



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

220792
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 21 08 79

(21) (PV 5701-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 08 78
(937230) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 12 85

(51) Int. Cl.³

C 08 L 33/08

C 08 L 33/10

C 08 L 25/04

C 08 L 33/20

C 08 L 27/06

C 08 L 27/24

C 09 K 3/28

(72)

Autor vynálezu

KRAFT PAUL, SOUTH SPRING VALLEY, SILBERBERG JOSEPH,
BROOKLYN (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Samozhášivá rázově houževnatá směs

1

Samozhášivé směsi s dobrou rázovou houževnatostí a vysokou teplotou tepelného průhybu, které obsahují 40 až 90 % hmotnostních interpolymerních obsahujících zesíťené (meth)/akrylátové, zesíťené styren/akrylonitrilové a nezesíťené styren/akrylonitrilové polymerní složky, 5 až 30 % hmotnostních chlorovaného vinylchloridového polymeru a 5 až 30 % hmotnostních vinylchloridového polymeru.

2

Vynález se týká samozhášivé směsi tří typů polymerních složek. Směs má dobrou rázovou houževnatost a vysokou teplotu tepelného průhybu, takže je výhodná jako vnější konstrukční materiál.

Houževnaté polymerní směsi pro venkovní použití obsahující akrylátovou, styrenovou a akrylonitrilovou složku, jsou známy. Tak US patent č. 3 944 631 uvádí jednu ze složek tohoto typu směsi tohoto vynálezu a popisuje interpolymery obsahující:

- a) zesíťovaný meth/akrylát;
- b) zesíťovanou styren/akrylonitrilovou složku a
- c) nezesíťovanou styren/akrylonitrilovou polymerní složku.

O tomto materiálu se uvádí, že má výbornou odolnost vůči povětrnosti ve srovnání s ABS polymery a doporučuje se k užití samotný bez mísení s jinými polymerními materiály.

Dvoukomponentní směsi termoplastického polymeru (tak jako je PVC nebo CPVC a akrylát obsahujícího modifikátoru houževnatosti, prostředek pro zvýšení teploty tepelné deformace a pomocné prostředky), jsou popsány v US patentu č. 3 655 826, který byl udělen R. F. Fellmannovi a kol. Dvoukomponentní směsi CPVC a MBS (styren/methylmethakrylát/butadien) pryskyřice jsou popsány v US patentu č. 3 646 163 udělenému S. Taimaovi a kol., přičemž použití ABS těchto směsí se nedoporučuje.

Konečně tříkomponentní směsi CPVC, PVC a ABS nebo MBS jsou navrhovány v US patentu č. 3 639 526, který byl udělen M. Kameishimu. Poslední dvě uváděné složky jsou přítomny v menším množství, než pryskyřice CPVC a jsou určeny pouze jako modifikátory houževnatosti pro CPVC složku.

Předložený vynález se týká samozhášivých rázově houževnatých směsí s vysokou teplotou tepelného průhybu, jejichž podstata spočívá v tom, že obsahují 40 až 90 % hmotnostních interpolymery se zesíťovanou (meth)/akrylátovou složkou, zesíťovanou styren/akrylonitrilovou složkou a nezesíťovanou styren/akrylonitrilovou složkou, 5 až 30 % hmotnostních chlorovaného vinylchloridového polymeru a 5 až 30 % hmotnostních vinylchloridového polymeru.

Výhodně samozhášivé směsi obsahují interpolymery, který má od 5 % hmotnostních do 50 % hmotnostních zesíťené (meth)akrylátové složky, od 5 % hmotnostních do 35 % hmotnostních zesíťené styren/akrylonitrilové složky a od 15 % hmotnostních do 90 % hmotnostních nezesíťené styren/akrylonitrilové složky.

Ve výhodném provedení samozhášivé směsi obsahují od 40 % hmotnostních do 60 % hmotnostních interpolymery, od 25 % hmotnostních do 35 % hmotnostních vinylchloridového polymeru a od 15 % hmotnostních do 25 % hmotnostních chlorovaného vinylchloridového polymeru.

V dalším výhodném provedení obsahují

40 % hmotnostních až 90 % hmotnostních interpolymery, od 5 % hmotnostních do 30 % hmotnostních vinylchloridového polymeru a od 5 % hmotnostních do 30 % hmotnostních chlorovaného vinylchloridového polymeru.

Výhodně také samozhášivé směsi obsahují od 40 % hmotnostních do 60 % hmotnostních interpolymery, od 25 % hmotnostních do 35 % hmotnostních vinylchloridového polymeru a od 15 % hmotnostních do 25 % hmotnostních chlorovaného vinylchloridového polymeru.

Výraz „interpolymer obsahující zesíťovanou methakrylátovou, zesíťovanou styren/akrylonitrilovou a nezesíťovanou styren/akrylonitrilovou složku“ zahrnuje druh interpolymerních směsí popsaných a nárokováných v US patentu č. 3 944 631 udělenému A. J. Yukovi a kol. Tyto polymerní směsi se vytvářejí trojstupňovým postupným polymeračním postupem, jak je dále uvedeno.

První stupeň: emulzní polymerací monomerní vsázky [zde označené „(meth)akrylát“ pro účely tohoto vynálezu] alespoň jednoho C_2 – C_{10} alkylakrylátu, C_8 – C_{22} alkylmethakrylátu nebo jejich slučitelných směsí ve vodném polymeračním prostředí v přítomnosti účinného množství vhodného di- nebo polyethylenicky nenasyceného síťovacího prostředku pro tento monomer, přičemž C_4 – C_8 alkylakryláty jsou výhodnými (meth)akrylátovými monomery pro použití v tomto stupni;

druhý stupeň: emulzní polymerací monomerní vsázky styrenu a akrylonitrilu ve vodném polymeračním prostředí, také v přítomnosti účinného množství vhodného di- nebo polyethylenicky nenasyceného síťovacího prostředku pro takovýto monomer, přičemž tato polymerace se provádí v přítomnosti produktu z prvního stupně tak, že zesíťovaný (meth)akrylát a zesíťovaná styren/akrylonitrilová složka vytvoří interpolymery, kde se příslušné fáze vzájemně obklopují a pronikají; a

třetí stupeň: buď emulzní, nebo suspenzní polymerací monomerní vsázky styrenu a akrylonitrilu v nepřítomnosti síťovacího prostředku, v přítomnosti produktu vzniklého v druhém stupni.

Je-li třeba, první a druhý stupeň může být ve výše popsaném postupu přehozen.

Tento produkt, kterého se použije jako převažující složky ve směsi předloženého vynálezu, obsahuje od 5 % hmotnostních do 50 % hmotnostních alespoň jednoho z výše určených zesíťených (meth)akrylátů, od 5 % hmotnostních do 35 % hmotnostních zesíťené styren/akrylonitrilové složky a od 15 % hmotnostních do 90 % hmotnostních nezesíťené styren/akrylonitrilové složky. Dochází k částečné roubované polymeraci mezi styren/akrylonitrilovými kopolymerními segmenty a zesíťovanou (meth)akrylátovou polymerní složkou, a to v optimálním vý-

robním rozmezí od asi 199 °C do asi 232,2 stupňů Celsia vlivem přítomnosti potenciálně kolísajících množství tří rozdílných polymerních fází ve směsi. Další detaily týkající se tohoto typu polymerní směsi mohou být nalezeny v US patentu č. 3 944 631 udělenému A. J. Yuovi, na který se zde tímto odkazuje.

Výraz „vinylchloridový polymer“, jak se zde používá zahrnuje polyvinylchloridové homopolymery, stejně jako kopolymery vinylchloridu s komonomery s ním polymerovatelnými, kde první monomer převažuje nad druhými monomery v množství.

Tyto komonomery zahrnují vinylové estery karboxylových kyselin, jako je vinylacetát, C_1-C_{20} alkylestery akrylové kyseliny a methakrylové kyseliny, aryl, halogen a nitrosubstituované benzylestery kyseliny akrylové a kyseliny methakrylové, ethylenicky nenasycené monokarboxylové a dikarboxylové kyseliny a podobně.

Výraz „chlorované vinylchloridové polymery“ zahrnuje polymerní materiál vytvořený dodatečnou chlorací jakéhokoli z dříve zmíněných vinylchloridových polymerů, kterýmkoli dobře známým prostředkem pro chloraci těchto pryskyřic, například způsobem v plynné fázi, v kapalně fázi, suspenzním způsobem nebo kteroukoli jinou podobnou metodou. Obvykle takto chlorované polymery budou obsahovat od 56 % hmotnostních do 70 % hmotnostních chloru.

Interpolymerní složka v těchto směsích je v první řadě odpovědná za dobrou rázovou houževnatost a za hodnoty tepelné deformace směsi, zatímco chlorovaný vinylchloridový polymer zlepšuje vlastnosti tepelně deformační a spolu s vinylchloridovým polymerem způsobují samozhášivost směsi.

Mohou být vyrobeny komerčně významné směsi, které mají teplotu tepelného průhybu 80 °C nebo vyšší a Isodovu zkoušku rázové houževnatosti 534 Joulů/m.

Tyto směsi budou obvykle obsahovat více než 40 % hmotnostních interpolymery s hmotnostním poměrem vinylchloridového polymeru k chlorovanému vinylchloridovému polymeru kolem 60/40. Tak mohou být vyrobeny směsi, které obsahují interpolymery, vinylchloridový polymer a chlorovaný vinylchloridový polymer v hmotnostních poměrech, které byly výše popsány, ve směsi s vhodnými stabilizátory a mazivy.

Tyto směsi budou mít dobrou zpracovatelnost, budou samozhášivé nebo nehořlavé podle Underwriter's Laboratories UL 94 vertikálního testu (V-O ohodnocení pro 0,318 centimetrovou tloušťku), budou mít dobrou Isodovu rázovou houževnatost (například větší než 534 J/m) a budou mít teplotu tepelného průhybu (podle ASTM D648 při 1,82 MPa) větší než asi 80 °C. Tento profil vlastností působí, že tyto směsi jsou vhodné jako konstrukční materiál pro taková použi-

tí, jako jsou obklady, střechy, okapové systémy, bednění, trubky a podobně.

Aby se dosáhlo výše popsaného profilu vlastností za použití směsi složené jen z interpolymery a vinylchloridového polymeru, muselo by být obsaženo větší množství interpolymery a oxidu antimonitového nebo jiného samozhášivého prostředku ve směsi. Tato dvoukomponentní polymerní směs by neměla takové pevnostní a houževnatostní vlastnosti jako mají směsi předloženého vynálezu.

Navíc k těmto třem výše uvedeným složkám směsi předloženého vynálezu mohou obsahovat jiné přísady, které zvyšují speciálně požadované vlastnosti směsí. Reprezentativní přísady zahrnují tepelné a světelné stabilizátory, antioxidanty, plniva, (například uhlíčitán vápenatý, jííl atd.), výztužné prostředky (například skleněná vlákna), dodatečné samozhášivé přísady a/nebo přísady pro potlačení kouře (například oxid antimonu, trihydrát hlinitý atd.) a pigmenty (například oxid titaničitý, saze atd.).

Směsi tohoto vynálezu mohou být vyrobeny ze svých složek jakýmkoli obecně známým výrobním postupem zahrnujícím jednochodé nebo dvouchodé šnekové vytlačování dvouválcové nebo protiběžné Banburyho míchání a podobně. Tvary nebo výrobky mohou být vyrobeny ze zpracovaných směsí vytlačováním, kalandrováním, injekčním vstříkčováním nebo jakýmkoli jiným výrobním postupem, který je vhodný pro termoplastické pryskyřice.

Směsi složek nárokováných směsí mohou být také zpracovány přímo do tvarů nebo výrobků jakýmkoli způsobem pro jejich zpracování během výroby.

Předložený vynález bude dále objasněn pomocí následujících příkladů, které znázorňují některá provedení tohoto vynálezu.

Příklad 1

Tento příklad znázorňuje postup přípravy interpolymery typu popsaného v US patentu č. 3 944 631 třístupňovou emulzní polymerací pro použití v příkladu 2, který následuje.

Stupeň 1: tento stupeň znázorňuje tvorbu zesíťené polybutylakrylátové části interpolymery.

Deionizovaná voda (18 813 kg) byla přivedena do vhodného reaktoru vybaveného míchadlem, který byl zapnut na nízkorychlostní provoz. Hydrogenuhlíčitán sodný (7,5 kilogramu) byl jako pufr přidáván po dobu 1 až 2 minut a pokračovalo míchání do rozpuštění pufru. Pak byla přidána do reaktoru směs isodecylsulfosukcinátu dvojsodného jako emulgátorového roztoku (AEROSOL A—268 od American Cyanamid) (5,6 kg) v deionizované vodě (18,2 kg).

Reaktor pak byl vakuován na minimum 67,7 kPa po dobu 5 minut a reakční prostře-

dí bylo vyčištěno plyným dusíkem. Tato vakuovací a čisticí operace byla opakována ještě jednou, aby se zajistilo, že žádný kyslík nezůstal, což by mohlo nepříznivě působit na polymerační reakci.

Směs butylakrylátového monomeru (1877 kilogramů) a butylenglykoldiakrylátového sířovadla (4,5 kg) byla přidána do reaktoru ve dvou stupních. Pak byla do reaktoru vpuštěna další deionizovaná voda (454 kg) k propláchnutí přívodních potrubí. Prostředí reaktoru bylo znovu vakuováno a vyčištěno. Reakční směs byla zahřáta a udržována na teplotě 57 °C, až přes bod maximální exotermní reakce.

Obsah pevných látek v reaktoru byl kontrolován, dokud nepřesáhl 11 hmotnostních %, což ukazovalo skončení tohoto stupně.

Stupeň 2: znázorňuje stupeň vytvoření směsi obsahující zesítěnou styren/akrylonitrilovou a zesítěnou polybutylakrylátovou složku.

4 sudy, každý obsahující 127 kg styrenu, 46,8 kg akrylonitrilu a 708 g 54% roztoku (hmotnostní % divinylbenzenu) bylo přidáno do reaktoru obsahujícího produkt ze stupně 1, načež byl reaktor znovu vakuován. Když byl každý sud asi z poloviny prázdný, byl vyčištěn dusíkem tak, aby se zabránilo vstupu vzduchu do reaktoru. Reakční teplota byla udržována na 60 °C skrz maximální bod exotermní reakce a obsah pevných látek latexu byl kontrolován, dokud nepřekročil 60 °C. V tomto bodě bylo rozhodnuto reakci skončit.

Stupeň 3: v tomto stupni se získá požadovaný interpolymerní konečný produkt.

Směs 28 000 hmotnostních dílů styrenu, 10 356 dílů (hmotnostních) akrylonitrilu a 92,05 hmotnostních dílů terc.dodecylmerkaptanového přenašeče řetězce byla připravena a zahřáta na 29,4 °C a na tuto teplotu byla zahřívána po dobu 30 minut v odděleném reaktoru od reaktoru, který byl použit ve stupních 1 a 2.

Reaktor obsahující polymerní latex ze stupně 2 byl znovu vakuován a byl do něj přidán persíran amonný (4,3 kg) jako iniciátor, v deionizované vodě (9,1 kg). K této směsi bylo pak přidáno 95,8 kg lauryl-

síranu sodného jako emulgačního roztoku (SIPEX UB od Alcolac, Inc.).

Do reaktoru byl přiváděn dusík a obsah byl míchán po dobu 5 minut. Styren(akrylonitril)terc.dodecylmerkaptanová směs pak byla převedena do polymeračního reaktoru v množství 29,5 kg/min, až bylo přidáno 1362 kg. Byl kontrolován obsah pevných látek v reaktoru.

Když začala exotermní reakce, bylo přidáno dalších 1362 kg monomerní směsi do reaktoru v množství 29,5 kg/min. Když byla tato směs přidána, bylo přidáno dalších 1533 kg části monomerní směsi za stejných podmínek. Po skončení tohoto přidavného stupně bylo připuštěno do reaktoru 136 kg deionizované vody pro vymytí přívodních potrubí. Reaktor byl udržován na teplotě 60 až 62 °C po další 1 hodinu.

Když obsah latexu přesáhl 31,5 hmotnostních %, byla reakce skončena. Reaktor byl ochlazen na 40 °C nebo méně a nekapalný prostor v reaktoru byl promyt plyným dusíkem. V tomto bodě byl přidán emulgátor, a to laurylsíran sodný (34 kg) a 272 kg roztoku butylovaného hydroxytoluenu obsahujícího 12,2 kg blokovaného fenolového antioxidantu (IRGANOX 1010 od Ciba-Geigy Corp.), k rychlému zastavení reakce. Výsledná směs byla míchána po dobu 15 minut. Vsázka byla vyjmuta, přelita přes síto pro odstranění jakéhokoli koagulátu a byl získán polymerní produkt.

Příklad 2

Tento příklad znázorňuje postup použitý k výrobě série směsí polyvinylchloridového homopolymeru chlorovaného polyvinylchloridu a aditiva z příkladu 1.

Výše popsané tři složky byly smíchány nejdříve smícháním chlorovaného polyvinylchloridu a polyvinylchloridu s mazivem a stabilizátory popsanými v dále uvedeném tabulce na dvouválcovém míchacím kalandru při 188 až 198 °C, načež následoval přídavek přísady z příkladu 1. Množství přísady (aditiva) je uvedeno v hmotnostních dílech na 100 hmotnostních dílů pryskyřičné složky.

Tabulka

pryskyřičná složka	kyselina stearová	Aditiva
		kapalný butylcínový stabilizátor
polyvinylchlorid	0,5	3
chlorovaný polyvinylchlorid	0,5	2

Vzorky směsi pak byly vylisovány při teplotě 190 °C a byly zkoušeny jejich fyzikální vlastnosti, jak je dále uvedeno.

Tabulka

vzorek č.	přísada	hmotnost PVC	CPVC
1	0	0	100
2	0	100	0
3	35	50	15
4	40	40	20
5	50	25	25
6	50	35	15
7	55	25	20
8	60	0	40
9	60	20	20
10	80	0	20
11	100	0	0

vzorek č.	DTL (°C)	Modul pružnosti (GPa)	Izodova zk. rázové houževnatosti *) (J/m)
1	95,0	2,75	16 B
2	68,5	neměřeno	27 B
3	77,0	neměřeno	69 B
4	76,5	2,16	107 B
5	82,0	2,02	379 D
6	78,0	1,96	480 D
7	81,5	1,94	422 D
8	87,5	1,79	374 D
9	81,0	1,90	555 D
10	88,0	1,63	387 D
11	86,5	1,65	379 D

*) zkratka „B“ označuje křehký lom, zatímco „D“ označuje houževnatý lom. Byly použity následující zkušební postupy: DTL — ASTM D 648 (1,82 MPa síla); modul pružnosti — ASTM D 790; a Izodův test rázové houževnatosti — ASTM D 256, Způsob A (0,318cm tloušťka).

Předcházející příklady byly předloženy pro znázornění některých provedení tohoto vynálezu a nelze je vykládat v omezovacím smyslu. Rozsah ochrany, který se požaduje, je uveden v definici předmětu vynálezu, která následuje.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Samozhášivá rázově houževnatá směs s vysokou teplotou tepelného průhybu, vyznačená tím, že obsahuje 40 až 90 % hmotnostních interpolymu se zesítěnou (meth)/akrylátovou složkou, zesítěnou styren/akrylonitrilovou složkou a nezesítěnou styren/akrylonitrilovou složkou 5 až 30 % hmotnostních chlorovaného vinylchloridového polymeru a 5 až 30 % hmotnostních vinylchloridového polymeru.

2. Samozhášivá směs podle bodu 1, vyznačená tím, že interpolymu obsahuje od 5 % hmotnostních do 50 % hmotnostních zesítěné (meth)/akrylátové složky, od 5 % hmotnostních do 35 % hmotnostních zesítěné styren/akrylonitrilové složky a od 15 % hmotnostních do 90 % hmotnostních nezesítěné styren/akrylonitrilové složky.

3. Samozhášivá směs podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje od 40 % hmotnost-

ních do 60 % hmotnostních interpolymu, od 25 % hmotnostních do 35 % hmotnostních vinylchloridového polymeru a od 15 % hmotnostních do 25 % hmotnostních chlorovaného vinylchloridového polymeru.

4. Samozhášivá směs podle bodu 2, vyznačená tím, že obsahuje 40 % hmotnostních až 90 % hmotnostních interpolymu, od 5 % hmotnostních do 30 % hmotnostních vinylchloridového polymeru a od 5 % hmotnostních do 30 % hmotnostních chlorovaného vinylchloridového polymeru.

5. Samozhášivá směs podle bodu 2, vyznačená tím, že obsahuje od 40 % hmotnostních do 60 % hmotnostních interpolymu, od 25 % hmotnostních do 35 % hmotnostních vinylchloridového polymeru a od 15 proc. hmotnostních do 25 % hmotnostních chlorovaného vinylchloridového polymeru.