



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

236466

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 L 51/04
C 08 L 77/00

(22) Přihlášeno 20 05 81
(21) (PV 3750-81)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 20 05 80
(P 30 19 233.7) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 16 03 87

(72) Autor vynálezu GRIGO ULRICH dr., FAHLER FRIEDRICH dr., KREFELD, LINDNER CHRISTIAN dr.,
KOLN, BINSACK RUDOLF dr., KREFELD (NSR)
(73) Majitel patentu BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Elastomerní termoplastické tvarovací hmoty

1

Vynález se týká elastomerních tvarovacích hmot z polyamidů akrylátů roubovaných polybutadienů, které mají rázovou houževnatost ve značném rozsahu nezávislou na teplotě a dobrou termoplastickou zpracovatelnost.

Roubované polymery na bázi zesíťovaných polybutadienových kaučuků nejsou při naroubování podílů pod 50 % hmotnostních obvykle termoplasticky zpracovatelné bez odbourání.

S překvapením se nyní zjistilo, že přísady poměrně malých množství polyamidů k polybutadienům, roubovaným akrylátů ve formě dalekosáhle zesíťovaných částic o definované velikosti, vedou k dobré termoplastické zpracovatelnosti roubovaných polymerů. Tímto způsobem vyrobené elastomerní termoplastické tvarovací hmoty vykazují kromě dobré termoplastické zpracovatelnosti vynikající houževnatost, která je až do teploty -40°C prakticky nezávislá na teplotě.

Předmětem vynálezu jsou elastomerní termoplastické tvarovací hmoty vyznačující se tím, že sestávají z

A) 5 až 35, s výhodou 10 až 30 % hmotnostních polyamidu s relativní viskozitou (měřenou v 1 % hmot. roztoku v m-kresolu při 25°C) 2,5 až 5, s výhodou 2,8 až 4,5 a

B) 95 až 65, s výhodou 90 až 70 % hmot. roubovaného produktu vyrobeného z

1) 70 až 95 % hmot., přednostně 75 až 90 % hmot., nejvýhodněji pak 80 % hmot. zesíťovaného polymeru vybudovaného z alespoň 95 % hmot. butadienu a/nebo substituovaného butadienu, jakožto roubovacího substrátu, přičemž obsah gelu v roubovacím substrátu je vyšší než 70 %, s výhodou vyšší než 80 % podle měření v toluenu,

příčemž výtěžek roubování G je větší nebo rovný 0,15, s výhodou větší nebo rovný 0,40 a střední průměr částic roubovaného kopolymeru je 0,2 až 0,6, s výhodou 0,3 až 0,5 a nejvýhodněji asi 0,4 μm , a

2) 5 až 30 % hmot., s výhodou 10 až 25 % hmot., nejvýhodněji 20 % hmot. esteru kyseliny methakrylové a/nebo akrylové a alkoholu s 1 až 8 atomy uhlíku, s výhodou s 1 až 4 atomy uhlíku, nejvýhodněji methanolu, jakožto roubovacího monomeru a

C) popřípadě s běžných pomocných látek a přísad, přičemž jednak součet A až C a jednak součet 1) a 2) činí vždy 100 % hmotnostních.

Jako polyamidů pro tvarovací hmoty podle vynálezu lze použít polyamid-6, polyamid-6,6, směsí a kopolymerů těchto dvou složek a kopolymerů kaprolaktamu. Dále přicházejí v úvahu polyamidy, jejichž kyselinová složka je zcela nebo částečně odvozená od kyseliny tereftalové a/nebo isoftalové a/nebo korkové a/nebo sebakové a/nebo aselainové a/nebo cyklohexandikarboxylové a jejichž diaminová složka je úplně nebo sčásti odvozena od m- a/nebo p-xylylendiaminu a/nebo 2,2,4-trimethylhexamethylendiaminu a/nebo isofofondiaminu.

Dále je nutno uvést polyamidy připravené úplně nebo sčásti z laktamů se 7 až 12 atomy uhlíku, popřípadě za spolupoužití jedné nebo většího počtu shora uvedených výchozích látek.

Přednostními polyamidy jsou polyamid-6 a kopolyamidy na bázi polyamid-6 s podílem polyamidu 6 nad 50 % hmotnostních.

Relativní viskozita použitých polyamidů, měřená za použití 1 % (hmot.) roztoku v m-kresolu při 25 °C, by měla být v rozmezí od 2,5 do 5,0, s výhodou od 2,8 do 4,5.

Na výrobu roubovaných produktů se jako roubovacího substrátu používá dienového kaučuku na bázi polybutadienu a/nebo polyisoprenu, který popřípadě obsahuje jako komonomer nejvýše 5 % hmotnostních styrenu a/nebo esteru kyseliny akrylové nebo methakrylové, jako methyl- nebo ethylmethakrylátu, či akrylátu. Obsah gelu v polymeru použitým jako roubovací substrát měřený v toluenu by měl být nad 70 % hmot., s výhodou 80 % hmot. nebo vyšší.

Přednostním roubovacím substrátem je polybutadien.

Roubovacími monomery jsou estery kyseliny methakrylové a/nebo akrylové a alkoholu s 1 až 8 atomy uhlíku. Přednostně se používá methylesteru, zvláště pak methylmethakrylátu.

Roubované produkty podle vynálezu se mohou vyrábět všemi známými polymeračními postupy (emulzní, roztokovou polymerací, polymerací ve hmotě, v suspenzi, srážecí polymerací) a kombinacemi těchto postupů.

Při výrobě roubovaných produktů se roubovací monomery polymerují v přítomnosti předem vytvořených roubovacích substrátů. Kromě vlastního roubovaného kopolymeru se rovněž vytvoří volný homopolymer. Pod roubovaným produktem se rozumí součet množství vlastního roubovaného kopolymeru a volného polymeru. Množství naroubovaných monomerů, jejich molekulovou hmotnost a složení naroubovaných monomerů lze v širokém rozsahu ovlivňovat variacemi polymeračních podmínek. K nim patří především: druh polymeračního pochodu, teplota, aktivací systém, regulátory molekulové hmotnosti, podmínky míchání a druh dávkování monomeru. Výtěžek roubování G by podle vynálezu měl být $G \geq 0,15$, s výhodou $\geq 0,40$. Výtěžek roubování G označuje poměr množství naroubovaného methakrylátu nebo akrylátu k celkovému množství této látky v roubovací násadě a jedná se o bezrozměrné číslo.

Přednostním polymeračním postupem pro výrobu roubovaných polymerů podle vynálezu je emulzní polymerace.

Pro výrobu roubovaných produktů emulzní polymerací se jako roubovacího substrátu přednostně používá zesíťovaného polymeru butadienu, vyrobeného přednostně emulzní polymerací. Podle vynálezu se přednostně používá takových roubovaných produktů, které mají střední průměr částic d_{50} 0,2 až 0,6 μm , přednostně 0,3 až 0,5 μm , zejména pak asi 0,4 μm . (Určování viz W. Scholtan a H. Lange, Kolloid Z. und Z. Polymere 250 (1972) 782 až 796 nebo G. Kämpf, H. Schuster, Angew. Makromolekulare Chemie 14 (1970), str. 111 až 129).

Při výrobě tvarovacích hmot podle vynálezu je výhodné přidávat shora uvedené roubovací monomery v určitých množstvích. Přednostně by měla roubovací náseada podle vynálezu sestávat z 5 až 30 % hmot., s výhodou 10 až 25 % hmot., nejvýhodněji 20 % hmot. esteru kyseliny akrylové nebo methakrylové a 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou zejména s methanolem.

Místo pouze jednoho roubovacího substrátu se může při výrobě roubovaných produktů rovněž použít směsí různých roubovacích substrátů. Kromě toho se též místo jednoho roubovaného produktu používá na mísení s polyamidem též směsí více roubovaných produktů podle vynálezu o různém složení.

Výrobní postup tvarovacích hmot podle vynálezu není kritický. Tvarovací hmoty se tedy mohou vyrábět v běžných mísicích agregátech, jako jsou kalandry, hnětače jednošnekové nebo vícešnekové vytlačovací stroje. Obzvláště vhodný je dvoušnekový vytlačovací stroj.

Tvarovací hmoty se v uvedených mísicích zařízeních mohou vyrábět tak, že se obě složky A a B spolu roztaví a homogenizují nebo tak, že se roubovaný produkt B zapracovává do taveniny polyamidu A.

Teplota při výrobě tvarovaných hmot by měla být alespoň o 10 °C vyšší, než je teplota tání polyamidu A a pod 310 °C, přednostně mezi 260 až 300 °C.

Při smísení polyamidu a roubovaného produktu může dojít k roubování mezi oběma složkami směsi. Stupeň roubování, což je poměr roubovaného produktu B naroubovaného na polyamid k celkovému množství roubovaného produktu B, se může určit preparativní frakcionací s rozpouštědly způsobují odměnění (viz R. Kuhn, Makromol. Chem. 177, (1976), 1525 a další).

Elastomerní tvarovací hmoty podle vynálezu se vyznačují až do teploty -40 °C značnou nezávislostí rázové houževnatosti na teplotě, překvapivě vysokou snášenlivostí obou legovacích složek a překvapivě dobrou termoplastickou zpracovatelností, která se projevuje jednak poměrně snadným težením taveniny a jednak vynikajícím povrchem vytlačovaných a vstřikovaných předmětů.

Tvarovací hmoty podle vynálezu mohou obsahovat běžné přísady, jako kluzné prostředky, separační činidla, nukleační prostředky, stabilizátory, retardéry hoření a barviva. Písady se přidávají přednostně při kempundování v čisté formě nebo ve formě koncentrátů.

Elastomerní tvarovací hmoty podle vynálezu se mohou zpracovávat všude tam, kde je vedle vysoké houževnatosti při hlubokých teplotách žádáno elastické chování, především na předměty pro zimní sporty a podešve bot.

Dále lze z hmot podle vynálezu vyrábět poměrně měkké elastomerní tvarované předměty, které se výborně hodí jako těsnicí materiál apod.

Příklady

Výroba roubovaného produktu

Do tlakového míchaného reaktoru se předloží roztok 80 dílů hmotnostních odsolené vody, 1,5 hmot. dílu sodné soli disproportionované kyseliny abietové a 0,3 dílu hmotnostního peroxidsulfátu draselného. Po vytěsnění vzduchu dusíkem a nastavení teploty uvnitř reaktoru na 55 °C se přidá 0,36 dílu hmotnostního dedecylmerkaptanu a x dílů hmotnostních butadienu a zahájí se polymerace. Reakční teplota se pomalu zvyšuje na 68 °C, jak klesá reakční rychlost.

Po skončení polymerace se malé množství nezreagovaného butadienu odstraní mícháním latexu za sníženého tlaku.

Přidá se 175 dílů hmotnostních odsolené vody a 0,3 dílu hmotnostního peroxidsulfátu draselného.

Po vytěsnění vzduchu dusíkem a zahřátí na 65 °C se přidají 2 díly hmotnostní emulgátoru (sodné soli disproportionované kyseliny abietové nebo alkylsulfenátu) rozpuštěné v x dílech hmotnostních methylmethakrylátu.

Přidávání se provádí po dobu asi 4 hodin. Pro dokončení reakce se po přidání celého množství reakční směs míchá ještě 2 hodiny při 65 °C.

Takto získaný latex roubovaného produktu se po přidání 1 dílu hmotnostního fenolického antioxidantu (2,6-diterc.butyl-p-kresolu) koaguluje 2% roztokem $MgSO_4$ /kyselina octová (v míšicím poměru 1:1 hmotnostně), koagulát se oddělí, promyje, až je prostý solí a při 70 °C za vakua vysuší.

Složení roubovaného produktu je uvedeno v tabulce 1.

Tabulka 1

Složení roubovaného produktu

Číslo	Roubovací násada x hmot. dílů butadienu	Roubovací násada x hmot. dílů methyl- akrylátu nebo metha- krylátu	Střední průměr částic [μm]
A	90	10 methylmethakrylát	0,4
B	80	20 methylmethakrylát	0,4
C	70	30 methylmethakrylát	0,4
D	80	20 methylakrylát	0,4

Příklady 1 až 6

Výroba elastomerních tvarovacích hmot z roubovaného produktu a polyamidu

Zpracování roubovaného produktu A až D do polyamidu se provádí v obchodně dostupném kontinuálně pracujícím dvoušnekovém vytlačovacím stroji ZSK 32 (Werner Pfleiderer), ve kterém byl polyamid nejprve roztaven. Druhým plnicím hrdlem se roubovaný produkt dávkuje do polyamidové taveniny. Použití dusíkové atmosféry je účelné. Roubovaný produkt se roztaví a homogenně rozdělí v polyamidu. Může být výhodné odplynit taveninu před opuštěním trysky. Teplota válce se nastaví na takovou hodnotu, aby měla hmota teplotu 280 až 300 °C. Vytlačený materiál ze směsi polyamidu a roubovaného produktu se ochladí ve vodě, granulujeme a vysuší. Z granulátu se vyrobí v běžném vstřikovacím stroji při 260 °C standardní malé zkušební tyčky (DIN 53 453).

Na zkušebních tělísčích se určuje vrubová houževnatost při teplotě místnosti a při -20 °C a -40 °C (DIN 53 453) a mez pevnosti v ohybu. Složení a vlastnosti tvarovacích hmot jsou uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Složení a vlastnosti elastomerních tvarovacích hmot

Příklad	Roubovaný produkt typ	% hmot.	Polyamid typ η_{rel}^1	% hmot.	Vrbová houževnatost $[kg/m^2]$			Mes pevnosti v ohybu MPa	
					+20 °C	-20 °C	-40 °C		
1	A	80	PA-6	2,91	20	22,2	20,9	20,4	12,1
2	B	80	PA-6	2,91	20	26,2	23,4	23,9	13,3
3	C	80	PA-6	2,91	20	24,2	21,5	22,7	14,5
4	B	70	PA-6	2,91	30	31,6	22,7	18,3	18,0
5	B	90	PA-6	2,91	10	20,8	23,0	24,8	9,0
6	D	80	PA-6	2,91	20	22,4	23,1	22,5	23,0

1) relativní viskozita se měří za použití 1% roztoku v m-kresolu při 25 °C ve viskozimetru Ubbelohde

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Elastomerní termoplastické tvarovací hmoty, vyznačující se tím, že sestávají z

- A/ A/ 5 až 35 % hmotnostních polyamidu,
B/ 95 až 65 % hmotnostních roubovaného produktu vyrobeného z

1/ 70 až 95 % hmotnostních zesíťovaného polymeru sestávajícího z alespoň 95 % hmotnostních butadienu a/nebo isoprenu jako roubovacího substrátu a

2/ 5 až 30 % hmotnostních esteru kyseliny metakrylové a/nebo akrylové s alkoholem obsahujícím 1 až 8 atomů uhlíku, jako roubovacího monomeru,

příčemž podíl gelu v roubovacím substrátu měřený v toluenu je větší než nebo rovný 70 % výtěžek roubování G je větší nebo rovný 0,15 a střední průměr částic roubovaného kopolymeru je 0,2 až 0,6 μm a

C/ popřípadě běžných pomocných látek a přísad, přičemž součet A až C, popřípadě 1 a 2 je vždy 100 % hmotnostních.

2. Elastomerní termoplastické tvarovací hmoty podle bodu 1, vyznačující se tím, že sestávají z 10 až 30 % hmotnostních složky A a 90 až 70 % hmotnostních složky B.

3. Elastomerní termoplastické tvarovací hmoty, podle bodů 1 až 2, vyznačující se tím, že složka B je vyrobena ze 75 až 90 % hmotnostních roubovacího substrátu a 10 až 25 % hmotnostních roubovacích monomerů.

4. Elastomerní termoplastické tvarovací hmoty podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se jako roubovacích monomerů použije esterů kyseliny methakrylové a/nebo akrylové s alkoholy obsahujícími 1 až 4 atomy uhlíku.

5. Elastomerní termoplastické tvarovací hmoty podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že roubovacím monomerem je methylmethakrylát nebo -akrylát.

6. Elastomerní termoplastické tvarovací hmoty podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že roubovacím substrátem je polybutadien.

7. Elastomerní termoplastické tvarovací hmoty podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že polyamidem je polyamid-6 nebo kopolyamid obsahující více než 50 % hmotnostních polyamidu-6.