedené atomy uhlíku vytvářejí kruh se skupinou -CO-NH- v případě laktamů. Jakožto typické příklady aminokarboxylových kyselin a laktamů se uvádějí: omega-aminokapronová kyselina, butyrolaktam, pivalolaktam, kaprolaktam, kapryllaktam, enatolaktam, undekanolaktam, dodekanolaktam, 3-aminobenzoová kyselina a 4-aminobenzoová kyselina.

Diaminy, kterých se může používat pro přípravu polyamidů, zahrnují alkylaminy s přímým nebo s rozvětveným řetězcem, aryldiaminy a alkylaryldiaminy.

Jakožto příklady takových diaminů se uvádějí diaminy obecného vzorce III



kde znamená p celé číslo 2 až 16; jakožto příklady se uvádějí trimethylendiamin, tetramethylendiamin, penta-methylendiamin, oktamethylendiamin a zvláště hexamethylendiamin, jakož také trimethylhexamethylendiamin, meta-fenylendiamin, meta-xylylendiamin.

Používané bikarboxylové kyseliny mohou být buď alifatické nebo aromatické. Z aromatických kyselin se příkladně uvádějí kyselina isoftalová a kyselina tereftalová.

Výhodné jsou kyseliny obecného vzorce IV



/IV/

kde znamená R alifatickou dvoumocnou skupinu obsahující alespoň dva atomy uhlíku a s výhodou 2 až 18 atomů uhlíku, jako je například kyselina sebaková, oktadekandiová, suberová, glutarová, pimelová a adipová.

Typickými příklady vhodných polyamidů jsou nylon, což je běžné označení polyamidů; příkladně se uvádějí nylon 6, nylon 6,6, nylon 11, nylon 12, nylon 6,4, nylon 6,10 a nylon 6,12.

Může se také používat parciálně aromatických polyamidů ve hmotách podle vynálezu. Výrazem "parciálně aromatické polyamidy" se míní polyamidy, připravitelné částečnou nebo plnou substitucí aromatického zbytku alifatickým zbytkem alifatického nylonu.

Jakožto příklady ^{se uvádějí} polyamidy odvozené od tereftalové a/nebo isoftalové kyseliny a trimethylhexamethylendiaminu, od adipové kyseliny a meta-xylylendiaminu, od adipové kyseliny, azelainové kyseliny a 2,2-bis-/p-aminocyklohexyl/propanu a od tereftalové kyseliny a 4,4'-diaminodicyklohexylmethanu.

Směsi a/nebo kopolymery dvou nebo několika shora uvedených polyamidů nebo jejich předpolymerů se mohou podle vynálezu rovněž používat.

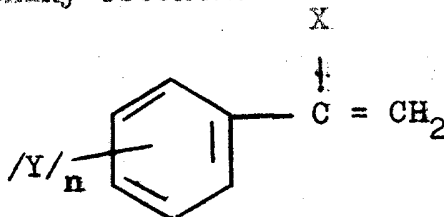
Jakožto výhodné polyamidy podle vynálezu se uvádějí nylon 6, nylon 6,6, nylon 11, nylon 12 a především nylon 6 a nylon 6,6.

Výrazem "polyamid" zde používaným, se také míní blokové polyamidy typu A-B a A-B-A, kde znamená A polyamidický blok a B polyalkylenglykol.

Střední molekulová hmotnost polyamidů, použitelných podle vynálezu, je s výhodou vyšší než 10000 a především vyšší než 15000 a teplota tání je s výhodou vyšší než 200 °C.

Olefinická elastomerní složka, na kterou se roubuje vinylaromatický monomer, je kaučukovitý kopolymer, mající viskozitu Mooney 10 až 150 ML-4 při teplotě 100 °C, alespoň dvou různých α -monoolefinů majících přímý řetězec, jako je například ethylen, propylen, buten-1, okten-1, s alespoň jedním jiným kopolymerovatelným monomerem, obecně polyenem a zpravidla nekonjugovaným dienem. S výhodou jeden z α -monoolefinů je ethylen spolu s jiným α -monoolefinem, majícím delší řetězec. Hmotnostní poměr ethylenu k jinému α -monoolefinu v kaučukovitém kopolymeru je zpravidla 20/80 až 80/20. Obzvláště výhodnými kopolymery jsou ethylen/propylen/nekonjugované dienové terpolymery, ve kterých nekonjugovaný dien může být cyklický nebo acyklický; příkladně se uvádějí 5-methylen-2-norbornen, 5-ethyliden-2-norbornen, 5-isopropylen-3-norbornen, pentadien-1,4, hexadien-1,4, hexadien-1,5, heptadien-1,5, dodekatrien-1,7,9, methylheptadien-1,5, norbornadien-2,5, cyklooktadien-1,5, dicyklopentadien, tetrahydroinden, 5-methyltetrahydroinden. Obsah dienu je hmotnostně 2 až 20 % a s výhodou hmotnostně 8 až 18 % dienových monomerních jednotek v kaučukovitém terpolymeru. Obzvláště zajímavých výsledků se dosahuje za použití kaučukovitého terpolymeru majícího viskozitu Mooney /ML-4/, stanovenou při teplotě 100 °C, v oboru 30 až 90 a jodové číslo vyšší než 5 a s výhodou 10 až 40.

Výrazem "vinylaromatický monomer" se zde vždy míní ethylenicky nenasycené sloučeniny obecného vzorce V



kde znamená

- X atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,
- Y atom vodíku, atom halogenu, alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a
- m 0 nebo celé číslo 1 až 5.

Jakožto příklady vinylaromatických monomerů, shora uvedeného obecného vzorce V, se příkladně uvádějí: styren, methylstyren, monochlorstyren, dichlorstyren, trichlorstyren, tetra-chlorstyren a pentachlorstyren, a odpovídající α -methyl-styreny, styreny, které jsou alkylované v jádru a odpovídající α -methylstyreny, jako je například ortomethylstyren a para-methylstyren, ortoethylstyren a para-ethylstyren, orto-methyl- α -methylstyren a para-methyl- α -methylstyren.

Těchto monomerů se může používat buď samotných nebo ve vzájemných směsích.

V případě roubované polymerace nejsou všechny vinylaromatické monomery naroubovány na kaučukovitý substrát; část monomeru tvoří volný polymer, který je obsažen ve fyzikální směsi s naroubovaným polymerem.

S výhodou vinylaromatický polymer svojí molekulovou hmotností příznivě ovlivňuje charakteristiky rázové houževnatosti směsi. Tak se například dosahuje vynikající rázové houževnatosti s vinylaromatickými polymery o molekulové hmotnosti vyšší než 100000 až 2 000000.

Množství vinylaromatického polymeru, naroubovaného na olefinickém elastomeru, nemá rozhodujícího významu a je obecně hmotnostně 10 až 50 %, vztaženo na roubovaný polymer, zatímco množství volného vinylaromatického polymeru je hmotnostně 10 až 50 %.

Množství naroubovaného monomeru na polymer se může stanovit extrakcí produktu rozpouštědlem nenaroubované pryskyřice.

Množství olefinického elastomeru, obsahujícího naroubovaný vinylaromatický monomer, může být 100 a s výhodou 5 až 50 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů směsi funkcionizovaného polyfenylenetheru a polyamidu. Množství nižší než 5 hmotnostních dílů má zanedbatelný vliv na rázovou houževnatost hmoty, zatímco množství vyšší než 100 hmotnostních dílů ovlivňuje rázovou houževnatost, má však nepříznivý vliv na další vlastnosti. Proto k získání hmot s vyváženými vlastnostmi je třeba udržovat obsah olefinického elastomeru pod hmotnostně 100 díly a s výhodou pod hmotnostně 50 díly.

Kromě složek A, B a C mohou hmoty podle vynálezu obsahovat vyztužující přísady, jako jsou například vlákna skleněná, uhlíková, vysokomodulová organická i anorganická, kovová vlákna, anorganická plnidla, například přísady zpomalující hoření, barviva, pigmenty, stabilizátory, mazadla, jak je pracovníkům v oboru dobře známo.

Vyztužujících přísad se může používat v množstvích obvykle nepřesahujících hmotnostně 50 % a s výhodou nepřesahujících hmotnostně 30 %, vztaženo na hmotnost směsi jako celku.

Obzvláště výhodnými vyztužujícími přísadami jsou skleněná vlákna, která mohou být neupravena nebo s výhodou upravena silany nebo titanáty, což jsou dobře známé techniky pro pracovníky v oboru skleněných vláken.

Jakožto stabilizátory pro hmoty podle vynálezu se uvádějí dobře známé stabilizátory proti působení tepla a oxidace, které jsou vhodné a obecně používané pro polyamidy, polyfenylenetherové pryskyřice a pro elastomery. Příkladně se uvádějí kapalné fosfáty a bráněné fenoly, které se mohou přidávat do hmot podle vynálezu ve hmotnostním množství 0,05 až 5 %.

Způsob výroby hmot podle vynálezu nemá rozhodujícího významu a může se použít jakéhokoliv známého způsobu výroby.

Obecně se provádí míšení v roztaveném stavu a doba a teplota se volí a stanoví v závislosti na používaných složkách. Teplota je obecně 200 až 300 °C:

Může se použít jakýchkoliv známých zařízení k míšení. Způsob míšení může být kontinuální nebo přetržitý. Obzvláště se používá jednošnekových nebo dvoušnekových extruderů, mísičů Banbury a mísicích válců.

Jakkoliv se všechny složky směsi mohou zavádět na začátku míšení a přímo do mísicí nádoby, je v některých případech výhodné připravovat předsměsi jedné nebo dvou pryskyřic, s výhodou polyfenylenetheru s olefinickým elastomerem /C/.

Hmoty podle vynálezu jsou snadno zpracovatelné vstříkovaním nebo vytlačováním a mají souhrn vlastností, pro které jsou vhodné k použití pro výrobu tvarovaných předmětů majících vysokou rázovou houževnatost spolu s dobrou tepelnou stálostí a s nízkou citlivostí k působení vody. Díky těmto vlastnostem se hmot podle vynálezu může používat v průmyslu motorových vozidel, pro součásti povelkárné v pecích, pro součásti, které přicházejí do styku s motorem, pro skříně elektrických zařízení, pro elektronické součásti a pro technické výrobky obecně ve formě číšek, pánví, boxů, nádob, panelů, desek, tyčí a podobných výrobků.

Vynález blíže objasňují následující příklady praktického provedení, které však nejsou míněny jakožto omezení vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava funkcionalizované polyfenylenetherové pryskyřice

Do reaktoru o obsahu 1 litr, vybaveného míchadlem, zpětným chladičem a termostatickou lázní, se zavede

- 100 g poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/etheru o vnitřní viskozitě 0,47 /měřeno v chloroformu při teplotě 23 °C/, rozpuštěného při teplotě 105 °C ve 350 ml toluenu,
- 50 ml toluenu obsahujícího v roztoku 3 g maleinanhydridu,
- 0,5 g benzoylperoxidu.

Směs se zahřeje na 110 °C a udržuje se na této teplotě po dobu jedné hodiny. Po ochlazení na teplotu 70 °C se reakční produkt vlije do 1500 ml acetonu. Vzniklá sraženina se odfiltruje, promyje se acetonem až do dokonalého odstranění zbytkového volného maleinanhydridu, a vysuší se v peci při teplotě 90 °C za vakua /1333 Pa/ v průběhu 6 hodin.

Získá se poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/ether obsahující vázané skupiny odvozené od maleinové kyseliny. Obsah maleinové kyseliny je stejný jako vypočteno, 0,42 % vztaženo na funkcionalizovaný polymer.

Příprava hmoty

Do ³plastografu Brabender, vybaveného 50 ml komorou a zahřátého na teplotu 240 °C, se zavede směs, připravená při teplotě místnosti a obsahující:

- hmotnostně 70 % poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/etheru funkcionalizovaného maleinanhydridem, jak shora uvedeno,
- hmotnostně 30 % EPDM roubovaného elastomeru se styrenem majícího následující složení: hmotnostně 40 % EPDM /viskozita Mooney 62 až 72 ML-4 při teplotě 100 °C a a při jodovém čísle 18/, hmotnostně 28 % roubovaného styrenu a hmotnostně 32 % styrenu ve formě homopolymeru majícího molekulovou hmotnost /Mw/ 1 119000, smíšeného s uvedeným kaučukem.

Rychlost míšení v jednotce Brabender se programuje podle cyklu 50-120-50 otáček/min, a doba prodlevy směsi v plastografu je 4 minuty.

Směs se pak z prvního plastografu Brabender zavádí do druhého plastografu stejného typu spolu s nylonem 6 a s funkcionalizovaným poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/ethe-

rem v následujícím poměru:

- hmotnostně 33,3 % směsi z prvního plastografu, sestávající ze 70 % funkcionalizovaného poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/etheru a 30 % roubovaného EPDM elastomeru,
- hmotnostně 41 % nylonu 6 společnosti Montedipe S.R.l., obchodního označení Ternil B 27, majícího střední molekulovou hmotnost 18000 a
- hmotnostně 25,7 % shora uvedeného poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/etheru funkcionalizovaného maleinanhydridem.

Provozní podmínky ve druhém plastografu jsou podobné jako v prvním plastografu.

Vzniklá směs se mele, lisuje se za tlaku a při teplotě 260 °C a charakterizuje se. Získané charakteristiky jsou uvedeny v následující tabulce.

Příklad 2 /srovnávací/

Příprava hmoty

Opakuje se způsob podle příkladu 1, funkcionalizovaný poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/ether se však nahradí stejným polymerem, který však není předem funkcionalizován maleinanhydridem.

Charakteristiky získané směsi jsou uvedeny v následující tabulce.

Příklad 3

Do plastografu Brabender, vybaveného komorou o obsahu 50 ml, a vyhřátého na teplotu 240 °C, se zavede směs, připravená při teplotě místnosti, následujícího složení:

- hmotnostně 70 % poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/etheru o vnitřní viskozitě 0,47 /stanoveno ve chloroformu při teplotě 23 °C/,
- hmotnostně 30 % roubovaného EPDM elastomeru se styrenem stejného složení jako podle příkladu 1,

- 1 díl na 100 hmotnostních dílů shora uvedené směsi, malein-anhydridu.

Rychlost míšení v plastografu Brabender je programována podle cyklu počty otáček 50 - 120 - 50/min a doby prodlevy v plastografu jsou 4 minuty.

Směs se pak z prvního plastografu zavádí do druhého plastografu stejného typu spolu s nylonem 6 a poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/etherem v následujícím poměru:

- hmotnostně 33,3 % směsi z prvního plastografu,
- hmotnostně 41 % nylonu 6 společnosti Montedipe S.R.l., obchodního označení Ternil B 27, o střední molekulové hmotnosti 18 000 a
- hmotnostně 25,7 % poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/etheru o vnitřní viskozitě 0,47, měřeno v chloroformu při teplotě 23 °C.

Pracovní podmínky jsou podobné jako v prvním plastografu. Vzniklá směs se mele a lisuje pod tlakem při teplotě 260 °C a zjišťují se její vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

Příklad 4

Opakuje se způsob podle příkladu 3, mění se jen množství malein-anhydridu z 1 % na 0,5 %, vztaženo na hmotnost směsi poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/etheru a EPDM roubovaného elastomeru se styrenem. Výsledné vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

Příklad 5

Opakuje se způsob podle příkladu 3 s tou výjimkou, že se místo 1 % používá 1,5 % malein-anhydridu, vztaženo na hmotnost směsi poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/etheru a EPDM roubovaného elastomeru styrenem. Výsledné vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

V následující tabulce jsou jednotlivé hmoty charakterizovány následujícími vlastnostmi:

Mechanické vlastnosti

Vrubová houževnatost Izod se stanovuje při teplotě 23 °C způsobem podle normy ASTM D 256 na vzorku o tloušťce 3,2 mm.

Tepelné vlastnosti

Teplota měknutí VICAT se stanovuje při zatížení 1 kg a 5 kg v oleji normalizovným způsobem podle ISO 306.

Rheologické vlastnosti

Index toku taveniny /I.T.T./ se stanovuje při teplotě 270 °C a zatížení 10 kg normalizovaným způsobem podle ASTM D 1238.

Tabulka

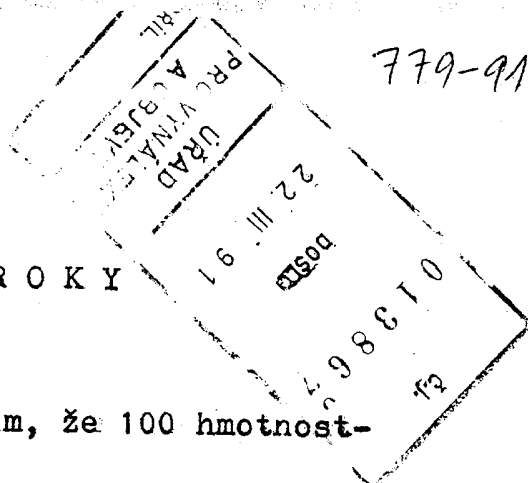
Příklad číslo	Vrubová houževnatost Izod CY J/m	VICAT 1 kg, °C	VICAT 5 kg, °C	Index toku taveniny g/10'
1	436	201	182	39
2 ⁺	28	199	178	59
3	675	201	180	34
4	615	200	181	45
5	630	201	179	37

⁺ srovnávací příklad

Průmyslová využitelnost

Termoplastická hmota na bázi polyfenylenetheru a polyamidu s dobře vyváženými mechanickými a tepelnými vlastnostmi se zlepšenou rázovou houževnatostí a dobrou zpracovatelností obsahuje funkcionalizovaný polyfenylenether, polyamid a olefinický elastomer s naroubovaným vinylaromatickým monomerem a je vhodná pro nejrůznější konstrukční účely například pro motorová vozidla.

P A T E N T O V É N Á R O K Y



1. Termoplastická hmota vyznačená tím, že 100 hmotnostních dílů pryskyřičné hmoty obsahuje

A/ hmotnostně 5 až 95 % polyfenylenetheru funkcionalizovaného sloučeninou obsahující ve své molekulární struktuře alespoň dvojnou nebo trojnou vazbu mezi dvěma sousedními atomy uhlíku a alespoň jednu skupinu karboxylové kyseliny, anhydridu, amidu, imidu, esteru, aminu nebo hydroxyly,

B/ hmotnostně 95 až 5 % polyamidu a

C/ hmotnostně 1 až 100 dílů na 100 dílů směsi složky A a B olefinického elastomeru s naroubovaným vinylaromatickým monomerem.

2. Termoplastická hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje složku A, B, C v následujícím množství, vztažno na hmotu jako celek

A/ hmotnostně 25 až 70 % funkcionalizovaného polyfenylenetheru,

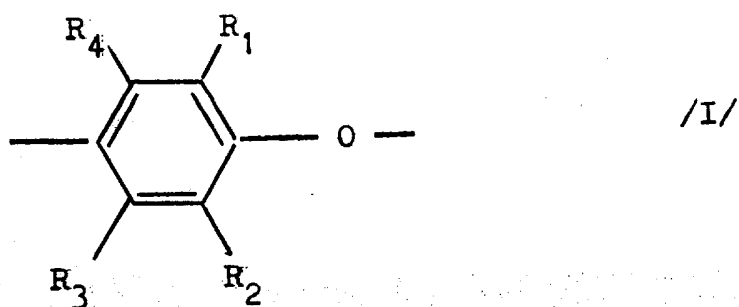
B/ hmotnostně 25 až 70 % polyamidu a

C/ hmotnostně 5 až 50 % olefinického elastomeru s naroubovaným vinylaromatickým monomerem,

přičemž suma všech tří složek A, B a C je 100.

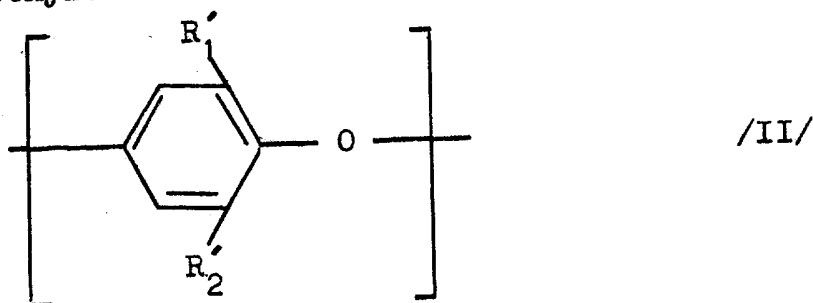
3. Termoplastická hmota podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že obsah vinylaromatického monomeru v olefinickém elastomeru je vyšší než hmotnostně 1 %, s výhodou je hmotnostně 30 až 60 %.

4. Termoplastická hmota podle bodu 1 až 3, vyznačená tím, že polyfenylenetherem je polymer nebo kopolymer obsahující četné skupiny obecného vzorce I



kde znamenají R_1 , R_2 , R_3 , R_4 na sobě nezávisle popřípadě substituovanou uhlovodíkovou skupinu, atom halogenu nebo atom vodíku.

5. Termoplastická hmota podle bodu 4, vyznačená tím, že obsahuje polyfenylenether obecného vzorce II



kde znamená R'_1 a R'_2 na sobě nezávisle alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a n alespoň 50, s výhodou 60 až 600.

6. Termoplastická hmota podle bodu 1 až 5, vyznačená tím, že polyfenylenetherem je poly/2,6-dimethyl-1,4-fenylen/ether o číselné střední molekulové hmotnosti 5000 až 120000 a o vnitřní viskozitě vyšší než 0,1 dl/g a s výhodou 0,30 až 0,90 dl/g, měřeno ve chloroformu při teplotě 23 °C.

7. Termoplastická hmota podle bodu 1 až 6, vyznačená tím, že funkcionalizující sloučenina je volena ze souboru zahrnujícího maleinanhydrid, maleimid a fumarovou kyselinu.

8. Termoplastická hmota podle bodu 1 až 7, vyznačená tím, že obsah funkcionalizační sloučeniny je hmotnostně 0,01 až 5 a s výhodou 0,1 až 3 díly, vztaženo na 100 hmotnostních dílů polyfenylenetheru.

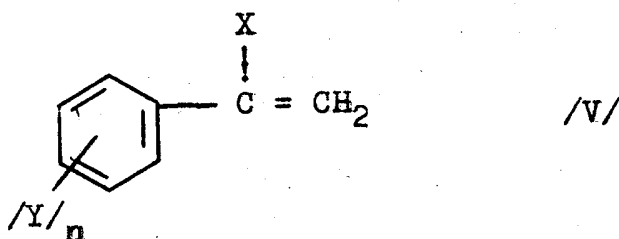
9. Termoplastická hmota podle bodu 1 až 8, vyznačená tím, že polyamidem je nylon 6 nebo nylon 6,6.

10. Termoplastická hmota podle bodu 1 až 9, vyznačená tím, že olefinickým elastomerem je kaučukovitý kopolymer o viskozitě Mooney 10 až 150 ML-4 při teplotě 100 °C alespoň dvou různých α -monoolefinů s volným řetězcem s alespoň jedním jiným kopolymerovatelným polyenovým monomerem, s výhodou nekonjugovaným dienem.

11. Termoplastická hmota podle bodu 10, vyznačená tím, že α -monoolefinem je ethylen a druhým monoolefinem je olefin s delším řetězcem, přičemž hmotnostní poměr ethylenu ke druhému α -monoolefinu je 20/80 až 80/20.

12. Termoplastická hmota podle bodu 1 až 11, vyznačená tím, že olefinickým elastomerem je ethylen/propylen/nekonjugovaný dienový terpolymer, přičemž obsah dienu je přibližně hmotnostně 2 až 20 % a s výhodou hmotnostně 8 až 18 %, vztaženo na hmotnost terpolymeru, přičemž terpolymer má viskozitu Mooney /ML-4/, měřeno při teplotě 100 °C, 30 až 90 a jodové číslo vyšší než 5 a s výhodou 10 až 40.

13. Termoplastická hmota podle bodu 1 až 12, vyznačená tím, že vinylaromatický monomer má obecný vzorec V



kde znamená

X atom vodíku nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

Y atom vodíku, atom halogenu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku a

n 0 nebo celé číslo 1 až 5.

14. Termoplastická hmota podle bodu 1 až 13, vyznačená tím, že vinylaromatický monomer je částečně naroubován na kaučukovitém substrátu a částečně vytváří polymer ve fyzikální směsi s roubovaným polymerem.

15. Termoplastická hmota podle bodu 14, vyznačená tím, že vinylaromátický polymer má molekulovou hmotnost vyšší než 100000 a až 2 000000.

16. Termoplastická hmota podle bodu 14, vyznačená tím, že množství naroubovaného vinylaromatického monomeru je hmotnostně 10 až 50 % a množství volného polymeru je hmotnostně 20 až 50 %.

17. Termoplastická hmota podle bodu 1 až 16, vyznačená tím, že obsahuje přídatně vyztužovací přísady, prostředky proti hoření, barviva, pigmenty, stabilizátory a/nebo mazadla.

18. Termoplastická hmota podle bodu 17, vyznačená tím, že vyztužovací přísady jsou voleny ze souboru zahrnujícího skleněná vlákna, uhlíková vlákna, organická a anorganická vlákna s vysokým modulem a kovová vlákna ve množství ne vyšším než hmotnostně 50 % a s výhodou ne vyšším než hmotnostně 30 %, vztaženo na hmotnost hmoty jako celku.