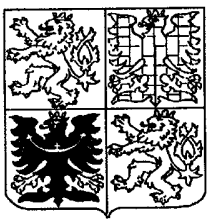
ČESKÁ REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 10.04.89

(32) 11.04.88

(31) 88/179814

(33) US

(40) 18.01.95

(21) 2210-89.S

(13) A3

5(51) C 08 L 67/02

// (C 08 L 67/02, C 08 L 23:08, C 08 L 33:04)

(71) ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS, L.P., St.Louis, MR, US;

(72) Patel Raman, Akron, OH, US;

(54) Termoplastická elastomerní směs

(57) Termoplastické elastomerní hmoty jsou tvořeny směsí polyesterové pryskyřice a kovalentně síťovaného akrylátového kaučuku. Tyto hmoty lze připravit dynamickou vulkanizací kaučuku ve směsi s polyesterem a mohou vykazovat vysokou tepelnou rozměrovou stálost a nízkou bobtnavost v olejích.

Vynález se týká termoplastických elastomerních hmot, které se vyznačují nízkou bobtnavostí v rozpouštědlech při vysokých teplotách. Zejména se vynález týká termoplastických elastomerních hmot, sestávajících z polyesteru a kaučuku na bázi síťovaného kopolymeru esteru akrylové kyseliny.

Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny uváděné teploty míněny ve stupních Celsia. Termoplasty jsou hmoty, které je možno lisovat nebo jinak tvarovat a znovu zpracovávat při vyšších teplotách než je jejich teplota tání nebo měknutí. Termoplastické elastomery jsou materiály, které mají jak termoplastické tak elastomerní vlastnosti, tj. materiály, které je možno zpracovávat jako termoplasty, ale které mají fyzikální vlastnosti obvyklé u elastomerů. Tvarované výrobky lze z termoplastických elastomerů vytvářet vytlačováním, vstřikováním do forem nebo lisováním, aniž by bylo zapotřebí použít časově náročné operace vytvrzování, nutné u obvyklých vulkanizátů. Vyloučení doby, potřebné k provedení vulkanizace představuje významnou výrobní výhodu. Dále je výhodné, že lze termoplastické elastomery znovu zpracovávat bez nutnosti regenerace, a kromě toho je možno řadu termoplastických elastomerů tepelně svařovat.

Nepolární kaučuky, např. polybutadien, nahodile uspořádané, roubované a blokové kopolymery styrenu a butadienu, kaučuk EPDM, přírodní kaučuk, polyisopren a podobně, jsou snadno mísitelné s nepolárními termoplasty, jako např. polypropylenem, polyethylenem a polystyrenem. Nepolární, vysoce nenasycené kaučuky se obvykle nepoužívají při teplotách nad 125 °C a nepolární termoplasty mají nízké teploty tání, např. krystalický polyethylen asi 120 °C, krystalický polypropylen asi 170 °C a polystyren asi 105 °C. Termoplastické elastomery na bázi nepolárních, nenasycených kaučuků a termoplastů obsahují obvykle stabilizátory, aby bylo dosaženo žádoucích vlastností při použití za vysokých teplot. Například známé termoplastické elastomery, jaké jsou např. popsány v US patentech 4 104 210, 4 130 535 a 4 311 628, na bázi směsí dienového kaučuku nebo kaučuku EPDM a polyolefinů se obvykle používají při teplotách nižších nežli 120 °C.

Nepolární kaučuky se obvykle používají k účelům, kde nejsou vystaveny dlouhodobému působení tekutin s podobnými vlastnostmi, jaké mají rozpouštědla, jako například automobilovému převodovomu oleji, motorovému oleji, nemrznoucí směsi atd., aby se zamezilo bobtnání a v důsledku toho možnému snížení jejich funkčních vlastností. Odolnosti vůči takovému bobtnání, zejména v případě použití při teplotách nižších nežli 125 °C, lze dosáhnout použitím polárních kaučuků, např. nitrilového kaučuku, chlorovaného polyethylenového kaučuku, neoprenu a podobně. Protože polární kaučuky obvykle nejsou mísitelné s nepolárními termoplastickými polymery, jako například s polypropylenem, je ob-

vykle nutno zajistit dosažení kompatibility. Viz například US patent 4 555 546, ve kterém jsou popsány směsi polyolefinů, kaučuku na bázi tvrzeného kopolymeru esteru akrylové kyseliny a roubovaného kopolymeru se segmenty kompatibilními s polyolefinem a segmenty kompatibilními s kaučukem.

Jak popsáno v US patentu 4 141 863, je možno polární kaučuky mísit též s polárními termoplasty, například polyamidy, polyestery, polyaryláty, polykarbonáty atd. Řada z výhodných termoplastických polymerů taje při vyšší teplotě, například nylon 6 taje asi při 225 °. Protože mnohé z výhodných polárních kaučuků mívají tendenci degradovat při dlouhodobém míchání v tavenině s polárními termoplasty o vysoké teplotě tání, nemusí mít výsledné termoplastické elastomerní hmoty optimální vlastnosti.

Na štěstí jsou některé polární akrylátové kaučuky neobyčejně odolné vůči teplu a dají se výhodně použít ve směsích s termoplasty. K takovým kaučukům patří kaučuky na bázi kopolymerů esterů akrylové kyseliny včetně kaučuků na bázi kopolymeru ethylenu a esteru alkylakrylové kyseliny a jejich derivátů se zabudovanými funkčními skupinami, např. modifikovaných kyselinou. Viz např. US patenty 4 310 638, 4 327 199 a 4 473 683, které popisují směsi polárních termoplastických polymerů, např. polyamidů, polyesterů a polystyrenů, s kaučukem na bázi kopolymeru esteru akrylové kyseliny obsahujícího kyselinu, který je neutralizován, tj. iontově síťován oxidem hořečnatým nebo zinečnatým. I když tyto směsi mají vyšší tepelnou stálost, snadno bobtnají v rozpouštědlech, zejména při

vyšších teplotách, kdy se iontové příčné vazby stávají labilní.

Předmětem vynálezu jsou termoplastické elastomerní hmoty tvořené směsí polyesterové pryskyřice a kovalentně síťovaného akrylátového kaučuku. U těchto směsí činí hmotnostní poměr kaučuku k polyesteru s výhodou 9 : 1 až 4 : 6. Tyto termoplastické elastomerní hmoty se vyznačují vynikající rozměrovou stabilitou za vysokých teplot a neobyčejnou odolností vůči bobtnání v rozpouštědlech. Ve výhodných provedeních je příslušným kaučukem s výhodou kaučuk na bázi kopolymeru olefinu s esterem akrylové kyseliny se zabudovanými funkčními skupinami, který je dynamicky vulkanizován, například polyfunkčním kovalentně síťujícím činidlem. Ve výhodných provedeních je polyesterem s výhodou lineární polyester jako například polyalkylentereftalát, isoftalát nebo jeho kopolyester, např. polyethylentereftalát (PET) a polytetramethylentereftalát (PBT). Výraz "elastomerní" ve významu používaném v tomto popisu se týká termoplastických hmot, které se vyznačují kaučukovitou elasticitou, tj. mají trvalé protažení nižší nežli asi 60 %, s výhodou nižší nežli asi 50 %.

Vhodnou termoplastickou polyesterovou pryskyřicí jsou lineární, krystalické, tuhé polymery o vysoké molekulové hmotnosti, u nichž se v polymerním řetězci opakují skupiny

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$$, zahrnující skupiny $$-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$$.

Výraz "lineární" ve smyslu používaném v popisu označuje poly-

mer, ve kterém jsou opakující se esterové skupiny v hlavním řetězci polymeru a nejsou na něj navěšeny. Vyhovující jsou lineární krystalické polyestery s teplotou měknutí nad 50 °. Lépe vyhovují krystalické lineární polyestery s teplotou měknutí vyšší nežli 50 °. Polyestery s teplotou měknutí nebo tání nad 100 °C jsou výhodnější. Nejvýhodnější jsou polyestery s teplotou měknutí nebo tání mezi 160 a 280 °. I když se dává přednost nasyceným lineárním polyesterům (tj. tj. bez olefinické nenasycenosti), lze použít též nenasycených polyesterů, pokud je kaučuk dynamicky síťován síťujícím činidlem, které neindukuje významně síťování v polyesteru. Značně síťované polyestery jsou nevyhovující pro účely tohoto vynálezu, protože poskytují hmoty, které nejsou termoplastické. Výraz "krystalický" ve významu používaném v popisu značí, že polyester je alespoň zčásti schopen krystalizace. Například PET krystalizuje, může však též za určitých podmínek existovat v podstatě jako nekrystalický sklovitý polymer. Mnohé komerčně dostupné lineární, krystalické termoplastické polyestery, například polykarbonáty, lze s výhodou použít při realizaci vynálezu. Tyto polyestery lze však též připravit polymerací jedné nebo několika dikarboxylových kyselin, anhydridů nebo esterů a jednoho nebo několika diolů nebo polymerací jednoho nebo více laktonů. Jako příklady vyhovujících polyesterů lze uvést poly(trans-1,4-cyklohexylen-C_{2-6}-alkandikarboxyláty), jako je poly(trans-1,4-cyklohexylensukcinát) a poly(trans-1,4-cyklohexyleradipát), poly(cis- nebo trans-1,4-cyklohexandimethylen-C_{0-2}-alkandikarboxyláty), jako je poly-

(cis-1,4-cyklohexandimethylenoxalát),a poly(cis-1,4-cyklohexandimethylensukcinát), poly(C_{2-4}-alkylentereftaláty), jako je PET a PBT, poly(C_{2-4}-alkylenisoftaláty), jako je polyethylenisoftalát a polytetramethylenisoftalát, poly(p-arylen-C_{1-8}--alkandikarboxyláty, jako je poly(p-fenylenglutarát), poly(p--fenylenadipát), poly(p-xylenoxalát), poly(o- xylenoxalát), poly(p-fenylen-di-C_{1-5}-alkylentereftaláty), jako je poly(p--fenylendimethylentereftalát) a poly(p-fenylen-di-1,4-butylentereftalát), polylaktony, jako je poly(kaprolacton), a jiné, jak je popsáno v US patentu 4 141 863. Podle vynálezu je s výhodou použito polyesterů odvozených od ftalových kyselin, např. tereftalové kyseliny nebo isoftalové kyseliny. Nejvýhodnějšími polyestery jsou poly(alkylentereftaláty), zejména PET nebo PBT nebo smíšené polyftaláty, odvozené od dvou nebo více ftalových kyselin, nebo jejich směs, například poly(alkylen-tereko-isoftaláty).

Akrylátovými kaučuky s výhodou použitelnými v termoplastických elastomerních hmotách podle vynálezu jsou vulkanizovatelné, tj. síťovatelné akrylátové kaučuky, jako například polyakrylátové kaučuky, kaučuky na bázi kopolymeru esteru kyseliny akrylové a podobně. Vhodné polyakrylátové kaučuky jsou popsány v publikaci Rubber World Blue Book, vydání 1987, na stranách 393-394. Mohou mít funkční skupiny, například karboxy, hydroxy, epoxy nebo jiné funkční skupiny jako místa síťování. Karboxylové skupiny jako místa síťování mohou být také v kaučuku vytvořeny např. parciální hydrolýzou esterových skupin. Výhodné jsou kaučuky na bázi kopolymeru olefinu a esteru akrylové kyseliny. Takovými kaučuky mohou být kopolymery

vyrobené polymerací nejméně jednoho alfa-olefinu nejméně s jedním C_1-C_{18}-alkyl(meth)akrylátem a popřípadě s malým množstvím nenasyceného monomeru se zabudovanými funkčními skupinami, který může zajistit místa pro síťování. Takový monomer může obsahovat karboxylové, hydroxylové, epoxidové, isokyanátové, aminové, oxazolinové, dienové a jiné reaktivní skupiny. V nepřítomnosti monomeru se zabudovanými funkčními skupinami lze místa pro síťování vytvořit např. parciální hydrolýzou esterových skupin kaučuku. Vhodnými alfa-olefiny pro polymeraci takových kopolymerních kaučuků jsou ethylen, propylen, 1-buten, isobutylen, penteny, hepteny, okteny a podobně nebo jejich směsi. Výhodné jsou C_1-C_4-alfa-olefiny a zejména pak ethylen. Jako vhodné alkyl-(meth)akryláty pro kopolymeraci s alkeny lze jmenovat methylakrylát, ethylakrylát, terc.-butylakrylát, n-butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát, methylmethakrylát, ethylmethakrylát, n-butylmethakrylát a podobně nebo jejich směs. S výhodou se často používá C_1-C_{12}-alkyl(meth)akrylátů a nejčastěji C_1-C_4-alkyl(meth)akrylátů. Výhodný kaučuk na bázi kopolymeru olefinu a esteru akrylové kyseliny obsahuje v mnoha případech monomerní jednotky odvozené od nenasycených karboxylových kyselin, jako karboxylové jednotky, např. odvozené od (meth)akrylové kyseliny nebo od maleinové kyseliny, anhydridové jednotky, např. odvozené od anhydridu maleinové kyseliny, nebo parciální esterové jednotky, např. odvozené od monomethylmaleátu. V mnoha případech je výhodným kaučukem na bázi kopolymeru olefinu s esterem akrylové kyseliny terpolymer

ethylenu, C_1-C_4-alkylakrylátu a kyselinové monomerní jednotky. S výhodou obsahuje takový terpolymer nejméně 30 % mol. ethylenu, asi 10 až 69,5 % mol. methylakrylátu a asi 0,5 až 10 % mol monoethylmaleátu. Ve všech případech je výhodné, aby byl akrylátový kaučuk v podstatě nekrystalický a měl teplotu skelného přechodu (T_g) nižší nežli teplotu místnosti, tj. nižší než asi 23 °.

Síťovací činidla, použitá v termoplastických elastomerních hmotách podle vynálezu , jsou polyfunkční, tj. nejméně bifunkční sloučeniny, které jsou schopny vytvrzovat akrylátový kaučuk, tj. síťovat kaučuk, kovalentní vazbou s reaktivními funkčními skupinami kaučuku. Obsahuje-li kaučuk karboxylové funkční skupiny, např. odvozené od jednotek akrylové nebo maleinové kyseliny, je kovalentně síťujícím činidlem s výhodou sloučenina s hydroxylovými, aminovými, isokyanátovými, epoxidovými nebo jinými funkčními skupinami reagujícími s kyselinou. K účinným síťujícím činidlům patří dioly, jako například bisfenol A, polyoly, jako například pentaerythritol, aminy, jako například methylendianilin, difenylguanidin a podobně, isokyanáty, jako například toluen-diisokyanát a isokyanátem končený polyesterový předpolymer, a epoxidy, jako například diglycidylether bisfenolu A. Množství síťujícího činidla většinou nepřesahuje 15 % hmotnostních akrylátového kaučuku, podle molekulární hmotnosti kaučuku a síťujícího činidla. Výhodná množství síťujícího činidla se snadno stanoví běžnými pokusy k zajištění optimálních vlastností termoplastic-

kých elastomerních hmot podle vynálezu. Množství síťovacího činidla a stupeň síťování mohou být vyjádřeny jako množství kaučuku, které může být extrahováno z termoplastické elastomerní hmoty. Výraz "extrahovatelný" ve významu v popisu používaném se týká kaučuku, který lze extrahovat z termoplastické elastomerní hmoty tvořené směsí termoplastické polyesterové pryskyřice a kovalentně síťovaného akrylátového kaučuku. Kaučuk může být extrahovatelný například pro nízký obsah síťovacího činidla nebo/a protože obsahuje nesíťovatelnou frakci. Extrahovatelný kaučuk se jednoduše stanoví zjištěním ztráty na hmotnosti tenkých (asi 0,2 mm) lisovaných filmů termoplastických elastomerních hmot po ponoření na 48 hodin do rozpouštědla při 23 °. Jako rozpouštědlo se zvolí takové, ve kterém je kaučuk dobře rozpustný a ve kterém je polyester zcela nerozpustný. Takovým rozpouštědlem může být dichlormethan, toluen, tetrahydrofuran a podobně. Některé z výhodných termoplastických elastomerních hmot obsahují dostatečné množství síťovacího činidla, takže po zesíťování, např. dynamickou vulkanizací, je méně než 50 % kaučuku extrahovatelných. V jiných hmotách se dosahuje žádoucích vlastností, když je méně než 30 % kaučuku extrahovatelných. V dalších hmotách se dosahuje žádoucích vlastností, když není více než 20 % kaučuku extrahovatelných.

V některých případech obsahují termoplastické elastomerní hmoty podle vynálezu také změkčovadlo, které zvětšuje rozmezí poměrů polyesteru ke kaučuku ve hmotě, která si přitom zachová

ještě elastomerní vlastnosti. Například bez změkčovadla nemůže být hmotnostní poměr kaučuku k polyesteru obvykle menší než 4 : 6, nemá-li dojít ke ztrátě kaučukovit-é elasticity, zatímco při použití změkčovadla se může hmotnost polyesteru zvýšit. Kromě toho v některých výhodných provedeních vynálezu může přídavek změkčovadel zlepšit odolnost hmoty vůči bobtnání v oleji, její tepelnou stálost a snížit hysterezi, cenu a trvalou deformaci. Množství změkčovadla, je-li ve hmotě přítomno, činí většinou 10 až 50 hmotnostních dílů hmoty. Jako vhodná změkčovadla lze jmenovat estery ftalové kyseliny, jako dicyklohexylftalát, dimethylftalát, dioktylftalát, butylbenzylftalát a benzylftalát; fosfáty, jako tributoxyethylfosfát, tributylfosfát, trikresyldifenylfosfát, 2-ethylhexyldifenylfosfát, isodecyldifenylfosfát a trifenylfosfát; estery trimellitové kyseliny, jako C_1-C_9-alkyltrimellitát; sulfonamidy, jako N-cyklohexyl-p-toluensulfonamid, N-ethyl-o,p-toluensulfonamid a o-toluensulfonamid; epoxidové oleje a kapalná oligomerní změkčovadla. Výhodná jsou změkčovadla, která jsou kapalná a nízkotěkavá, aby nedocházelo k emisím změkčovadla při obvyklých teplotách tání polyesterů. Jako příklady změkčovadel, která jsou pokládána většinou za nejvýhodnější pro nízkou těkavost, lze uvést trimellitáty a epoxidové oleje.

Vlastnosti termoplastických elastomerních hmot podle vynálezu lze modifikovat přídavkem plnidel jako hlinky, oxidu křemičitého, talku atd., které zvyšují jejich odolnost vůči bobtnání v oleji. Je účelné tato plnidla inkorporovat do kau-

čukové fáze, zejména je-li polyester vysoce krystalický, neboť se tím zabrání nežádoucí tuhosti hmoty.

Jinými přísadami mohou být takové, které se obvykle používají při mísení termoplastů a kaučuků, a to např. saze, oxid titaničitý, pigmenty, oxid zinečnatý, stearová kyselina, urychlovače, stabilizátory, antidegradační činidla, pomocné prostředky pro zpracování, inhibitory předčasného navulkanizování, inhibitory hoření, zakotvovací prostředky a podobně. Vlastnosti lze ovlivnit podle toho, kdy se přidá plnidlo, např. před nebo po vulkanizaci akrylátového kaučuku. Saze, které mohou přispět ke zvýšení pevnosti v tahu, je vhodné přidávat před dynamickou vulkanizací, například v předsměsi s akrylátovým kaučukem. Stabilizátory bývá vhodné přidávat po dynamické vulkanizaci k dosažení nižší bobtnavosti v oleji. Žádoucí množství plnidel a vhodné metody jejich přidávání, např. až asi do množství odpovídajícího hmotnostním dílům kaučuku a polyesteru, a totéž pro jiné přísady lze snadno stanovit běžnými pokusy používanými odborníky v oboru zpracování plastů a s přihlédnutím k dále uvedeným příkladům provedení.

Vulkanizovatelné kaučuky, ačkoliv jsou v nevulkanizovaném stavu termoplastické, se často zatřiďují mezi termosety, protože mohou být vytvrzeny do stavu, ve kterém nemohou být dále zpracovány. Zdokonalené termoplastické elastomerní hmoty podle vynálezu se dají zpracovávat jako termoplasty a s výhodou se připravují ze směsí polyesterové pryskyřice a vulkanizovatelného akrylátového kaučuku, které se zpracovávají po-

třebnou dobu a při potřebné teplotě k zesíťování kaučuku. Současnou mastikací a vytvrzováním těchto směsí se získávají výhodné termoplastické hmoty podle vynálezu a zamezuje se tvorbě termosetů. Termoplastické elastomerní hmoty podle vynálezu se tedy s výhodou připravují hnětením směsi vulkanizovatelného akrylátového kaučuku a polyesterové pryskyřice nad teplotou tání polyesteru a po přidání síťovacího činidla mastikací směsi při teplotě, dostačující k uskutečnění tvorby příčných vazeb, přičemž se použije zařízení, obvyklého při provádění mastikace, například gumárenského dvouválce, hnětiče systému Brabender, Banburyho hnětiče nebo hnětacího vytlačovacího stroje, jako je dvoušnekový kontinuální hnětací vytlačovací stroj. Polyesterová pryskyřice a vulkanizovatelný kaučuk se hnětou při teplotě postačující ke změkčení pryskyřice nebo častěji při teplotě nad teplotou tání polyesterové pryskyřice. Síťovací činidlo se většinou přidává po homogenním smísení roztavené polyesterové pryskyřice a vulkanizovatelného kaučuku. Jindy, např. v případě, kdy se používá vytvrzovacího prostředku s opožděným nebo prodlouženým účinkem, se síťovací činidlo může přidat dříve, než se polyesterová pryskyřice a kaučuk v roztaveném stavu homogenně smísí. Zahřívání a mastikace při vulkanizačních teplotách většinou postačuje k dokončení tvorby příčných vazeb během několika minut nebo i dříve. Je-li třeba, aby se tak stalo v kratší době, lze použít vyšších teplot. V mastikaci se s výhodou pokra-

čuje ještě krátký čas poté, co hmota dosáhla maximální konzistence, což se pozná podle maximálního krutného momentu hnětiče. Obvykle postačuje 0,5 až 30 minut hnětení. Použije-li se jako síťovacích činidel isokyanátů, např. isokyanátem končených polyesterových předpolymerů, lze dobu hnětení podstatně snížit přídavkem urychlovače síťování, například stearátu hořečnatého. Předmětem vynálezu je tedy také zdokonalený způsob síťování kaučuků sloučeninami se zabudovanými isokyanátovými funkčními skupinami, který spočívá v tom, že se síťování provádí za přítomnosti hořečnaté soli karboxylové kyseliny, např. stearátu hořečnatého.

Vhodné rozmezí teplot pro vytvoření příčných vazeb je přibližně od teploty tání polyesterové pryskyřice do teploty rozkladu kaučuku, což je rozmezí teplot přibližně od 100 °C do 350 °C, přičemž maximální teplota se poněkud liší podle použitého polyesteru a kaučuku, podle toho, byl-li přidán antidegradační prostředek, a podle doby hnětení. Nejčastěji je toto rozmezí přibližně od 150 °C do 300 °C. Výhodné rozmezí je 180 °C až 280 °C. Aby se získaly termoplastické hmoty, je důležité pokračovat v hnětení bez přerušování, dokud neproběhne zesítění. Nechá-li se dojít ke znatelnému síťování po ukončeném hnětení, může dojít k tomu, že se vytvoří dále nezpracovatelný termoset. Několika jednoduchými pokusy, běžně používanými odborníky v praxi, se použitím dostupných polyesterových pryskyřic, vulkanizovatelných akrylátových kaučuků a síťovacích činidel zjistí jejich upotřebitelnost pro výrobu zdokonalených produktů podle vynálezu.

Pro výrobu termoplastických elastomerních hmot podle vynálezu je možno použít i jiných metod než dynamické vulkanizace směsí polyesteru a akrylátového kaučuku. Je možno například kaučuk zcela zvulkanizovat bez přítomnosti polyesterové pryskyřice, a to buď dynamicky nebo staticky, pak ho převést do práškového stavu a smísit s pryskyřicí při teplotě nad teplotou tání nebo měknutí polyesterové pryskyřice. Za předpokladu, že částice síťovaného kaučuku jsou malé, tj. ne větší než asi 50 mikrometrů, dobře dispergované a ve vyhovující koncentraci, lze hmoty podle vynálezu získat mísením síťovaného kaučuku s polyesterovou pryskyřicí. Směs, která nespadá do rozsahu vynálezu, protože obsahuje málo dispergované nebo příliš velké částice kaučuku, se může rozmělnit zpracováním za studena na dvouválci, aby se zmenšila průměrná velikost částic pod 50 mikrometrů, s výhodou pod 20 mikrometrů, ještě lépe pod 10 mikrometrů a nejlépe asi pod 5 mikrometrů. Po dostatečném rozmělnění nebo rozprášková ní lze získat hmotu podle vynálezu. Hmota špatně dispergovaná nebo obsahující příliš velké částice se často dá poznat po vylisování do fólie pouhým okem, zejména, nebylo-li použito pigmentů nebo plniv. Takové hmoty nespadají do rozsahu vynálezu.

Vlastnosti termoplastických elastomerních hmot, obsahujících tvrzený akrylátový kaučuk, závisí na vzájemných poměrech kaučuku a polyesteru a na tom, byly-li hmoty tvrzeny staticky nebo dynamicky. Při statickém tvrzení mohou vzniknout termosety, obsahuje-li směs více než 30 dílů tvrzeného akry-

látového kaučuku na 100 hmotnostních dílů kaučuku a polyesteru. Naproti tomu se při dynamickém tvrzení směsí, obsahujících dokonce až 90 hmotnostních dílů tvrzeného akrylátového kaučuku na 100 hmotnostních dílů kaučuku a polyesteru, většinou získají termoplastické hmoty. Jsou-li tyto hmoty s tak vysokým obsahem kaučuku parciálně zesítěny, mohou kaučuk a polyester tvořit společné plynulé fáze. Obvykle jsou hmoty, obsahující asi 40 hmotnostních dílů nebo více tvrzeného akrylátového kaučuku na 100 hmotnostních dílů kaučuku a polyesteru, termoplastické a elastomerní. Kromě toho lze neplastikované směsi, obsahující méně než asi 35 hmotnostních dílů tvrzeného akrylátového kaučuku na 100 hmotnostních dílů kaučuku a polyesteru, pokládat za ztužené termoplasty.

Vliv vzájemných poměrů složek ve směsi na vlastnosti hmoty nelze přesně definovat, protože se jejich rozmezí mění v závislosti na řadě faktorů, jako například na druhu polyesteru a akrylátového kaučuku, na přítomnosti plnidel, změkčovadel a jiných přísad, a na stupni vulkanizace kaučuku. Vlastnosti hmot podle vynálezu lze samozřejmě modifikovat přídavkem přísad obvyklých při výrobě polyesterů, akrylátových kaučuků a jejich směsí. Další podrobnosti o složení směsí a dynamické vulkanizaci lze nalézt v US patentech 4 104 210, 4 130 535 a 4 141 863.

Výraz "směs" tak, jak je zde používán, zahrnuje široký rozsah směsí od takových, které obsahují malé částice síťovaného kaučuku dobře rozptýleného v polyesterové základní hmo-

tě, až po společné plynulé fáze polyesteru a parciálně zesítěného kaučuku. Výhodné jsou směsi vyrobené dynamickou vulkanizací, které jsou tvořeny směsí polyesteru, například PBT, a tvrzeného akrylátového kaučuku, např. kaučuku na bázi kopolymeru esteru akrylové kyseliny, ve formě malých částic, roztýlených v polyesteru. Zvláště výhodné jsou takové hmoty, které obsahují uvedený kaučuk a polyester v rozmezí 20 až 60 dílů polyesteru na 100 dílů kaučuku a polyesteru, účelně méně než asi 55 dílů polyesteru.

Termoplastických elastomerních hmot podle vynálezu lze použít pro výrobu celé řady lisovaných, vytlačovaných a kalandrovaných předmětů. Vlastnosti těchto hmot závisí na poměrech složek směsí, přičemž pouhou změnou těchto poměrů lze tyto vlastnosti v širokém rozsahu měnit.

Následující popis má za účel objasnit jednotlivá provedení a význaky vynálezu, aniž by jakkoliv omezoval jeho rozsah. Mechanické vlastnosti termoplastických elastomerních hmot podle vynálezu byly zjišťovány postupem podle americké normalizované metody (ASTM) D 638. Pokud není výslovně uvedeno něco jiného, byly vzorky protahovány v přístroji pro zkoušky tahem 50,8 cm za minutu do roztržení. Mez pevnosti v tahu (UTS) je pevnost v tahu při roztržení a je uváděna v megapascalech (MPa). Modul pružnosti v tahu při stoprocentním protažení (M100) a modul pružnosti v tahu při 300procentním protažení (M300) jsou uváděny v MPa. Maximální protažení (UE) je protažení při přetržení a je uváděno jako procento původní délky

vzorku. Tvrdost (H) je uváděna jako Shoreova tvrdost A (A) nebo Shoreova tvrdost D (D). Trvalé protažení (TS) je protažení, které zůstává poté, co byl vzorek protažen a udržován 10 minut na dvojnásobku své délky, a pak bylo napětí uvolněno. TS se uvádí jako procentuální zvětšení původní délky po 10 minutách uvolnění napětí. Bobtnavost v olejích se stanovuje postupem podle americké normalizované zkušební metody (ASTM) D 471. OS je zjištěné zvýšení hmotnosti vzorku po jeho ponoření do horkého oleje, vyjádřené jako procento původní hmotnosti. Pokud není výslovně označeno jinak, např. teplotou v závorkách nebo jinak, byly vzorky ponořeny na 70 hodin při 150 °C do ASTM standardního oleje č. 3. Teplota křehnutí při nízké teplotě (LTB) se určuje postupem podle americké normalizované zkušební metody (ASTM) D 746. LTB je teplota, při které se vzorek po nárazu poruší křehkým lomem, vyjádřená ve stupních Celsia.

V následujících příkladech bylo použito těchto materiálů:

Polyestery:

PE-1: Gafite 1600A PBT od firmy GAF,

PE-2: Vituf 4302 smíšený polyester propandiolu, butandiolu a tereftalové kyseliny nebo/a isoftalové kyseliny od Goodyeara, teplota tání: 208 °C,

PE-3: Vitel 5126 smíšený polyester od Goodyeara, podobný jako Vituf 4302 až na to, že jeho teplota tání je 174 °C,

PE-4: Hytrel G4074 blokový kopolymer PBT a polyetheru od DuPonta,

PE-5: Merlon M40F polykarbonát od Mobaye,

PE-6: Tenite 6P20A PET od firmy Eastman Kodak,

PE-7: Cleartuf 1006 PET od Goodyeara a

PE-8: Kodar PM6763 PETG od firmy Eastman Kodak

Akrylátové kaučuky:

R-1 : VAMAC-G čistý terpolymer asi 73 molárních procent ethylenu, asi 26 molárních procent methylakrylátu a asi jednoho molárního procenta karboxylové kyseliny od DuPonta,

R-2 : VAMAC-123 předsměs 100 dílů VAMAC-G, 20 dílů taveného křemene a 3 dílů stabilizátorů a pomocných prostředků pro zpracování a

R-3: Hycar 4404 akrylátový kaučuk se zabudovanými hydroxylovými funkčními skupinami od B.F.Goodricha.

Síťovací činidla:

XL-1: Mondur E-501 isokyanátem končený polyesterový předpolymer od Mobaye, asi 19 procent NCO,

XL-2: oxid hořečnatý,

XL-3: 4,4´-methylendianilin,

XL-4: difenylguanidin,

XL-5: pentaerythritol a

XL-6: Epon 828 diglycidylether bisfenolu A od Shella.

Stabilizátory:

S-1 : směs 0,4 hmotnostních dílů Ethanoxu 330 od Ethyl Corp., 0,3 hmotnostních dílů stearátu vápenatého a 0,2 hmotnostních dílů distearylthiodipropionátu,

S-2: Naugard 445 aminový antioxidační prostředek od firmy Uniroyal,

S-3: směs 1 hmotnostního dílu Irganoxu MD 1024 a 1 hmotnostního dílu Irganoxu 1098, což jsou antioxidační prostředky od firmy Ciba-Geigy a

S-4: S-1, kde Ethanox 330 je nahražen Topanolem CA od firmy ICI.

Pomocné prostředky pro zpracování:

MgS: stearát hořečnatý

Plniva:

F-1: Hysil 233 tavený křemen od PPG Industries,

F-2: Icecap K hlinka od Burgess Pigment Co.,

F-3: Mistron Vapor talek od Cyprus Minerals Co,

F-4: Burgess KE hlinka od Burgess Pigment Co,

F-5: Cabosil TS-720 křemen od Cabot Corp.

Zakotvovací prostředky:

C-1: LICA-12 od firmy Kenrich Petrochemicals

Změkčovadla:

P-1: Santicizer 79-TM alkyltrimellitátové změkčovadlo od Monsanto Chemical Company,

P-2: Paraflex G-62 epoxidovaný sojový olej od C.P.Hall Co.

Příklad 1

Tento příklad je určen k objasnění termoplastických elastomerních hmot podle vynálezu, která obsahují polyester PE-1, kaučuk R-1 na bázi kopolymeru esteru akrylové kyseliny a různá množství isokyanátem končeného polyesterového předpolymeru ve formě síťovacího činidla XL-1. Řízením stupně síťování, který se zjišťuje množstvím hmoty, např. kaučuku, extrahovatelného rozpouštědlem, lze sestavit hmoty s potřebně vyváženými vlastnostmi.

Hmoty podle vynálezu, obsahující isokyanátem končený polyesterový předpolymer jako síťovací činidlo, byly vyrobeny hnětením taveniny polyesteru PE-1 a kaučuku R-1 , obsahujícího 0,9 dílů stabilizátoru S-1 na 100 dílů kaučuku, v hnětiči Brabender při 100 otáčkách za minutu a 240 °. Po 3 minutách se ke směsím přidalo isokyanátové síťovací činidlo XL-1 a stearát hořečnatý, směsi se dynamicky vulkanizovaly tak, že se pokračovalo ve hnětení další 3 až 4 minuty po dosažení maximální konzistence. Zpracovávané směsi se z hnětiče odebraly a po ochlazení se do něj zase vrátily na další hnětení po dobu 1 až 2 minut, načež se směsi ochladily a lisovaly při 250 °. Mechanické vlastnosti vzorků byly vyhodnoceny v tenzometru T-500 rychlostí 50,8 cm za minutu. Stupeň zesítění byl určen na fóliích vylisovaných z každé z hmot. Fólie, přibližně 0,2 mm tlusté, se ponořily asi na 48 hodin při 23 ° do dichlormethanu. Ke zjištění extrahovatelného kaučuku (extraktu) se ztráta na hmotnosti hmoty dělí hmotností původního kaučuku. Analytické výsledky ukazují, že hmoty, které obsahují nejvýše asi

30 procent extrahovatelného kaučuku, jsou dostatečně zesítěny, takže představují termoplastické elastomerní hmoty s výhodnými vlastnostmi.

Tabulka 1

R-1	60	60	60	60	60	60	60	60	6060	
PE-1	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
XL-1	0	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	3,6	4,8	6,0	7,2
S-4	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
MgS	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
UTS	,2	2,6	5,2	12,1	14,1	20,6	21,4	21,5	22,2	23,5
M100	,7	,8	2	8,2	9,7	10,5	11,9	11,0	11,5	11,2
M300	,1	1,2	5,3	--	14,1	18,1	19,6	20,3	20,8	22,2
UE	860	1300	460	280	300	390	350	330	320	340
H	54A	40A	56A	78A	87A	34D	37D	40D	40D	42D
TS	přetr-žení	18	13	29	34	35	40	37	38	37
OS	*	90	90	74	60	44	40	36	35	35
LTB	-34	-54	-60	-60	<-60	<-60	<-60	<-60	<-60	<-60
Extrakt	99	70	43	27	23	16	14	13	10	4

*dezintegrace

Příklad 2

Tento příklad je určen k doložení termoplastických elastomerních hmot podle vynálezu s širokým rozsahem obsahů kaučuku, např. s poměrem kaučuku k polyesteru v rozmezí od 9 : 1 do 4 : 6, které mají lepší vlastnosti, např. UTS, UE, H, TS, OS nebo/a LTB, nežli známé hmoty, které neobsahují žádné síťovací činidlo nebo obsahují ionomerní síťovací činidlo, jako například oxid hořečnatý.

Známé hmoty bez síťovacího činidla byly připraveny hnětením taveniny polyesteru PE-1 a kaučuku R-1 na bázi kopolymeru esteru akrylové kyseliny, obsahujícího 0,9 dílů stabilizátoru S-1 na 100 dílů kaučuku, 10 minut v hnětiči Brabender při 240 °. Zpracovávané směsi byly pak z hnětiče odebrány a po ochlazení do něj vráceny a hněteny znovu další minutu, načež byly odebrány a lisovány při 250 °. Známé hmoty, obsahující ionomerní síťovací činidla, byly připraveny tak, že se v hnětiči Brabender hnětly při 240 ° a 100 otáčkách za minutu taveniny polyesteru a kaučuku, po 2 minutách se ke směsím přidal oxid hořečnatý XL-2 a stearát hořečnatý, směsi se dynamicky vulkanizovaly pokračováním ve hnětení dalších 10 minut nebo 3 minuty po dosažení maximální konzistence, načež se směsi ochladily, znovu míchaly 1 až 2 minuty a lisovaly při 280 °. Hmoty podle vynálezu, obsahující jako síťovací činidlo isokyanátem končený polyesterový předpolymer, byly připraveny tak, že se v hnětiči Brabender hnětly při 100 otáčkách za minutu a 240 ° v roztaveném stavu polyester a kaučuk, po 3 minutách se ke směsím přidalo isokyanátové síťovací činidlo XL-1

a stearát hořečnatý a směsi se dynamicky vulkanizovaly pokračováním ve hnětení další 3 až 4 minuty po dosažení maximální konzistence, načež se zpracovávané směsi odebraly z hnětiče Brabender a po ochlazení se do něj vrátily na další 1 až 2 minuty hnětení. Potom se směsi ochladily a lisovaly při 250 °. Mechanické vlastnosti vzorků byly vyhodnoceny v tenzometru T 500 rychlostí 50,8 cm za minutu.

Ze zjištěných hodnot je zřejmé, že se mechanické vlastnosti vulkanizací zlepšily. Tyto hodnoty také potvrzují, že se při použití kovalentně síťujícího činidla dosáhne lepších vlastností než při použití ionomerního síťovacího činidla. Například u hmot, které mají poměr kaučuk:polyester rovný 9:1, lze dosáhnout nižší tvrdosti, často s vyšším prodloužením. Nižší tvrdosti lze dosáhnout u hmot s poměrem kaučuk:polyester rovným 8:2. Nižší bobtnavosti v olejích lze dosáhnout u hmot, které mají poměr kaučuk:polyester rovný 8:2 nebo nižší, a vyšších mechanických vlastností lze docílit u hmot s poměrem kaučuk:polyester rovným 6:4 nebo nižším.

Tabulka 2A

R-1	90	90	90	90	90	90
PE-1	10	10	10	10	10	10
XL-1	0	0	1,35	1,8	2,7	3,6
XL-2	0	2,7	0	0	0	0
MgS	0	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
S-1	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
UTS	0,3	13,6	5,9	7,4	6,3	4,1
M100	0,3	2,3	0,6	0,6	1,0	1,7
M300	0,3	7,9	0,6	0,8	3,2	--
UE	850	530	1400	1120	490	220
H	17A	53A	26A	28A	35A	44A
TS	40	2	16	13	7	6
OS	--	109	139	128	121	109
LTB	--	<-60	<-60	<-60	<-60	<-60

Tabulka 2B

R-1	80	80	80	80	80	80
PE-1	20	20	20	20	20	20
XL-1	0	0	1,6	2,4	3,2	4,0
XL-2	0	2,4	0	0	0	0
MgS	0	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
S-1	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72
UTS	0,3	14,2	7,5	9,0	7,9	8,6
M100	0,3	4,7	0,8	1,7	2,7	5,7
M300	0,3	11,4	2,3	5,4	--	--
UE	790	450	930	570	260	170
H	25A	62A	35A	46A	52A	62A
TS	42	5	9	8	5	7
OS	--	98	118	108	94	69
LTB	--	<-60	<-60	<-60	<-60	<-60

Tabulka 2C

R-1	70	70	70	70	70
PE-1	30	30	30	30	30
XL-1	0	0	2,8	4,2	5,6
XL-2	0	2,1	0	0	0
MgS	0	0,35	0,35	0,35	0,35
S-1	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
UTS	0,3	20,1	14,7	14,2	15,0
M100	0,4	9,4	6,7	8,4	7,8
M300	0,4	164	--	--	--
UE	650	510	270	230	270
H	45A	80A	75A	85A	84A
TS	47	13	15	20	17
OS	--	66	66	53	48
LTB	--	-60	<-60	<-60	<-60

Tabulka 2D

R-1	60	60	60	60	60
PE-1	40	40	40	40	40
XL-1	0	0	3,6	4,8	6,0
XL-2	0	1,8	0	0	0
MgS	0	0,3	0,3	0,3	0,3
S-1	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
UTS	0,1	19,6	20,8	21,9	24,4
M100	1,0	11,8	12,6	11,0	10,6
M300	0,5	18,2	--	20,8	19,6
UE	570	430	260	320	370
H	63A	36D	40D	40D	41D
TS	--	26	35	35	34
OS	--	45	37	35	34
LTB	---	54	<-60	<-60	<-60

Tabulka 2E

R-1	50	50	50	50	50	50
PE-1	50	50	50	50	50	50
XL-1	0	0	0	0	4,0	5,0
XL-2	0	,5	1,5	4	0	0
MgS	0	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
S-1	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
UTS	0,2	10,6	18,2	16,8	26,8	25,8
M100	0,3	9,5	14,7	16,2	14,3	14,4
M300	--	--	18	--	17,7	21,3
UE	130	200	390	130	390	380
H	79A	39D	44D	48D	46D	51D
TS	--	51	39	37	50	52
OS	--	39	31	37	50	23
LTB	--	-50	-44	-40	<-60	<-60

Tabulka 2F

R-2	40	40	40	40
PE-1	60	60	60	60
XL-1	0	0	3,2	4,0
XL-2	0	1,2	0	0
MgS	0	0,2	0,2	0,2
S-1	0,36	0,36	0,36	0,36
UTS	13,7	19,8	28,7	26
M100	--	18,4	17,3	17,7
M300	--	19,5	21,2	21,1
UE	12	310	420	410
H	47D	54D	58D	56D
TS	--	60	67	70
OS	--	22	18	16
LTB	--	-40	-60	-60

Příklad 3

Tento příklad slouží k doložení termoplastických elastomerních hmot na bázi různých polyesterů, a to smíšených polyesterů PE-2 a PE-3, blokových polyether-polyesterových kopolymerů PE-4 a polykarbonátu PE-5. Polyestery se smísily s kaučukem R-2 na bázi kopolymeru esteru akrylové kyseliny a s různými síťovacími činidly v poměrech uvedených v tabulce 3 podobným způsobem, jaký byl popsán v příkladech 1 a 2. Analytické výsledky, zaznamenané v tabulce 3, prokazují, že termoplastické elastomerní hmoty podle vynálezu mohou být připraveny z nejrůznějších polyesterů.

Tabulka 3

R-2	73,8	123	73,8	73,8
PE-2	40	0	0	0
PE-3	0	100	0	0
PE-4	0	0	40	0
PE-5	0	0	0	40
XL-1	0	10	4	0
XL-2	0	0	0	0
XL-3	,75	0	0	,75
XL-4	2,4	0	0	2,4
MgS	0	,5	0	0
S-2	0	0	1	0
UTS	7,45	23,1	9,3	11,9
M100	6,07	9,1	4,7	2,7
M300	--	19,2	--	--
UE	180	390	190	410
H	35D	91A	70A	60A
TS	15	22	9	15
OS	--	32(1)	38(2)	--
LTB	--	<-60	--	--

(1) bobtnavost v oleji při 100 °

(2) bobtnavost v oleji při 150 °

Příklad 4

Tento příklad je určen k doložení termoplastických elastomerních hmot dynamicky vulkanizovaných s kovalentně síťujícími činidly, které mají vyšší odolnost vůči bobtnání v olejích nežli hmoty dynamicky vulkanizované s iontově síťujícími činidly. Tyto hmoty byly připraveny podobným způsobem, jaký byl popsán v příkladech 1 a 2. Analytické výsledky ukazují, že při použití kovalentně síťujících činidel lze získat termoplastické elastomerní hmoty s vyššími mechanickými vlastnostmi, zjištěnými trhací zkouškou v tahu, a vyšší odolností vůči bobtnání v olejích.

Tabulka 4

R-2	73,8	73,8	73,8	73,8	73,8
PE-6	40	40	40	40	40
XL-1	0	0	0	0	2.4
XL-2	1,8	0	0	0	0
XL-3	0	0	,6	1,2	0
XL-5	0	0	,6	0	0
XL-6	0	0,9	0	0	0
S-2	,6	,6	,6	,6	,6
UTS	17,7	19,3	23,0	22,8	25,6
M100	13,3	10,1	12,6	13,0	13,9
M300	17,6	--	--	--	--
UE	320	270	260	260	290
H	40D	36D	38D	39D	41D
TS	23	27	29	29	36
OS (125°)	24	23	20	19	17
OS (150°)	30	27	23	22	20

Příklad 5

Tento příklad je určen k doložení termoplastických elastomerních hmot dynamicky vulkanizovaných s kovalentně síťujícími činidly, které mají při vyšších lisovacích teplotách lepší vlastnosti než hmoty, které byly dynamicky vulkanizovány s iontově síťujími činidly. Tyto hmoty byly připraveny ze složek, uvedených v tabulce 5, podobným způsobem, jaký je popsán v příkladech 1 a 2. Výsledné termoplastické elastomerní hmoty byly vylisovány na zkušební vzorky při lisovacích teplotách 250 °C a 280 °C. Analytické výsledky, shrnuté v tabulce 5, prokazují, že při použití kovalentně síťujících činidel se získají termoplastické elastomerní hmoty, které si lépe zachovávají mechanické vlastnosti, zjištěné trhací zkouškou v tahu, odolnost vůči bobtnání v olejích a mají nižší teplotu křehnutí při nízkých teplotách, nežli hmoty, které byly připraveny s použitím iontově síťujících činidel.

Tabulka 5

R-2	61,5	61,5	61,5	61,5
PE-1	50	50	50	50
XL-1	0	0	5	5
XL-2	1	1	0	0
MgS	0	0	,25	,25
S-4	,45	,45	,45	,45
T lisování	250	280	250	280
UTS	21,8	16,1	28,2	26,9
M100	18,4	16,1	14,6	14,8
UE	260	100	320	290
H	49D	48D	49D	49D
TS	35	27	42	33
OS (150°)	27	28	19	19
LTB	-54	-40	-60	-60

Příklad 6

Tento příklad je určen k doložení termoplastických elastomerních hmot, obsahujících nejrůznější plniva. Tyto hmoty byly připraveny z materiálů a v množstvích, uvedených v tabulce 6 podobným způsobem, jaký je popsán v příkladech 1 a 2. Vylisované vzorky každé z hmot se nechaly stárnout 168 hodin v horkém vzduchu 150 °. Analytické výsledky, které jsou shrnuty v tabulce 6, prokazují účinek plniv na mechanické vlastnosti, tvrdost, trvalé protažení, bobtnavost v olejích, teplotu křehnutí a zachování získaných vlastností po stárnutí účinkem horkého vzduchu.

Tabulka 6

R-2	123	123	123	123	123	123
PE-1	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
XL-1	6	6	6	6	0	6
XL-6	0	0	0	0	8	0
S-3	,6	,6	,6	,6	,6	,6
MgS	1	1	1	1	1	1
F-1	0	20	0	0	0	0
F-2	0	0	20	0	0	0
F-3	0	0	0	20	0	0
F-4	0	0	0	0	20	0
F-5	0	0	0	0	0	20

Po vylisování:

UTS	21,8	24,1	19,2	18,0	24,2	22,8
M100	12,7	18,0	13,7	13,4	19,9	19,0
UE	240	180	210	170	140	150
H	39D	40D	36D	37D	48D	40D
TS	32	29	26	31	38	32
OS (125°)	23	22	23	22	10	10
OS (150°)	27	27	27	27	20	22
LTB	-60	-50	-60	-38	-60	-50

Po stárnutí účinkem horkého vzduchu:

UTS	22,9	25,7	21,2	23,0	23,0	23,6
M100	15,9	24,3	19,7	18,2	23,0	23,6
UE	200	120	140	110	100	100
H	42D	48D	45D	44D	51D	47D

Příklad 7

Tento příklad je určen k doložení termoplastických elastomerních hmot s mimořádně vysokou odolností vůči bobtnání v olejích. Tyto hmoty byly připraveny z materiálů v množstvích, uvedených v tabulce 7, podobným způsobem, jaký je popsán v příkladech 1 a 2, s tím rozdílem, že se předem smísilo 100 dílů kaučuku R-1 s 20 díly křemene a 0,2 díly zakotvovacího činidla na kaučukovou předsměs, která se hnětla v roztaveném stavu s polyesterem PE-1 a změkčovadlem při 240 ^{o} a 100 otáčkách za minutu hnětiče. Po přidání síťovacího činidla se pokračovalo v hnětení až do zjištění maximální konzistence, pak se přidal stabilizátor a v hnětení se pokračovalo asi 4 minuty. Výsledky zkoušek, provedených se vzorky každé z hmot, které jsou shrnuty v tabulce 7, prokazují, že lze připravit termoplastické elastomerní hmoty s nízkou bobtnavostí v olejích.

Tabulka 7

R-1	100	100	100	100	100
F-1	20	20	20	20	20
C-1	,2	,2	,2	,2	,2
PE-1	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
XL-1	8	8	8	8	8
MgS	,5	,5	,5	,5	,5
P-1	0	20	20	40	55
P-2	0	0	20	0	5
S-4	,9	,9	,9	,9	,9
UTS	25,2	19,8	18,4	16,1	13,8
M100	14,0	11,3	10,5	7,1	6,7
M300	24,3	17,7	--	15,1	--
UE	320	330	210	330	230
H	43D	89A	84A	85A	85A
TS	40	40	27	26	20
OS (125°)	30	20	17	14	6
OS (150°)	35	25	20	20	11
LTB	-60	-60	-60	-60	-60

Příklad 8

Tento příklad je určen ke srování termoplastických elastomerních hmot podle vynálezu, které byly připraveny s použitím PE-7, což je krystalizující PET polyester, s hmotami, připravenými z amorfního PETG polyesteru PE-8. Hmoty byly připraveny ze složek uvedených v tabulce 8 podobným způsobem, jaký je popsán v příkladech 1 a 2. Výsledné hmoty byly vylisovány na zkušební vzorky ke zjištění jejich termoplastických elastomerních vlastností. Výsledky zkoušek, shrnuté v tabulce 8, prokazují, že z polyesteru PET lze připravit termoplastické elastomerní hmoty s nízkou bobtnavostí v olejích. Z těchto výsledků je také zřejmé, že hmoty, připravené z amorfního PETG polyesteru nemusí být vždy výhodné. Například tyto hmoty, které obsahují ionomerně síťující činidlo, mají vysokou bobtnavost v olejích, a ty, které obsahují kovalentně síťující činidlo, nejsou elastomerní - trvalé protažení u nich činilo 86 procent.

Tabulka 8

R-1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
PE-7	0	0	0	40	40	40	40	40	40	40
PE-8	40	40	40	0	0	0	0	0	0	0
XL-1	0	0	0	6	0	0	2,4	3,6	4,8	7,2
XL-2	0	1,8	0	0	,6	1,8	0	0	0	0
MgS	0	,3	,3	0	,3	,3	,3	,3	,3	,3
S-4	,54	,54	,54	,54	,54	,54.	,54	,54	,54	,54
UTS	,1	15,9	13,2	,1	6,3	13,7	16,8	18,0	18,7	26,6
M100	,5	11,0	9,2	,5	4,5	10,8	12,3	12,8	9,4	13,0
M300	,3	15,0	12,8	,3	6,1	12,7	--	--	7,4	23,8
UE	900	350	410	820	410	380	170	200	320	330
H	30A	82A	38D	28A	63A	68A	37D	36D	37D	37D
TS	47	42	86	47	8	12	39	37	40	42
OS (125°)	--	66	61	--	63	61	38	36	34	32
OS (150°)	--	82	72	--	79	76	40	41	37	34
LTB	>-50	-54	-60	>-50	>-50	-52	-58	<-60	<-60	<-60

Příklad 9

Tento příklad slouží k doložení termoplastických elastomerních hmot, připravených z akrylátového kaučuku se zabudovanými hydroxylovými funkčními skupinami, označeného symbolem R-3. Tyto hmoty byly připraveny ze složek uvedených v tabulce 9 podobným způsobem, jaký je uveden v příkladech 1 a 2. Výsledné hmoty byly vylisovány na zkušební vzorky. Z výsledků provedených zkoušek, které jsou shrnuty v tabulce 9, je zřejmé, že tohoto akrylátového kaučuku se zabudovanými hydroxylovými skupinami je možno použít k získání termoplastických hmot s mimořádně nízkou bobtnavostí v olejích.

Tabulka 9

R-3	60	60
PE-1	40	40
XL-1	0	3
MgS	,54	,54
UTS	2,4	15,3
M100	2,4	12,3
UE	130	160
H	64A	37D
TS	nebylo zjištěno	43
OS (125°)	48	23
OS (150°)	55	25
OS (175°)	74	33
LTB	-34	-44

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Termoplastická elastomerní hmota, vyznačující se tím, že je tvořena směsí termoplastické polyesterové pryskyřice a kovalentně síťovaného akrylátového kaučuku.

2. Hmota podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako polyesteru je použito polyethylentereftalátu nebo polybutylentereftalátu nebo jejich směsi nebo kopolymeru.

3. Hmota podle bodu 1, vyznačující se tím, že nejvýše asi 50 % uvedeného kaučuku je extrahovatelných.

4. Hmota podle bodu 1, vyznačující se tím, že kaučukem je polyakrylátový kaučuk s kyselinou, hydroxy nebo epoxyskupinami jako místy síťování.

5. Hmota podle bodu 4, vyznačující se tím, že polyesterem je polyethylentereftalát nebo polybutylentereftalát nebo jejich směs nebo kopolymer.

6. Hmota podle bodu 4, vyznačující se tím, že nejvýše asi 50 % uvedeného kaučuku je extrahovatelných.

7. Hmota podle bodu 1, vyznačující se tím, že akrylátovým kaučukem je kaučuk na bázi kopolymeru olefinu s esterem kyseliny akrylové.

8. Hmota podle bodu 7, vyznačující se tím, že jako polyesteru je použito polyethylentereftalátu nebo polybutylentereftalátu nebo jejich směsi nebo kopolymeru.

9. Hmota podle bodu 8, vyznačující se tím, že nejvýše asi 50 % uvedeného kaučuku je extrahovatelných.

10. Hmota podle bodu 9, vyznačující se tím, že uvedený kaučuk obsahuje asi 0,1 až 25 mol.% karboxylové kyseliny.

11. Hmota podle bodu 10, vyznačující se tím, že uvedený kopolymerní kaučuk je kovalentně síťován polyaminem, polyisokyanátem nebo polyepoxidem.

12. Hmota podle bodu 11, vyznačující se tím, že uvedený kaučuk je tvořen kopolymerem ethylenu, alkylakrylátu a nenasycené karboxylové kyseliny.

13. Hmota podle bodu 12, vyznačující se tím, že obsahuje asi 10 až 60 dílů uvedeného polyesteru na 100 dílů kaučuku a polyesteru.

14. Hmota podle bodu 13, vyznačující se tím, že síťujícím činidlem je isokyanátem končený polyesterový předpolymer.

15. Hmota podle bodu 14, vyznačující se tím, že obsahuje nejvýše asi 55 dílů polyesteru na 100 dílů kaučuku a polyesteru.

16. Hmota podle bodu 15, vyznačující se tím, že obsahuje dále plnidlo v podobě částic.

17. Hmota podle bodu 16, vyznačující se tím, že obsahuje dále změkčovadlo v množství asi do 50 hmotnostních dílů hmoty.

18. Hmota podle bodu 15, vyznačující se tím, že nejvýše asi 30 % uvedeného kaučuku je extrahovatelných.

19. Hmota podle bodu 18, vyznačující se tím, že nejvýše asi 20 % uvedeného kaučuku je extrahovatelných.

20. Elastomerní termoplastická hmota, vyznačující se tím, že obsahuje směs polyesterové pryskyřice a kaučuku na bázi kopolymeru esteru akrylové kyseliny a olefinu, který je kovalentně síťován a obsahuje kyselinu.

21. Hmota podle bodu 20, vyznačující se tím, že jako polyesteru je použito polyalkylentereftalátu.

22. Hmota podle bodu 21, vyznačující se tím, že jako polyesteru je použito polyethylentereftalátu.

23. Hmota podle bodu 21, vyznačující se tím, že kaučuk je kovalentně zesítěn polyaminem, polyisokyanátem nebo polyepoxidem.

24. Hmota podle bodu 23, vyznačující se tím, že kaučuk obsahuje asi 0,1 až 25 molárních procent karboxylové kyseliny.

25. Hmota podle bodu 24, vyznačující se tím, že jako kaučuku je použito kopolymeru ethylenu, alkylakrylátu a nenasycené karboxylové kyseliny.

26. Hmota podle bodu 25, vyznačující se tím, že nejvýše asi 30 procent kaučuku je extrahovatelných.

27. Hmota podle bodu 26, vyznačující se tím, že směs obsahuje asi 10 až 60 dílů polyesteru na 100 dílů kaučuku a polyesteru.

28. Hmota podle bodu 21, vyznačující se tím, že jako polyesteru je použito polyethylentereftalátu.

29. Hmota podle bodu 28, vyznačující se tím, že kaučuk je kovalentně zesítěn polyaminem, polyisokyanátem nebo polyepoxidem.

30. Hmota podle bodu 29, vyznačující se tím, že kaučuk obsahuje asi 0,1 až 25 molárních procent karboxylové kyseliny.

31. Hmota podle bodu 30, vyznačující se tím, že jako kaučuku je použito kopolymeru ethylenu, alkylakrylátu a nenasycené karboxylové kyseliny.

32. Hmota podle bodu 31, vyznačující se tím, že nejvýše asi 30 procent kaučuku je extrahovatelných.

33. Hmota podle bodu 32, vyznačující se tím, že uvedená směs obsahuje asi 10 až 60 dílů polyesteru na 100 dílů kaučuku a polyesteru.

34. Způsob síťování kaučuku sloučeninou se zabudovanými isokyanátovými funkčními skupinami, vyznačující se tím, že se kaučuk síťuje za přítomnosti hořečnaté soli karboxylové kyseliny.

Zastupuje

UTRIN — Ústav technického rozvoje a informací, PRAHA
U Sovových mlýnů 9
113 56 PRAHA 1 (43)