



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8303377

Nederland

⑲ NL

⑤4 Werkwijze voor de bereiding van een slagvaste thermoplastische vormmassa.

⑤1 Int.Cl.: C08L 25/08, C08L 35/06, C08L 23/26, C08L 15/00.

⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V., Licensing subsidiary of DSM te Geleen.

⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

②1 Aanvraag Nr. 8303377.

②2 Ingediend 1 oktober 1983.

③2 --

③3 --

③1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 mei 1985.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

STAMICARBON B.V., LICENSING SUBSIDIARY OF DSM

Uitvinders: Herman A.J. Schepers te Stein

Wilhelmus A.M. Debets te Sittard

-1-

PN 3501

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN
SLAGVASTE THERMOPLASTISCHE VORMMASSA

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een slagvaste thermoplastische vormmassa op basis van een copolymeer bestaande uit styreen en/of α -methylstyreen en maleïnezuuranhydride (MZA).

5 Copolymeren uit styreen en maleïnezuuranhydride zijn bekend (SMA). De bereiding van deze copolymeren kan zowel via batchprocessen als via continue processen plaatsvinden. De eerste commerciële SMA-copolymeren waren laagmoleculaire produkten met molecuul gewichten lager dan 5000. Deze typen werden toegepast bijvoorbeeld in
10 vloershampoo's, vloerwassen, emulsieverven en dispersiemiddelen.

Naast deze laagmoleculaire produkten zijn de hoogmoleculaire SMA-copolymeren van belang bijvoorbeeld in de automobieliindustrie en in huishoudelijke artikelen.

Ten gevolge van de copolymerisatie van styreen met MZA heeft
15 SMA een hogere warmtevormbestendigheid dan polystyreen en styreen-acrylonitril copolymeren waardoor grote voordelen kunnen worden verkregen. Door de hoge verwekingstemperatuur ($\pm 220^\circ\text{C}$) zijn deze copolymeren echter niet eenvoudig te verwerken via extrusie en spuitgieten.

20 Bovendien zijn de mechanische eigenschappen zoals slagvastheid en stijfheid onvoldoende. SMA zelf is zeer bros maar kan door inbouw van een rubber slagvast gemaakt worden; hierbij treedt echter een verlaging van de stijfheid op.

Teneinde de genoemde problemen op te lossen zijn reeds een
25 aantal oplossingen voorgesteld. Zie daartoe bijvoorbeeld het Britse octrooischrift 1315219 waarin mengsels bestaande uit een copolymeer

9303377

van maleïnezuuranhydride, styreen en acrylonitril, een copolymeer uit styreen en acrylonitril en een entcopolymeer van een mengsel uit styreen en acrylonitril dat geënt is op een rubber beschreven zijn. In het Britse octrooischrift 1316330 wordt een mengsel van styreen-
5 acrylonitril copolymeren met een styreen-maleïnezuuranhydride copolymeer beschreven.

In US-A 3322853 is een mengsel bestaande uit een gehydroxy-leerde dieenrubber, een styreenmaleïnezuuranhydridecopolymeer met een laag molgewicht en een polyepoxyde beschreven. Dit mengsel omvat
10 dieenrubbers en polyepoxydes en vindt toepassing als coating of adhesief. De UV bestendigheid en oxydatiestabiliteit van dit mengsel laten te wensen over.

Uit de ter inzage gelegde Duitse octrooiaanvraag 3140565 is een vormmassa bekend bestaande uit 50 tot 90 gew.% van een copolymeer
15 bestaande uit 65 tot 95 gew.% van een monovinylaromatisch monomeer en 5 tot 35 gew.% van een onverzadigd dicarbonzuuranhydride en uit 10 tot 50 gew.% van een rubber die is samengesteld uit een monomeer uit de groep van de gekonjugeerde dienen, alkylacrylaten, monovinylaromaten, vinylethers of ethyleen, propeen en een niet-gekonjugeerde dieën en
20 verder een ethyl-onverzadigd monomeer met een -OH, -SH of -NHR groep.

De vormmassa volgens deze Duitse octrooiaanvraag vertoont echter een lage slagvastheid.

Het doel van de uitvinding is het verschaffen van een werkwijze voor de bereiding van een slagvaste thermoplastische vormmassa
25 op basis van een copolymeer van styreen en/of α -methylstyreen en maleïnezuuranhydride die de genoemde nadelen niet vertoont.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt gekenmerkt doordat de vormmassa wordt bereid door 50-95 gew.% van een copolymeer bestaande uit:

- 30
1. 50-95 gew. % styreen en/of α -methylstyreen
 2. 50-5 gew. % maleïnezuuranhydride
 3. 0-20 gew. % acrylaat
 4. 0-20 gew. % acrylonitril

te mengen met

8303377

5-50 gew.% van met hydroxylgroepen gemodificeerde rubber en 0-30 gew.% ongemodificeerde rubber te mengen in aanwezigheid van 0,01-10 gew. delen van een reaktieversneller, betrokken op 100 gew. delen copolymeer plus gemodificeerde rubber, bij een temperatuur gelegen tussen
5 160 en 290°C.

Aan dit mengsel kunnen de gebruikelijke additieven zoals stabilisatoren, antioxydantia, antistatica, glijmiddelen, vulmiddelen, kleurstoffen, pigmenten, etc. worden toegevoegd.

Verrassenderwijze is gebleken dat een dergelijke werkwijze
10 resulteert in een vormmassa die een uitstekende slagvastheid en stijfheid vertoont.

Als reaktieversneller wordt bij voorkeur een organische metaalverbinding toegepast. Organische metaalverbindingen die kunnen worden toegepast zijn dibutyltinmaleïnaat, tetrabutoxytitaan, magnesiumstearaat, calciumstearaat, aluminiumstearaat en/of zinkstearaat.
15

Het copolymeer op basis van styreen en/of α -methylstyreen en maleïnezuuranhydride bestaat uit:

50-95 gew. % styreen en/of α -methylstyreen
50- 5 gew. % maleïnezuuranhydride
20 0-20 gew. % acrylaat
0-20 gew. % acrylonitril.

en bij voorkeur uit:

65-90 gew. % styreen en/of α -methylstyreen
10-35 gew. % maleïnezuuranhydride.

25 De copolymeren die toegepast worden in de uitvinding hebben een gewichtsgemiddelde molecuulmassa tussen 30.000 en 500.000 en bij voorkeur tussen 100.000 en 400.000.

De gewichtsgemiddelde molecuulmassa kan worden bepaald via een methode die in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 20, 1619-1626 (1976)
30 is beschreven.

Door bepaling van de oplosviscositeit bij 25,0°C in tetrahydrofuran is namelijk een methode ontwikkeld, om door een éénpuntsbepaling de gewichtsgemiddelde molecuulmassa (= Mw) te bepalen. Voor MZA-gehaltenes

0003377

van 5-50 mol.% en een $\overline{M}_w$ -range van 2×10^4 tot 7×10^6 geldt:
 $[\eta] = 3,98 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{M}_w^{0,596}$

waarin:

$[\eta]$ = intrinsieke viskositeit

5 $\overline{M}_w$ = gewichtsgemiddelde molekuulmassa.

De copolymeren van styreen en/of α -methylstyreen en maleïne-
zuuranhydride zijn op zichzelf bekend en in de literatuur beschreven.
In het algemeen worden zij bereid volgens gebruikelijke methoden voor
bijvoorbeeld massapolymerisatie of polymerisatie in oplossing. Zo kan
10 men bijvoorbeeld copolymeren van styreen en maleïnezuuranhydride
verkrijgen door de beide monomeren, styreen en maleïnezuuranhydride,
bij aanwezigheid van benzoylperoxide met elkaar te laten reageren. De
polymerisatiesnelheid kan beter geregeld worden bij toepassing van een
oplosmiddel, bijvoorbeeld aceton, toluen, xyleen, dioxaan of methyl-
15 ethylbeton.

Een 50 : 50(molair) - copolymeer wordt bijvoorbeeld door
discontinue copolymerisatie van styreen en maleïnezuuranhydride
verkregen, bijvoorbeeld door precipitatie-polymerisatie van styreen en
maleïnezuuranhydride in aromatische oplosmiddelen. Copolymeren met
20 minder maleïnezuuranhydride kunnen worden verkregen, indien men bij
continue copolymerisatie een mengsel van veel styreen en weinig
maleïnezuuranhydride onder sterk roeren bij hoge temperatuur in een
polymerisatievat brengt en tegelijkertijd dezelfde hoeveelheid van het
polymerisatiemengsel uit het vat verwijdt (A.W. Hanson en R.L. Zim-
25 mermann, Industrial Engineering Chemistry 49, blz. 1803, 1957).

Het styreen-maleïnezuuranhydride copolymeer kan als ter-
monomeer 0-20 gew. % acrylonitril of een acrylaat zoals
methylemethacrylaat of ethyl acrylaat bevatten. Bij voorkeur bevat het
terpolymeer minimaal 5 gew.% acrylonitril.

30 In principe kunnen alle rubbers die met hydroxylgroepen gemo-
dificeerd zijn worden toegepast. Bij voorkeur zijn als rubberachtige
grotendeels verzadigde polymeren rubbers geschikt die in de hoofdketen

33655/7

geen of weinig onverzadigingen bezitten, dat wil zeggen, die minder dan 2 en bij voorkeur minder dan 1,5 dubbele bindingen per 1000 koolstofatomen bezitten. De rubbers kunnen wel in de zijketens onverzadigheid bezitten die bijvoorbeeld gebruikt kan worden voor
5 verknoping.

De rubbers die geschikt zijn om toegepast te worden volgens de werkwijze van de uitvinding zijn etheen-propeencopolymeren (de zogenaamde EP-rubbers) en etheen-propeencopolymeren waarin andere meervoudig onverzadigde monomeren meegecopolymeriseerd zijn (de zogenaamde EPT-rubbers), of mengsels van twee of meer van deze rubbers.
10 Voorbeelden van deze meervoudig onverzadigde monomeren zijn o.a. hexadieen-1,4 dicyclopentadieen, tricyclopentadieen, 5-vinylnorborneen-2, 5-ethylideen-norborneen-2, 5-methyleennorborneen-2, 5-(2-propenyl)norborneen-2,
15 5-(5-hexenyl)norborneen-2, 4,7,8,9,-tetrahydro-indeen en isopropylideentetrahydro-indeen.

Voor de bereiding van deze rubbers zie bijvoorbeeld de ter inzage gelegde Nederlandse octrooiaanvragen 6806893 en 300585.

Andere rubbers die toegepast kunnen worden zijn polyacrylaat,
20 polybutyleen, polyetheenvinylacetaat en polybutadieen of mengsels hiervan.

De toegepaste rubbers worden gemodificeerd met hydroxylgroepen.

De hydroxylgroepen kunnen via een aantal werkwijzen in de
25 rubbers worden opgenomen.

Een methode is door enting van de rubber met een hydroxyl-functioneel monomeer zoals 2-hydroxyethylacrylaat, 2-hydroxypropylacrylaat en de overeenkomstige methacrylaten of alcoholen zoals allylalcohol en vinylbenzylalcohol.

30 De hydroxylgroepen kunnen ook in de rubbers worden opgenomen door copolymerisatie van geschikte monomeren of door chemische modificatie van het polymeer. De opneming van de functionele groepen door copolymerisatie kan worden bewerkstelligd in een emulsievrijeradicaalpolymerisatiesysteem, terwijl de opneming van de functionele groepen door chemische modificatie kan worden bewerkstelligd
35

936377

met polymeren, bereid door emulsie-vrijeradicaalpolymerisatie. Geschikte copolymeriseerbare monomeren zijn onder andere hydroxyethylmethacrylaat, hydroxyethylacrylaat, hydroxypropylacrylaat of methacrylaat, hydroxypropylcrotonaat, di(2-hydroxyethyl)maleaat, 5 di(2-hydroxyethyl)fumaraat, N-ethanolacrylamide, hydroxyethylvinylether en diethyleenglycolmonovinylether. Een geschikte chemische modificatie kan omvatten een gedeeltelijke epoxydatie, gevolgd door reductie van koolstof-koolstof-dubbelbindingen in een polymeer, dat een onverzadiging bevat, behandeling met een alkalimetaalalkylver- 10 binding, zoals butyllithium, gevolgd door hydrolyse, en hydrolyse van halogeengroepen in een polymeermolecuul.

Andere mogelijkheden zijn veresteringen van een carboxyl functioneel polymeer zoals etheenpropeen-acrylaat terpolymeer met een diol en oxydatie van EPT tot 1,2 diol. 15 Het aantal OH-groepen in de rubber bedraagt 0,05 tot 10 gew.%, bij voorkeur 0,1 tot 5 gew.%.

De reaktieversneller wordt tezamen met de met hydroxylgroepen gemodificeerde rubber en met de SMA gemengd in een gebruikelijke menginrichting zoals mengwals, enkel of dubbelschroefs extruder, 20 snelmenger, Banbury menger, en dergelijke.

De reaktieversneller kan ook tijdens de reactie worden toegevoegd. De componenten worden bij temperaturen tussen 160°C en 290°C gemengd.

De vormmassa is geschikt voor vele toepassingen. Zo kan men velerlei voorwerpen hieruit vervaardigen zoals bijvoorbeeld buizen, 25 flessen, meubels, dashboards voor auto's, kasten en omhulsels voor elektronische en huishoudelijke apparatuur, schoenhakken, caravans, ski's en surfplanken.

De uitvinding wordt verder verduidelijkt aan de hand van de volgende voorbeelden en vergelijkende experimenten zonder daartoe te 30 zijn beperkt.

Voorbeelden 1 t/m 4 en vergelijkende voorbeeld a

Aan een mengwals bestaande uit twee walsrollen met doorsnede 80 mm en breedte 200 mm met een frictie van 1:1,2 werden toegevoegd:

8505377

- 45 gew. delen SMA (MZA-gehalte 14 gew.% en Mw 250.000)
 - 15 gew. delen OH-gemodificeerd EPT
 - 0,25 gew. delen octadecyl-3-(3,5-di-ter-butyl-4-hydroxyfenyl) propionaat als stabilisator.
- 5 Aan dit mengsel werd een bepaalde hoeveelheid reaktieversneller toegevoegd.

Vervolgens werden de componenten gedurende 20 minuten gemengd bij een temperatuur van 180°C of 200°C en een toerental van 35 rpm.

- De EPT-rubber is met hydroxylgroepen gemodificeerd door enting van
- 10 allylalcohol in een 10 %-xyleenoplossing van de EPT-rubber.

In deze voorbeelden wordt de invloed van verschillende typen en hoeveelheden reaktieversneller bij verschillende temperaturen op de eigenschappen van de polymeercompositie geïllustreerd.

Van de verkregen vormmassa's werden bepaald.

- 15 - Slagvastheid volgens ASTM-D-256
- Stijfheid volgens ASTM-D-790
 - HDT, ongetemperd, volgens ASTM-D-648.

Voorbeeld	SMA gew.dln.	OH-EPT gew.dln.	reaktleversneller gew. dln.	reaktletemp. °C	slagvastheid kJ/m ²	stijfheid N/mm ²	HDT °C
a	45	15	-	200	2	1700	108
1	45	15	0,6 magnesium- stearaat	200	18	1500	108
2	45	15	0,6 magnesium- stearaat	180	22	1500	108
3	45	15	0,2 dibutyltin- maleïnaat	180	22	1480	108
4	45	15	0,6 zinkstearaat	180	20	1500	108

5

10

11
12
13
14

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van een slagvaste thermoplastische vormmassa op basis van een copolymeer bestaande uit styreen en/of α -methylstyreen en maleïnezuuranhydride, met het kenmerk, dat de vormmassa wordt bereid door 50-95 gew.% van een copolymeer bestaande uit:
 1. 50-95 gew. % styreen en/of α -methylstyreen
 2. 50-5 gew. % maleïnezuuranhydride
 3. 0-20 gew. % acrylaat
 4. 0-20 gew. % acrylonitrilte mengen met 5-50 gew.% van met hydroxylgroepen gemodificeerde rubber en 0-30 gew.% ongemodificeerde rubber te mengen in aanwezigheid van 0,01-10 gew. delen van een reaktieversneller, betrokken op 100 gew. delen copolymeer en gemodificeerde rubber, bij een temperatuur gelegen tussen 160°C en 290°C.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als reaktieversneller een organische metaalverbinding wordt toegepast.
3. Werkwijze volgens conclusie 1-2, met het kenmerk, dat als reaktieversneller op basis van een organische metaalverbinding dibutyltinmaleïnaat, tetrabutoxytitaan, magnesiumstearaat, calciumstearaat, aluminiumstearaat en/of zinkstearaat wordt toegepast.
4. Werkwijze volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat als rubber etheen-propeenrubber, etheen-propeen-dieenrubber, polyacrylaat, polybutadieën, polybutyleen, of polyetheen-vinylacetaat of mengsels worden toegepast.
5. Werkwijze volgens conclusie 1-4, met het kenmerk, dat de hydroxyl gemodificeerde rubber 0,05-10 gew.% hydroxylgroepen bevat.
6. Werkwijze volgens conclusie 1-5, met het kenmerk, dat het copolymeer 65-90 gew.% styreen en 10-35 gew.% maleïnezuuranhydride bevat.

8303377

7. Werkwijze volgens conclusie 1-6, met het kenmerk, dat de gewichtsgemiddelde molecuulmassa van het copolymeer bestaande uit styreen en maleïnezuuranhydride tussen 30.000 - 500.000 bedraagt.
8. Werkwijze volgens conclusie 1-7, in hoofdzaak zoals beschreven en
5 toegelicht aan de hand van de voorbeelden.
9. Voorwerp geheel of gedeeltelijk vervaardigd uit een vormmassa verkregen onder toepassing van één der conclusies 1-8.

8303377