



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.05.75 (P. 180103)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1978

MKP C08f 29/04
C08f 29/02

Int. Cl.²
C08L 23/06
C08L 83/00
C08L 9/00
C08L 23/00
C08L 23/12

Twórcy wynalazku: Lech Czarnecki, Andrzej Płochocki, Teodor Bek,
Jerzy Bojarski, Ryszard Celarski, Lucjan Grabczyński, Janusz Kępka,
Przemysław Machowski, Henryk Kowski, Grażyna Miller, Kazimierz Nikiel

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
(Polska)

CZYTELNIJA

Biuro Patentowego
Instytut Chemii Przemysłowej

Kompozycja poliolefinowa o zwiększonej udarności

1

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja poliolefinowa odznaczająca się zwiększoną udarnością, stosowana do wyrobu opakowań, kształtek technicznych, folii wykorzystywanych w budownictwie, rolnictwie i in.

Dotychczas wyroby takie były wytwarzane z polietylenu o małej gęstości. Jednakże w niektórych przypadkach, jak np. w przypadku worków czy też opakowań transportowych, odporność polietylenu na uderzenia jest niewystarczająca. Jest to przyczyną powstawania uszkodzeń zarówno podczas napełnienia tych opakowań jak też w operacjach magazynowych i w transporcie. Szczególnie wysoka udarność jest wymagana gdy np. folie polietylenowe są wykorzystywane jako osłony w budownictwie i rolnictwie.

Niedogodność tę usiłowano eliminować przez sporządzenie mieszanin dwuskładnikowych np. polietylen z poliizobutylenem według patentu RFN 1469818 lub polietylen z kopolimerem etylen-propylen według patentu RFN 1 298 273, lecz poprawa udarności pociąga za sobą z reguły pogorszenie innych wskaźników technicznych jak wytrzymałość, twardość a także sztywność. Ponadto, przetwarzalność takiego materiału jest zawsze gorsza, a efekt zwiększenia udarności zanika wraz z obniżaniem temperatury.

Były czynione również próby otrzymywania mieszanin trójskładnikowych np. polietylen z poli-propylenem i z kopolimerem etylen-propylen wed-

2

ług patentu USA 3627852 i 3632674 lub RFN 1694913 i 1694914 bądź też mieszaniny tych polimerów z mikrowypełniaczem nieorganicznym według patentu USA 3137672. Dla podanych wyżej trójskładnikowych mieszanin poliolefin uzyskiwano wzrost udarności również w obniżonych temperaturach a w przypadku niektórych składów także poprawę przetwarzalności i sztywności. Okazało się, że jeszcze skuteczniejszą poprawę właściwości można uzyskać dla odpowiednio dobranych mieszanin wieloskładnikowych tzn. trój-, cztero- i pięcioskładnikowych zawierających elastomer.

Kompozycja poliolefinowa o zwiększonej udarności według wynalazku stanowi wieloskładnikową mieszaninę, w której podstawowym składnikiem jest albo polietylen albo polipropylen.

W wypadku gdy podstawowym składnikiem kompozycji jest polietylen, otrzymuje się ją przez wymieszanie 70—95 części wagowych polietylenu o gęstości poniżej $0,930 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ i budowie rozgałęzionej z 5—30 częściami wagowymi polietylenu o gęstości powyżej $0,940 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ i budowie liniowej lub z przewagą budowy liniowej lub polipropylenu lub kopolimeru etylen-propylen z elastomerem w ilości od 1,8 do 40 części wagowych i ewentualnie dla poprawy własności płynięcia, przetwarzalności i stabilności technologicznej tej kompozycji stosuje się dodatek 0,1—5 części wagowych polimeru krzemowo-organicznego i/lub poliolefiny o bardzo dużej masie cząsteczkowej, korzystnie

o średniej wagowo masie cząsteczkowej powyżej 500.000.

W wypadku gdy podstawowym składnikiem kompozycji jest polipropylen, otrzymuje się ją przez wymieszanie 70—95 części wagowych polipropylenu o gęstości poniżej $0,915 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ z 5—30 częściami wagowymi polietylenu o gęstości powyżej $0,940 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i budowie liniowej lub z przewagą budowy liniowej lub kopolimeru etylen—propylen z elastomerem w ilości 1,8 do 40 części wagowych i ewentualnie z 0,1—5 części wagowych polimeru krzemoorganicznego i/lub poliolefiny o bardzo dużej masie cząsteczkowej korzystnie o średniej wagowo masie cząsteczkowej powyżej 500.000.

Jako elastomer w obu wypadkach stosuje się w kompozycji według wynalazku — polibutadien lub poliizopren lub poliizobutylen lub polichloropren lub kopolimery blokowe tych elastomerów ze styrenem.

Do kompozycji według wynalazku z powodzeniem wprowadza się również inne znane dodatki modyfikujące, jak środki barwiące, środki zapobiegające sklejaniu, antyutleniacze, środki antystatyczne, środki poślizgowe, wypełniacze itp.

Wyroby otrzymane z kompozycji według wynalazku odznaczają się nie tylko zwiększoną odpornością na uderzenia, która nieznacznie tylko zmienia się w funkcji temperatury, lecz także charakteryzują się dodatkowo zwiększoną odpornością na środowiskową korozję naprężeniową i odpornością na starzenie, zwłaszcza na działanie promieni ultrafioletowych. Ponadto kompozycje te łatwo są przetwarzane, co przejawia się między innymi w zmniejszonym o 10—20% poborze mocy w porównaniu z polietylenem o małej gęstości. Wyroby z tej kompozycji zachowują charakterystyczną dla poliolefin przejrzystość, a ponadto odznaczają się niewielką zmiennością wymiarów, większą podatnością na desoniowanie i łatwością druku.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 95 kg granulatu polietylenu o budowie rozgałęzionej o gęstości $0,922 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i wskaźniku płynięcia $0,7 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ miesza się z 5 kg granulatu polipropylenu o gęstości $0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i wskaźniku szybkości płynięcia $3 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$. Następnie dodaje się 40 kg polibutadienu w postaci krajanki oraz 5 kg polietylenu o gęstości $0,960 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i wskaźniku płynięcia $0,1 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ i średniej wagowo masie cząsteczkowej 800.000. Całość miesza się w szybkoobrotowym mieszalniku dyspergującym przy prędkości wirnika 34 obroty/minutę. Równocześnie mieszanie ogrzewa się przeponowo do temperatury 195°C . W tej temperaturze dyspergowaną stopioną kompozycję miesza się w ciągu 8 minut i grawitacyjnie przenosi do granulatora jednoślismakowego. Granulowanie prowadzi się przy prędkości obrotowej ślimaka wylączarki 15 obrotów/minutę, temperatura głowicy 209°C .

Kształtki otrzymane z tego granulatu techniką wtrysku charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie równą 425 kGcm^{-2} wydłużeniem przy

zerwaniu równym 400% udarnością według Izoda równą $18 \text{ kG cm}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Przykład II. 70 kg granulatu polietylenu o budowie rozgałęzionej o wskaźniku płynięcia $0,4 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ i gęstości $0,922 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ miesza się z 30 kg granulatu kopolimeru etyleno-propylenowego o wskaźniku płynięcia $1,5 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ i gęstości $0,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ oraz z 10 kg krajanki poliizobutyleny o gęstości $0,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i średniej wagowo masie cząsteczkowej 100.000 i 0,1 kg polibutenu-1 o gęstości $0,915$, wskaźniku płynięcia $0,8 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ i średniej wagowo masie cząsteczkowej równej 1.500.000. Mieszanie przeprowadza się tak jak w przykładzie I, z tą różnicą, że prędkość obrotowa wirnika mieszającego wynosi 18 obrotów/minutę, temperatura mieszania wynosi 175°C , a czas mieszania stopionej dyspergowanej kompozycji wynosi 12 minut. Granulowanie prowadzi się przy prędkości obrotowej ślimaka wylączarki 10 obrotów/minutę i temperaturze głowicy 200°C . Kształtki prasowane z tak otrzymanego granulatu mają wytrzymałość na rozciąganie $390 \text{ kG}\cdot\text{cm}^{-2}$, wydłużenie przy zerwaniu wynosi 680%, udarność według Izoda wynosi $25 \text{ kG cm}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Przykład III. 80 kg granulatu polietylenu o budowie rozgałęzionej o gęstości $0,918 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i wskaźniku płynięcia $2 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ miesza się z 10 kg proszku polietylenu o budowie liniowej o gęstości $0,960 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i wskaźniku płynięcia $0,5 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ następnie dodaje się uprzednio zmieszane ze sobą 15 kg cis-1, 4-poliizoprenu o gęstości $0,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 0,1 kg polidwumetylosiloksanu i 0,5 kg polietylenu o gęstości $0,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i wskaźniku płynięcia $0,1 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$. Wszystkie składniki miesza się w stanie stałym przy użyciu sprężonego powietrza a następnie przetacza przez wylączarkę — granulator o długości ślimaka odpowiadającej 25 średnicom, przy zachowaniu prędkości obrotowej ślimaka 25 obrotów/minutę i temperaturze głowicy 195°C . Otrzymana z tego granulatu folia ma wytrzymałość na rozciąganie 250 kGcm^{-2} , wydłużenie przy zerwaniu wynosi 620%, moduł sztywności przy 300% odkształceniu wynosi $400 \text{ kG}\cdot\text{cm}^{-2}$, opór przedarcia według Elemendorfa 300 G.

Przykład IV. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie III, z tą różnicą, że zamiast poliizoprenu używa się polichloropren. Otrzymuje się folię o wytrzymałości na rozciąganie równą 260 kGcm^{-2} , wydłużenie przy zerwaniu — 480%, moduł sztywności przy 300% odkształceniu — 450 kGcm^{-2} , opór przedarcia według Elemendorfa — 330 G.

Przykład V. 90 kg polipropylenu o gęstości $0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i wskaźniku szybkości płynięcia $7 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ miesza się z 10 kg polietylenu o gęstości $0,917 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ i o wskaźniku płynięcia $9 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$. Następnie dodaje się kopolimer blokowy polistyren-poliizopren-polistyren w ilości 10 kg. Składniki miesza się przy użyciu mieszadła mechanicznego w temperaturze 23°C , a następnie przetacza przez wylączarkę o długości ślimaka odpowiadającej 20 średnicom, przy prędkości obrotowej ślimaka równej 32 obroty/minutę i temperaturze głowicy 190°C . Folia otrzymana z tego

granulatu ma wytrzymałość na rozciąganie $430 \text{ kG} \cdot \text{cm}^{-2}$, wydłużenie przy zerwaniu wynosi 780% a uderność oznaczona metodą spadającego grota wynosi 800 G .

Przykład VI. 85 kg polietyleny o budowie rozgałęzionej o gęstości $0,922 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ i wskaźniku płynięcia $0,4 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ miesza się z 15 kg poli-propyleny o wskaźniku szybkości płynięcia $2 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ i gęstości $0,910 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Następnie dodaje się 10 kg kopolimeru blokowego polistyren-polibutadien-polistyren. Składniki miesza się przy użyciu mieszadła mechanicznego w temperaturze 23°C , a następnie przetacza przez wylączarkę o długości ślimaka odpowiadającej 20 średnicom, przy prędkości obrotowej ślimaka równej 32 obro-
tów/minutę i temperaturze głowicy 190°C . Folia otrzymana z tego granulatu ma wytrzymałość na rozciąganie 220 kGcm^{-2} , wydłużenie przy zerwaniu wynosi 570% uderność oznaczona metodą spadającego grota wynosi 900 G , zaś mrozoodporność -50°C .

Przykład VII. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie VI, z tą różnicą, że zamiast kopolimeru blokowego styren-butadien-styren używa się 10 kg poliizobutyleny o średniej wagowo masie cząsteczkowej 200 tysięcy. Otrzymuje się folię o wytrzymałości na rozciąganie równą $290 \text{ kG} \cdot \text{cm}^{-2}$, wydłużeniu przy zerwaniu 510% , moduł sztywności przy 300% odkształceniu $450 \text{ kG} \cdot \text{cm}^{-2}$, opór przedarcia według Elemenderfa 350 G , mrozoodporność -40°C .

Przykład VIII. 70 kg polipropyleny o gęstości $0,910 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ i wskaźniku płynięcia $2 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ miesza się z 30 kg polietyleny o przewodzie budowy liniowej o wskaźniku płynięcia $0,3 \text{ g}(10 \text{ min})^{-1}$ i gęstości $0,945 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Następnie dodaje się 25 kg poliizobutyleny o średniej wagowo masie cząsteczkowej 100 tysięcy. Składniki miesza się przy użyciu mieszadła mechanicznego w temperaturze 23°C , a następnie przetacza przez wylączarkę — granulador o długości ślimaka odpowiadającej 25 średnicom, przy zachowaniu prędkości obrotowej ślimaka 32 obrotów/minutę i temperaturze głowicy 200°C . Kształtki otrzymane z granulatu techniką wtrysku mają wytrzymałość na rozciąganie równą $320 \text{ kG} \cdot \text{cm}^{-2}$, wydłużenie przy zerwaniu 390% , uderność według Izoda $15 \text{ kG} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-1}$, mrozoodporność -25°C .

Przykład IX. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie VI, z tą różnicą, że zamiast poliizobutyleny używa się kopolimer blokowy styren-bu-

tadien-styren w ilości 25 kg . Kształtki prasowane z otrzymanego granulatu mają wytrzymałość na rozciąganie równą $300 \text{ kG} \cdot \text{cm}^{-2}$, wydłużenie przy zerwaniu 420 , uderność według Izoda $26 \text{ kG} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-1}$, mrozoodporność -30°C .

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja poliolefinowa o zwiększonej uderności, stanowiąca wieloskładnikową mieszaninę, w której podstawowym składnikiem jest polietylen, **znamienna tym**, że mieszanina składa się z $70-95$ części wagowych polietyleny o gęstości poniżej $0,930 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ i budowie rozgałęzionej oraz z $5-30$ części wagowych polietyleny o gęstości powyżej $0,940 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ i budowie liniowej lub z przewagą budowy liniowej lub polipropyleny lub kopolimeru etylen-propylen i z elastomeru w ilości od $1,8$ do 40 części wagowych i ewentualnie z $0,1-5$ części wagowych polimeru krzemooorganicznego i/lub poliolefiny o bardzo dużej masie cząsteczkowej, korzystnie o średniej wagowo masie cząsteczkowej powyżej 500.000 .

2. Kompozycja poliolefinowa o zwiększonej uderności stanowiąca wieloskładnikową mieszaninę, w której podstawowym składnikiem jest polipropylen, **znamienna tym**, że mieszanina składa się z $70-95$ części wagowych polipropyleny o gęstości poniżej $0,915 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ oraz z $5-30$ częściami wagowymi polietyleny o gęstości powyżej $0,940 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ i budowie liniowej lub z przewagą budowy liniowej lub kopolimeru etylen-propylen i z elastomeru w ilości od $1,8$ do 40 części wagowych i ewentualnie z $0,1-5$ części wagowych polimeru krzemooorganicznego i/lub poliolefiny o bardzo dużej masie cząsteczkowej korzystnie o średniej wagowo masie cząsteczkowej powyżej 500.000 .

3. Kompozycja według zastrz. 1 lub 2, **znamienna tym**, że jako elastomer zawiera polibutadien.

4. Kompozycja według zastrz. 1 lub 2, **znamienna tym**, że jako elastomer zawiera poliizobutylen.

5. Kompozycja według zastrz. 1 lub 2, **znamienna tym**, że jako elastomer zawiera poliizopropen.

6. Kompozycja według zastrz. 1 lub 2, **znamienna tym**, że jako elastomer zawiera polichloropren.

7. Kompozycja według zastrz. 1 lub 2, **znamienna tym**, że jako elastomer zawiera kopolimery blokowe elastomerów wymienionych w zastrz. 3 do 6 ze styrenem.

ERRATA

Lam 6, wiersz 41
jest: zawiera poliizobutylen
powinno być: zawiera poliizopren.
Lam 6, wiersz 44
jest: zawiera poliizopropen.
powinno być: zawiera poliizobutylen.