

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

250997 ✓

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 23/12

C 08 L 23/06

(22) Přihlášeno 21 12 85
(21) PV 9726-85

(40) Zveřejněno 16 10 86

(45) Vydáno 15 03 88

(75)

Autor vynálezu

POSPÍŠIL LADISLAV RNDr., STUBLEY ZDENĚK, BRNO, POSPÍŠIL JAN ing.,
MÍŽDOCH OLDŘICH ing., OPAVA

(54) Způsob výroby směsi polypropylenu a nízkohustotního
polyetyleny

Směsi polypropylenu a polyetyleny pro extrusní nanášení se zvýšenou elasticitou taveniny se připravují tavením a hnětením 65 až 90 % hmotnostních polypropylenu granulovaného se stabilizátory a 10 až 35 % hmotnostních granulovaného nízkohustotního polyetyleny při teplotě 150 až 300 °C s 0,001 až 0,2 % hmotnostními organických peroxidů rozpuštěných v 0,1 až 2 % hmotnostních alifatických uhlovodíků charakterizovaných kinematickou viskozitou 30 až 500 mm²/s.

Vynález se týká kompozic polypropylénu a nízkohustotního polyetylénu se zvýšenou elasticitou taveniny. Zvláště se týká materiálů, kde polypropylen je převažující složkou, Jejich aplikací je například extrusní nanášení.

V čs. autorském osvědčení č. 210738 je popsán způsob výroby směsi polypropylénu a nízkohustotního polyetylénu pro extrusní nanášení, která obsahuje 80 až 95 % hmotnostních polypropylénu s indexem toku taveniny sníženým radikálově iniciovanou degradací a 5 až 20 % hmotnostních nízkohustotního polyetylénu o indexu toku taveniny 2 až 70 g/10 min. a dále stabilizátory a zpracovatelské přísady, extruzním vytlačováním směsi práškovitého polypropylénu o indexu toku 0,2 až 10 g/10 min. (230 °C, 21,16 N) a nízkohustotního polyetylénu o indexu toku 2 až 70 (190 °C, 21,16 N). Směs se taví a hněte při teplotě 150 až 300 °C v přítomnosti 0,02 až 0,2 hmotnostních dílů organických peroxidů a 0,1 až 0,6 hmotnostních dílů synergické směsi fenolických, fosfitových a sirných stabilizátorů na 100 dílů směsi polyolefinů.

Výhoda tohoto způsobu spočívá v tom, že odbourání polypropylénu i jeho modifikace nízkohustotním polyetylenem se dosáhne pouze jedním průchodem extruderem, což oproti dříve používaným postupům zajišťuje významné úspory jak energie, tak i pracovních sil i ostatních nákladů, protože odpadá operace separátního odbourávání polypropylénu. Postup však vyžaduje, aby se při výrobě vycházelo z práškového polypropylénu, který sice umožňuje dokonale promísení s organickými peroxidy a stabilizátory před zavedením směsi do extruderu, avšak má i některé nevýhody. Protože směs práškového polypropylénu se vzduchem jsou výbušné, vyžaduje uvedený způsob, aby výrobce měl vybavení zabezpečující inertizaci části míchání a dávkování surovin například dusíkem.

Tento technicko-ekonomický problém řeší výroba uvedených směsí z granulátu polypropylénu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby směsi polypropylénu a nízkohustotního polyetylénu pro extrusní nanášení tavením a hnětením směsi v přítomnosti organických peroxidů, fenolických stabilizátorů nebo jejich směsí s fosfolitovými nebo sirnými stabilizátory a zpracovatelskými přísadami, při kterém se 65 až 90 % hmotnostních polypropylénu o indexu toku 3 až 30 g/10 min., granulovaného se stabilizátory a 10 až 35 % hmotnostních granulovaného nízkohustotního polyetylénu o indexu toku 2 až 70 g/10 min. taví a hněte při teplotě 150 až 300 °C s 0,001 až 0,2 % hmotnostními organických peroxidů rozpuštěných v 0,1 až 2 % hmotnostních alifatických uhlovodíků charakterizovaných kinematickou viskozitou 30 až 500 mm²/s.

Stabilizátory použité pro přípravu použitého polypropylenového granulátu patří do skupiny fenolických stabilizátorů, například 1-hydroxy-2,6-diterc-butyl-4-metylbenzen, 3-metyl-6-terc-butylfenol, pentaerytritol-tetra (4-hydroxy-3,5-diterc-butylfenol)propionát atd., sirných sekundárních antioxidantů jako například dilauryl-3,3'-thiodipropionát, di-stearyl 3,3'-thiodipropionát a fosfitových stabilizátorů jako například tris-(1-fenyl-4-etylphenyl) fosfit, tris-(1-fenyl-4-nonyl) fosfit.

Jako zpracovatelská přísada je používán zpravidla stearát vápenatý, zlepšující tokové vlastnosti polymerní směsi.

Použití synergických směsí výše uvedených stabilizátorů pak umožňuje provést peroxidy iniciované odbourávání polypropylénu v přítomnosti nízkohustotního polyetylénu, aniž by došlo k zesíťování polyetylenové složky.

Organické peroxidy jako zdroje radikálů jsou vybrány tak, aby jejich poločas rozpadu byl 30 až 200 při 180 °C. Je možno použít di-terc-butylperoxid, 1,1-bis-(terc-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyklohexan, dicumylperoxid, terc-butylperbenzoát nebo 2,5 di-netyl-2,5 di (terc-butylperoxy) hexan.

Médium použité pro zředování organického peroxidu, kterým jsou uhlovodíky o kinematické viskozitě 30 až 500 mm²/s. je voleno tak, aby toto bylo dobře mísitelné s polymerními složkami, mělo povrchové napětí takové, aby granule polymerů byly jím dobře smáčeny a mělo tak vysokou teplotu varu, aby netékalo při výrobě ani při zpracování. Výše uvedené požadavky splňují například vysokovroucí ropné destiláty nebo produkty polymerace nenasycených sloučenin. Příkladem první skupiny jsou tak zvané bílé minerální oleje, příkladem skupiny druhé polypropylenové oleje.

Postup přípravy uvedených směsí začíná promísením granulátů polypropylenu a nízkohustotního polyetyleny, přičemž k těmto surovinám je kontinuálně nebo náraz přidáno příslušné množství peroxidu zředěného vhodným médiem. Je možno rovněž přidat další stabilizátory nebo pomocné látky. Takto připravená směs je granulována na jedno či vícešnekovém extruderu o vhodné geometrii, to je opatřeným mísicími zónami. Teplota v jednotlivých pásmech extruderu je regulovatelná a je nastavována v rozsahu 150 až 300 °C.

Směsi polypropylenu a nízkohustotního polyetyleny připravené postupem podle tohoto vynálezu mají modifikované reologické vlastnosti. Zvláště významné je zvýšení elasticity taveniny, hodnocené poměrem průměru vytlačované struny k průměru trysky. Elasticita taveniny při extruzním nanášení je významným parametrem, který rozhodujícím způsobem ovlivňuje zužování taveniny a tím je i příčinou nerovnoměrnosti nánosu. Tato skutečnost je známa dlouho (E.J. Kaltenzacher, J.K. Kund, R.A. Mendelson, SPE Journal, November 1967, str. 55).

Je tedy žádoucí, aby kompozice polypropylenu měla jak vysokou schopnost dloužení taveniny, tak elasticitu. Tyto vlastnosti se u čistého PP vzájemně vylučují a tuto potíž odstraňuje překvapivě postup dle tohoto vynálezu, což je jeho další velkou výhodou.

Vynález osvětlí následující příklady. Indexy toku produktů v příkladech uváděné jsou měřeny dle ČSN 660861, podmínka číslo 12 (230 °C; 21,16 N), Elasticita taveniny je mírou její vratné deformace. Její mírou, relativně snadno přístupnou měření, je narůstání průměru struny vytlačené z kruhové trysky. ČSN 643010-Rozvětvený polyetylen (základně ustanovení) uvádí v člancích 60 až 64 pro hodnocení elasticity taveniny charakteristiku PZ (poměr změny průměru po vytlačení).

Pro polypropylen nebo jeho směsi ovšem nelze použít uvedený postup, protože materiál má přílišnou tekutost taveniny. Měření tedy byla prováděna v této modifikaci:

Tavenina byla vytlačována přes kruhovou trysku namontovanou na jednošnekový extruder. Parametry trysky byly průměr 2,0 mm a poměr délky k průměru 3,5. Teplota taveniny byla 190 °C a výkon 750 g/hodina. Vytékající struna byla fotografována spolu s měřítkem a průměr struny byl odečítán na negativu zvětšeném desetinásobně ve vzdálenosti (skutečné) 20 mm od výtokového otvoru. Stejně jako v ČSN 643010 je výsledek vyjadřován jako poměr změny průměru po vytlačení (PZ) a počítán takto:

$$PZ = \frac{\text{průměr struny v mm}}{\text{průměr trysky v mm}}$$

Díly v příkladech uváděné jsou hmotnostní. Díly stabilizátorů i zpracovatelské přísady jsou uvedeny relativně vůči polypropylenu (polypropylen = 100 dílů), hmotnostní podíly nízkohustotního polyetyleny, peroxidu i zředovacího média je vztažen na celý polymerní podíl (polypropylen + polyetylen = 100 dílů).

Pro srovnání je uveden postup podle čs. autorského osvědčení č. 210738 (příklad 1).

P ř í k l a d 1

Do fluidního mísiče bylo vloženo 100 dílů prášku polypropylenu o indexu toku = 3,7 g/10 min. Po spuštění míchacího zařízení bylo postupně přidáno 0,15 dílů fenolického stabilizátoru (2,6-ditercbutyl-4-metylfenol), 0,2 dílů fosfitového stabilizátoru tris-(1'-fenyl-4-etylphenyl)-ester kyseliny fosforité, 0,1 dílu sekundárního sirného antio- xidantu (distearylthiodipropionát) a 0,12 dílu peroxidu 2,5-dimetyl-2,6-(ditercbutylperoxy) hexan.

Směs byla mísená 45 minut při teplotě 25 °C. Pak přidáno 20 dílů prášku nízkohustotního polyetylenu o indexu toku = 20 g/10 min. Takto vzniklá směs byla dále mísená ještě 30 minut při teplotě nezměněné. Vzniklá prášková směs byla dávkována do dvojšnekového extruderu s průměrem šneku 53 mm a poměru délky k průměru šneku = 29, hnětací zóna ve vzdálenosti 14 průměrů od násypky.

Ve čtyřech regulovatelných pásmách byly tyto teploty (od násypky): 215, 230, 215 a 165. Teplota hlavy extruderu byla 200 °C. Otáčky šneků činily 80 ot/min. Výsledná polymerní směs měla index toku = 38 g/10 min. a PZ = 1,35.

P ř í k l a d 2

Do kuželového mísiče bylo vloženo 80 dílů polypropylenového granulátu o indexu toku toku = 10 g/10 min. (stabilizace 0,15 dílů 2,6 ditercbutyl-4-metyl fenolu a aditivace 0,1 dílu stearanu vápenatého) a 20 dílů granulátu nízkohustotního polyetylenu o indexu toku 20 g/10 min (stabilizace 0,05 dílu 2,6 ditercbutyl-4-metyl fenolu a hustota 0,917 g/cm³). Tyto suroviny byly míseny 30 minut při teplotě 22 °C. Na směs granulátů pak byl za stálého míchání vkapován peroxid (2,5-dimetyl-2,5(tercbutylperoxy) hexan zředěný 0,5 dílu vyso- kovroucího ropného destilátu (olej bílý lehký), přičemž peroxid činil 0,04 dílu. Systém polymery-olej-peroxid byl mísen dalších 30 minut. Pak byla směs dávkována do dvoušnekové- ho extruderu, stejného jako byl použit v příkladu 1, ale za těchto podmínek:

teplota 190, 195, 200, 200 °C, hlava 200 °C, otáčky 60 ot/min.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 23 a PZ = 1,65.

P ř í k l a d 3

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 2, ale s tím rozdílem, že použitý polypropylenový granulát měl index toku 17 g/10 minut a byl stabilizován 0,1 dílu 2,6 di- tercbutyl-4-metyl fenolu, 0,1 dílu tris(1'-fenyl-4-etyl phenyl) esteru kyseliny fosforité, 0,1 dílu distearylthiodipropionátu a aditivován 0,1 dílu stearátu vápenatého.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 32 a PZ = 1,51.

P ř í k l a d 4

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 2, ale s tím rozdílem, že použitý po- lypropylenový granulát měl index toku = 30 g/10 minut a koncentrace peroxidu byla 0,001 dílu.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 33 a PZ = 1,53.

P ř í k l a d 5

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 2, ale s tím rozdílem, že použitý polypropylenový granulát měl index toku = 3,2 g/10 minut a koncentrace peroxidu byla 0,04 dílu.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 16 g/10 minut a PZ = 1,71.

P ř í k l a d 6

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 2, ale s tím rozdílem, že polypropylenový granulát měl index toku = 25 g/10 minut a nízkohustotní polyetylen měl hustotu 0,920 g/cm³ a index toku 2 g/10 minut. Koncentrace peroxidu byla 0,03 dílu.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 29 g/10 minut a PZ = 1,70.

P ř í k l a d 7

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 2, ale s tím rozdílem, že použitý granulát nízkohustotního polyetylenu měl index toku = 70 g/10 minut a hustotu 0,917 g/cm³. Koncentrace peroxidu byla 0,03 dílu.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 37 g/10 minut a PZ = 1,56.

P ř í k l a d 8

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 2, ale s tím rozdílem, že bylo použito 65 dílů polypropylenového granulátu a 35 dílů granulátu nízkohustotního polyetylenu. Koncentrace peroxidu byla 0,03 dílu.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 33 g/10 minut a PZ = 1,78.

P ř í k l a d 9

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 8, ale s tím rozdílem, že bylo použito 90 dílů polypropylenového granulátu a 10 dílů granulátu nízkohustotního polyetylenu.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 3,5 g/10 minut a PZ = 1,38.

P ř í k l a d 10

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 8, ale s tím rozdílem, že bylo použito 5 dílů granulátu nízkohustotního polyetylenu s indexem toku 7 g/10 minut a hustotě 0,919 g/cm³ a 15 dílů granulátu nízkohustotního polyetylenu s indexem toku 20 g/10 minut a hustotě 0,917 g/cm³.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 32 a PZ = 1,54.

P ř í k l a d 11

Bylo postupováno tak, jako v příkladu 6, ale s tím rozdílem, že granulát nízkohustotního polyetylenu měl index toku = 20 a hustotu 0,917 g/cm³ a koncentrace oleje byla 0,1 dílu.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 34 g/10 minut a PZ = 1,52.

P ř í k l a d 12

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 11, ale s tím rozdílem, že koncentrace oleje byla 2 díly.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 34 g/10 minut a PZ = 1,50.

P ř í k l a d 13

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 12, ale s tím rozdílem, že koncentrace oleje byla 0,5 dílu.

Výslední polymerní směs měla index toku = 34 g/10 minut a PZ = 1,52.

P ř í k l a d 14

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 13, ale s tím rozdílem, že teploty nastavené v pásmech extruderu byly 150, 200, 260 a 300 °C, teplota hlavy 300 °C.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 38 g/10 minut a PZ = 1,46.

P ř í k l a d 15

Bylo postupováno tak, jak je uvedeno v příkladu 13, ale s tím rozdílem, že k ředění peroxidu byl použit polypropylenový olej (oligomerní produkt polymerace propylenu).

Výsledná polymerní směs měla index toku = 34 g/10 minut a PZ = 1,51.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby směsi polypropylenu a nízkohustotního polyetyleny pro extrusní nanášení tavením a hnětením směsi v přítomnosti organických peroxidů, fenolických stabilizátorů nebo jejich směsí s fosfitovými či sirnými stabilizátory a zpracovatelskými přísadami, vyznačený tím, že 65 až 90 % hmotnostních polypropylenu o indexu toku 3 až 30 g/10 minut granulovaného se stabilizátory a 10 až 35 % hmotnostních granulovaného nízkohustotního polyetyleny o indexu toku 2 až 70 g/10 minut se taví a hněte při teplotě 190 až 300 °C s 0,001 až 2 % hmotnostními organických peroxidů rozpuštěných v 0,1 až 2 % hmotnostních alifatických uhlovodíků charakterizovaných kinematickou viskozitou 30 až 500 mm²/s.