



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228514
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 22 07 81

(21) [PV 5597-81]

(32) [31] [33] Právo přednosti od 11 08 80
(176887) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 08 86

(51) Int. Cl.³
C 08 L 33/12//
C 08 L 33/08
C 08 L 25/12

(72)

Autor vynálezu

SILBERBERG JOSEPH, BROOKLYN, NEW YORK (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, DOBBS FERRY, NEW YORK
(Sp. st. a.)

(54) Rázově houževnatá směs, odolná proti povětrnosti

1

Vynález se týká směsí akrylového polymeru, jako je polymethylmethakrylátová pryskyřice, a rázově houževnatého interpolymery. Směsi mohou být použity pro vytváření výrobků odolných proti povětrnosti a rázově houževnatých.

Akrylové polymery, jako jsou polymethylmethakrylátové pryskyřice, mají dobré optické vlastnosti, výbornou odolnost proti povětrnosti a dobrou pevnost v tahu a v ohybu. Nalézají použití v rozličných aplikacích, mezi které patří stavební panely, výbava karosérie automobilů, venkovní nábytek, části plováren atd. Rázová houževnatost nemodifikovaných akrylových pryskyřic je však velmi nízká a předem vylučuje použití těchto pryskyřic v určitých aplikacích, kde je vyžadován vyšší stupeň rázové houževnatosti.

V nedávné době bylo v patentu USA č. 3 655 826 (R. P. Fellmann a d.) navrženo mísit různé termoplastické polymery (včetně akrylových pryskyřic, viz sloupec 8, ř. 11 až 13) a tříložkový rázově houževnatý interpolymery na bázi akrylového elastomeru. V tomto patentu se uvádí, že výběr třetí fáze interpolymery je rozhodující, a navrhuje se, že v případě, že je žádoucí rázová modifikace, má být třetí složkou methakrylát nebo akrylát (viz sloupec 5, ř. 65 až 70).

2

Předpokládaný vynález se týká směsi, rázově houževnaté a odolné proti povětrnosti, sestávající z

1. 75 až 5 % hmotnostních polymethylmethakrylátu a

2. 25 až 95 % hmotnostních rázově houževnatého interpolymery připravitelného z 5 až 50 % hmotnostních zesíťovaného C₄—C₈ alkylakrylátu, 5 až 35 % hmotnostních zesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril a 15 až 90 % hmotnostních nezesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril.

Tento typ interpolymery je podrobněji popsán v patentu USA č. 3 944 631 autora A. J. Yu a d. Je popsán ve známém stavu jako vhodné aditivum pro polykarbonátové pryskyřice (patent USA č. 4 148 842 A. J. Yu a d.), pro směsi chlorovaného polyvinylchloridu a polyvinylchloridu (patent USA č. 4 160 793 P. Krafta a d.) a pro polymery vinylchloridu (patent USA č. 4 168 285).

Detaily, týkající se struktury polymethylmethakrylátu a způsobu jeho přípravy, jsou dostupné z mnoha pramenů, například Modern Plastics Encyclopedia (1977 — 1978) str. 9 až 10, Handbook of Plastics and Elastomers, C. A. Harper, McGraw-Hill, Inc. 1975, str. 1 až 71 a 1 až 75, a Polymers and Resins, B. Golding, Van Nostrand Co., 1959, str. 448 až 462.

Rázově houževnatý interpolymerní, obsahující zesíťovaný akrylát, zesíťovaný styren-akrylonitril a nezesíťovaný styren-akrylonitril, má zahrnovat typy interpolymerních kompozic, popsaných v patentu USA čís. 3 944 631 autora A. J. Yu a d. Tyto interpolymerní kompozice vznikají trojstupňovou postupnou polymerací tohoto typu:

1. emulsní polymerace monomerní násady alespoň jednoho C_4-C_8 akrylakrylátu ve vodném polymeračním médiu v přítomnosti účinného množství vhodného di- nebo polyethylenicky nenasyčeného zesíťovačla pro tento typ monomeru,

2. emulsní polymerace monomerní násady styrenu a akrylonitrilu ve vodném polymeračním médiu, rovněž v přítomnosti účinného množství vhodného di- nebo polyethylenicky nenasyčeného zesíťovačla pro tyto monomery, přičemž se polymerace provádí v přítomnosti produktu z prvního stupně tak, že zesíťovaný akrylát a zesíťovaný styren-akrylonitril vytvoří interpolymerní, kde se jednotlivé fáze navzájem obklopují a prostupují, a

3. emulsní nebo suspenzní polymerace monomerní násady styrenu a akrylonitrilu v nepřítomnosti zesíťovačla a v přítomnosti produktu druhého stupně. Je-li to žádoucí, je možno pořadí stupňů 1 a 2 zaměnit.

Získaný produkt, který se používá jako rázově houževnatý interpolymerní komponenta směsí podle tohoto vynálezu, obsahuje 5 až 50 % hmotnostních zesíťované akrylátové složky, 5 až 35 % hmotnostních zesíťované styren-akrylonitrilové složky a 15 až 90 % hmotnostních nezesíťované styren-akrylonitrilové složky. Obsahuje malé množství roubovaného kopolymeru, vzniklého mezi styren-akrylonitrilovými kopolymery a zesíťovaným akrylátem. Další podrobnosti, týkající se tohoto typu polymerních kompozic, lze nalézt v patentu USA č. 3 944 631 A. J. Yu a d.

Směsi podle vynálezu jsou formulovány ve hmotnostním poměru akrylové pryskyřice k interpolymernímu aditivu 75:25 až 5:95 v závislosti na přesných fyzikálních vlastnostech, požadovaných u konečného produktu. Výhodné rozmezí je od 60:40 do 20:80. Mísení lze provádět jakýmkoli známým způsobem pro polymery, například na dvouválcovém hnětači nebo na hnětači Brantbury, vytlačování v jednošnekovém nebo vícešnekovém stroji nebo jiným způsobem,

při kterém se používá dostatečné teploty [například 175 až 300, výhodně 200 až 250 °Celsia] a stříhového namáhání polymerních složek (akrylové pryskyřice a interpolymerní přísady), vedoucího k získání uspokojivé směsi podle tohoto vynálezu.

Směsi podle vynálezu mohou rovněž obsahovat kterákoli běžná funkční aditiva, používaná obvykle pro akrylové polymerní kompozice, zahrnující plniva, barviva, maziva, látky zpomalující hoření apod.

Předkládaný vynález je dále ilustrován příklady, které však neomezují jeho rozsah. V příkladech 2 až 5 je použito interpolymerního stejného složení jako v příkladu 1.

Příklad 1

Tento příklad slouží k ilustraci rázové houževnatosti, tvrdosti, tahových a ohybových vlastností pro směsi obchodně dostupného polymethylmethakrylátu (PMMA, LUCITE 147 K, E. J. duPont de Nemours and Co.) a výše popsaného rázově houževnatého interpolymerního. Interpolymerní obsahuje 32 % hmotnostních zesíťovaného polybutylakrylátu, 10 % hmotnostních zesíťovaného styren-akrylonitrilu a 58 % hmotnostních nezesíťovaného styren-akrylonitrilu.

Vzorky č. 2 až 5 byly míseny vytlačováním při teplotě 221 až 232 °C a otáčkách 90 min⁻¹ v běžném vytlačovacím stroji s jednostupňovým šnekem s kompresním poměrem 2:1. Vzorky č. 1 a 6 jsou kontrolní.

Vzorek	Složení (% hmotnostní)
1	100 % interpolymerní
2	20 % PMMA/80% interpolymerní
3	40 % PMMA/60% interpolymerní
4	50 % PMMA/50% interpolymerní
5	60 % PMMA/40% interpolymerní
6	100 % PMMA

Vzorky č. 1 až 6 se pak suší přes noc při 90 °C a vstřikují (na vstřikovacím stroji fy Boy Company o kapacitě 28 g) při 190 až 200 °C s teplotou formy nastavenou na 54 °C. Rychlost šneku se nastaví na „pomalý chod“, zadní tlak je mírný a vstřikovací tlak je nastaven na 34. V cyklu je doba vstřikování 10 s a doba návratu šneku 20 s.

Získané zkušební destičky se zkoušejí a získají se tyto hodnoty fyzikálních vlastností:

Vzorek	% PMMA	Rázová houževnatost	
		padající hrot (1) [J/m]	rázová zkouška (2) Izod [J/m]
1	0	> 6410	641
2	20	> 6410	395
3	40	5230	176
4	50	2030	85
5	60	1180	64
6	100	< 800	21

- (1) Zkouška se provádí spouštěním hrotu o hmotnosti 1,8 kg a s vrcholem o průměru 1,60 cm z různých výšek na vstříkovanou destičku o tloušťce 0,32 cm na podložce o průměru 2,22 cm. Pak se vypočte průměrná energie rozpadu.
- (2) ASTM D-256, metoda A, zkušební tělíska o tloušťce 0,32 cm.

Vzorek	% PMMA	Rázová houževnatost	
		obrácená vrubová rázová zkouška Izod (3) [J/m]	Tah rázem (4) [KJ/m ²]
1	0	2355	435
2	20	1484	174
3	40	769	202
4	50	475	80
5	60	406	61
6	100	176	27

- (3) ASTM D-256, metoda E, zkušební tělíska o tloušťce 0,32 cm, zkušební tělísko je umístěno v opačném směru.
- (4) ASIM D-1822, vzorek typu L.

Ze získaných údajů vyplývá, že zvýšením množství interpolyméru (a odpovídajícím snížením množství polymethylmetakrylátu) u vzorků 2 až 5 se získá směs o zlepšené rázové houževnatosti.

Vzorek	% PMMA	Barcolova tvrdost (5)	
		okamžitá	Po 10 s
1	0	48	28
2	20	60	43
3	40	66	55
4	50	75	66
5	60	80	70
6	100	92	87

- (5) Měřeno na Barcolově vlačovacím přístroji (Model No. GYZJ 935) postupem navrženým v instrukční příručce, vydané společností Barber-Coleman Co., Rockford, USA.

Z těchto údajů vyplývá, že přítomnost polymethylmethakrylátu příznivě ovlivňuje tvrdost směsi.

Vzorek	% PMMA	Tahové vlastnosti	
		pevnost v tahu při přetržení (6) [MPa]	maximální prodloužení (6) [%]
1	0	32,4	120
2	20	42,7	120
3	40	49,6	130
4	50	55,1	120
5	60	59,9	98
6	100	N. A.	N. A.

- (6) ASTM D-638, zkušební tělísko typu I.

Přítomnost polymethylmethakrylátu příznivě ovlivňuje pevnost směsi. Hodnoty pro vzorek 6 se nepovažují za spolehlivé vzhledem k přetržení v oblasti upnutí, vyplývající z křehkosti zkušebních tělísek.

Vzorek	5 % PMMA	6 Ohybové vlastnosti	
		pevnost v ohybu (7) [MPa]	ohybový modul (7) [GPa]
1	0	52,7	1,69
2	20	69,6	2,07
3	40	81,3	2,56
4	50	90,9	2,54
5	60	99,9	2,72
6	100	131,6	3,36

(7) ASTM D-790, metoda I, postup B.

Větší ohybová pevnost a modul (tuhost) se projevuje, je-li ve směsích zvýšeno procento polymethylmethakrylátu.

Příklad 2

Tento příklad slouží k ilustraci vlivu podmínek mísení, jako je teplota zásobníku a velikost stříhu, na rázovou houževnatost,

měřenou zkouškou Izod u směsi 70 % hmotnostních rázově houževnatého interpolymery a 30 % hmotnostních polymethylmethakrylátu (LUCITE 40 fy DuPont). 250 g podíly jednotlivých směsí se mísí v roztaveném stavu v malé diskontinuální míchačce (PREP MIXER TM společnosti Brabender) za níže popsaných podmínek. Doba míchání se mění nepřímo úměrně rychlosti otáčení, aby zůstal celkový počet otáček konstantní.

Vzorek	Rychlost stáčení [min ⁻¹]	Celková doba mísení [min]	Rovnovážná teplota zásobníku [°C]
1	50	7	205
2	50	7	232
3	50	7	258
4	25	14	235
5	75	4,6	250

Vzorek	Rovnovážný kroučicí moment [N . m]	Rázová zkouška Izod [J/m]
1	132	112
2	70	80
3	36	75
4	46	85
5	67	96

Z těchto údajů vyplývá, že diskontinuální míchání s vysokými hodnotami stříhu a poněkud drsnější teplotní podmínky během míchání mají spíše nepříznivý vliv na rázovou pevnost Izod směsí. Měnění stříhového napětí však tento vliv nemá, pokud se zachová konstantní celkový počet otáček.

Příklad 3

Tímto příkladem se zkoumá zbarvování směsí podle vynálezu, včetně směsí pigmentovaných kysličníkem titaničitým, vlivem ultrafialového záření.

Vzorky se připraví mísením látek při 200°

Celsia a rychlosti otáčení 50 min⁻¹ po dobu 10 min. v malé diskontinuální míchačce a pak se lisují na homogenní zkušební destičky, které obsahují rutilový pigment TiO₂ v množství 6 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů vzorku. Vzorky se pak umístí do přístroje s vysoce výkonnou baktericidní lampou (30 W) do vzdálenosti 3,2 cm od lampy na různě dlouhou dobu, uvedenou níže, a na konci této doby se měří změna zbarvení oproti neexponovanému kontrolnímu zkušebnímu tělísku ze stejného vzorku na kolorimetru zn. Hunter. Nižší hodnoty označují méně barvené zkušební tělísko.

Vzorek	Změna zbarvení oproti neexponovanému zkušebnímu tělísku (1)		
	1 den	4 dny	5 dní
100% interpolymmer	13,7	17,4	19,2
20% PMMA/80% interpolymmer***	12,2	—	18,1
50% PMMA/50% interpolymmer*	9,9	13,2	—
50% PMMA/50% interpolymmer**	10,0	12,9	—
50% PMMA/50% interpolymmer***	9,6	13,3	—

* TiO₂ přidán k interpolymerní fázi před smísením s PMMA.

** TiO₂ přidán k fázi PMMA před smísením s interpolymmerem.

*** TiO₂ přidán po smísení interpolymmeru a PMMA.

(1) Měřeno na diferenčním kolorimetru HUNTERLAB (model č. D 25D2) podle normy ASTM D-1925 s tou výjimkou, že tyto hodnoty vyjadřují změnu zbarvení (ΔE) spíše než jednotky indexu žlutosti, navržené v uvedené normě ASTM.

Ze získaných údajů vyplývá, že polymethylmethakrylát zlepšuje odolnost směsí vůči zbarvení ultrafialovým zářením a že odolnost směsi vůči ultrafialovému záření není příliš ovlivněna tím, do které fáze se přidává kysličník titaničitý.

Příklad 4

Tento příklad slouží k ilustraci vlivu zpracovatelských podmínek na rázovou houževnatost směsi 70 % hmotnostních rázově houževnatého interpolymmeru a 30 % hmot-

nostních polymethylmethakrylátu (LUCITE 147 K fy Du Pont).

Směsi se připravují vytlačováním při různých teplotách zásobníku v rozmezí 177 až 265 °C, a při různých rychlostech otáčení šneku (40 až 120 min⁻¹). Používá se jednoduchý šnek o kompresi 2:1 a průměru 2,54 cm. Vytlačovaná zkušební tělíska se pak vstříkují při 200 až 220 °C do formy o teplotě 54 °C. Na taveninu se neaplikuje žádný zadní tlak a celková doba cyklu je 30 s.

Vzorek	Rychlost šneku [min ⁻¹]	Teplota zásobníku [°C]
1	80	177
2	80	199
3	40	221
4	60	221
5	80	221
6	100	221
7	120	221
8	80	243
9	80	265

Vzorek	Padající hrot* [J/m]	Rázová zkouška hod.* [J/m]
1	2510	123
2	3200	128
3	2830	123
4	3680	139
5	4320	166
6	4380	155
7	4010	187
8	3790	187
9	3260	187

Vzorek	Obrácená rázová zkouška Izod* [J/m]	Tah rázem* [KJ/m ²]
1	481	114
2	908	105
3	491	124
4	561	122
5	587	120
6	539	111
7	705	130
8	833	132
9	732	120

* Použijí se stejné postupy jako u odpovídajících zkoušek v příkladu 1.

Ze získaných údajů vyplývá, že pro zkoumané směsi za vytlačovacích podmínek platí obecný trend, že rázová houževnatost je optimální při středních až vysokých teplotách a rychlostech šneku a že nedostatečná hodnota teploty a stříhu neumožňuje směsi rozvinout plný potenciál své rázové houževnatosti.

Příklad 5

Tento příklad slouží k ilustraci lesku a zbarvení směsi 50% hmotnostních rázové houževnatého interpolymery a 50 % hmotnostních polymethylmethakrylátu (LUCITE 147 fy Du Pont), který byl navíc pigmento-

ván 6 hmotnostními díly kysličníku titaničitého na 100 hmotnostních dílů interpolymery a polymethylmethakrylátu.

Zkušební tělíska ze směsi se vyrobí lisováním při 188 °C na tloušťku 0,08 cm poté, co směs byla míchána při 220 °C a rychlosti 30 min⁻¹ v malé diskontinuální míchačce. Lisovaná zkušební tělíska se vystaví expozici v přístroji simulujícím zrychlené stárnutí s xenonovým obloukem při 50% relativní vlhkosti s 18 minutovou vodní sprchou každé 2 hodiny. V tabulce jsou uvedena čtení změn zbarvení vzorku s časem ve srovnání s obchodně dostupnými rázově houževnatými akrylovými polymery různého chemického složení.

Hodiny	Změna zbarvení vzhledem k neexponovanému zkušebnímu tělísku (1)	
	směs interpolymery/PMMA	obchodní akrylový polymer
46	0,8	0,7
209	1,2	0,7
378	1,0	1,0
515	1,1	1,0
682	1,1	1,2
851	1,4	1,3
1014	1,1	1,6
1301	1,3	1,9
2052	1,4	1,8

(1) Měřeno na diferenčním kolorimetru HUNTERLAB (model č. D25D2) podle normy ASTM D-1925 s tou výjimkou, že tyto hodnoty vyjadřují změnu zbarvení (ΔE) spíše, než jednotky indexu žlutosti navržené uvedenou normou.

Získané údaje ukazují, že vlastnosti směsi, pokud jde o zachování zbarvení, jsou ekvivalentní obchodním akrylovým polymerům.

Hodiny	60° ztráta lesku (%) (2) směs interpolymery/PMMA	obchodní akrylový polymer
46	1	0
209	5	6
378	10	10
515	12	12
682	15	15
851	19	21
1014	26	38
1301	28	60
2052	39	76

(2) Měřeno přístrojem GARDNER (GLOS-GARD SYSTEM 60) podle normy ASTM D-523.

Ze získaných údajů vyplývá, že po více

než asi 1000 hodinách expozice za popsaných zkušebních podmínek je ztráta lesku větší pro obchodní akrylové polymery.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Rázově houževnatá směs, odolná proti povětrnosti, vyznačující se tím, že obsahuje

1.

75 až 5 % hmotnostních polymethylmethakrylátu a

2.

25 až 95 % hmotnostních rázově houževnatého interpolymery připravitelného z 5 až 50 % hmotnostních zesíťovaného C₄—C₈

alkylakrylátu, 5 až 35 % hmotnostních zesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril a 15 až 90 % hmotnostních nezesíťovaného kopolymeru styren-akrylonitril.

2. Směs podle bodu 1 vyznačující se tím, že hmotnostní poměr polymethylmethakrylátu k interpolymery je 60 : 40 až 20 : 80.

3. Směs podle bodu 1 vyznačující se tím, že jako zesíťovaný alkylakrylát obsahuje zesíťovaný butylakrylát.