



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 08 L 33/12
// C 08 L 51/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

634 592

⑳ Gesuchsnummer: 5365/78

⑦③ Inhaber:
American Cyanamid Company, Wayne/NJ (US)

㉒ Anmeldungsdatum: 17.05.1978

③⑩ Priorität(en): 18.05.1977 US 798200

⑦② Erfinder:
Roland Ralph DiLeone, Rowayton/CT (US)
Albert George Robustelli, Darien/CT (US)

㉔ Patent erteilt: 15.02.1983

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.02.1983

⑦④ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ **Formmasse mit ausgezeichneter Zähigkeit, Wärmebeständigkeit, Fliesseigenschaft und Beständigkeit gegen Spannungsrissbildung.**

⑤⑦ Die Formmasse enthält

(A) 70 bis 95 Gew.-% eines harzartigen Terpolymerisats
aus

65 bis 75 Gew.-Teilen Methymethacrylat,

18 bis 24 Gew.-Teilen Styrol und

2 bis 12 Gew.-Teilen Ethylacrylat

sowie dementsprechend

(B) 5 bis 30 Gew.-% Polybutadien, das mit

17 bis 22 Gew.-Teilen Methymethacrylat,

4 bis 7 Gew.-Teilen Styrol und

0 bis 3 Gew.-Teilen Ethylacrylat

gepfropft ist.

Das Verhältnis von Polybutadien zu gepfropftem Monomer in der Komponente (B) liegt im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 4.

Die Formmasse hat eine ausgezeichnete Zähigkeit, Wärmebeständigkeit, Fliesseigenschaft und Beständigkeit gegen Spannungsrissbildung. Sie kann zum Spritzgiessen von Präzisionsbauteilen, zum Formblasen sowie zur Wärmeformung verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Formmasse mit ausgezeichneter Zähigkeit, Wärmebeständigkeit, Flieseigenschaft und Beständigkeit gegen Spannungsrisssbildung, dadurch gekennzeichnet, dass sie

(A) 70 bis 95 Gew.-% eines harzartigen Terpolymerisats aus 65 bis 75 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 18 bis 24 Gew.-Teilen Styrol und 2 bis 12 Gew.-Teilen Ethylacrylat sowie dementsprechend

(B) 5 bis 30 Gew.-% Polybutadien, das mit 17 bis 22 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 4 bis 7 Gew.-Teilen Styrol und 0 bis 3 Gew.-Teilen Ethylacrylat gepfropft ist, wobei das Verhältnis von Polybutadien zu gepfropftem Monomer in der Komponente (B) im Bereich von 1:1 bis 4:1 liegt, enthält.

2. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) ein Terpolymerisat aus 73 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 22 Gew.-Teilen Styrol und 5 Gew.-Teilen Ethylacrylat ist.

3. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) ein Terpolymerisat aus 69,5 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 22,5 Gew.-Teilen Styrol und 8 Gew.-Teilen Ethylacrylat ist.

4. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) Polybutadien ist, das mit 19,6 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 5,4 Gew.-Teilen Styrol gepfropft ist.

5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Polybutadien zu gepfropftem Monomer 3:1 beträgt.

6. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie 80 Gew.-% der Komponente (A) und 20 Gew.-% der Komponente (B) enthält.

Die Herstellung thermoplastischer Formmassen aus verschiedenen Polymeren und kautschukartigen Latices ist bekannt. Im allgemeinen vermischt man hierzu die Polymeren mit dem gepfropften Kautschuk oder polymerisiert die verwendeten Monomeren zum jeweiligen Polymer in Gegenwart des Kautschuks.

In US-PS 3 354 238 wird beispielsweise eine Formmasse beschrieben, deren harzartige Phase aus Methylmethacrylat, Styrol und Acrylnitril zusammengesetzt ist, während sich die kautschukartige Phase aus mit Methylmethacrylat, Styrol und Acrylnitril gepfropftem Polybutadien zusammensetzt. Die entsprechenden Massen sollen klarer sein, eine bessere Wärmeformbeständigkeit aufweisen, über eine günstigere Schlagfestigkeit verfügen und bezüglich Farbe und Glanz sauberer aussehen. In ähnlicher Weise werden in US-PS 3 261 887 Formmassen beschrieben, die mit den oben erwähnten Formmassen praktisch identisch sind, jedoch kein Acrylnitril enthalten. Diese letztgenannten Massen weisen bei ihrer Verwendung als Formmassen eine Reihe annehmbarer Eigenschaften auf, verfügen jedoch über eine schlechte Beständigkeit gegen Spannungsrisssbildung und eine ungenügende Zugdehnung, während die Acrylnitril enthaltenden Massen gelblich sind und daher in immer stärker zunehmendem Masse abgelehnt werden. Darüber hinaus zeigte sich vor kurzem, dass Acrylnitril ein Karzinogen ist, so dass derartige Massen zur Herstellung von Nahrungsmittelverpackungen nicht in Frage kommen.

Es wurde nun gefunden, dass sich das in den aus US-PS 3 354 238 bekannten Formmassen enthaltene Acrylnitril in einem Ausmass ersetzen lässt, das die gesamten physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Massen nicht nachteilig beeinträchtigt und die auf die Gegenwart von Acrylnitril zurückzuführenden Nachteile umgeht. Solche Massen haben eine ausgezeichnete Zähigkeit, Wärmebeständigkeit, Flieseigenschaft

und Beständigkeit gegen Spannungsrisssbildung, so dass sich aus ihnen besonders gut Verpackungsmaterialien für Handelsprodukte, industrielle Erzeugnisse und Haushaltprodukte herstellen lassen.

5 Die erfindungsgemäße Formmasse mit ausgezeichneter Zähigkeit, Wärmebeständigkeit, Flieseigenschaft und Beständigkeit gegen Spannungsrisssbildung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie

(A) 70 bis 95 Gew.-% eines harzartigen Terpolymers aus 65 bis 75 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 18 bis 24 Gew.-Teilen Styrol und 2 bis 12 Gew.-Teilen Ethylacrylat sowie dementsprechend

(B) 5 bis 30 Gew.-% Polybutadien, das mit 17 bis 22 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 4 bis 7 Gew.-Teilen Styrol und 0 bis 3 Gew.-Teilen Ethylacrylat gepfropft ist, enthält.

Das Verhältnis von Polybutadien zu gepfropftem Monomer in der Komponente (B) liegt im Bereich von 1:1 bis 4:1.

Vorzugsweise enthalten die vorliegenden Massen 75 bis 85 Gew.-%, insbesondere 80 Gew.-%, der Komponente (A) und 15 bis 25 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-%, der Komponente (B).

Die vorliegenden Massen lassen sich herstellen, indem man das harzartige Terpolymer in dem jeweils gewünschten Mengenverhältnis mit dem gepfropften Polybutadien vermischt. Das harzartige Terpolymer kann durch radikalische Reaktion in Gegenwart eines Lösungsmittels in zwei Stufen gebildet werden, indem man das Monomergemisch in ein erstes Reaktionsgefäß einführt und darin bis zu einem Feststoffgehalt von etwa 20 bis 40% polymerisiert und das so erhaltene Material dann in einem zweiten Reaktionsgefäß zu Ende polymerisiert. Ein anderes Verfahren zur Herstellung der vorliegenden Massen besteht darin, dass man alle Monomeren unter Verwendung eines geeigneten Emulgiermittels in Gegenwart des Polybutadienkautschuks, vorzugsweise in Latexform, unter den Bedingungen der im folgenden näher erläuterten Pffropfpolymerisation interpolymerisiert.

Zur Herstellung des harzartigen Terpolymers und des gepfropften Polybutadiens kann irgendein bekanntes Verfahren verwendet werden. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung des Terpolymers jedoch, indem man die jeweils geeignete Konzentration an Monomeren in ein Lösungsmittel, wie Toluol, unter einer Monomerkonzentration von etwa 60 bis 80% einmischt. Als Katalysator kann man beispielsweise Benzoylperoxid oder Di-t-butylperoxid verwenden, und es kann in Gegenwart eines molekulargewichtsteuernden Zusatzes gearbeitet werden, beispielsweise eines Alkylmercaptans, wie n-Dodecylmercaptan, n-Octylmercaptan, t-Dodecylmercaptan oder Benzylmercaptan. Diese Polymerisation wird, wie bereits oben erwähnt, vorzugsweise zweistufig durchgeführt, indem man die Monomerlösung zuerst in ein erstes Reaktionsgefäß einführt und darin bei einer Temperatur von etwa 80 bis 110 °C über einen Zeitraum von etwa 12 bis 24 Stunden polymerisiert. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird dabei vorzugsweise so eingestellt, dass sich etwa 1 bis 3% Feststoffe pro Stunde ergeben. Im Anschluss daran überträgt man das in dieser ersten Stufe erhaltene Polymer vorzugsweise in ein zweites Reaktionsgefäß, beispielsweise einen Pffropfenströmungsreaktor, in dem die Umwandlung des Monomers zum entsprechenden Polymer zu Ende geführt wird. Am Ende dieser Reaktion beträgt der Feststoffgehalt im allgemeinen etwa 60 bis 70%. Bezogen auf das Gewicht der Monomeren kann mit Katalysatormengen von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsteilen gearbeitet werden. Der molekulargewichtsteuernde Zusatz lässt sich in ähnlichen Gewichtsmengen verwenden, und zwar ebenfalls wiederum bezogen auf das Gewicht der Monomeren.

Nach oder während der Bildung kann man dem Terpolymer Zusatzstoffe zugeben, wie Wärmestabilisatoren, Lichtstabilisatoren,

Antioxidationsmittel, Gleitmittel, Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe oder Farbstoffe.

Das gefropfte Polybutadien lässt sich in entsprechender Weise durch irgendein hierzu bekanntes Verfahren herstellen, beispielsweise durch radikalische Reaktion unter Verwendung der gleichen Katalysatoren, wie sie oben erwähnt wurden. Das Verhältnis von Polybutadien zu Monomer sollte innerhalb des oben angegebenen Bereichs liegen, wobei das Polybutadien in der fertigen Masse in der angeführten Konzentration vorhanden sein muss.

Harzartiges Terpolymer und gefropft Polybutadien lassen sich in jeder bekannten Weise miteinander vermischen, beispielsweise in einer Kugelmühle oder auf geheizten Walzen.

Vorzugsweise wird diese Mischoperation in einem sogenannten Verflüchtigungsextruder durchgeführt, wie er in Spalte, 15 3, Zeilen 3 bis 72 der US-PS 3 354 238 beschrieben ist.

Die erfindungsgemässen Massen lassen sich überall dort verwenden, wo besonderer Wert auf hohe Zähigkeit, Steifheit und Transparenz gelegt wird, und sie können zum Spritzgiessen von Präzisionsbauteilen, zum Formblasen sowie zur Wärmeformung von Behältern oder sonstigen Gegenständen verwendet werden.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert. Alle darin enthaltenen Teil- und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, sofern nichts anderes gesagt ist.

Beispiele 1–3

Aus folgenden Mengen der genannten Bestandteile stellt man drei verschiedene Monomerzusammensetzungen her:

1	2	3
78,5 Teile Methylmethacrylat	73,0 Teile Methylmethacrylat	69,5 Teile Methylmethacrylat
21,5 Teile Styrol	22,0 Teile Styrol	22,5 Teile Styrol
0,30 Teile Di-t-butylperoxid	5,0 Teile Ethylacrylat	8,0 Teile Ethylacrylat
0,050 Teile n-Dodecylmercaptan	0,30 Teile Di-t-butylperoxid	0,30 Teile Di-t-butylperoxid
	0,040 Teile n-Dodecylmercaptan	0,027 Teile n-Dodecylmercaptan

Im Anschluss daran polymerisiert man jede Monomerzusammensetzung nach einem zweistufigen Verfahren, indem man die jeweiligen Monomergemische einzeln in ein erstes Reaktionsgefäss eingibt und darin bei einer Temperatur von 90 bis 95 °C über eine Zeitdauer von 16 bis 20 Stunden bis zu einem Feststoffgehalt von 28 bis 30% polymerisiert. Die Umwandlungsgeschwindigkeit beträgt etwa 2,0% Feststoffe pro Stunde. Nach Erreichen des jeweiligen Feststoffgehalts überträgt man das in der ersten Stufe erhaltene Material in einen Pfpfenströmungsreaktor, in dem die Umwandlung des Monomers zum gewünschten Polymer beendet wird. Der Feststoffgehalt des fertigen Produkts beträgt 68 bis 70%.

Zur Herstellung einer Kautschukmasse vermischt man dann 75,0 Teile Polybutadien in Latexform mit 19,6 Teilen Methylmethacrylat und 5,4 Teilen Styrol. Das Verhältnis von Kautschuk zu Monomer beträgt 3:1. Sodann pfpft man die Monomeren auf das Polybutadien durch eine redox-gestartete Polymerisation bei Raumtemperatur über eine Zeitdauer von 5 bis 10 Stunden, wobei man, bezogen auf das Monomer, mit 0,05 Teilen t-Butylhydroperoxid, 0,6 Teilen Natriumformaldehydsulfoxylat, 27 ppm Ferrichlorid · 6H₂O und 127 ppm Ethylen-diamintetraessigsäure · 4 Na-Salz arbeitet.

20 Teile der in obiger Weise gebildeten Pfpfenkautschukmasse vermischt man sodann derart mit 80 Teilen einer jeden in obiger Weise hergestellten Polymermasse, dass sich am Ende ein Polybutadiengehalt von 15% ergibt. Diese Vermischung wird auf einem sogenannten Verdampfungsextruder bei einer Temperatur am Einlass von etwa 121 °C und am Auslass von etwa 316 °C unter einem Vakuum von 63,5 bis 68,6 cm Hg durchgeführt.

Die in obiger Weise hergestellten drei transparenten Massen werden dann zu einer Reihe von Prüfkörpern geformt, die man bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle I hervor.

Tabelle I

	Masse von Beispiel 1*	Masse von Beispiel 2	Masse von Beispiel 3
¹ Zugfestigkeit, kg/cm ²	492	478	429
¹ Dehnung, % bei der Steckgrenze	4,0	4,0	4,0
beim Bruch	10,9	15,8	23,3
¹ Biegefestigkeit, kg/cm ²	802	780	710
¹ Biegemodul, kg/cm ²	23 200	23 200	21 800
¹ Izod-Kerbschlagzähigkeit, cm · kg/cm ²	8,8	10,9	11,4
¹ DTL-Wert, 18,5 kg/cm ² , °C.	84	81	74
² Beständigkeit gegenüber Haarrissbildung (0,0% Spannung)	nicht in Ordnung	in Ordnung	in Ordnung
Spiralfluss (249 °C), cm Fliesslänge	59,7	68,6	71,1
² Zugdehnung, %	25,0	45,0	45,0
² Fallender Pfeil, cm · kg/cm ²	136	207	245
³ Wärmestabilität bei Extrusion bei 293 °C	0,26	0,16	0,05

¹ = Formprüfkörper

² = Folienprüfkörper – 0,5 mm

³ = % gebildetes restliches Methylmethacrylatmonomer

* = Vergleich

Beispiel 4

Das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei man zur Herstellung des gepfropften Polybutadiens jedoch 18,0 Teile Methylmethacrylat und 7,0 Teile Styrol verwendet. Man erhält ähnliche Ergebnisse.

Beispiel 5

Das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei man zur Herstellung des gepfropften Polybutadiens jedoch 22 Teile Methylmethacrylat und 4,0 Teile Styrol verwendet. Man gelangt wiederum zu einer hervorragenden Masse.

Beispiel 6

Das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei man das Terpolymer jedoch aus einer Monomerzusammensetzung aus 73,5 Teilen Methylmethacrylat, 24,5 Teilen Styrol und 2,0 Teilen Ethylacrylat herstellt, und das gepfropfte Polybutadien unter Verwendung einer Monomerbeschickung aus 17,37 Teilen Methylmethacrylat, 5,63 Teilen Styrol und 2,0

4

Teilen Ethylacrylat bildet. Man gelangt zu einer zähen, transparenten und starren Formmasse.

Beispiel 7

Das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren wird wiederholt, wobei man das harzartige Terpolymer jedoch aus einer Monomerbeschickung aus 66 Teilen Methylmethacrylat, 23 Teilen Styrol und 11 Teilen Ethylacrylat bildet. Man erhält wiederum
10 eine hervorragende Formmasse.

Beispiel 8

Das in Beispiel 2 beschriebene Verfahren wird wiederholt,
15 wobei man zum Pfropfen des Polybutadiens als Monomere jedoch 18,25 Teile Methylmethacrylat, 5,50 Teile Styrol und 1,25 Teile Ethylacrylat verwendet. Die Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Formmasse entsprechen der Formmasse von Beispiel 2.