

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65088

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 39b⁵, 1/00

Zgłoszono: 20.IV.1968 (P 126 552)

Pierwszeństwo: 20.IV.1967 Niemiecka Repu-
blika Federalna

MKP C08g 1/00

Opublikowano: 30.VI.1972

UKD

Współtwórcy wynalazku: Harald Cherdron, Klaus-Dieter Asmus

Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals
Meister Lucius u. Brüning, Frankfurt n/Menem
(Niemiecka Republika Federalna)

Poliacetalowe tłoczywo termoplastyczne o wysokiej udarności

1

Przedmiotem wynalazku są poliacetalowe tłoczywa termoplastyczne o wysokiej udarności.

Właściwości mechaniczne niektórych tworzyw termoplastycznych można zmieniać przez stosowanie dodatku kopolimerów alfa-olefin i estrów winylowych lub akrylowych.

W opisie patentowym francuskim Nr 1 287 912 opisano mieszaniny kopolimerów etylen/octan winylu z poliolefinami, w opisie patentowym belgijskim nr 609 574 opisano mieszaniny kopolimerów etylen/octan winylu z polichlorkiem winylu, a w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 953 541 — mieszaniny kopolimerów etylen/ester kwasu akrylowego z polietylenem.

Istota tych rozwiązań polega na modyfikacji tworzyw termoplastycznych o łańcuchu głównym C-C i strukturze bezpostaciowej lub niskokrystalicznej za pomocą dodatku nie różniących się od nich w istotny sposób pod względem struktury kopolimerów alfa-olefin i estrów winylowych lub akrylowych.

Celem wynalazku było opracowanie tworzywa termoplastycznego o wysokiej udarności. Nieoczekiwano stwierdzono, że tego rodzaju właściwością odznacza się tłoczywo poliacetalowe.

Według wynalazku poliacetalowe tłoczywo termoplastyczne składa się z 70 do 99,5% wagowych poliacetali takich jak homopolimery formaldehydu lub trioksanu o stabilizowanych grupach końcowych OH przez zestryfikowanie lub zeteryfikowa-

2

nie lub z kopolimeru trioksanu i 0,1 — 20% wagowych eterów cyklicznych lub cyklicznych acetalu i 0,5 do 30% wagowych kopolimeru z etylenem i estrów winylowych lub akrylowych.

5 Tłoczywa według wynalazku odznaczają się szczególnie wysoką udarnością. Właściwość ta była tym bardziej nieoczekiwana, gdyż poliacetale są to polimery o wysokim stopniu krystalizacji wynoszącym do 80% i nieznaczne nawet odchylenia w ich strukturze krystalicznej prowadzą z reguły do wyraźnego pogorszenia właściwości mechanicznych. Uzyskane rezultaty są tym bardziej nieoczekiwane, że dodawane kopolimery znacznie różnią się strukturalnie od poliacetali.

15 Tłoczywa wytwarza się przez zmieszanie składników w temperaturze wyższej od temperatury topnienia poliacetali.

Pod pojęciem poliacetali rozumie się zarówno homopolimery, otrzymywane z formaldehydu lub trioksanu w których hydroksylowe grupy końcowe są zabezpieczone przez ich estryfikację lub eteryfikację, jak również ich kopolimery. Jako komonomery do kopolimeryzacji z trioksanem stosuje się przede wszystkim cykliczne etery i cykliczne acetale użyte w ilościach 0,1 — 20% wagowych a lepiej 1—10% wagowych. Stanowią one związki o wzorze podanym na rysunku, w którym R₁ do R₄ mają takie same lub różne znaczenia i są atomami wodoru lub grupami alkilowymi ewentualnie podstawionymi chlorowcem, R₅ oznacza grupę metyle-

nową lub oksymetylenową albo te same grupy podstawione alkilem lub chlorowcoalkilem, n oznacza zero lub liczbę całkowitą od 1 do 3, lub też R_5 oznacza grupę $(O-CH_2-CH_2)_m-OCH_2-$ przy czym n równa się jedności, a m oznacza liczbę całkowitą od 1 do 3. Wymienione grupy alkilowe zawierają 1—5, a lepiej 1—3 atomów węgla i mogą być podstawione 1—3 atomami chlorowca, najlepiej atomami chloru.

Korzystne jest stosowanie cyklicznych eterów 3—5-członowych lub cyklicznych acetali, zwłaszcza cyklicznych pochodnych aldehydu mrówkowego o pierścieniach 5—9-członowych. Szczególnie korzystne jest stosowanie jako cyklicznego eteru tlenku etylenu, tlenku propylenu i epichlorohydrynu. Jako cykliczne acetale korzystne jest stosowanie acetalu glikoloformaldehydowego, acetalu dwuglikoloformaldehydowego i 4-chlorometylodwuoksolanu. Ponadto stosować można także cykliczne lub liniowe acetale utworzone z aldehydu mrówkowego i alfa, omega-dioli o długich łańcuchach takich jak na przykład butandiol lub heksandiol.

Pod określeniem kopolimery etylenu i estrów winylowych rozumie się kopolimery etylenu i takich estrów winylowych, których składnik kwasowy jest resztą alifatyczną, cykloalifatyczną, aryloalifatyczną lub aromatyczną, zawierającą do 12 atomów węgla.

Szczególnie korzystnie stosuje się kopolimery etylenu i octanu winylu, w których zawartość etylenu wynosi 30—99% wagowych zwłaszcza 50—75% wagowych.

Pod określeniem kopolimery etylenu i estrów kwasu akrylowego rozumie się kopolimery etylenu z takimi estrami kwasu akrylowego, w których składnik alkoholowy jest grupą alifatyczną, cykloalifatyczną, aryloalifatyczną lub aromatyczną zawierającą do 12 atomów węgla. Najbardziej korzystne jest stosowanie kopolimerów etylenu i estrów metylowych lub etylowych kwasu akrylowego lub kwasu metakrylowego z metanolem lub etanolem, w których udział etylenu wynosi 30—99% wagowych, a najkorzystniej 50—75% wagowych.

Mieszanie kopolimerów etylenu z poliactalami można przeprowadzić w dowolnych urządzeniach służących do tego celu, na przykład przez walcowanie, ugniatanie i wytłaczanie. Temperatury w których prowadzi się mieszanie powinny być wyższe od temperatury topnienia poliactalu i mogą wynosić 150 — 250°C, a najlepiej 170 — 200°C. Ilość dodawanego kopolimeru zależy od wymagań stawianych właściwościom mieszaniny polimerów i powinna wynosić 0,5 — 30% wagowych, a najlepiej 5—15% wagowych.

Mieszaniny polimerów, według wynalazku, można przerabiać termoplastycznie na kształtki, które odznaczają się podwyższoną udarnością, co wynika z danych zawartych w przykładach I—IV i tablicy.

Przykład I. W wytłaczarce zaopatrzonej w podwójny układ ślimakowy homogenizuje się w temperaturze 190°C 10 kg poliactalu, otrzymanego przez homopolimeryzację formaldehydu i następnie zestryfikowanie poliactalowych wodorotlenkowych grup końcowych za pomocą bezwodnika kwasu octowego, z 5% wagowymi kopolimeru etylenu i octanu winylu (stosunek wagowy 80 : 20).

Czas przebywania w cylindrze wynosi około 8 minut. Poprawę wytrzymałości poliactalu spowodowaną modyfikacją stwierdzono zarówno w próbie udarności na próbkach z karbem do badań wytrzymałościowych (według DIN 53 453), a szczególnie w próbach udarnościowych. Uformowane przez wtrysk lub wytłaczanie płytki próbne o wymiarach 70×40×4 mm poddawano próbom udarnościowym w ten sposób, że na zamocowane w ramce płytki spadał prostopadle z różnych wysokości ciężarek ślizgający się przy niskim tarcu na szynach. Dla każdej wysokości badano 10 płytek. Zakończenie ciężarka spadowego ma kształt półkolisty o średnicy 10 mm. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy.

Przykład II. Do poliactalu otrzymanego przez kopolimeryzację trioksanu z 2% wagowymi tlenku etylenu dodaje się sposobem podanym w przykładzie I różne ilości kopolimeru składającego się z 72% wagowych etylenu i 28% wagowych octanu winylu. Otrzymane tłoczywo badano jak w przykładzie I. Wyniki podano w tablicy.

Przykład III. Podobnie jak w przykładzie I do poliactalu otrzymanego przez kopolimeryzację trioksanu i 2% wagowych tlenku etylenu dodaje się różne ilości kopolimeru składającego się z 50% wagowych etylenu i 50% wagowych octanu winylu. Otrzymane tłoczywo badano jak w przykładzie I. Wyniki podano w tablicy.

Przykład IV. Podobnie jak w przykładzie I do poliactalu otrzymanego przez kopolimeryzację trioksanu i 2% wagowych tlenku etylenu dodaje się 10% wagowych kopolimeru składającego się z 65% wagowych etylenu i 35% wagowych estru etylowego kwasu akrylowego. Otrzymane tłoczywo badano jak w przykładzie I. Wyniki podano w tablicy.

Przykład V. Podobnie jak w przykładzie I 99 części wagowych kopolimeru z 96,5% wagowych trioksanu i 3,5% wagowych 1,3-dioksolanu miesza się aż do uzyskania homogenicznego produktu z 1 częścią wagową kopolimeru z 90% wagowych etylenu i 10% wagowych propionianu winylu. Otrzymane tłoczywo badano jak w przykładzie I. Wyniki podane są w tablicy.

Przykład VI. Podobnie jak w przykładzie I 95 części wagowych kopolimeru z 98% wagowych trioksanu i 2% wagowych tlenku etylenu miesza się aż do uzyskania homogenicznego produktu z 5 częściami wagowymi kopolimeru z 65% wagowych etylenu i 35% wagowych estru metylowego kwasu akrylowego. Otrzymane tłoczywo badano jak w przykładzie I. Wyniki podane są w tablicy.

Przykład VII. Podobnie jak w przykładzie I 97,5 części wagowych kopolimeru z 98% wagowych trioksanu i 2% wagowych tlenku etylenu miesza się aż do uzyskania homogenicznego produktu z 2,5 częściami wagowymi kopolimeru z 65% wagowych etylenu i 35% wagowych estru butylowego kwasu akrylowego. Otrzymane tłoczywo badano jak w przykładzie I. Wyniki podane są w tablicy.

Przykład VIII. Podobnie jak w przykładzie I 99 części wagowych kopolimeru z 98% wagowych trioksanu i 2% wagowych tlenku etylenu miesza się aż do uzyskania homogenicznego produktu z 1

częścią wagową kopolimeru z 65% wagowych etylenu i 35% wagowych estru 2-etyloheksylowego kwasu akrylowego. Otrzymane tłoczywo badano jak w przykładzie I. Wyniki podane są w tablicy 1.

Przykład IX. Podobnie jak w przykładzie I 95 części wagowych kopolimeru z 98% wagowych trioksanu i 2% wagowych tlenku etylenu miesza się aż do uzyskania homogenicznego produktu z 5 częściami wagowymi kopolimeru z 65% wagowych etylenu i 35% wagowych estru heksylowego kwasu metakrylowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Poliacetalowe tłoczywo termoplastyczne o wysokiej udarności, **znamiennie tym**, że składa się z 70—99,5% wagowych homopolimeru formaldehydu lub trioksanu, o stabilizowanych końcowych grupach OH przez zestryfikowanie lub zeteryfikowa-

nie lub z kopolimeru trioksanu i 0,1—20% wagowych eterów cyklicznych, zawierających 3—5-członowe pierścienie lub cyklicznych acetalu o 5—9-członowych pierścieniach i z 0,5—30% wagowych kopolimeru z etylenu i estru winylowego lub akrylowego o zawartości etylenu od 30 do 99% wagowych.

2. Poliacetalowe tłoczywo termoplastyczne według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako poliacetal zawiera kopolimery trioksanu i tlenku etylenu, tlenku propylenu, epichlorohydryny, acetalu glikolo- lub dwuglikoloformaldehydowego albo 4-chloro-metylodwuoksolanu.

3. Poliacetalowe tłoczywo termoplastyczne według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako kopolimer etylenu i estrów winylowych lub akrylowych zawiera kopolimery etylenu i octanu winylu lub kopolimery etylenu i estrów metylowego lub etylowego kwasu akrylowego lub metakrylowego.

Tablica

Przykład	Poliacetal	Dodawany kopolimer		Udarność z karbem [Kp · cm / cm ²]	Wysokość spadku F' 20*) [cm]
		Rodzaj	Ilość w% wagowych		
1	2	3	4	5	6
	Homopolimer formaldehydu	—	—	6,0	30
	Kopolimer trioksanu i tlenku etylenu	—	—	6,5	30—40
I	Homopolimer formaldehydu	Kopolimer etylen-octan winylu (80 : 20)	5	6,7	130
II	Kopolimer trioksanu-tlenku etylenu	jak w przykładzie I (72 : 28) —, —	5	7,5	175
	—, —		10	8,1	230
III	Kopolimer trioksanu-tlenku etylenu	Kopolimer etylen-octan winylu (50 : 50)	3	6,9	150
IV	Kopolimer trioksanu-tlenku etylenu	Kopolimer etylen-ester etylowy kwasu akrylowego (65 : 35)	10	7,3	175
V	Kopolimer trioksanu-dioksolanu (96,5 : 3,5)	Kopolimer etylen-propionian winylu (90 : 10)	1	6,6	70
VI	Kopolimer trioksanu-tlenku etylenu	Kopolimer etylen-ester metylowy kwasu akrylowego (65 : 35)	5	6,7	120
VII	Kopolimer trioksanu-tlenku etylenu	Kopolimer etylen-ester butylowy kwasu akrylowego (65 : 35)	2,5	6,7	75
VIII	Kopolimer trioksanu-tlenku etylenu	Kopolimer etylen-ester 2-etyloheksylowy (65 : 35)	1	6,6	65
IX	Kopolimer trioksanu-tlenku etylenu	Kopolimer etylen-ester heksylowy kwasu metakrylowego (65 : 35)	5	7,4	175

*) Wysokość, przy której energia uderzenia wystarcza do przełamania 20% płytek.

