



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

21 6674
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 67/00

(22) Přihlášeno 28 05 75
(21) (PV 3745-75)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 29 05 74
(P 24 26 178.7)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 15 12 84

(72)
Autor vynálezu

ELGHANI SALAH ELABD, ZARGA (Jordánsko), FISCHER WINFRIED
dr., KÖLN, PRINZ RICHARD dr., LEVERKUSEN (NSR)

(73)
Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Termoplastická tvarovací směs

1

2

Vynález se týká termoplastických tvarovacích směsí složených

a) ze 75 až 95 % hmotnostních, vztaženo na celou směs, esteru celulózy s alifatickou karboxylovou kyselinou s 1 až 5 atomy uhlíku a

b) z 5 až 25 % hmotnostních, vztaženo na celou směs, ethylen/vinylesterového kopolymeru obsahujícího 30 až 98 hmotnostních % vinylesteru.

Složkou a) je přednostně acetát celulózy, acetopropionát celulózy nebo acetobutyrát celulózy a složka b) s výhodou obsahuje 60 až 98 % hmotnostních vinylesteru, kterým je například vinylformiát, -acetát, -propionát, -chlorpropionát, -butyrát, -izobutyrát, -kapronát, -laurát, -myristát, -stearát nebo -benzoát.

Směsi podle vynálezu mohou obsahovat jako přídatné složky změkčovadla, barviva, pigmenty a různé stabilizátory.

Předložený vynález se týká transparentních termoplastických tvarovacích směsí, které sestávají z organických esterů celulózy, kopolymerů ethylenu s vinylestery a popřípadě z nízkomolekulárních změkčovadel.

Je dobře známo, že celulózu lze termoplasticky zpracovávat po esterifikaci určitými organickými kyselinami, přičemž v mnohých případech je nutno předem k esterifikovanému produktu přidat nízkomolekulární změkčovadla. Tři hydroxylové skupiny anhydroglukózových jednotek celulózy lze esterifikovat četnými organickými kyselinami, ale v praxi se jako esterifikovaných produktů používá ve větším rozsahu jen acetátů, acetopropionátů a acetobutyrateů celulózy. Těchto esterů se používá pro výrobu tvarovacích směsí, které lze termoplasticky zpracovávat na výrobky jako je acetátové hedvábí, desky, podkladové fólie pro bezpečnostní filmy, elektroizolační fólie a laky.

Tvarovací směsi z acetátu celulózy nelze termoplasticky zpracovávat bez přísady nízkomolekulárních změkčovadel, poněvadž acetát celulózy se začíná rozkládat před bodem měknutí. Rovněž acetopropionáty a acetobutyratey celulózy mají bod měknutí a bod rozkladu velmi blízké, takže tvarovací směsi vyrobené z těchto esterů je rovněž nutno před termoplastickým zpracováním mísit s nízkomolekulárními změkčovadly. Přídavkem změkčovadel se může podle požadků snížit teplota zpracování a viskozita směsi.

Jako změkčovadel se pro organické estery celulózy používá převážně alifatických esterů kyseliny ftalové, kyseliny adipové, kyseliny azelainové, kyseliny sebakové a kyseliny fosforečné, například dimethylftalátu, diethylftalátu, dibutyladipátu, dioktyladipátu, dibutylazelainátu, trichlorethylfosfátu a tributylfosfátu. Výhodné je též použití směsí změkčovadel.

Ačkoliv jsou tvarovací směsi na bázi esterů celulózy modifikovaných zvlášť vhodně dostatečně transparentní, pro mnohé účely by bylo vhodné zlepšit jejich tvarovou stálost za tepla. Kromě toho změkčovadla v průběhu doby migrují na povrch tvarovaných předmětů, takže například fólie vyrobených z modifikovaných esterů celulózy nelze použít k balení určitých potravin.

Směsi organických esterů celulózy, nízkomolekulárních změkčovadel a polymerů olefinů byly popsány ve vyložené přihlášce vynálezu NSR DAS č. 1303219, která je totožná s britským patentem č. 1004204. Takové tvarovací směsi však již nejsou, pokud neobsahují velké množství olefinického polymeru, transparentní. Kromě toho se jako změkčovadel používá v těchto směsích běžných nízkomolekulárních esterů, které mají dobře známé nevýhody.

Nyní se s překvapením zjistilo, že transparentní tvarovací směsi, které lze nejrychlejší způsobem termoplasticky zpracovávat se mohou získat bez shora uvedených

nevýhod tak, že se estery celulózy smísí s kopolymerem ethylenu a vinylesterů.

Předmětem předloženého vynálezu je termoplastická tvarovací směs, vyznačená tím, že sestává

1) ze 75 až 95 % hmotnostních, vztaženo na celou směs, esteru celulózy s alifatickou karboxylovou kyselinou s 1 až 5 atomy uhlíku a

2) z 5 až 25 % hmotnostních, vztaženo na celou směs, ethylen/vinylesterového kopolymeru obsahujícího 30 až 98 hmotnostních % vinylesteru.

Jednou z obzvláště překvapujících vlastností tvarovacích směsí podle vynálezu je jejich transparence a jejich velmi dobré mechanické vlastnosti.

Vhodnými estery celulózy a alifatických karboxylových kyselin obsahujících 1 až 5 atomů uhlíku, jsou zejména acetát celulózy, acetopropionát celulózy a acetobutyrate celulózy.

Způsoby výroby organických esterů celulózy jsou již dlouhou dobu známé a byly například popsány v Ullmanově Encyklopedie der technischen Chemie (vyd. Urban a Schwarzenberg, Mnichov-Berlín, 1963) svazek 5, str. 182 až 201.

Acetobutyratey celulózy, kterým se dává přednost, obsahují

40 až 50 % kyseliny máslé,
15 až 26 % kyseliny octové a
0,75 až 1,95 % hydroxyskupin.

Jako acetobutyratey celulózy se pro tvarovací směsi podle vynálezu hodí zvláště produkty tohoto složení:

42 až 46 % kyseliny máslé,
18 až 21 % kyseliny octové a
1,0 až 1,7 % hydroxyskupin.

Přednostní acetopropionáty celulózy mají obvykle toto složení:

50 až 63,5 % kyseliny propionové,
1 až 12 % kyseliny octové a
1,2 až 1,95 % hydroxyskupin.

Obzvláště vhodné jsou acetopropionáty celulózy tohoto složení:

54 až 58 % kyseliny propionové,
5 až 8 % kyseliny octové a
1,5 až 1,8 % hydroxyskupin.

Jako acetátu celulózy se přednostně používá sekundárních acetátů celulózy.

Procenta a díly uváděné shora a v dalším textu jsou procenta a díly hmotnostní.

Relativní viskozity (η_{rel}) 2 % roztoků alifatických esterů celulózy měřené v acetonu při 25 °C jsou v rozmezí 3,5 až 4,5, přednostně v rozmezí 4,0 až 4,5.

Jako vinylesterů se může použít organických vinylesterů nasycených popřípadě halogenovaných, zejména chlorovaných alifatických monokarboxylových kyselin obsahujících 1 až 18 atomů uhlíku nebo aromatických monokarboxylových kyselin obsahujících 7 až 11 atomů uhlíku. Jako specifické příklady lze uvést vinylformiát, vinylacetát, vinylpropionát, vinylchlorpropionát, vinylbutyrát, vinylisobutyryl, vinylakrylát, vinylstearát a vinylbenzoát. Vinylacetátu se dává přednost. Kopolymery ethylen/vinylester se připravují známými způsoby vysokotlaké nebo nízkotlaké syntézy, popřípadě v rozpouštědlech, jako je terciární butanol.

Ethylen/vinylesterové kopolymery připravené vysokotlakou syntézou mají hodnotu indexu toku taveniny (podle DIN 53 735 při 190 °C pod zatížením 21,18 N) v rozmezí 0,1 až 100 dg.min⁻¹ přednostně v rozmezí 1,0 až 10 dg.min⁻¹, s výhodou 4,5 až 6 dg.min⁻¹. Jejich limitní viskozitní čísla měřená v tetralinu při 120 °C leží obvykle v rozmezí 0,6 až 1,5 dl.g⁻¹. Molekulová hmotnost stanovená rozptylem světla je přednostně v rozmezí 50 000 až 1 000 000. Heterogenita U,

definovaná vztahem $(M_w/M_n)-1$ [G. Schulz, Z. Phys. Chem. (B) 43 (1939) str. 25 až 34] činí 5 až 30. Tyto kopolymery se rozpouštějí nejsnadněji v horkých uhlovodících.

Ethylen/vinylesterové kopolymery připravené například roztokovou nebo emulzní polymerací, které obsahují například 30 až 98 procent hmotnostních a přednostně 60 až 80 procent hmotnostních vinylesterů mohou mít hodnotu indexu toku taveniny (190 °C/21,18 N) vyšší než 100 dg.min⁻¹, s výhodou je však jejich index toku taveniny nižší než 15 dg.min⁻¹, nejvýhodněji pak v rozmezí 0,5 až 5 dg.min⁻¹. Molekulová hmotnost stanovená rozptylem světla je přednostně 40 000 až 1 000 000. Heterogenita U leží v rozmezí 1 až 6. Kopolymery jsou rozpustné v uhlovodících a alkoholech a přednostně mají limitní viskozitní číslo měřené v toluenu při 25 °C v rozmezí 0,5 až 2,5 dl.g⁻¹.

Ethylen/vinylacetátové kopolymery mohou být popřípadě zčásti nebo úplně (20 až 100 procentně) zmýdelněné.

Složení a hodnoty indexu toku taveniny použitých ethylen/vinylacetátových kopolymerů jsou uvedeny v tabulce:

Tabulka

označení	obsah vinylacetátu [% hmotnostní]	Index toku taveniny [dg.min ⁻¹]
EVA — 800	78	0,45
EVA — 700	70	30
EVA — 600	60	10,4
EVA — 450	44	0,54
EVA — 338	33	64
EVA — 80	8	5

Ve shora uvedené tabulce:

EVA: ethylen/vinylacetátový kopolymer
Index toku taveniny byl stanoven podle DIN 53 735 pod zatížením 21,18 N při teplotě 190 °C.

Termoplastické tvarovací směsi podle vynálezu se mohou popřípadě mísit s nízkomolekulárními změkčovadly jako je: dimethylftalát, diethylftalát, trifenylofosfát, methylftalylethylglykolát, di-n-butylsebakát, ethylftalylethylglykolát, butylftalylbutylglykolát, dibutylftalát, dioktyladipát, dioktylftalát a triacetin. Případná změkčovadla se přidávají již před mísením základních složek směsi.

Tvarovací směsi podle vynálezu se připravují intenzivním smísením složek. Může se použít jakýchkoli způsobů mísení, například kalandrování nebo mísení ve šnekových extrudech.

Směsi lze rovněž připravit přes roztoky. V tomto případě se složky rozpustí ve vhodných rozpouštědlech nebo směsích rozpouštědel a směsi polymerů se srazí vhodnými

nerozpouštědly nebo se rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel odstraní ze směsi odpařením. Vhodnými rozpouštědly organických esterů celulózy a ethylen/vinylesterových kopolymerů jsou například methylenchlorid a ledová kyselina octová. Jako srážedla vhodného pro obě složky se může použít hexanu, například v tom případě, že byly složky rozpuštěny v methylenchloridu.

Směsi podle vynálezu mohou obsahovat též určité další přísady, které slouží k barvení nebo pigmentování polymerních směsí nebo ke zlepšení jejich odolnosti vůči oxidaci, světlostálosti nebo odolnosti vůči hoření apod.

Tvarovací směsi podle vynálezu připravené z ethylen/vinylesterových a organických esterů celulózy mají pozoruhodně zvýšenou vrubovou houževnatost měřenou podle DIN 53 453.

Kromě toho mají tvarovací hmoty podle vynálezu zlepšenou tvarovou stálost za tepla, měřenou, například jako teplota měknutí podle Vicata (DIN 53 460).

Teplota měknutí podle Vicata je až o 40

stupňů Celsia vyšší než stejná hodnota esterů celulózy modifikovaných nízkomolekulárními změkčovadly.

Ve srovnání s běžnými tvarovacími směsmi na bázi esterů celulózy, které obsahují nízkomolekulární změkčovadla, vykazují polymerní směsi podle vynálezu rovněž zlepšené mechanické vlastnosti, jako zvýšenou tvrdost, pevnost v tahu, pevnost v ohybu a modul pružnosti.

U polymerních směsí na podkladě organických esterů celulózy a ethylen/vinylesterových kopolymerů prakticky nedochází k tzv. migraci změkčovadel a tyto tvarovací směsi jsou proto rovněž vhodné zejména pro takové aplikace, při kterých přicházejí do styku s potravinami.

Zlepšená stálost vůči horkému vzduchu, umožňuje použití těchto směsí pro výrobu venkovních oděvů.

Tvarovacích směsí podle vynálezu lze použít při výrobě tvarovaných předmětů jakéhokoli druhu, při výrobě acetátového hedvábí, nosných fólií pro bezpečnostní filmy, obalového materiálu, elektroizolačních fólií a laků.

Směsi organických esterů celulózy a methylen/vinylesterových kopolymerů lze bez potíží zpracovávat kontinuálně nebo po dávkách ve známých extruderech nebo ve vstřikovacích strojích, vzhledem k tomu, že mají za těchto podmínek dobré tokové vlastnosti.

Příklady 1 až 15

Acetobutyráty celulózy obsahující 42 až 46 procent kyseliny máselné, 18 až 21 % kyseliny octové a 1,0 až 1,7 % hydroxyskupin se intenzivně mísí s kopolymery ethylen/

/vinylacetát na válci při 170 °C. Údaje o složení směsí jsou uvedeny v následující tabulce.

Takto získaný listový materiál se granuluje a pak se extruduje ve vstřikovacím stroji na zkušební vzorky. Vstřikování se provádí při teplotě hmoty 230 °C.

U příkladů označených „L“ se polymerní směsi vyrobí nejprve jako roztoky, které se pak srážejí. Vhodná objemová množství 10 % methylenchloridových roztoků acetobutyrátu celulózy a ethylen/vinylacetátového kopolymeru se spolu smísí a směsný roztok se srazí hexanem. Výsledné směsi se vysuší a shora uvedeným způsobem se z nich vytlačováním vyrobí zkušební vzorky.

Vysvětlení jednotlivých symbolů v tabulce:

a_n : rázová houževnatost podle DIN 53 453
rozměr: [kJ/m³],

a_k : vrubová houževnatost podle DIN 53 453
rozměr: [kJ/m³],

Vicat: teplota měknutí podle Vicata, metoda B (síla: 49,05 N), podle DIN 53 460, rozměr: [°C].

σ_{bF} : namáhání ohybem mezi trvalé deformace podle DIN 53 452, rozměr: [MPa].

f: průhyb při σ_{bF} , rozměr: [mm].

H_{k30} : tvrdost podle Brinella po 30 s podle DIN 53 456, rozměr: [MPa].

Transparence:

+ označuje sklovitě čirou transparentci
— označuje neprůhlednost.

Tabulka

Příklad	EVA	V Ac %	a _n	a _k	Vicat	σ _{BF}	f	H _k 30	Trans- parence	% EVA
1	800	78	nezlomí se	4	100	69	5	74	+	5
2	800	78	nezlomí se	8	91	66	5	70	+	10
2L	800	78	nezlomí se	3		71	5,5	87	+	10
3	800	78	nezlomí se	10	84	62	5,2	63	+	15
4	800	78	nezlomí se	15	79	56,5	5,5	56	+	20
5	700	70	nezlomí se	4	110	77		81	+	10
6	700	70	nezlomí se	22	75	50		44	+	20
7	600	60	nezlomí se	15	98	65	5,5	63	+	10
8	600	60	nezlomí se	25	65	46	6	42	+	20
9	450	44	nezlomí se	20	100	66	5,2	67	+	5
10	450	44	nezlomí se	12	90	60	5,1	59	+	10
10L	450	44	60	12	103	68	6	65	+	10
11	450	44	nezlomí se	10	78	53	5,1	51	+	15
12	450	44	nezlomí se	33	74	47	5,7	41	+	20
13	80	8	19	21	106	64	4,9	65	-	5
14	80	8	34	32	94	59	5,5	56	-	10
15	80	8	27	28	56	38	4,5	34	-	20

Příklady 16 až 29

Acetopropionát celulózy obsahující 54 až 58 % kyseliny propionové, 5 až 8 % kyseliny octové a 1,5 až 1,8 % volných hydroxyskupin se intenzívně mísí při 180 °C s ethylen/vinylacetátovým kopolymerem na válcích (viz následující tabulka).

Válcovaný listový materiál se granuluje a pak vytlačí ve vstřikovacím stroji při teplotě 240 °C na zkušební vzorky.

V příkladech označených L se stejně tak jako v příkladech 1 až 15 zrobi nejprve směsné roztoky polymerních složek, které se pak srážejí.

Tabulka

Příklad	EVA	V Ac %	% EVA	a _n	a _k	Vicat	σ _{bF}	f	H _k 30	Trans- parence
16	800	78	5	nezlomí se	4	110	86	6	83	+
17	800	78	10	nezlomí se	9	109	76	5,7	75	+
17L	800	78	10	12	2,6	100	80	5,2	95	+
18	800	78	15	nezlomí se	19	100	74	6	70	+
19	800	78	20	nezlomí se	26	93	65	5,5	61	+
20	700	70	5	nezlomí se	4	114	78	5,6	80	+
21	700	70	10	nezlomí se	5	110	73	5,5	78	+
22	700	70	15	nezlomí se	9	102	68	5,6	70	+
23	700	70	20	nezlomí se	22	91	63	5,8	63	+
24	450	44	5	nezlomí se 60	5	112	74	5,5	75	+
25	450	44	10	40	7	100	64	5,5	65	+
26	450	44	15	34	18	84	56	5,4	57	+
27	450	44	20	45	33	72	47	5,3	44	+
28	338	33	10	14	5	95	60	4,4	70	+
29	338	33	20	14	8	40	40	4,3	38	+

Když se podobné acetopropionáty celulózy smísí s dibutyladipátem, jakožto nízko-molekulárním změkčovadlem, mají získané zkušební vzorky značně nižší teplotu měknutí podle Vicata.

% dibutyladipátu	Teplota měknutí podle Vicata [°C]
5	100
10	82
15	68
20	54

Příklady 30 až 33

Sekundární acetát celulózy se intenzívně mísí s ethylen/vinylacetátovým kopolymérem na válcích při teplotě 220 °C (viz následující tabulka).

Válcovaný listový materiál se granuluje a pak vytlačí ve vstřikovacím stroji při teplotě hmoty 230 °C na zkušební vzorky.

V příkladech označených L se stejně tak jako v příkladech 1 až 15 vyrobí nejprve směsné roztoky polymerních složek, které se pak srážejí.

Tabulka

Příklad	EVA	% EVA	V Ac %	a _M	a _n	Vicat	σ _{bf}	f	H _k 30	Transparence
30	800	10	78	15	2	151	83 _{bb}	3,6	102	+
30L	800	10	78	10	2,5	155	93 _{bb}	2,3	108	+
31	800	20	78	17	2	122	72	5,8	70	+
32L	800	25	78	27	4,8	73	44	4,9	35	+
33	700	20	70	50	2	126	57 _{bb}	4,5	55	+

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Termoplastická tvarovací směs, vyznačená tím, že se skládá

a) ze 75 až 95 % hmotnostních, vztaženo na celou směs, esteru celulózy s alifatickou karboxylovou kyselinou s 1 až 5 atomy uhlíku a

b) z 5 až 25 % hmotnostních, vztaženo na celou směs, ethylen/vinylesterového kopolymeru obsahujícího 30 až 98 % hmotnostních vinylesteru.

2. Termoplastická tvarovací směs podle bodu 1, vyznačená tím, že složka b) obsahuje 60 až 98 % hmotnostních vinylesteru.

3. Termoplastická tvarovací směs podle bodu 1, vyznačená tím, že jako složku a) obsahuje acetát celulózy, acetopropionát celulózy nebo acetobutyrát celulózy.

4. Termoplastická tvarovací směs podle bodu 3, vyznačená tím, že jako složku a) obsahuje acetobutyrát celulózy obsahující 40 až 50 % kyseliny máselné, 15 až 26 % kyseliny octové a 0,75 až 1,95 % hydroxyskupin.

5. Termoplastická tvarovací směs podle bodu 4, vyznačená tím, že jako složku a) obsahuje acetobutyrát celulózy obsahující 42 až 46 % kyseliny máselné, 18 až 21 % kyseliny octové a 1,0 až 1,7 % hydroxyskupin.

6. Termoplastická tvarovací směs podle bodu 3, vyznačená tím, že jako složku a)

obsahuje acetopropionát celulózy obsahující 50 až 63,5 % kyseliny propionové, 1 až 12 procent kyseliny octové a 1,2 až 1,95 % hydroxyskupin.

7. Termoplastická tvarovací směs podle bodu 6, vyznačená tím, že jako složku a) obsahuje acetopropionát celulózy obsahující 54 až 58 % kyseliny propionové, 5 až 8 % kyseliny octové a 1,5 až 1,8 % hydroxyskupin.

8. Termoplastická tvarovací směs podle bodu 3, vyznačená tím, že obsahuje jako složku a) sekundární acetát celulózy.

9. Termoplastická tvarovací směs podle bodu 1, vyznačená tím, že složka b) obsahuje jako vinylesterovou komponentu organický vinylester odvozený od nasycené alifatické monokarboxylové kyseliny obsahující 1 až 18 atomů uhlíku nebo od aromatické monokarboxylové kyseliny obsahující 7 až 11 atomů uhlíku.

10. Termoplastická tvarovací směs podle bodu 9, vyznačená tím, že jako vinylester obsahuje vinylester nasycené alifatické halogenované monokarboxylové kyseliny.

11. Termoplastická tvarovací směs podle bodu 9, vyznačená tím, že vinylesterovou komponentu tvoří vinylformiát, -acetát, -propionát, -chlorpropionát, -butyrát, -izobutyrát, -kapronát, -laurát, -myristát, -stearát nebo -benzoát.