



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

204 936

Int.Cl.³

3(51) C 08 L 67/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(1) AP C 08 L/ 2379 193
241,876

(22) 05.03.82
(32) 09.03.81

(44) 14.12.83
(33) US

(1) siehe (73)
(2) SILBERBERG, JOSEPH;US;
(3) STAUFFER CHEMICAL CO., NEW YORK, US
(4) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60384/12/20 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

54) MISCHUNGEN AUS EINEM POLYESTERHARZ UND EINEM STOSSFESTEN INTERPOLYMER

57) Die Erfindung betrifft Mischungen aus einem Polyesterharz und einem stoßfesten Interpolymer. Ziel der Erfindung ist, die Stoßfestigkeit von Polyesterharzen zu verbessern. Erfindungsgemäß bestehen die Mischungen aus (1) einem Polyesterharz und (2) aus einem aus vernetzten (Meth)akrylat, vernetztem Styren-Akrylnitril und unvernetzten Styren-Akrylnitril-Polymerbestandteilen bestehendem stoßfestem Interpolymer. Das Interpolymer enthält etwa 5 Masse-%... etwa 50 Masse-% der (Meth)akrylat-Komponente, etwa 5...35 Masse-% der vernetzten Styren-Akrylnitril-Komponente und etwa 15...90 Masse-% der unvernetzten Styren-Akrylnitril-Komponente. Das Masseverhältnis von Polyesterharz:Interpolymer beträgt 10:90 bis etwa 90:10.

237916 3

-1-

A P COBL/237 916

60 384 12

29.9.82

Mischungen aus einem Polyesterharz und einem stoßfesten Interpolymer

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Mischungen eines Polyesterharzes wie etwa Polybutylen- oder Polyethylenterephthalat mit einem stoßfesten Interpolymer. Diese Mischungen finden als Rohmaterial bei der Herstellung von Formteilen Verwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Auf der Reaktion von aliphatischen oder aromatischen Dikarbonsäuren und aliphatischen oder zyklialiphatischen Diolen basierende thermoplastische Polyesterharze sind robuste Werkstoffe, die vor allem als Spritzgußwerkstoff bei der Herstellung von Formteilen mit guter Abrieb- und Verschleißfestigkeit Verwendung finden. Es sind verschiedene Versuche unternommen worden, die Stoßfestigkeit derartiger Werkstoffe zu verbessern. So wird beispielsweise in der US-PS Nr. 3 919 353 nach L. Castelnuevo et al. vorgeschlagen, das Polyesterharz mit einem vernetzten Polymer zu mischen, welches eine Übergangstemperatur der zweiten Ordnung von weniger als 0 °C aufweist und welches polaren und/oder polarisierbaren Monomeren oder Gruppen aufpolymerisiert wird bzw. diese enthält. Beispiele für derartige Polymere sind Polybutadien, Butadien-Styren-Kopolymere, Butadien-Akrylnitril-Kopolymere, Ethylen-Propylen-Kautschuke, Polyisobuten und Polyisopren. Beispiele für polare Pflropfmonomere oder polarisierbare Gruppen sind die Akryl- und Methakrylester, Vinylazetat, Akrylnitril, Styren und die Alkylstyrene.

Es sind verschiedene auf Akrylat basierende Mehrstufen-Interpolymere bekannt, die sich von dem von Castelnuevo et

-1.0KT.1982*028460

al. vorgeschlagenen stoßfesten Additiv unterscheiden. Beispielsweise schlagen R. P. Fellmann et al. in der US-PS Nr. 3 655 826 ein als Stoßfestigkeitsverbesserer für eine Reihe von thermoplastischen Polymeren brauchbares Dreistufen-Interpolymer vor, wobei allerdings keinerlei thermoplastische Polyesterharze als Beispiel für ein geeignetes Substratharz angegeben werden. Ein weiteres aus Akrylat, Styren und Akrylnitril-Komponenten bestehendes Dreistufen-Interpolymer wird in der US-PS Nr. 3 944 631 nach A. J. Yu et al. beschrieben. Dieses Interpolymer ist in der Fachliteratur als ein stoßfestigkeitsverbesserndes Additiv für Polykarbonatharze (US-PS Nr. 4 148 842), für Mischungen aus chloriertem Vinylchlorid und Vinylchlorid-Polymeren (US-PS Nr. 4 160 793) und für Vinylchlorid-Polymere (US-PS Nr. 4 168 285) beschrieben worden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuartigen thermoplastischen Polyesterharzen mit verbesserter Stoßfestigkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Komponenten aufzufinden, die in Mischung mit den Polyesterharzen deren Stoßfestigkeit verbessern.

Erfindungsgemäß besteht die neue Mischung aus

- (1) einem thermoplastischen Polyesterharz wie etwa Polybutylen- oder Polyethylenterephthalat und
- (2) einem aus vernetztem (Meth)akrylat, vernetztem Styren-Akrylnitril und unvernetztem Styren-Akrylnitril-Polymerkomponenten bestehenden stoßfesten Interpolymer.

Die Interpolymer-Zusammensetzung ist in der US-PS Nr. 3 944 631 nach A. J. Yu et al. beschrieben worden. Überwiegt der Anteil an Polyesterharz in der Mischung, dann fungiert das Interpolymer als Stoßfestigkeitsmodifikator und Verarbeitungshilfsmittel für das normalerweise robuste, aber doch verhältnismäßig stoßempfindliche Polyesterharz. Bei relativ hohen Interpolymer-Anteilen fungiert das Polyesterharz gegenüber einem alleinigen Vorhandensein von Interpolymer als Modifikator zur Steigerung der Festigkeit und des Mischungsmoduls, wobei gleichzeitig günstige Werte für Wärmebeständigkeit, Dehnung und Stoßfestigkeit gewährleistet werden.

Die Gemenge der vorliegenden Erfindung enthalten

- (1) ein Polyesterharz und
- (2) ein aus vernetztem (Meth)akrylat, vernetztem Styren-Akrylnitril und unvernetzten Styren-Akrylnitril-Polymerkomponenten bestehendes stoßfestes Interpolymer.

Der Begriff "Polyester"harz, wie er im vorliegenden Text verwendet wird, soll jene thermoplastischen Polyesterharze umfassen, die mittels der Kondensationspolymerisation von aliphatischen oder aromatischen Dikarbonsäuren und aliphatischen oder zyklialiphatischen Diolen hergestellt werden. Derartige Stoffe sind weithin bekannt, entsprechende Beschreibungen sind in der Literatur an einer Reihe von Stellen wie etwa in der "Modern Plastics Encyclopedia", 1977 - 1978, Seiten 56, 61 und 62 wie auch im "Handbook of Plastics and Elastomers", herausgegeben von C. A. Harper, McGraw-Hill, Inc., 1975, Seiten 1- 87 und 88 zu finden. Repräsentative Polymere dieses Typs sind Polyethylen- und Polybutylenterephthalat. Zu den im Handel erhältlichen Harzen dieses Typs gehören die unter den nachstehenden Handelsnamen verkauften Erzeugnisse: VALOX, CELANEX und GAFITE. Das zum Einsatz im

Rahmen der vorliegenden Erfindung ausgewählte Polyesterharz kann jedweden der üblicherweise in derartigen Harzen verwendeten Zusatzstoffe einschließlich Füllstoffe (z. B. Glas, Talk, Ton, Glimmer, Calciumkarbonat, Wollastonit, Kohlefasern, Mineralfasern usw.), Stoßfestigkeitsmodifikatoren, Antioxidantia usw. enthalten.

Mit der Begriffsbildung "stoßfestes Interpolymer aus vernetztem (Meth)akrylat, vernetztem Styren-Akrylnitril und unvernetzten Styren-Akrylnitril-Komponenten" soll jener Typ von Interpolymer-Zusammensetzungen umschlossen werden, wie er in der US-PS Nr. 3 944 631 nach A. J. Yu et al. beschrieben worden ist. Diese Interpolymer-Zusammensetzungen werden durch die nachstehende Art Dreistufen-Sequenzpolymerisationsverfahren gebildet:

1. Emulsionspolymerisation einer Monomergeladung (im Rahmen der vorliegenden Erfindung hier als "(Meth)akrylat" bezeichnet) aus mindestens einem Monomer aus der Gruppe der $C_2 \dots C_{10}$ -Alkylakrylate sowie aus $C_8 \dots C_{22}$ -Alkylmethakrylaten oder deren verträglichen Mischungen in einem wässrigen Polymerisationsmedium in Anwesenheit einer wirksamen Menge eines für einen derartigen Monomertyp geeigneten di- oder polyethylenischen ungesättigten Vernetzungsmittels, wobei die $C_4 \dots C_8$ -Alkylakrylate die in diesem Schritt bevorzugten (Meth)akrylat-Monomere darstellen;
2. Emulsionspolymerisation einer Monomergeladung aus Styren und Akrylnitril in einem wässrigen Polymerisationsmedium, ebenfalls in Anwesenheit einer wirksamen Menge eines für einen derartigen Monomertyp geeigneten di- oder polyethylenischen ungesättigten Vernetzungsmittels, wobei die genannte Polymerisation in Anwesenheit des Produktes aus

Schritt 1 durchgeführt wird, so daß das vernetzte (Meth)-akrylat und die vernetzten Styren-Akrylnitril-Komponenten ein Interpolymer bilden, in dem die jeweiligen Phasen einander umgeben und durchdringen und

3. entweder Emulsions- oder Suspensionspolymerisation einer Monomercharge aus Styren und Akrylnitril in Abwesenheit eines Netzmittels sowie in Anwesenheit des aus Schritt 2 hervorgegangenen Produktes. Auf Wunsch kann die Reihenfolge der Schritte 1 und 2 in der oben beschriebenen Vorgehensweise ausgetauscht werden.

Dieses in den erfindungsgemäßen Gemengen als stoßfeste Interpolymer-Komponente eingesetzte Produkt enthält im allgemeinen etwa 5...50 Masseprozent der oben bezeichneten vernetzten (Meth)akrylat-Komponente, etwa 5...35 Masseprozent der vernetzten Styren-Akrylnitril-Komponente und etwa 15...90 Masseprozent der unvernetzten Styren-Akrylnitril-Komponente. Es beinhaltet wenig Pfropfpolymerisation zwischen den Styren-Akrylnitril-Kopolymerkomponenten und der vernetzten (Meth)akrylat-Polymerkomponente. Weitere Details hinsichtlich dieses Typs von Polymerzusammensetzung können der US-PS Nr. 3 944 631 nach A. J. Yu et al. entnommen werden, auf welche hiermit als Bezugnahme verwiesen wird.

Die erfindungsgemäßen Gemenge können in Abhängigkeit von den im Endprodukt exakt gewünschten physikalischen Eigenschaften in Polyesterharz : Interpolymerharz-Masseverhältnissen von etwa 10 : 90 bis etwa 90 : 10 formuliert werden. Im allgemeinen sind Gemische aus Polyester und Interpolymer im Mengenverhältnis von etwa 30 : 70 bis etwa 70 : 30 weniger erwünscht, da diese Gemenge dazu neigen, einige der jeweils erwünschten Eigenschaften ihrer beiden Bestandteile zu verlieren. Daher werden am meisten Gemenge in den Verhältnissen

10 : 90 bis 30 : 70 und 70 : 30 bis 90 : 10 erwünscht.

Das Vermengen kann durch jedwede der weithin bekannten Polymer-Vermischungstechniken erfolgen, so etwa durch das Zweiwalzen- oder Banbury-Mischen, durch einfaches oder mehrfaches Schneckenpressen oder irgendeine andere Methode, die eine ausreichende Wärmemenge (z. B. 200...275 °C, vorzugsweise 225...250 °C) sowie den jeweiligen polymeren Bestandteilen (Polyesterharz und Interpolymer-Additiv) einen ausreichenden Schub vermittelt, um eine zufriedenstellende Vermengung im Sinne der vorliegenden Erfindung zu erreichen.

Ausführungsbeispiel

Die vorliegende Erfindung wird des weiteren durch die nachstehenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht.

Ausführungsbeispiele 1...9

Diese Ausführungsbeispiele illustrieren die Herstellung einer Anzahl von erfindungsgemäßen Gemengen sowie verschiedene ihrer physikalischen Merkmale.

Gemeinsam mit zwei Kontroll-Zusammensetzungen wurde eine Reihe von Gemengen aus Polyesterharz (Marke VALOX 310) und dem in der US-PS Nr. 3 944 631 nach A. J. Yu et al. beschriebenen Interpolymer-Typ zubereitet. Das Interpolymer enthielt 32 Masseprozent vernetztes Polybutylakrylat, 10 Masseprozent vernetztes Styren-Akrylnitril (Masseverhältnis 73 : 27) und 58 Masseprozent unvernetztes Styren-Akrylnitril Marke SCC - 1004 (im Masseverhältnis 73 : 27).

Der ausgewählte Bestandteil (im Falle des jeweiligen Kontroll-Laufes) bzw. die ausgewählten Bestandteile wurden zunächst

zwei Stunden lang bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Die nachstehend bezeichneten Proben wurden für die Zubereitung ausgewählt, bei den Mengenangaben handelt es sich um Masseanteile des ausgewählten Bestandteiles bzw. der ausgewählten Bestandteile.

Ausführungsbeispiele 1...9

Ausführungs- beispiel	Polyester (Marke VALOX 310)	(Marke SCC-1004)
1 (Kontrolle)	0	100
2	10	90
3	25	75
4	40	60
5	50	50
6	60	40
7	75	25
8	90	10
9 (Kontrolle)	100	0

Die Bestandteile wurden bei etwa 220 °C in einer Strangpresse miteinander vermengt, wobei die genannte Strangpresse einen Spritzgehäusedurchmesser von 2,5 cm, ein Länge : Durchmesser-Verhältnis von 20 : 1 und ein 3 : 1-Kompressionsverhältnis beim Pressen durch die Strangdüse einer Standard-Kegelschnecke mit 50 U/min aufwies. Die extrudierten Proben wurden über Nacht bei 90 °C getrocknet, bevor sie mittels Spritzguß zu Prüfbelägen verarbeitet wurden.

Nachfolgend sind die Strangpreß- und Spritzgußbedingungen für jede einzelne Probe angegeben:

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE 1...9

Extrusionsbedingungen

Ausf.- beisp.	Temperaturbereich Spritzgehäuse, °C	Temperatur Strangdüse, °C
1	217...220	200
2	215...232	220
3	215...235	222
4	225...255	230
5	225...255	230
6	225...255	218
7	225...255	225
8	225...255	225
9	225...255	220

Beim Spritzgießen betrug die Spritzgehäusetemperatur in den Ausführungsbeispielen 1...8 210°C, im Ausführungsbeispiel 9 betrug sie 250°C. Der Düsenheizer war etwa 50 % der Zeit in Betrieb. Die Spritzdruckeinstellung wurde bei jeder Probe adjustiert, um eine gute Formfüllung zu gewährleisten.

Für jedes Probestück wurden die nachstehenden physikalischen Merkmale ermittelt:

237916 3

-8-

Ausf.- beisp.	Zugfestig- keit ⁽¹⁾ (MPa)	Bruchdehnung ⁽¹⁾ (%)	Biegefestigkeit ⁽²⁾ (MPa)
1	33,3	123	51,3
2	34,0	141	54,8
3	37,0	144	59,9
4	40,6	43	65,4
5	42,5	53	68,1
6	46,1	168	77,1
7	49,9	237	80,5
8	53,7	392	90,8
9	56,0	444	94,2

(1) ASTM D-638 mit den folgenden Modifizierungen:
die Prüfstücke hatten einen Querschnitt von
0,32 cm x 0,32 cm und eine Meßlänge von 1,42 cm.

(2) ASTM D-790, Methode I, Vorgehensweise B.

Ausf.- beisp.	Biegemodul ⁽²⁾ (GPa)	Izod-Schlag- versuch ⁽³⁾ (J/m)	Schlagzerreiß- prüfung ⁽⁴⁾ (KJ/m ²)
1	1,66	641	421
2	1,69	566	498
3	1,78	150	452
4	1,88	112	393
5	1,97	91	320
6	2,12	85	305
7	2,25	75	305
8	2,40	69	284
9	2,51	43	301

(2) ASTM D-790, Methode I, Vorgehensweise B

(3) ASTM D-256, Methode A unter Verwendung eines 0,32 cm
starken Prüfstückes

(4) ASTM D-1822, Prüfstücktyp L

Ausf.- beisp.	Wärmeverformung ⁽⁵⁾ (°C)	Schmelzviskosität ⁽⁶⁾ (Poise)
1	75,5	3200
2	77	2900
3	75,5	---
4	72	2500
5	70	---
6	77	2600
7	70	---
8	56	3200
9	53	3800

(5) ASTM D-648, Messung bei 1,82 MPa auf dem Prüfstück.

(6) gemessen bei 1000 s^{-1} und 230°C in einer Kapillarrheometer-Zusatzausrüstung an einem ~~INSTRON~~ INSTRON-Spannungs-Dehnungs-Prüfgerät.

Die vorstehenden Ausführungsbeispiele beschreiben bestimmte Verkörperungen der vorliegenden Erfindung, sie schränken diese jedoch in keiner Weise ein. Der Schutzbereich für die vorliegende Erfindung wird in den nachstehenden Patentansprüchen dargelegt.

Erfindungsanspruch

1. Polymermischung, gekennzeichnet dadurch, daß sie (1) ein Polyesterharz und (2) ein aus vernetztem (Meth)akrylat, vernetztem Styren-Akrylnitril und unvernetzten Styren-Akrylnitril-Polymerbestandteilen bestehendes stoßfestes Interpolymer enthält.
2. Mischung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Interpolymer etwa 5 Masse-% bis etwa 50 Masse-% der (Meth)akrylat-Komponente, etwa 5...35 Masse-% der vernetzten Styren-Akrylnitril-Komponente und etwa 15...90 Masse-% der unvernetzten Styren-Akrylnitril-Komponente enthält.
3. Mischung nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie ein Polyesterharz : Interpolymer-Masseverhältnis von etwa 10 : 90 bis zu etwa 90 : 10 aufweist.
4. Mischung nach Punkt 1 oder Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Masseverhältnis von Polyesterharz zu Interpolymer entweder von etwa 10 : 90 bis etwa 30 : 70 oder von etwa 70 : 30 bis etwa 90 : 10 reicht.
5. Mischung nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der (Meth)akrylat-Komponente des Interpolymers um vernetzte $C_2...C_{10}$ -Alkylakrylate, um vernetzte $C_8...C_{22}$ -Alkylmethakrylate oder um deren verträgliche Gemische handelt.
6. Mischung entweder nach Punkt 1 oder nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der (Meth)akrylat-Komponente des Interpolymers um ein vernetztes $C_4...C_8$ -Alkylakrylat handelt.

237916 3 - ¹¹10a -

60 384 12

29.9.82

7. Mischung nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Polyesterharz um Polyethylenterephthalat handelt.
8. Mischung nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei dem Polyesterharz um Polybutylenterephthalat handelt.