



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 211 794

Int.Cl.³ 3(51) C 08 F214/06
C 08 L 27/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) W/P C 08 F/ 2452 856

(22) 29.11.82

(44) 25.07.84

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA; SCHKOPAU, DD
(72) RUNGE, JUERGEN, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMERMISCHUNGEN MIT ERHOEBTER
WÄRMEFORMBESTÄNDIGKEIT

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymermischungen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit auf der Basis von Polyvinylchlorid-hart und thermoplastischen Copolymerisaten ungesättigter aliphatischer Nitrile mit Styren bzw. substituierten Styrenen durch Zusatz geeigneter dritter Polymerisate in kleiner Konzentration, die leicht zugänglich sind, die Witterungsanfälligkeit des Gemisches nicht erhöhen und den ursprünglichen Charakter des PVC-hart nicht beeinträchtigen. Geeignete Polymerisate sind Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate mit einem Vinylacetatgehalt von 5 bis 50 Gew.-%, die der ursprünglichen Polymermischung in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% zugemischt werden und dieser eine höhere Wärmeformbeständigkeit verleihen. Statt reiner Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate können mit Vorteil Gemische aus ihnen eingesetzt werden. Ihre Wirkung tritt besonders deutlich bei kleineren Konzentrationen an thermoplastischem Copolymerisat hervor, wodurch Einsparungen an letzterem ohne Verlust an Wärmeformbeständigkeit möglich sind. Die Produkte eignen sich für typische PVC-hart-Applikationen mit höheren Anforderungen an die Wärmeformbeständigkeit.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymermischungen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit auf der Basis von Polyvinylchlorid-hart und thermoplastischen Copolymerisaten ungesättigter aliphatischer Nitrile, wobei die Produkte als harte, thermoplastische Werkstoffe mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polyvinylchlorid-hart besitzt neben den bekannten Vorteilen eines harten und wenig witterungsanfälligen Thermoplasten den Nachteil einer zu geringen Wärmeformbeständigkeit, der eine Anwendung z. B. auf dem Warmwassersektor ausschließt.

Es sind daher eine ganze Reihe von Verfahren entwickelt worden, um diesem Mangel abzuhelpen. So ist vorgeschlagen worden, die Wärmeformbeständigkeit des PVC durch Compoundierung mit Styren-Acrylnitril-Copolymeren (Kunststoffe 66, (1976), S. 18; US-PS 3 975 315, US-PS 2 646 417), mit α -Methylstyren-Acrylnitril-Copolymeren (Kunststoffe 69 (1979), S. 146), mit Methylmethacrylat-Acrylnitril-Copolymeren (US-PS 3 969 469) oder mit Styren-Acrylnitril-Methylmethacrylat- α -Methylstyren-Copolymeren (GB-PS 1 124 409) oder mit α -Methylstyren-Acrylnitril-Methylmethacrylat-Butadien-Copolymeren (Kunststoffe 69 (1979), S. 146) zu erhöhen. Tatsächlich läßt sich auf diese Weise eine höhere Wärmeformbeständigkeit des PVC erreichen. Es ergeben sich jedoch eine Reihe von Schwierigkeiten. So sind der Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit Grenzen gesetzt. Zum einen kann der Anteil der genannten Copolymerisatkomponenten im PVC nicht beliebig erhöht werden, ohne daß der ursprüngliche Charakter des PVC verloren geht und z. B. die Witterungsanfälligkeit und die Lösungsmittelanfälligkeit zunehmen bzw. die Zähigkeit abnimmt. Zum anderen stehen insbesondere die an sich gut wirksamen α -Methylstyren-Acrylnitril-Copolymerisate usw. nicht überall bzw. nicht in ausreichender Menge zur Verfügung bzw. sie würden das Endprodukt unnötig verteuern. Die leichter zugänglichen und billigeren Styren-Acrylnitril-Co-

polymerisate wiederum bleiben in ihrer Wirksamkeit bezüglich der Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit hinter den erstgenannten Copolymerisaten zurück.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, die genannten Mängel der bisher bekanntgewordenen PVC-hart-Mischungen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit zu beseitigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polymermischungen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit aus einem überwiegenden Anteil PVC-hart und thermoplastischen Copolymerisaten ungesättigter aliphatischer Nitrile durch geeignete Zusätze dritter Polymerisate in kleiner Konzentration, die leicht zugänglich sind, zu erhöhen bzw. bei Reduzierung des Anteils der Nitrilcopolymerisate auf der ursprünglichen Höhe zu halten.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Polymermischung 1 bis 10 Gew.-% Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat zugesetzt werden.

Das in einer Konzentration von 98 bis 50 Gew.-% einzusetzende PVC-hart ist ein Produkt aus der Reihe der üblicherweise für diesen Zweck verwendeten Polymerisate mit möglichst hoher Wärmeformbeständigkeit. Es kann in bekannter Weise mit üblichen Stabilisatoren und Gleitmitteln für eine Verarbeitung bei hohen Temperaturen ausgerüstet sein.

Erfindungsgemäß werden 1 bis 40 Gew.-% übliche thermoplastische Copolymerisate ungesättigter aliphatischer Nitrile verwendet. Sie enthalten außer Acrylnitril bzw. Methacrylnitril Styren in Mengen zwischen 82 und 65 Gew.-% oder α -Methylstyren in Mengen zwischen 45 und 55 Gew.-%. An die Stelle des Styrens können teilweise oder ganz kernsubstituierte Styrene verschiedenen Aufbaus treten. Neben einem der genannten Nitrile können auch zwei oder drei der genannten Styrenmonomeren im Copolymerisat enthalten sein.

Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate, die im Sinne der Erfindung verwendbar sind, sind kautschukelastische Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate mit einem Vinylacetatgehalt zwischen 5 und 50 Gew.-%.

Über die in dem verwendeten PVC-hart üblicherweise enthaltenen Stabilisatoren und Gleitmittel hinaus können dem Gemisch vor der Verarbeitung weitere Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren zugesetzt werden, wie sie für die Verarbeitung und Anwendung der einzelnen Komponenten des Gemisches üblicherweise im Gebrauch sind. Eine Einschränkung der Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist hierdurch nicht zu sehen. Weiterhin können die erhaltenen Gemische in der bekannten Weise angefärbt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische erfolgt in der bekannten Weise z. B. auf beheizten Walzen oder in beheizten Schneckenknetern. Die Schmelzetemperatur sollte dabei im Bereich 170 bis 210 °C liegen.

Die vorgeschlagene erfindungsgemäße Lösung erlaubt es, die Wärmeformbeständigkeit von PVC-hart-Nitrilcopolymer-Gemischen durch den Zusatz relativ geringer Mengen von kautschukelastischen Komponenten noch weiter zu erhöhen. Dabei ist überraschend, und bisher nicht eindeutig zu erklären, daß diese Wirkung durch den Zusatz von weichen Polymerisaten zustande kommt. Bisher ist dabei stets nur die weichmachende bzw. schlagzähmachende Wirkung dieser Komponenten genutzt worden (Kunststoffe 69 (1979), S. 146; 55 (1965), S. 329). Es ist jedoch darauf

hinzuweisen, daß eine positive Wirkung im Sinne der Erfindung nur bei kleinen Gewichtsanteilen der kautschukelastischen Polymerisate eintritt, während größere Gewichtsanteile in bekannter Weise nur eine weichmachende Wirkung auf das Gemisch ausüben.

Vorteilhaft ist weiterhin, daß die erfindungsgemäße Wirkung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten verschiedener Zusammensetzung erzielt wird. Dabei kommt es nicht auf besondere Typenreinheit (einheitliche Zusammensetzung) der Elastkomponente an. Mit Vorteil können daher anderweitig nicht verwendbare Übergangspartien eingesetzt werden, ohne daß eine Minderung der Wirkung eintritt.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung ergibt sich aus der Tatsache, daß sie, obwohl über dem gesamten Bereich der üblicherweise verwendeten Verhältnisse von PVC zu Nitrilcopolymerisat eine positive Wirkung im Sinne der Erfindung sichtbar wird, besonders deutlich und vorteilhaft bei geringeren Konzentrationen der Nitrilpolymerisatkomponente hervortritt. Es sind daher Einsparungen an Nitrilcopolymerisat ohne Verlust des Vorteils der Wärmeformbeständigkeitserhöhung möglich.

Die Verarbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Gemische ist bekanntlich gegenüber der des reinen PVC schon durch die Anwesenheit des Nitrilcopolymerisates verbessert. Sie erfährt durch den Zusatz des kautschukelastischen Copolymerisates eine weitere spürbare Verbesserung im Hinblick auf das Fließverhalten. So ist die Extrudierbarkeit auf jedenfall gegeben, aber auch der Spritzguß bereitet keine besonderen Schwierigkeiten. Es versteht sich von selbst, daß die kautschukelastischen Zusätze den Gemischen außerdem eine mehr oder weniger ausgeprägte zusätzliche Schlagfestigkeit verleihen.

Die erfindungsgemäße Lösung wird im folgenden an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Das in den nachfolgenden Beispielen verwendete FVC-hart wurde bei 60 °C in Suspension hergestellt.

Die verwendeten Styren-Acrylnitril-Copolymerisate stellen Produkte von Massepolymerisationsverfahren dar und sind in Tab. 1 näher charakterisiert.

Die verwendeten α -Methylstyren-Acrylnitril-Copolymerisate sind in Tab. 2 näher charakterisiert.

Die verwendeten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate sind teils nach einem Hochdruckverfahren (EVA 1 - 4, 6) und teils nach einem Lösungsverfahren (EVA 5) gewonnen worden. Sie werden in Tab. 3 näher charakterisiert.

Die Bestandteile der Polymermischungen der Tab. 4 wurden zunächst in einem Schnellmischer (EVA und SAN als Granulat, PVC als Pulver) vermischt und anschließend über einen Buss-Kokneuter bei 180 °C granuliert. Aus dem Granulat wurden Preßplatten hergestellt, aus denen Prüfkörper in Form von ISO-Stäben ausgeschnitten wurden, an denen die VSP-Messung im Paraffinbad vorgenommen wurde.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 1 SAN-Copolymerisate

Bezeichnung	Acrylnitril- gehalt [Ma.-%]	$\bar{M}_w$
SAN 1	24	154 000
SAN 2	28	112 000
SAN 3	24	157 000

Tab. 2 MSAN-Copolymerisate

Bezeichnung	Herstellungsverfahren	Acrylnitril- gehalt <u>[Ma.-%]</u>	K-Wert nach Fikentscher
MSAN 1	Lösungspoly- merisation	31	47
MSAN 2	Suspensions- polymerisation	31	47

Tab. 3 EVA-Copolymerisate

Bezeichnung	Vinylacetat- gehalt <u>[Ma.-%]</u>	Schmelzindex (2,16 kp/190 °C) <u>[g/10 min]</u>
EVA 1	12	3
EVA 2	22	3
EVA 3	32	3
EVA 4	42	10 x)
EVA 5	45	3
EVA 6	1 : 1 Gemisch aus EVA 3 u. 4	-

x) gemessen bei 100 °C

Tab. 4 VSP-Werte $\overline{OC}$ von PVC/Thermoplast/EVA-Mischungen

Mischung	EVA	SAN bzw. MSAN $\overline{Ma. - \%}$			
	$\overline{Ma. - \%}$	5	10	20	30
Vergleichs- beispiel (SAN 3)	ohne EVA	76	78	81	86
EVA 1/SAN 1	2,5	76	78	80	-
	5,0	79	81	86	87
	10,0	78	87	-	88
EVA 2/SAN 1	2,0	-	81	83	91
	5,0	80	82	84	89
	7,5	82	82	84	86
	10,0	80	81	84	87
EVA 3/SAN 1	2,0	81	80	82	-
	5,0	-	86	85	90
	7,5	81	-	85	91
	10,0	83	-	89	90
EVA 4/SAN 1	2,5	80	82	81	88
	5,0	80	81	84	87
	7,5	81	81	86	86
	10,0	79	83	86	87
EVA 5/SAN 2	2,5	81	83	85	87
	5,0	81	-	-	87
	7,5	-	-	-	-
	10,0	80	81	84	87

Fortsetzung Tab. 4

Mischung	EVA	SAN bzw. MSAN <u>/Ma.-%/</u>			
	<u>/Ma.-%/</u>	5	10	20	30
EVA 5/SAN 3	5,0	-	-	91	90
	10,0	-	-	-	95
EVA 6/SAN 3	5,0	80	83	85	89
	10,0	82	-	87	91
EVA 2/MSAN 1	0	76	78	82	86,5
	5,0	86	86	88	91
EVA 3/MSAN 2	0	-	82	84	89
	2,5	-	84,5	86	92,5
	10,0	-	85	87	92

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polymermischungen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit durch Compoundierung von 98 bis 50 Gew.-% Polyvinylchlorid-hart mit 1 bis 40 Gew.-% eines thermoplastischen Copolymerisates bestehend aus einem ungesättigten aliphatischen Nitril einerseits und Styren und/oder α -Methylstyren und/oder einem kernsubstituierten Styren andererseits in der Schmelze, gekennzeichnet dadurch, daß der Polymermischung 1 bis 10 Gew.-% Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das thermoplastische Copolymerisat
 - A - Styren allein oder dieses im Gemisch mit bis zu 50 Gew.-% α -Methylstyren oder mit einem kernsubstituierten Styren und
 - B - Acrylnitril bzw. Methacrylnitril allein oder beide gleichzeitig in einem beliebigen Mischungsverhältnisenthält, wobei der Anteil von B am Copolymerisat 10 bis 50 Gew.-% beträgt, und daß weiterhin das thermoplastische Copolymerisat α -Methylstyren neben Acrylnitril und/oder Methacrylnitril in Mengen von 65 bis 75 Gew.-% enthält.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate mit einem Vinylacetatgehalt von 5 bis 50 Gew.-% verwendet werden.