



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005111871/04, 25.07.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.07.2003(30) Конвенционный приоритет:
16.09.2002 (пп.1-3) DE 10243062.4

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2005

(45) Опубликовано: 27.09.2008 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: DE 4436381 A, 18.04.1996. EP 0600332
A, 08.06.1994. SU 1439111 A1, 23.11.1988.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
18.04.2005(86) Заявка РСТ:
EP 03/008211 (25.07.2003)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/033824 (22.04.2004)

Адрес для переписки:
105064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину

(72) Автор(ы):

ТАЙЛЬ Александер (DE),
ЦИТЕК Михаэль (DE),
ГАУЛЬ Хайнрих (DE),
КРЕСС Ханс-Юрген (DE),
ХАССКЕРЛЬ Томас (DE),
БЛАСС Рудольф (DE),
ХЕСС Вернер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

Рем ГмбХ унд Ко. КГ (DE)

(54) ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОЙ ФОРМОВОЧНОЙ МАССЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к материалам для санитарии из полиметилметакрилата и изделиям из них. Техническая задача - получение недорогого, легко формующегося, устойчивого к растрескиванию и стойкого к переменному воздействию горячей воды материала для санитарии. Предложен материал из метилметакрилата с содержанием 0,5-4 мас.% сложных эфиров акриловой кислоты и со

среднемассовой молекулярной массой 130000-190000 г/моль, содержащий модификатор ударной вязкости 0-15 мас.% в расчете на каучуковую фазу модификатора, перерабатываемый экструзией в листовую полуфабрикат. Формованные изделия из предложенного материала пригодны для санитарии благодаря хорошей стойкости материала в испытании с переменным воздействием горячей воды и испытании "горячая вода - изопропанол". 3 н.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08J 5/00 (2006.01)*E04H 4/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005111871/04, 25.07.2003**(24) Effective date for property rights: **25.07.2003**(30) Priority:
16.09.2002 (cl.1-3) DE 10243062.4(43) Application published: **10.09.2005**(45) Date of publication: **27.09.2008 Bull. 27**(85) Commencement of national phase: **18.04.2005**(86) PCT application:
EP 03/008211 (25.07.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/033824 (22.04.2004)

Mail address:
**105064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye Kvashnin,
Sapel'nikov i partnery", pat.pov. V.P.Kvashninu**

(72) Inventor(s):

**TAJL' Aleksander (DE),
TsiITEK Mikhael' (DE),
GAUL' Khajnrikh (DE),
KRESS Khans-Jurgen (DE),
KhASSKERL' Tomas (DE),
BLASS Rudolf' (DE),
KhESS Verner (DE)**

(73) Proprietor(s):

Rem GmbKh und Ko. KG (DE)

(54) **PRODUCTS MADE OF POLYMETHYLMETHACRYLATE MOULDING COMPOUND**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to sanitary materials made of polymethylmethacrylate and to products thereof. Offered material made of methylmethacrylate containig 0.5-4% wt of acrylic acid ester and having average molecular weight 130000-190000 g/mol, contains impact strength modifier 0-15% wt calculated per modifier rubber

phase extruded to laminar intermediate product. Moulded products made of the offered material are suitable for sanitary due to high material mechanical resistance tested with variable hot water and "hot water - isopropanol".

EFFECT: production of reasonably priced, easily moulded, crack resistant and variable hot water resistant sanitary material.

3 cl

Настоящее изобретение относится к полиметилметакрилатным формовочным массам, изготовленным из них полиметилметакрилатным листам для изготовления изделий санитарии и к изделию санитарии.

5 Полиметилметакрилатные (ПММА) листы для изготовления изделий санитарии, например, таких как купальные ванны, душевые ванны, верхний свод (ламповые плафоны) и нижний свод в солярии сами по себе известны. Их изготавливают из литого ПММА благодаря его хорошим механическим и термическим свойствам, а также хорошей устойчивости к растрескиванию вследствие внутренних напряжений и требуемой в области санитарии устойчивости к переменному воздействию горячей воды.

10 Полимерные листы могут быть получены, например, полимеризацией соответствующих мономеров, которые могут также находиться в виде сиропа форполимеров, в камерах со стенками из стеклопанелей, например, из флотированного стекла. Обычно стеклопанели образуют дно и потолок камер, которые по сторонам герметизированы соответствующими средствами, например, обводными шнурами или лентами.

15 Получение литых материалов описано в немецкой заявке на патент DE 19832018.3. Листы поступают на рынок под маркой PLEXIGLAS® GS, фирмы Röhm GmbH & Co. KG.

Благодаря своей высокой молекулярной массе, вплоть до нескольких миллионов, и возможной легкой сшивке литые ПММА имеют хорошую хемостойкость, хорошую стойкость к растрескиванию вследствие внутренних напряжений и стойкость к переменному воздействию горячей воды. Пригодность к применению в области санитарии проявляется особенно в поведении при испытании с переменным воздействием горячей воды, при котором испытываемое изделие в форме листа погружают в нагретую до 100°C воду и после охлаждения воды вынимают и сушат. О различии между пригодными и не пригодными материалами можно судить по числу выдержанных циклов при испытании с переменным воздействием горячей воды.

25 Требуемые для использования в области санитарии минимальные показатели приведены в европейском стандарте EN 263.

Из рисунков 11 и 12 на странице 12 брошюры "Verarbeitungsrichtlinien umformen", Kenn-Nummer 3112, Ausgabe April 2001, опубликовано фирмой Röhm GmbH & Co. KG в 30 апреле 2001 года, следует, что требуемая сила формования на квадратный миллиметр у литого PLEXIGLAS® явно выше, чем соответствующая сила формования на квадратный миллиметр у экструдированного PLEXIGLAS®. Отсюда следует, что филигранные структуры в PLEXIGLAS® GS могут образовываться не так легко, как в PLEXIGLAS® XT.

35 В машинах возникают высокие сдерживающие силы, а требуемая температура при формовании у PLEXIGLAS® GS очень высока. Это обуславливает необходимость использования дорогих, механически очень прочных машин и высоких энергозатрат при нагреве листов перед глубокой вытяжкой. Поэтому по экономическим причинам и с точки зрения потребителя желательна более легкая термическая формуемость.

40 Производство литого ПММА является затратным и дорогостоящим, так как каждый лист должен полимеризоваться отдельно в форме из двух стеклопанелей. Поэтому уже проводились эксперименты по получению экономичных и более легко формирующихся продуктов для использования в области санитарии.

45 Проводились также эксперименты по получению легко формирующихся материалов для санитарии в виде экструдированных листов. Так, например, соэкструдированные листы с полимерным слоем основы из не дорогой легко текучей термопластичной полимерной формовочной массы, например, как акрил-бутадиен-стирольная формовочная масса (АБС), и с тонким покровным слоем из ПММА получают в заявке на патент DE 4436381. Эти продукты, в принципе, пригодны для применения в области санитарии. Однако они имеют тот недостаток, что ПММА прочно соединяется с термопластичным полимером и может 50 возвращаться в производственный цикл только в форме измельченного материала для малоценного употребления.

Многочисленные эксперименты по получению материалов для санитарии имели целью удовлетворить потребность в недорогих, легко формирующихся, устойчивых к

растрескиванию вследствие возникновения внутренних напряжений и стойких к переменному воздействию горячей воды материалах. Качество поверхностей материала должно быть высоким. На них не должно появляться царапин и трещин. Однако все известные продукты имеют один или несколько недостатков, таких как высокая цена, плохая формруемость, ограниченная способность к повторному возвращению в производственный цикл, беспокойная поверхность и низкая устойчивость к испытанию с переменным воздействием горячей воды.

Теперь нам удалось получить листовой материал из монолитного ПММА или из модифицированного ударовязкого монолитного ПММА для применения в области санитарии, не обладающий вышеназванными недостатками, экструдированием формовочной массы из ПММА. Была поставлена задача, получить формовочную массу и переработать ее в полимерные изделия традиционным известным само по себе экструдированием.

Материал выдерживает, по меньшей мере, 20 циклов в испытании с переменным воздействием горячей воды и к концу срока его службы может быть легко полностью переработан в мономерный метилметакрилат посредством термического рецикла и, благодаря этому, стать пригодным для высокоценного использования.

Материал по изобретению имеет следующий состав:

96-99,5 мас.%	метилметакрилата
0,5-4,0 мас.%	эфира акриловой кислоты, например, такой как метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, изопропилакрилат, бутилакрилат или изобутилакрилат.

Состав может необязательно содержать еще до 30 мас.% сополимеризующихся с метилметакрилатом мономеров, предпочтительно, до 10 мас.%. Сополимеризующимися с метилметакрилатом мономерами являются, например, стирол и замещенные стиролы, такие как метилстирол или хлорстирол.

В принципе, пригодны также высшие эфиры акриловой кислоты, однако тогда получают мягкие материалы.

Средняя молекулярная масса формовочной массы по изобретению составляет 140000-180000, предпочтительно, между 150000 и 170000 и, наиболее предпочтительно, между 155000 и 165000 (определено посредством SEC).

Отклонение рассчитано согласно M.D.Lechner, K.Gehrke, E.H.Nordmeier: Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag, Basel, 1993, 1. Aufl., S.7 и составляет между 0,9 и 1,5.

Материал по изобретению пригоден для изготовления полуфабрикатов посредством получения полимерных формовочных масс из чистого или ударовязкого ПММА.

Для получения желаемых свойств полимерные формовочные массы выбирают так, чтобы содержание сомономеров, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и, необязательно, содержание модификатора ударной вязкости находились бы в определенных пределах. Было обнаружено, что использованием состава по изобретению и экструзией известным специалисту способом получают листовой полуфабрикат, термические, механические и поверхностно-технические показатели которого находятся в пределах, требуемых для полуфабрикатов, предназначенных для санитарии. Особенно устойчивость к переменному воздействию горячей воды листовых материалов составляет, по меньшей мере, около 20 циклов в испытании с переменным воздействием горячей воды согласно EN 263.

Полимерные полуфабрикаты по изобретению могут быть изготовлены как ударовязкими, так и не ударовязкими. Количество модификатора ударной вязкости устанавливают таким, чтобы теплостойкость материала оставалась на требуемом для материалов для санитарии достаточно высоком уровне.

Модификаторы ударной вязкости для полиметакрилатных полимеров известны давно. Получение и структура модифицированных ударовязких полиметакрилатных формованных масс описаны, например, в европейских заявках на патент EP-A 0113924, EP-A 0522351,

EP-A 0465049 и EP-A 0683028.

Полиметакрилатная матрица

Ударовязкая формовочная масса состоит на 70-99 мас.% из матрицы, которая содержит от 80 до 100 мас.%, предпочтительно, 90-98 мас.% и, особенно предпочтительно, 96-99,5 мас.% радикально полимеризующихся звеньев метилметакрилата и 0,5-20 мас.%, предпочтительно, 0,5-10 мас.% и, наиболее предпочтительно, 0,5-4 мас.% других радикально полимеризующихся сомономеров, например, алкилакрилатов с 1-4 атомами углерода в алкиле, особенно метакрилата, этилакрилата или бутилакрилата.

Среднемассовая молекулярная масса M_w матрицы находится в пределах от 90000 г/моль до 200000 г/моль, особенно от 130000 г/моль до 190000 г/моль или от 140000 г/моль до 180000 г/моль.

Модификатор ударной вязкости

В полиметакрилатной матрице содержится от 1 до 30 мас.%, предпочтительно, от 2 до 20 мас.%, наиболее предпочтительно, от 3 до 15 мас.%, в особенности, от 5 до 12 мас.% модификатора ударной вязкости, представляющего собой эластомерную фазу из сшитых частиц полимера, причем процентное содержание его указано в расчете на эластомерную фазу. Модификатор ударной вязкости получают известным способом бисерной полимеризации или эмульсионной полимеризацией.

В простейшем случае речь идет о полученных бисерной полимеризацией сшитых частицах со средним размером в пределах от 50 до 500 мкм, предпочтительно, от 80 до 120 мкм. Как правило, они состоят, по меньшей мере, из 40 мас.%, предпочтительно, из 50-70 мас.% метилметакрилата, от 20 до 40 мас.%, предпочтительно, от 25 до 35 мас.% бутилакрилата, а также из от 0,1 до 2 мас.%, предпочтительно, от 0,5 до 1 мас.% сшивающего мономера, например полифункционального (мет)акрилата, такого как, например, аллилметакрилат и, при необходимости, других мономеров, например, от 0 до 10 мас.%, предпочтительно, от 0,5 до 5 мас.% алкилметакрилатов с 1-4 атомами углерода в алкиле, таких как этилметакрилат или бутилметакрилат, предпочтительно метилакрилат, или других виниловых полимеризующихся мономеров, таких, например, как стирол.

Предпочтительным модификатором ударной вязкости являются частицы полимера, имеющие двухслойную и, особенно предпочтительно, трехслойную структуру ядро - оболочка, которые могут быть получены эмульсионной полимеризацией (см., например, европейские заявки на патент EP-A 0113924, EP-A 0522351, EP-A 0465049 и EP-A 0683028).

Типичные размеры частиц таких эмульсионных полимеров находятся в пределах от 100 до 500 нм, предпочтительно, от 200 до 400 нм.

Трехслойная или трехфазная структура с ядром и двумя оболочками может быть представлена следующим образом. Самая внутренняя (твердая) оболочка может, например, состоять, в основном, из метилметакрилата, небольших количеств сомономеров, таких как, например, этилакрилат, и сшивающего агента, например аллилметакрилата. Средняя (мягкая) оболочка может, например, состоять из бутилакрилата и, при необходимости, стирола, в то время как внешняя (твердая) оболочка, в основном, соответствует, большей частью, матричному полимеру, что оказывает влияние на совместимость и хорошую связь с матрицей. Содержание полибутилакрилата является решающим для свойств ударовязкости и находится, предпочтительно, в пределах от 20 до 40 мас.%, особенно предпочтительно, в пределах от 25 до 35 мас.%.

Модифицированные ударовязкие полиметакрилатные Формовочные массы.

В экструдере могут быть смешаны в расплаве модификатор ударной вязкости и матричный полимер с получением модифицированных ударовязких полиметакрилатных формовочных мас. Материал на выходе из экструдера, как правило, сначала измельчают в гранулят. Гранулят может быть подвергнут дальнейшей переработке экструзией или литьем под давлением в формованные изделия, такие как листы или литые детали.

Ударная вязкость образца с надрезом и текучесть согласно известному уровню техники

Изделия из обычных коммерческих модифицированных ударовязких полиметакрилатных формовочных масс имеют ударную вязкость образца с надрезом (KSZ) по Charpey

согласно ISO 179/1eA в пределах от 3,0 до 5,0 кДж/м².

Обычные коммерческие модифицированные ударовязкие полиметакрилатные формовочные массы имеют текучесть MVR (230°C/3,8 кг) в пределах от 0,4 до 8,1 см³/10 мин согласно ISO 1133. Текучесть модифицированных ударовязких полиметакрилатных формовочных масс, в особенности для переработки их литьем под давлением, должна быть как можно более высокой. Текучесть оптимальных модифицированных ударовязких полиметакрилатных формовочных масс достигает показателя MVR (230°C/3,8 кг, ISO 1133) максимум около 10,0 см³/10 мин.

Массовое содержание модификатора ударной вязкости у полимерных формовочных масс по изобретению составляет 0-15 мас.% от массы матрицы из ПММА и сомономеров. Содержание модификатора ударной вязкости измеряют как содержание каучуковых фаз, под которыми подразумевают фазу из частиц модификатора ударной вязкости, обладающих эластичными свойствами и синтезированных, например, из бутилакрилата. В качестве каучуковой фазы модификатора ударной вязкости можно также использовать полибутадиеновый каучук.

Температура по Вика (В 50, определенная согласно DIN ISO 306) у формовочной массы по изобретению составляет более 105°C.

Полуфабрикаты по изобретению могут содержать обычные для использования в санитарии добавки, такие как белые пигменты, красящие пигменты, диспергаторы, УФ- и термостабилизаторы, мягчители, разделительные средства и внутренние смазки для облегчения извлечения изделий из пресс-форм и, необязательно, антимикробные агенты.

Типичная рецептура для экструдруемой смеси содержит, например:

0,2%	белого пигмента - диоксида титана,
0,006%	смеси красящих пигментов,
0,05%	стабилизатора HALS и/или УФ-абсорбера,
	небольшое количество внешней смазки и/или
	разделительного средства,

оставшееся до 100% - полиметилметакрилатная полимерная формовочная масса, как описано выше.

Под HALS подразумевают пространственно затрудненный аминный светостабилизатор.

В рецептуру необязательно может входить, кроме того, антимикробный агент, такой, например, как триклозан, серебросодержащие препараты на неорганическом носителе, таком как фосфат циркония с примесью серебра, например Alphasan RC 2000 или Alphasan RC 5000 фирмы Miliiken, полимерные антимикробные агенты, такие как поли-третбутил-аминоэтилметакрилат, например Amina T 100 фирмы Creavis GmbH, или производные триазины, например продукты фирмы Ciba GmbH, под торговым наименованием Irgaguard. Антимикробная обработка может снизить размножение болезнетворных микробов на поверхности при неблагоприятных гигиенических условиях.

Более подробно изобретение будет описано нижеследующими примерами.

Получали листы из ПММА формовочных масс с обычными для санитарии добавками без модификатора ударной вязкости и с различным содержанием модификатора ударной вязкости максимум до 13% в расчете на каучуковую фазу модификатора ударной вязкости и подвергали их испытанию с переменным воздействием горячей воды согласно EN 263.

Проводили испытания листа (отмеривание), полученного из формовочной массы из 99% метилметакрилата и 1% этилакрилата. Средняя молекулярная масса составляла 160000 г/моль. Температура по Вика листов составляла 105°C, а вязкость MVR около 0,8 см³/10 мин.

Остаточное содержание мономеров в формовочной массе по изобретению (формовочной массы или формованного изделия, такого как лист) составляло менее 0,35 мас.% от содержания метилового эфира метакриловой кислоты. Содержание метилового эфира метакриловой кислоты определяли методом свободного пространства газовой хроматографии. Остаточное содержание мономеров в формовочной массе по изобретению

составляло, предпочтительно, менее 0,25 мас. %.

Результаты испытания с переменным воздействием горячей воды согласно DIN ISO 263	
Пример	Результат
Материал по изобретению	При более чем 20 сменах горячей воды трещин не образуется
Материал по изобретению +4% модификатора ударной вязкости, в расчете на каучуковую фазу	При более чем 20 сменах горячей воды трещин не образуется
PLEXIGLAS® 7H (сравнительный)	После одной смены горячей воды много мелких трещин
PLEXIGLAS® 7H + 5% модификатора ударной вязкости, в расчете на каучуковую фазу (сравнительный)	4 смены горячей воды (сильное образование трещин)
PLEXIGLAS® 7H + 10% модификатора ударной вязкости, в расчете на каучуковую фазу (сравнительный)	12 смены горячей воды (много мелких трещин)

Испытание горячая "вода - изопропанол"

Образец изделия сушили при 70°C в течение 16 часов и помещали в эксикатор до начала испытания. Начиная с температуры 55°C, образец изделия помещали в ванну с водой на 10 мин. Образец вынимали, сушили и смачивали поверхность образца 1 мл изопропанола. Затем образец покрывали часовым стеклом. Через 5 минут оценивали образование трещин. Если в образце не обнаруживалось образования трещин, то цикл продолжали при повышении температуры воды на 5°C.

Измеряли температуру, при которой в первый раз появлялись трещины.

Материал	Результат
Материал по изобретению	75°C
Материал по изобретению + 4% модификатора ударной вязкости, в расчете на каучуковую фазу	75°C
PLEXIGLAS® 7H (сравнительный)	70°C

Испытывали литой ПММА со средней молекулярной массой 2×10^6 и нижеприведенным составом. Стойкость в испытании к переменному воздействию горячей воды была хорошая. Однако ввиду высокой молекулярной массы материал трудно поддается формованию.

Состав:

98,4 мас.ч.	сироп ПММА с содержанием полимера 10%
0,2 мас.ч.	диоксид титана
1,0 мас.ч.	паста красителя
0,4 мас.ч.	добавка диспергатора
0,05 мас.ч.	светостабилизатор HALS
0,01 мас.ч.	диметилакрилат (сшивающий агент)
0,0025 мас.ч.	меркаптановый регулятор

Испытание и сравнительное испытание показывают, что легко поддаются формованию и являются теплостойкими только полуфабрикаты изделий санитории по изобретению.

Формула изобретения

1. Стойкий к переменному воздействию горячей воды материал для санитории из термопластичного полимера с содержанием модификатора ударной вязкости между 0 и 15 мас. % в расчете на каучуковую фазу модификатора ударной вязкости, отличающийся тем, что для получения материала для санитории используют полиметилметакрилатную формовочную массу из метилметакрилата с содержанием 0,5-4 мас. % сложных эфиров акриловой кислоты и со среднемассовой молекулярной массой M_w от 130000 до 190000 г/моль и перерабатывают формовочную массу экструзией в листовой полуфабрикат.

2. Формованные изделия из материала для санитории по п.1 в качестве плит, душевых ванн, купальных ванн или верхних сводов в санях.

3. Применение стойкого к переменному воздействию горячей воды материала для санитории по п.1 для изготовления изделий для санитории.