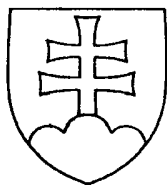


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(22) 07.03.94

(31) 93 02855

(32) 12.03.93

(33) FR

(43) 12.10.94

(86)

(21)

281-94

(13) A3

(51)

B 29 C 47/00,
45/00, B 29 K 33:04

(71) ELF ATOCHEM S.A., Puteaux (Hauts-de-Seine), FR;

(72) VUILLEMIN Bruno, Pau, FR;
HEIM Philippe, Pau, FR;

(54) **Nárazuvzdorná transparentná termoplastická kompozícia a výrobky z tejto kompozície**

(57) Nárazuvzdorná transparentná termoplastická kompozícia obsahujúca metylmetakrylátový polymér, ktorý má percentuálny podiel syndiotaktických triád vyšší alebo rovnaký ako 70 % a spevňovací aditív s viacvrstvovou štruktúrou, u ktorého prinajmenšom jedna z jeho vrstiev je tvorená akrylovým elastomérom. Táto kompozícia je transparentná, odolná voči nárazom a má dobré vlastnosti pri pôsobení tepla. Do rozsahu vynálezu tiež patria výrobky vytvorené z tejto kompozície.

NÁRAZUVZDORNÁ TRANSPARENTNÁ TERMOPLASTICKÁ KOMPOZÍCIA A VÝROBKY Z TEJTO KOMPOZÍCIE

Oblasť vynálezu

Vynález sa týka termoplastickej kompozície na báze polymetylmakrylátu (PMMA), ktorá má dobré mechanické vlastnosti (hlavne čo sa týka rázovej húževnatosti a pevnosti v ohybe) a dobrú tepelnú odolnosť, pričom si súčasne zachováva vynikajúcu transparentnosť. Do rozsahu vynálezu tiež patria výrobky na báze tejto kompozície, ktoré sú tepelne odolné a majú dobrú rázovú húževnatosť.

Doterajší stav techniky

Polymetylmakrylát, ktorý sa vyrába v priemyselnej mierke radikálovou polymeráciou, patrí v poslednej dobe medzi stále viac používané termoplastické materiály, čo pramení z jeho vynikajúcich optických vlastností (ako je lesk, veľmi vysoká transparentnosť zodpovedajúca prechodu svetla asi 92 % vo viditeľnej časti spektra) a ďalej pevnosti tohto materiálu, dobrej formovateľnosti za tepla, správaniu pri starnutí, odolnosti voči korózii a odolnosti voči činidlám vyskytujúcim sa v atmosfére a tiež vďaka ľahkosti, s ktorou je možné tento materiál spracovávať (ako je napríklad rezanie, leštenie, spájanie lepením, ohýbanie, atď.).

Vzhľadom k tomu, že je tento termoplastický materiál pevný, je i súčasne náchylný na praskanie v priebehu rôznych štádií svojej premeny a v priebehu transportovania na miesto, kde je používaný.

Zlepšenie rázovej húževnatosti je možné u tohto materiálu dosiahnuť prídavkom spevňovacích aditív na báze elastoméryných materiálov. Týmito aditívami sú zvyčajne polymérne látky, ktoré

majú viacvrstvovú štruktúru, pričom prinajmenšom jedna z týchto vrstiev je tvorená elastomérou fázou, ktorej index lomu je upravený tak, aby bol získaný transparentný materiál.

Uvedené aditívy sa pridávajú do tohto materiálu v rôznych množstvách. Ak tento aditív obsahuje elastoméru fázou, pomocou ktorej sa dosahuje zlepšenie rázovej húževnatosti, potom sa tento aditív pridáva k pevnému termoplastickému materiálu takým spôsobom, aby bol dosiahnutý vhodný podiel elastoméru v konečnom produkte.

Avšak je treba poznamenať, že v tomto prípade sa zlepšenie rázovej húževnatosti dosiahne na úkor optických vlastností, mechanickej pevnosti ako je napríklad pevnosť v ohybe a správanie sa pri pôsobení tepla. Túto poslednú charakteristiku je možné stanoviť zmeraním teploty zmäkčenia Vicat, ktorá sa zistí napríklad podľa štandardnej metódy AFNORT T51021.

Termoplastické polyméry, pri ktorých boli dosiahnuté lepšie vlastnosti pri pôsobení tepla, sú z doterajšieho stavu techniky známe. Napríklad je možné v tomto smere uviesť metylmetakrylátové polyméry, ktoré boli modifikované chemicky, ako je napríklad imidácia a iné štatistické polyméry, ako sú napríklad metylmetakrylát/ α -metylstyren/N-cyklohexylmaleínimidové polyméry.

Avšak tieto polyméry nie sú odolné voči nárazom. Na vylepšenie tejto rázovej húževnatosti, ak sa súčasne vezme do úvahy vysoký index lomu týchto materiálov, ktorý je treba zachovať, je možné na získanie transparentných produktov použiť len také aditívy, v ktorých je elastoméru fáza polybutadiénového typu. Dobré vlastnosti pri starnutí sa však po tejto úprave u tohto uvedeného materiálu podstatne zhoršia.

Podstata vynálezu

Predmetom riešenia podľa uvedeného vynálezu sú vzhľadom na doterajší stav techniky také nové kompozície na báze

polymetylmetakrylátu (PMMA), u ktorých sa odstránia vyššie uvedené nedostatky a u ktorých sa dosiahne kombinácia vhodného správania sa pri pôsobení tepla, rázovej húževnatosti a pevnosti v ohybe s dobrou transparentnosťou, ktoré sú vlastné týmto materiálom, súčasne s vynikajúcimi vlastnosťami pri starnutí.

Podstata transparentnej termoplastickej kompozície podľa uvedeného vynálezu spočíva v tom, že pozostáva z polymetylmetakrylátu, ktorý má percentuálny podiel syndiotaktických triád vyšší ako 70 % alebo rovnaký a spevňovacieho aditívu s viacvrstvovou štruktúrou, u ktorého prinajmenšom jedna z jeho vrstiev je tvorená akrylovým elastomérom.

Pevným termoplastickým polymérom, ktorý je použitý podľa uvedeného vynálezu, je polymetylmetakrylát, ktorý je charakterizovaný percentuálnym podielom syndiotaktických triád prinajmenšom 70 %, pričom vo výhodnom vyhotovení podľa uvedeného vynálezu je tento podiel prinajmenšom 75 %. Tento polymér je možné pripraviť ľubovoľnou metódou známou z doterajšieho stavu techniky, ako je napríklad radikálová metóda vykonávaná pri nízkej teplote.

Zvlášť vhodný postup na prípravu PMMA s vysokým podielom syndiotaktických triád je uvedený vo francúzskej patentovej prihláške č. 2679239, kde je prihlasovateľom rovnaký prihlasovateľ ako pri predmetnom vynáleze. Tento postup spočíva v príprave PMMA aniónovou polymeráciou metylmetakrylátového monoméru, vo výhodnom vyhotovení v nepolárnom médiu a v prítomnosti iniciačného systému, ktorý je tvorený:

(1) iniciátorom všeobecného vzorca:

R — M

v ktorom

M znamená alkalický kov alebo kov alkalickéj zeminy a

R predstavuje alkylovú skupinu s priamym alebo rozvetveným reťazcom obsahujúcu 2 až 6 atómov uhlíka alebo arylovú alebo arylalkylovú skupinu, a

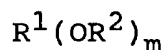
(2) alkoholátom alkalického kovu, ktorý obsahuje alkoxy skupinu všeobecného vzorca:



v ktorom

M' znamená alkalický kov a

R' je zvyšok všeobecného vzorca:



v ktorom R^1 predstavuje alkylovú skupinu obsahujúcu 1 až 6 atómov uhlíka s priamym alebo rozvetveným reťazcom, arylalkylovú skupinu alebo alkylarylovú skupinu,

R^2 znamená alkylénovú skupinu obsahujúcu 2 až 4 atómy uhlíka s priamym alebo rozvetveným reťazcom a

m je celé číslo 1, 2 alebo 3.

Uvedeným spevňovacím aditívom, ktorý je použitý v kombinácii so syndiotaktickým PMMA, môže byť ľubovoľný polymér s viacvrstvovou (≥ 2) štruktúrou, v ktorom prinajmenšom jedna vrstva pozostáva z elastoméru.

Z vyššie uvedeného je zrejmé, že podľa vynálezu je možné použiť produkt s dvoma vrstvami s morfológiou "mäkký/tvrдый podiel", u ktorého je elastoména prvá vrstva (stredová časť) hlavne tvorená produktom na báze polyalkylakrylátu a u ktorého je vonkajšia vrstva tvorená pevnou termoplastickou látkou pripravenou polymeráciou zmesi monomérov obsahujúcou prinajmenšom 50 % hmotnosti alkylmetakrylátu, ako je to napríklad uvedené vo francúzskom patente č. FR-A-2,092,389.

Tiež je možné podľa uvedeného vynálezu použiť aditív so

štruktúrou "tvrdý-mäkký-tvrdý podiel" uvedené vo francúzskom patente č. FR-A-2,159,822, v ktorom je neelastoména prvá fáza (stredová časť) tvorená polymérovým materiálom, pričom sa v prípade tejto časti vychádza z monomérov vybraných z látok použitých na prípravu pevného termoplastického polyméru a táto časť je použitá ako matrica, ku ktorej sa pridá aditív, medziľahlou elastomérou fázou je hlavne alkylakrylátstyrénový kopolymér a pri tvorbe konečnej fázy sa vychádza z monomérov, ktoré vytvoria pevný termoplastický polymér.

Ďalší aditív, ktorý je možné použiť podľa uvedeného vynálezu, je aditív uvádzaný v európskom patente EP-A-270865, pričom tento materiál predstavuje polymér s viacvrstvou štruktúrou pozostávajúci zo stredovej fázy (jadra) na báze zosieťovaného elastoméru, ktorý bol intenzívne premiešaný s akrylovou živicom, kde prípadne prvá vrstva uvedenej akrylovej živice je naštepená na polymér tvoriaci stredovú časť, druhá vrstva zosieťovaného elastoméru je naštepená na uvedenú prvú vrstvu živice a tretia vrstva akrylovej živice je naštepená na druhú vrstvu zo zosieťovaného elastoméru.

Konkrétne je možné uviesť, že uvedený aditív popísaný v európskom patente EP-A-270865 je tvorený 50 až 60 % hmotnosti centrálnej fázy, 0 až 55 % hmotnosti akrylovej živice tvoriacej prvú vrstvu, 20 až 50 % hmotnosti zosieťovaného elastoméru na vytvorenie druhej vrstvy a 15 až 35 % hmotnosti akrylovej živice na vytvorenie vonkajšej vrstvy.

V stredovej fáze je množstvo elastoméru napríklad v rozsahu od 0,01 % hmotnosti do 10 % hmotnosti.

V prípade akrylovej živice, použitej vo vyššie uvedenom dokumente, sa môže jednať o homopolymér alkylesterov kyseliny metakrylovej a/alebo o kopolymér týchto esterov a malým podielom alkyl a/alebo alkoxyalkylesterov akrylovej kyseliny, v ktorých alkylová skupina obsahuje 1 až 8 atómov uhlíka a/alebo sa môže jednať o vinylové monoméry, ako je napríklad styrén a jeho

deriváty. V kombinácii s metylmetakrylátom môže byť použitých 0 až 25 % hmotnosti akrylových esterov.

Uvedené zosieťované elastoméry je možné vybrať z produktov, ktorých teplota skleneného prechodu je rovná alebo nižšia ako 25 °C. Tieto elastoméry je možné získať napríklad z alkylnakrylátov alebo alkoxyalkylakrylátov, v ktorých alkylová skupina obsahuje 1 až 8 atómov uhlíka, alebo z monomérov obsahujúcich etylenickú nenasýtenú skupinu, ako je napríklad butadién alebo substituovaný butadién.

Kompozícia podľa uvedeného vynálezu môže napríklad obsahovať 40 až 99 % hmotnosti syndiotaktického PMMA a 1 až 60 % hmotnosti spevňovacieho aditívu, vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu obsahuje táto kompozícia 65 až 95 % hmotnosti PMMA a 5 až 35 % hmotnosti aditívu.

Tieto kompozície podľa uvedeného vynálezu môžu obsahovať i ďalšie zvyčajné aditívy, ako sú napríklad stabilizátory voči degradovaniu pôsobením oxidácie, tepla alebo ultrafialového žiarenia, ďalej farbivá, pigmenty a podobné ďalšie látky.

Tieto kompozície podľa uvedeného vynálezu je možné použiť hlavne na prípravu vytlačovaných fólií a výrobkov získaných vstrekovacím formovaním alebo iným spôsobom formovania, pričom tieto produkty majú dobrú tepelnú odolnosť a lepšiu nárazovú húževnatosť.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Transparentné nárazuvzdorné termoplastické živice podľa uvedeného vynálezu a ich postup prípravy budú popísané v nasledujúcich príkladoch vyhotovenia, ktoré majú len ilustratívny charakter a rozsah vynálezu nijako neobmedzujú.

Príklad 1

Podľa tohto príkladu bola spevnená termoplastická kompozícia pripravená zo 75 % hmotnosti syndiotaktického PMMA a 25 % hmotnosti spevňovacieho aditíva. Tento syndiotaktický PMMA bol získaný aniónovou polymeráciou, pričom sa postupovalo rovnakým spôsobom ako je uvedené v citovanej francúzskej patentovej prihláške č. 2679237. Vlastnosti tohto syndiotaktického PMMA boli nasledujúce:

Mn = 90 000

Index polydisperzity (PI) = 2,5

Podiel syndiotaktických triád = 78 %

Tg = 128 °C.

Ako spevňovací aditív bol použitý akrylový latex, ktorý mal strednú veľkosť častíc približne 200 nm a ktorý mal štvorvrstvovú štruktúru, pričom tento akrylový latex bol pripravený postupom podľa príkladu 2 uvedeným v európskom patente č. EP-A-270865. Získaná zmes bola vytlačovaná bežne známym spôsobom za účelom získania granulí. Z týchto granulí boli vstrekovacím formovaním pripravené testovacie vzorky, pričom u týchto vzoriek bola meraná rázová húževnatosť (štepová skúška Izod) a pevnosť v ohybe a súčasne bola zisťovaná teplota Vicat B.

Rázová húževnatosť (štepová skúška Izod) bola zisťovaná štandardnou metódou ISO Standard 180, pevnosť v ohybe (modul pružnosti v ohybe) bola meraná podľa štandardnej metódy ISO Standard R 378 a teplota Vicat B bola meraná pomocou štandardnej metódy AFNORT T51021:

Modul pružnosti = 1600 ± 10 MPa

Nárazová húževnatosť, štepová skúška Izod = 7 kJ/m²

Teplota Vicat B = 112 °C

Dobré vlastnosti pri starnutí.

Produkty boli transparentné.

Príklad 2

(Porovnávacie vyhotovenie)

Podľa tohto príkladu bola spevnená termoplastická kompozícia pripravená rovnakým spôsobom ako v príklade 1, pričom bol použitý rovnaký akrylový latex a rovnaké podiely jednotlivých zložiek.

Uvedeným termoplastickým polymérom bol PMMA, ktorý bol pripravený radikálovou metódou pri použití bežného postupu vykonávaného v suspenzii. Tento PMMA obsahoval percentuálny podiel syndiotaktických triád v rozmedzí od 50 % do 60 %.

Mechanické a tepelné vlastnosti boli stanovené na testovacích vzorkách rovnakým spôsobom ako v príklade 1 s nasledujúcimi výsledkami:

Modul pružnosti = 1410 ± 40 MPa

Rázová húževnatosť, štepová skúška Izod = 6 kJ/m²

Teplota Vicat B = 102 °C

Dobré vlastnosti pri starnutí.

Produkty boli transparentné.

Pri porovnávaní produktov podľa uvedených príkladov je zrejmé, že produkty podľa uvedeného vynálezu mali pri zachovaní rovnakej transparentnosti lepšie vlastnosti pri pôsobení tepla, vyšší modul pružnosti a nárazovú húževnatosť pri porovnávaní s produktmi s menším obsahom syndiotaktických triád u PMMA.

Ďalej boli vykonané testy, v ktorých bolo vykonané porovnanie produktov podľa uvedeného vynálezu, ktoré obsahovali PMMA s vysokou hodnotou T_g a vysokým obsahom syndiotaktických triád, s akrylovými termoplastickými polymérami s vysokou hodnotou T_g, ktoré však neboli syndiotaktické.

Príklad 3

Podľa tohto príkladu sa postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 1, pričom syndiotaktický PMMA bol nahradený čiastočne

imidovaným PMMA s hodnotou T_g 132 °C. Získaný produkt bol nepriesvitný.

Mechanické a tepelné vlastnosti boli merané rovnakým spôsobom ako v príklade 1, pričom výsledky boli nasledujúce:

Modul pružnosti = 1560 ± 20 MPa

Rázová húževnatosť, štepová skúška Izod = 3 kJ/m²

Teplota Vicat B = 114 °C.

Príklad 4

Podľa tohto príkladu sa postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 1, pričom syndiotaktický PMMA bol nahradený štatistickým metylmetakrylát/ α -metylstyren/N-cyklohexylmaleinimidovým kopolymérom, ktorý mal hodnotu T_g 134 °C. Získaný produkt bol nepriesvitný.

Mechanické a tepelné vlastnosti boli merané rovnakým spôsobom ako v príklade 1, pričom výsledky boli nasledujúce:

Modul pružnosti = 1590 ± 20 MPa

Nárazová húževnatosť, štepová skúška Izod = 4 kJ/m²

Teplota Vicat B = 115 °C.

Príklad 5

Podľa tohto príkladu sa postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 1, pričom táto kompozícia obsahovala 10 % hmotnosti stužovacieho aditívu a 90 % hmotnosti PMMA, ktorý bol získaný aniónovou polymeráciou a ktorého charakteristiky boli nasledujúce:

M_n = 60 000

Index polydisperzity (PI) = 2,4

Podiel syndiotaktických triád = 79 %

T_g = 128 °C.

Mechanické a tepelné vlastnosti tohto produktu sú uvedené v nasledujúcej tabuľke. Takto získaný produkt bol transparentný

a mal dobré vlastnosti pri starnutí.

Príklad 6

Podľa tohto príkladu sa postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 5 s tým rozdielom, že kompozícia obsahovala 70 % hmotnosti syndiotaktického PMMA.

Vlastnosti tohto produktu sú uvedené v nasledujúcej tabuľke. Takto získaný produkt bol transparentný a mal dobré vlastnosti pri starnutí.

Porovnávacie príklady 7 a 8

Podľa týchto príkladov sa postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 2 s tým rozdielom, že kompozícia podľa týchto príkladov 7 a 8 obsahovala v prvom prípade 90 % hmotnosti radikálov polymerovaného PMMA/10 % hmotnosti latexu a v druhom prípade 70 % hmotnosti radikálovo polymerovaného PMMA/30 % hmotnosti latexu. Takto získané produkty boli transparentné, pričom ich vlastnosti sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka

Príklad	PMMA	Tg (°C) (1)	Teplota Vicat B
5	syndiotaktický, 90 %	128	115
6	syndiotaktický, 70 %	128	111
7	porovnávací, radikálovo polymerovaný, 90 %	111	104
8	porovnávací, radikálovo polymerovaný, 70 %	111	101

Príklad	Mechanické vlastnosti (2)			Rázová húževnatosť Izod	
	Medza pevnosti v tečení (3) (MPa)	Pretiahnutie pri tečení (3) (%)	Modul pevnosti v ťahu (MPa)	Nevrubová rázová húževnat. (4) (J/m)	Nevrubová rázová húževnat. (5) (J/m ²)
5	65	6	3100	210	21 000
6	52	6	2600	566	57 000
7	58	4	3000	172	17 000
8	47	5	2500	558	56 000

- (1) T_g termoplastickej fázy
- (2) podľa štandardnej metódy NFT 51034
- (3) pevnosť (MPa) a predĺženie (%) na začiatku tečenia
- (4) štandardná metóda ASTM D256
- (5) štandardná metóda ISO 180

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Nárazuvzdorná transparentná termoplastická kompozícia, vyznačujúca sa tým, že obsahuje metylmetakrylátový polymér, ktorý má percentuálny podiel syndiotaktických triád vyšší ako 70 % alebo rovnaký a spevňovací aditív s viacvrstvou štruktúrou, u ktorého prinajmenšom jedna z jeho vrstiev je tvorená akrylovým elastomérom.

2. Nárazuvzdorná transparentná termoplastická kompozícia podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že obsahuje 40 % až 99 % hmotnosti metylmetakrylátového polyméru a 1 % až 60 % spevňovacieho aditívu.

3. Nárazuvzdorná transparentná termoplastická kompozícia podľa nároku 1, vyznačujúca sa tým, že u PMMA je obsah syndiotaktických triád vyšší alebo rovný 78 %.

4. Nárazuvzdorná transparentná termoplastická kompozícia podľa nárokov 1 až 3, vyznačujúca sa tým, že sa použije PMMA získaný aniónovou polymeráciou.

5. Nárazuvzdorná transparentná termoplastická kompozícia podľa nárokov 1 až 4, vyznačujúca sa tým, že spevňovací aditív obsahuje prinajmenšom jednu elastomérenú vrstvu na báze polyalkyl- alebo polyalkoxyalkyl- akrylátu, v ktorom alkylová skupina obsahuje 1 až 8 atómov uhlíka.

6. Tepelne odolný a nárazovo odolný výrobok vytvorený z kompozície podľa niektorého z predchádzajúcich nárokov 1 až 5.

7. Výrobky podľa nároku 6, získané vytlačovaním alebo vstrekaním alebo iným formovacím postupom.