



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204 435

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 20 12 78  
(21) PV 8643-78

(51) Int. Cl. C 08 G 63/46  
// C 08 G 63/16

(40) Zveřejněno 31 07 80  
(45) Vydáno 01 06 83

(75) Autor vynálezu ŠITTLEROVÁ HELENA ing., SEZIMOVO ÚSTÍ a NEUHŘUSL EMIL ing., PRAHA

(54) Modifikovaný polyester pro vstřikování a vytlačování

1

Vynález se týká modifikovaného polyesteru určeného pro zpracování vstřikováním nebo vytlačováním, eventuálně dalšími tvářecími technologiemi. Jedná se o nový termoplast připravený na tuzemské surovinové bázi, vhodný pro tváření výrobků a polotovarů. Vynález spadá do oboru plastů a jejich aplikačního využití.

V posledních deseti letech se na trhu objevily lineární polyestery, zejména polyetyléntereftalát a polybutyléntereftalát, které jsou vhodné pro zpracování z tavenin /vstřikováním, vytlačováním/ na výrobky a polotovary s významnými vlastnostmi. Tyto termoplasty se řadí mezi tzv. konstrukční plasty a jejich produkce se stále rozšiřuje. Předpokladem pro výrobu těchto tvářecích lineárních polyesterů je dosažení optimální viskozity taveniny při zpracování a optimální nadmolekulární struktury u výrobku. Lineární polyestery lze tvářet buď do studené formy, přičemž se potlačí krystalizace a výrobek má v podstatě amorfní strukturu, nebo do horní formy, v níž tavenina při pomalém ochlazení částečně zkrystalizuje a výrobek na semikrystalickou strukturu. V ČSSR se tyto materiály dosud nevyrábějí, i když je pro jejich výrobu surovinový předpoklad, neboť lze použít základních surovin a produktů používaných pro výrobu vláken z polyetyléntereftalátu (v dalším PET). Vláknařská PET však není pro tváření vhodný, neboť má příliš nízkou viskozitu taveniny, ostrý bod tání a vysokou krystalizační schopnost za podmínek zpracování z tavenin.

Stávající typy tvářecích polyesterů na bázi polyetyléntereftalátu vyrábějí např. firmy

204 435

Akzo Plastice, Holandsko (obch. označení ARNITE), Hoechst, NSR (HOSTADUR), Ciba-Geigy, Švýcarsko (CRASTIN) a Teijin, Japonsko (FR-PET). Všechny uvedené typy jsou lineární a obtížně zpracovatelné. V důsledku nevyrovnané nadmolekulární struktury jsou jejich vlastnosti velmi citlivé na technologické podmínky zpracování. Z hlediska zpracování z tavenin se jedná o typy s vyšší viskozitou taveniny, což odpovídá požadavkům na technologii vstřikování, eventuálně vytlačování.

Dosavadní způsoby zvyšování viskozity taveniny polyetyléntereftalátu využívají vesměs dopolykondenzace připraveného polymeru v pevném stavu ve speciálních zařízeních nebo reakce koncových skupin PET s vysokoreaktivními vícefunkčními sloučeninami jako jsou např. anhydridy vícefunkčních kyselin a diokyanáty. Nevýhodou těchto způsobů je to, že nelze připravit vysokoviskozní polyester na běžném výrobním zařízení pro výrobu vláknotvorného PET. Jiný způsob (např. podle patentu US 3904561) využívá k přípravě vysokomolekulárního lineárního polyalkyltereftalátu přísávek malého množství alifatické kyseliny, která usnadňuje odstranění etylénglykolu z taveniny. Také v tomto případě je však nutno pro přípravu vysokoviskozního polymeru prodlužovat dobu polykondenzace za současného znečišťování štěpného etylénglykolu přítomnou mastnou kyselinou. Pro přípravu vstřikovacích polyesterů je vyvinut způsob (chráněný patentem US 3692744), podle kterého používá přísávek sloučenin se třemi nebo čtyřmi esterovými skupinami. Tento způsob je použit při přípravě polymeru<sup>2</sup>kyseliny terftalové a diolu.

Uvedené nedostatky odstraňuje modifikovaný polyester podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že jeho molekulární struktura je částečně větvená a síťovaná, jeho tavenina má při teplotě 280 °C a zatížení 21,3 N tavný index v rozmezí od 0,1 do 20 g/10 min, jeho rázová houževnatost je 3 až 100 J.cm<sup>-2</sup>, vrubová houževnatost je nejméně 1 j.cm<sup>-2</sup>, modul pružnosti 1.000 až 10.000 MPa, tvarová stálost za tepla až 200 °C a smrštění proti formě od 0,1 do 2 %.

Bylo zjištěno, že polyester s nízkou hodnotou indexu toku taveniny vhodný pro tváření z taveniny lze připravit tak, že se k výchozí polymerační směsi skládající se z dimethyltereftalátu a etylénglykolu přidá ve vhodném poměru 0,03 až 1,0 molární procento vícefunkčního alkoholu s počtem reaktivních hydroxylových skupin větší než dvě a 0,1 až 10 molární procent jiné dikarbonové kyseliny. Molární procento je vtaženo na dimethyltereftalát. Jako vícefunkčního alkoholu lze použít 2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propanediol, glycerin, sorbit a podobně.

Přísávek vícefunkčních alkoholů neovlivní průběh reesterifikační reakce a umožní připravit vysokoviskozní polyester bez prodloužení doby polykondenzace. Pro přípravu se používá běžných typů reesterifikačních a polykondenzačních katalyzátorů, jako jsou octan manganatý, octan zinečnatý a octan antimonitý. Nový typ modifikovaného polyesteru, vyrobeného z etyléntereftalátu a dalších složek, které vyvolávají částečné větvení a síťování, a tím i zvýšení viskozity taveniny, lze zpracovávat vstřikováním, vytlačováním nebo vyfukováním na výrobky a polotovary.

Modifikovaný polyetyléntereftalát má vlastnosti odpovídající zahraničním typům. Lze ho připravit a používat v přírodní formě, nebo v různých barevných odstínech, s různými plnivými pigmenty, antistatickými přísadami, retardéry hoření apod.

Modifikovaný polyester má na rozdíl od stávajících zahraničních typů širší distribuční křivku molekulových hmotností, a tím je i lépe zpracovatelný z tavenin. Způsob modifikace je jednoduchý a umožňuje modelovat vlastnosti výsledného polymeru. V průběhu polykondenzační reakce se do reakční směsi přidávají též nukleační činidla, např. saze, oxidy kovů apod., nebo plniva jako mastek, oxid křemičitý, uhličitán vápenatý aj. a tím se dále ovlivňuje struktura a vlastnosti modifikovaného polyesteru.

Vstřikovaný nebo vytlačovaný modifikovaný polyester při teplotách taveniny 230 až 350 °C má základní vlastnosti výrazně závislé na teplotě formy a umožňuje vyrábět výstřiky od amorfních až po semikrystalické s obsahem krystalického podílu do 60 %. Přitom lze pro oba typy výstřiků použít pouze jednu matici, tj. pouze jeden typ modifikovaného polyesteru.

Výhodou polyesteru pro vstřikování a vytlačování je to, že vychází ze základních surovin pro výrobu vláken, tedy surovin domácí provenience. Výrobní zařízení je nenákladné a lze s výhodou využít zařízení na diskontinuální polykondenzaci PET.

Příklady konkrétního provedení a použití vynálezu

#### Příklad 1

Tavenina modifikovaného polyesteru s tavným indexem 8 g/10 min. stanoveným dle ČSN 64 8861 při teplotě 280 °C a zatížením 21,3 N se vstřikuje při teplotě 280 °C do formy o teplotě pod 40 °C tlakem 60 MPa. Výstřiky mají rázovou houževnatost podle ČSN 64 0612 20-30 J.cm<sup>-2</sup>, vrubovou houževnatost podle ČSN 64 0612 5 J.cm<sup>-2</sup>, modul pružnosti E 1.350 MPa a smrštění proti formě 0,3 %. Tepelná odolnost dle Vicata je 60 °C.

#### Příklad 2

Tavenina modifikovaného polyesteru s tavným indexem 3 g/10 min. (stanoveným podle ČSN 64 8861 při teplotě 280 °C a zatížení 21,3 N) s přidavkem 0,2 % nukleačního činidla se vstřikuje při teplotě 300 °C do formy o teplotě 140 °C tlakem 70 MPa. Výstřiky mají vysokou tvarovou stálost za tepla podle Vicata (nad 160 °C), E-modul 3.000 MPa, rázovou houževnatost 5 J.cm<sup>-2</sup> a smrštění proti formě 1,2 až 1,6 %.

#### Příklad 3

1000 g dimetyltereftalátu a 10 g dimetylizoftalátu bylo reesterifikováno 655 ml etylénglykolu za přítomnosti modifikačních složek sestávajících z octanu zinečnatého, octanu anti-monitého, pentaerytritu a diglykolu v hmotnostním poměru 1:2:4:10 při teplotě 160 až 220 °C. Reakční směs byla během reakce míchána a vznikající metylalkohol oddestilován. Po ukončení

204 435

reesterifikace bylo přidáno 0,04 ml kyseliny fosforečné. Vzniklá reakční směs byla polykondenzována za míchání při teplotě 220 až 280 °C. Uvolněný etylalkohol byl oddestilován vakuově při tlaku 100 až 200 Pa. Takto připravený polymer byl odléván ve formě struny a řezán na drť 3 x 2 mm. Index toku získaného polymeru byl 6 g/10 min. při teplotě 280 °C. Polymer byl vstřikován na vstřikovací stroji při teplotě taveniny 280 až 290 °C do studené formy tlakem 40 až 100 MPa. Při tloušťce stěny pod 3 mm byly získány amorfni výstřiky s vysokou rázovou a vrubovou houževnatostí, transparentní a s nepatrným smrštěním proti formě.

## Příklad 4

1.000 g dimethyltereftalátu a 50 g dimethylizoftalátu bylo reesterifikováno 655 ml etylénglykolu za přítomnosti modifikačních složek, sestávajících z octanu zinečnatého, octanu antimonitého, pentaerytritu, oxidu titaničitého a diglykolu v hmotnostním poměru 1:2:6:30 při teplotě 160 až 220 °C. Reakční směs byla během reakce míchána a vznikající metylalkohol oddestilován. Po ukončení reesterifikace bylo přidáno 0,08 ml kyseliny fosforečné. Vzniklá reakční směs byla polykondenzována za míchání při teplotě 220 až 275 °C. Uvolněný etylalkohol byl oddestilován vakuově při tlaku 100 až 280 Pa. Takto připravený polymer byl odléván ve formě struny a řezán na drť 3 x 2 mm. Index toku takto získaného polymeru byl 8 g/10 min při teplotě 280 °C. Granulát z vyrobeného PET byl vstřikován na vstřikovací stroji při teplotě taveniny 280 až 300 °C buď do studené formy (pod 80 °C) nebo do horké formy (130 až 150 °C). V prvním případě byly výstřiky houževnaté, s malým smrštěním, avšak s teplotní odolností do 60 °C, v druhém případě se značně zvýšila tuhost, mez kluzu v tahu a teplotní odolnost výstřiků.

## Příklad 5

Várka 75 kg dimethyltereftalátu byla reesterifikována 43 litry etylénglykolu za přítomnosti modifikačních složek obsahujících 21,2 g octanu zinečnatého, 46,3 g octanu antimonitého a 131,5 g pentaerytritu, 500 g dietylénglykolu a 80 g aktivních sazí při teplotě 160 až 220 °C. Po ukončené reesterifikaci bylo přidáno 0,04 ml kyseliny fosforečné. Vzniklá reakční směs byla polykondenzována za míchání při teplotě 220 až 280 °C. Uvolněný etylalkohol byl oddestilován vakuově při tlaku 100 až 200 Pa. Po ukončené reakci bylo zrušeno vakuuum a přidáno 150 g polyethyltereftalátu ve formě granulí s teplotou tání 269 °C. Zhomogenizovaná směs byla odlévána ve formě struny a řezána na drť o rozměru 2 x 3 mm. Index toku získaného polymeru byl 4 g/10 min. při teplotě 280 °C. Takto připravený polymer je zvláště vhodný pro vstřikování do horké formy (120 až 150 °C) při teplotě taveniny 270 až 310 °C. Výstřiky mají vyšší obsah krystalického podílu (cca 30 %), velmi dobré pevnostní hodnoty (např. mez kluzu v tahu nad 80 MPa), tuhost (E-modul nad 3.000 MPa), odolnost k opotřebení, nízký součinitel tření, nepatrnou navlhavost a vysokou tvarovou stálost za tepla (180 °C).

## Příklad 6

1.000 g dimethyltereftalátu a 20 g dimethylizoftalátu byla reesterifikována 655 ml ety-

lénglykolu za přítomnosti 0,29 g octanu zinečnatého, 0,60 g octanu antimonitého a 0,5 g glycerinu při teplotě 160 až 220 °C. Za stálého míchání se během reakce uvolňoval metylalkohol, který byl plynule za atmosférického tlaku oddestilován. Po ukončení této reakce bylo přidáno 0,04 ml kyseliny fosforečné jako 10%ní roztok v etylénglykolu. Vzniklá reakční směs byla polykondenzována za účinného míchání při teplotě 220 až 280 °C při postupném snižování tlaku až na hodnotu 150 Pa. Připravený polymer byl odléván ve formě struny a řezán na drť 2 x 3 mm. Index toku měřený podle ČSN 64 0861 při teplotě 280 °C byl 34 g/10 min. Polymer byl vstříkován do studené formy. Je křehký, lepí se na formu a výstřiky mají značně nerovnoměrně nadmolekulární strukturu a vnitřní pnutí, projevující se samovolným praskáním. Příklad negativní, výrobek má tavný index nad horní hranici podle předmětu vynálezu.

#### P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Modifikovaný polyester pro vstříkávání a vytlačování, vyznačený tím, že jeho molekulární struktura je částečně větvená a síťovaná, jeho tavenina má při teplotě 280 °C a zatížení 21,3 N tavný index v rozmezí od 0,1 do 20 g/10 min., jeho rázová houževnatost je nejméně 1 J.cm<sup>-2</sup>, modul pružnosti 1.000 až 10.000 MPa, tvarová stálost za tepla až 200 °C a smrštění proti formě od 0,1 do 2 %.