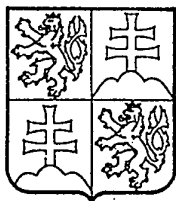


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 293

(11)

(13) B 2

(51) Int. Cl.⁵

C 08 L 23/06

C 08 L 25/12

C 08 L 23/16

(21) PV 3391-87.N

(22) Přihlášeno 12 05 87

(30) Právo přednosti od 14 05 86 (20433 A/86)
od 30 12 86 IT (22886 A/86)

(40) Zveřejněno 12 09 90

(45) Vydáno 08 07 92

(72) Autor vynálezu

CIGNA GUISEPPE, MANTOVA,
FASULO GIAN CLAUDIO, SAN SILVESTRO DI CURTATONE,
BIGLIONE GIANFRANCO, MANTOVA,
BORCHI ITALO, FERRARA
(IT)

(73) Majitel patentu

MONTEDIPE S. p.A., MILÁN (IT)

(54)

Zpevněný vysoce rázově houževnatý polymer styrenu se zlepšenými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi

(57)

Zpevněný vysoce rázově houževnatý polymer styrenu se zlepšenými fyzikálně mechanickými vlastnostmi, zejména rázovou houževnatostí při teplotě místnosti a při nižších teplotách a vysokou tažností, obsahující

a) 85 až 99,01 % hmotnostního kopolymeru styren-akrylo-nitril-(ethylen-propylen-dien), který obsahuje ethylen-propylen-dienový kaučuk dispergovaný v množství 5 až 45 % hmotnostních a b) 0,01 až 15 % hmotnostních polyolefinu zvoleného ze souboru zahrnujícího lineární nízkohustotní polyethylen, vysokohustotní polyethylen a polypropylen, vztaženo na výsledný polymer, přičemž hmotnostní poměr polyolefin/(polyolefin + olefinický kaučuk) leží v rozmezí od 0,1 do 0,7 a hmotnostní poměr (polyolefin + olefinický kaučuk)/(olefinický kaučuk + polyolefin + monomery) leží v rozmezí od 0,1 do 0,5.

Vynález se týká zpevněných vysoce rázově houževnatých styrenových polymerů vykazujících zlepšené fyzikálně-mechanické vlastnosti, zejména houževnatost a ohebnost, rázovou houževnatost při teplotě místnosti a při teplotách nižších než je teplota místnosti a tažnost.

Konkrétněji se vynález týká zpevněných vysoce rázově houževnatých styrenových polymerů vykazujících zlepšené fyzikálně-mechanické vlastnosti, zejména houževnatost a ohebnost, rázovou houževnatost při teplotě místnosti a při teplotách nižších než je teplota místnosti, které jsou obzvláště vhodné pro tváření vstřikováním nebo jiným tvářením za tepla na kompaktní nebo lehčené výrobky použitelné v obalové technice, pro výrobu zařízení pro domácnost, příslušenství pro automobily, při výrobě televizorů a jinde v elektronickém průmyslu, atd.

Styrenové polymery s vysokou rázovou houževnatostí se jak známo vyrábějí polymerací v bloku nebo kombinovanou polymerací v bloku s suspenzí roztoků polybutadienových nebo styrenbutadienových kaučuků nebo nasycených typů kaučuků na bázi ethylenu a propylenu (EPM), ethylenu, propylenu a dienu (EPDM) v samotném styrenu nebo ve směsi styrenu s jinými polymerovatelnými ethylenicky nenasyčenými monomery. Styrenové polymery s vysokou rázovou houževnatostí na bázi EPM nebo EPDM kaučuku se obvykle získávají ve formě mástrbeče s vysokým obsahem kaučuku. Pro vstřikování nebo jiné tváření za tepla se používá buď přímo těchto mástrbečů nebo jejich směsí s tuhými matricemi, jako je například kopolymer styrenu a akrylonitrilu (SAN) nebo jiné kopolymery.

Takové vysoce rázově houževnaté polymery mají vynikající houževnatost při teplotě místnosti, zejména při vysokých koncentracích kaučuku, ale jejich rázová houževnatost za nízkých teplot (například -30°C) a tažnost zjištěná při zkouškách takového namáhání, není pro všechny aplikace vždy uspokojivá.

Těmto nevýhodám je možno se teoreticky vyhnout nebo je možno je omezit tím, že se polymery s vysokou rázovou houževnatostí smísí s jinými polymery, které mají chybějící vlastnosti, aby se získaly materiály s požadovanou kombinací vlastností. Tento přístup však byl úspěšný jen v řídkých případech, zpravidla vede mísení ke kombinaci nejhorších vlastností všech složek, takže se získá materiál s tak špatnými vlastnostmi, že nemá žádnou obchodní a praktickou cenu.

Úkolem vynálezu je vyvinout vysoce rázově houževnaté styrenové polymery obsahující olefinický kaučuk typu ethylen-propylen-dien s vysokým stupněm houževnatosti a ohebnosti, který by měl zlepšenou rázovou houževnatost a tažnost, jak při teplotě místnosti, tak při teplotách nižších než je teplota místnosti.

Podle vynálezu je možno získat vysoce rázově houževnaté styrenové polymery obsahující olefinický kaučuk typu ethylen-propylen-dien s vysokým stupněm houževnatosti a ohebnosti, který by měl zlepšenou rázovou houževnatost a tažnost jak při teplotě místnosti, tak při teplotách nižších než je teplota místnosti tím, že se v těchto polymerech disperguje polyolefin.

Předmětem vynálezu je tedy zpevněný vysoce rázově houževnatý polymer styrenu, vyznačující se tím, že obsahuje

- a) 85 až 99,01 % hmotnostních kopolymeru styren-akrylonitril-(ethylen-propylen-dien), který obsahuje ethylen-propylen-dienový kaučuk dispergovaný v množství 5 až 45 % hmotnostních a

b) 0,01 až 15 % hmotnostních polyolefinu zvoleného ze souboru zahrnujícího lineární nízkohustotní polyethylen, vysokohustotní polyethylen a polypropylen, vztaženo na výsledný polymer,

příčemž hmotnostní poměr polyolefin/(polyolefin + olefinický kaučuk) leží v rozmezí od 0,1 do 0,7 a hmotnostní poměr (polyolefin + olefinický kaučuk)/(olefinický kaučuk + polyolefin + monomery) leží v rozmezí od 0,1 do 0,5.

Podle tohoto vynálezu jsou obsahy polyolefinu a kaučuku tedy takové, že hmotnostní poměr R_1 , definovaný jako poměr polyolefinu a součtu polyolefinu a kaučuku, je nižší než 0,7, přednostně nižší než 0,5.

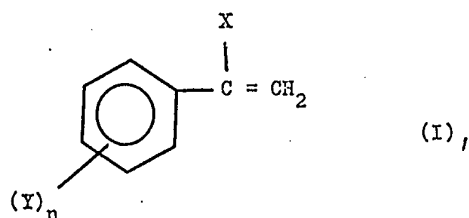
Sumární hmotnostní obsah polyolefinu a kaučuku nepřesahuje přednostně 50 % hmotnostních polymeru, takže poměr R_2 definovaný jako hmotnostní poměr (polyolefin + kaučuk)/(kaučuk + polyolefin + monomery) je nižší než 0,5 a přednostně leží v rozmezí od 0,01 do 0,3.

Částice polyolefinu dispergovaného v polymerním systému jsou velmi jemné a mají obvykle střední průměr v rozmezí od 0,02 do 5 μm . Takové velikosti částic se dává přednost zejména z toho důvodu, že se pomocí ní dosáhne vyšší hustoty částic v matrici a tedy rovnoměrného stupně zpevnění matrice.

Jako složky a), tj. kopolymeru AES (styren-akrylonitril-EPDM) se s výhodou používá složky skládající se z

- a) tuhé matrice styrenového polymeru v níž je dispergována,
- b) elastomerní fáze tvořená olefinickým kaučukem, který může být zčásti nebo úplně naroubován na řetězce styrenového polymeru.

Pod pojmem "styrenový polymer" se rozumí jakýkoliv termoplastický pevný polymer nebo kopolymer, který se skládá úplně nebo z největší části (tj. alespoň z 50 % hmotnostních) z chemicky vázané alespoň jedné sloučeniny styrenu nebo vynylaromatické sloučeniny obecného vzorce I



kde

X představuje vodík nebo alkylskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku,

n představuje číslo 0 nebo celé číslo v rozmezí od 1 do 5 a

Y představuje atom halogenu nebo alkylskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku.

Jako příklady styrenových nebo vinylaromatických sloučenin shora uvedeného obecného vzorce I je možno uvést styren, methylstyren-, mono-, di-, tri-, tetra-, a pentachlorstyren a odpovídající alfa-methylstyreny, styreny alkylované v jádře a odpovídající alfa-methylstyreny jako je ortho- a para-methylstyren, ortho- a paraethylstyren, ortho- a para-methyl-alfa-methylstyren atd.

Těchto monomerů se může používat buď samostatných nebo ve směsi s jinými kopolymerovatelnými ethylenicky nenasycenými komonomery, jako je například maleinanhydrid, akrylonitril, methylmethakrylát, atd., v množství do 50 % hmotnostních.

Olefinickým kaučukem může být buď ethylen-propylenový kaučuk nebo terpolymer ethylen-propylen-dien, které se označují zkratkami EPM a EPDM.

Obsah kaučuku dispergovaného v tuhé matrici leží přednostně v rozmezí od 5 do 45 % hmotnostních.

Vysoce rázově houževnatý polymer styrenu, kterému se podle vynálezu dává obzvláštní přednost sestává z

- a) 70 až 90 % hmotnostních tuhé matrice skládající se z kopolymeru 65 až 80 % hmotnostních styrenu a 35 až 20 % hmotnostních akrylonitrilu a
- b) 30 až 10 % hmotnostních kaučuku ethylen-propylen-dien.

Styrenového polymeru nebo kopolymeru s vysokou rázovou houževnatostí, který obsahuje olefinický kaučuk, se může používat buď samotného nebo ve směsi s až 50 % hmotnostními polystyrenu nebo s kopolymerem obsahujícím alespoň 50 % jedné nebo více sloučenin obecného vzorce I, jako kopolymeru styrenu a akrylonitrilu (SAN).

Vysoce rázově houževnatý styrenový polymer nebo kopolymer obsahující olefinický kaučuk se může získat rozouštěním nebo dispergací kaučuku v monomerním styrenu nebo ve směsi monomerů, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla, načež se provede polymerace vzniklé disperze blokově suspenzním postupem nebo kontinuálním postupem v bloku, jako je například postup popsáný v italském patentu č. 792 269.

Zpevněné vysoce rázově houževnaté polymery styrenu podle tohoto vynálezu se mohou připravovat mísením vysoce rázově houževnatého polymeru nebo kopolymeru styrenu s polyethylenem, kopolymerem ethylenu a propylenu nebo polypropylenem. Mísení se provádí v obvyklých mísičích. Konkrétně se mohou zpevněné vysoce rázově houževnaté styrenové polymery podle tohoto vynálezu připravovat tak, že se výchozí polymerní produkty mísí ve formě pelet v mixeru a pak se směs zpracovává v plastickém stavu při teplotě v rozmezí od 150 do 250 °C, přednostně 200 až 230 °C v jednošnekovém nebo dvojšnekovém vytlačovacím a granulačním stroji nebo v mixeru Banbury.

Takto získané zpevněné polymery s vysokou rázovou houževnatostí mají značné výhody pokud se týče rázové houževnatosti při teplotě místnosti a za nízkých teplot a tažnosti, a proto jsou, jak již bylo uvedeno, obzvláště vhodné pro vstřikování a jiné tepelné tváření na výrobky, určené pro použití v obalové technice, při výrobě domácích elektrických spotřebičů, automobilů, televizorů a jiných elektronických zařízení, atd.

Zpevněné vysoce rázově houževnaté styrenové polymery podle vynálezu mohou obsahovat jiné kompatibilní polymery, jako polykarbonáty, polyestery, thermoplastické polyurethany, polymethylakryláty, styren-methylmethakrylátové kopolymery, akrylové polymery, ABS, styren-maleinanhydridové kopolymery, SAN, vinylchloridové polymery a jiné technické polymery. Tyto technické polymery nebo jiné polymery se mohou přidávat v jakémkoliv poměru, jako například v množství od 10 do 90 % hmotnostních, vztaženo na zpevněný vysoce rázově houževnatý polymer styrenu podle vynálezu.

Kromě toho se mohou tyto styrenové polymery koextrudovat společně se shora uvedenými polymery za vzniku směsí, které mají specifické vlastnosti vhodné pro jednotlivé aplikace.

Ke zpevněným vysoce rázově houževnatým polymerům styrenu podle vynálezu se mohou přidávat různé přísady, jako například stabilizátory, retardéry hoření, antistatická činidla apod., UV-stabilizátory, v případě výroby předmětů obzvláště odolných proti UV záření, činidla pro dodání samozhášivosti, činidla potlačující afinitu prachu k povrchu výrobků, skleněná nebo uhlíková vlákna nebo anorganická plniva, atd. Kromě toho se k těmto polymerům mohou přidávat nadouvadla, když se mají získat výrobky s lehčenou strukturou. Jako vhodná nadouvadla přicházejí v úvahu

- a) chemická nadouvadla, jako je například azodikarboxamid. Tato nadouvadla se po přidání ke směsi ve stroji (vstřikovacím nebo vytlačovacím stroji) rozkládají za vzniku pěnových výrobků nebo polotovarů, jejichž hustota je až třikrát nižší než hustota výchozího materiálu,
- b) fyzikální nadouvadla, jako jsou například alifatické uhlovodíky s krátkým řetězcem (propan, butan, pentan, atd.) nebo halogenované uhlovodíky, jako freony. Při výrobě se pelety polymerní směsi napouštějí těmito nadouvadly a pak se tvářejí a sintrují za vzniku předmětů, jejichž hustota je až třicetkrát nižší než hustota výchozího materiálu.

Pro lepší porozumění předloženého vynálezu a pro jeho snadnější provádění je dále uvedeno několik příkladů. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Všechny síly a procenta uváděné v příkladech jsou údaje hmotnostní, pokud není uvedeno jinak.

Příklady 1 až 15

Do rotačního ramenového mixeru pracujícího při frekvenci otáček 100 min^{-1} se v poměrech uvedených v tabulce 1 nadávkuje směs sestávající z kopolymeru styren-akrylonitril-EPDM (AES) (styren/akrylonitril = 76/24), styrenového kopolymeru (SAN) obsahujícího 24 % hmotnostních akrylonitrilu a 76 % hmotnostních styrenu a nízkohustotní lineární polyethylen (LLDPE) (Escorene LL1201^(R)), který má hustotu 926 kg.m^{-3} a index toku taveniny $0,7 \text{ g/10 min}$, měřený při teplotě 190°C a zatížení $2,16 \text{ kg}$.

Výsledná směs se vytlačí ve dvojšnekovém vytlačovacím stroji WERNER & PFLEIDERER ZSK53 při teplotě 240°C .

Vytlačený materiál se po ochlazení ve vodě rozseká na granulát. Granule se dávkuje do vstřikovacího stroje pomocí kterého se vytvářejí vzorky.

Vlastnosti naměřené na vzorcích jsou uvedeny v následující tabulce I, ve které jsou uvedena tato data:

- celkový obsah ethylen-propylen-dienového kaučku (EPDM) ve směsi,
- celkový obsah styrenu a akrylonitrilu (SAN) ve směsi,
- poměr $R_1 = \frac{\text{polyolefin}}{\text{kaučuk} + \text{polyolefin}}$
- poměr $R_2 = \frac{\text{polyolefin} + \text{kaučuk}}{\text{kaučuk} + \text{polyolefin} + \text{monomery (SAN)}}$
- rázová houževnatost IZOD stanovená podle normy ASTM D 256 při teplotě 23 °C a teplotě - 30 °C,
- pevnostní vlastnosti v tahu stanovené podle normy ASTM D 638.

P ř í k l a d 16

Pracuje se za stejných podmínek jako v příkladech 1 až 15 a vyrábí se zpevněný styrenový polymer s vysokou rázovou houževnatostí skládající se z

- 50 % hmotnostních AES
- 40 % hmotnostních SAN a
- 10 % hmotnostních polyethylenu o vysoké hustotě (HDPE) (ERACLENE RTG 6015^(R)), jehož hustota činí 960 kg . m⁻³ a jehož index toku taveniny je 3 g/10 min, měřeno při teplotě 190 °C a zatížení 2,16 kg.

Data vztahující se k obsahu ethylen-propylen-dienového kaučku, „kopolymeru styren-akrylonitril (SAN), poměrům R_1 a R_2 , rázové houževnatosti IZOD a pevnostním vlastnostem jsou uvedena v tabulce I.

Opakuje se příklad 16 a místo polyethylenu se použije polypropylenu (PP) (MOPLEN S 30S^R), který má hustotu 900 kg.m⁻³ a index toku taveniny 1,75 g/10 min, měřený při teplotě 230 °C a zatížení 2,16 kg.

Vlastnosti takto získaného zpevněného polymeru s rázovou houževnatostí jsou uvedeny v tabulce I.

T a b u l k a I

	1 ^x	2	3	4	P ř í k l a d y				
					5 ^x	6	7	8	9 ^x
AES %	38,5	34,6	21,7	11,7	61,5	55,4	35,0	18,5	88,5
SAN %	61,5	64,4	74,0	81,3	38,5	43,0	58,1	70,3	11,5
LLDPE %	-	1,0	4,3	7,0	-	1,6	6,9	11,2	-
HDPE %	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PP %	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EPDM %	10	9	5,6	3	16	14,4	9,1	4,8	23
celkem SAN	90	90	90	90	84	84	84	84	77
R1	0	0,10	0,43	0,70	0	0,10	0,43	0,70	0
R2	0,10	0,10	0,10	0,10	0,16	0,16	0,16	0,16	0,23
<u>Rázová houževnatost IZ00</u>									
metoda A									
[1/2"(12,7mm), 23 ⁰ C] J/m	52	105	90	60	160	280	110	55	350
metoda A									
[1/8"(3,17mm), -30 ⁰ C] J/m	25	31	26	23	45	75	35	30	85
metoda E									
[1/8(3,17mm), -30 ⁰ C] J/m	190	344	460	260	700	980	980	380	(1)
<u>Pevnostní vlastnosti v tahu</u>									
mez kluzu MPa	47,0	47,0	45,5	46,0	41,0	41,0	41,5	42,0	31,0
mez pevnosti v tahu MPa	42,0	40,0	41,5	45,0	33,0	33,0	34,0	34,5	26,0
tažnost %	10	9	35	25	11	18	50	28	14
modul pružnosti MPa	2550	2500	2600	2800	2200	2200	2250	2350	1700
<u>tabulka I - pokračování</u>									
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
AES %	79,6	65	50	40	30,7	40	60	50	50
SAN %	18,1	29	40	47,4	54,3	50	30	40	40
LLDPE %	2,3	6	10	12,6	15	10	10	-	-
HDPE %	-	-	-	-	-	-	-	10	-
PP %	-	-	-	-	-	-	-	-	10
EPDM %	20,7	16,9	13	10,4	8,0	10	15	13	13
celkem SAN	77	77	77	77	77	80	75	77	77
R1	0,10	0,25	0,43	0,55	0,65	0,51	0,40	0,43	0,43
R2	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,20	0,25	0,23	0,23

tabulka I - pokračování	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<u>IZOD rázová houževnatost</u>									
metoda A									
[1/2"(12,7mm), 23 ⁰ C] J/m	493	305	170	106	60	120	250	182	180
metoda A									
[1/8"(3,17mm), -30 ⁰ C] J/m	107	77	54	41	35	45	60	48	48
metoda E									
[1/8"(3,17mm), -30 ⁰ C] J/m	1160	1340	1300	719	500	-	-	870	465
<u>Pevnostní vlastnosti v tahu</u>									
mez kluzu MPa	31,5	33,0	31,0	30,5	31,5	34,0	28,0	32,0	35,0
mez pevnosti v tahu MPa	26,0	27,5	29,5	29,5	32,0	33	27,0	28,0	24,5
tažnost %	29	59	58	54	30	61	76	52	7
modul pružnosti MPa	1650	1700	1750	1700	1850	2000	1700	1700	1750
(1) nedojde k přetržení									
x = srovnávací příklady									

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Zpevněný vysoce rázově houževnatý polymer styrenu se zlepšenými mechanickými vlastnostmi, zejména rázovou houževnatostí při teplotě místnosti a při nižších teplotách a vysokou tažností, vyznačující se tím, že obsahuje
 - a) 85 až 99,01 % hmotnostního kopolymeru styren-akrylonitril-(ethylen-propylen-dien), který obsahuje ethylen-propylen-dienový kaučuk dispergovaný v množství 5 až 45 % hmotnostních a
 - b) 0,01 až 15 % hmotnostních polyolefinu zvoleného ze souboru zahrnujícího lineární nízkohustotní polyethylen, vysokohustotní polyethylen a polypropylen, vztaženo na výsledný polymer,

přičemž hmotnostní poměr polyolefin/(polyolefin + olefinický kaučuk) leží v rozmezí od 0,1 do 0,7 a hmotnostní poměr (polyolefin + olefinický kaučuk)/(olefinický kaučuk + polyolefin + monomery) leží v rozmezí od 0,1 do 0,5.
2. Zpevněný vysoce rázově houževnatý polymer styrenu podle bodu 1, vyznačující se tím, že polyolefin je zvolen ze souboru zahrnujícího polyethylen, polypropylen, kopolymer ethylenu a propylenu obsahující 75 až 98 % hmotnostních ethylenu a 25 až 2 % hmotnostní propylen a polyolefinový vosk.
3. Zpevněný vysoce rázově houževnatý polymer styrenu podle bodu 2, vyznačující se tím, že polyolefinem je polyethylen o hustotě v rozmezí 900 do 970 kg.m⁻³ zvolený ze souboru zahrnujícího nízkohustotní polyethylen, lineární nízkohustotní polyethylen a vysokohustotní polyethylen.