



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.73 (P. 198200)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 17.04.1979

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.²

C08L 23/06

C08L 83/00

C08L 23/00

C08J 3/00

Twórcy wynalazku: Andrzej Płochocki, Teodor Bek, Jerzy Bojarski, Lech Czarnecki, Lucjan Grabiec, Janusz Kępka, Przemysław Machowski

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

Sposób wytwarzania mieszanin poliolefin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszanin poliolefin o poprawionej przetwarzalności, a w szczególności zwiększonej sztywności i udarności oraz odporności cieplnej i chemicznej. Otrzymane sposobem według wynalazku mieszaniny poliolefin odznaczają się ponadto bardzo dobrymi własnościami dielektrycznymi.

Istotę sposobu, będącego przedmiotem wynalazku, stanowi modyfikacja reologiczna na drodze kontrolowanego ścinania w stanie stopionym w obecności dodatków substancji sprzyjających tworzeniu się agregatów nadcząsteczkowych w mieszaninie. Tak uszlachetnione poliolefiny stanowią materiał wyjściowy do wytwarzania różnych wyrobów zarówno technikami wytłaczania jak i wtrysku. Ze względu na lepszą przetwarzalność mieszanin poliolefin otrzymanych sposobem według wynalazku, procesy przetwórstwa właściwe dla obu technik przebiegają w niższych temperaturach, przy obniżonej lepkiej generacji ciepła i z dużo większą wydajnością aniżeli w przypadku nieuszlachetnionych poliolefin.

Znane dotychczas sposoby poprawiania własności poliolefin charakteryzują się jednokierunkowością skutków. Celem poprawienia własności eksploatacyjnych np. sztywności, udarności i/lub odporności cieplnej stosuje się wypełniacze nieorganiczne np. wypełniacze włókniste, krzemionkę, krede, lub organiczne np. celuloza, pył drzewny, usieciowane polimery. Wadą tych sposobów jest

2

kosztowna preparacja napelnaiczy, duża energochłonność procesu mieszania poliolefin z wypełniaczami, oraz znaczne pogorszenie przetwarzalności.

Inne, znane sposoby ulepszania własności poliolefin polegają na zmieszaniu poliolefin np. polipropylenu z innym polimerem np. z polietylenem, przy czym mieszanin poddaje się odpowiednio rozdrobnione polimery, kierując mieszaninę bezpośrednio do przetwórstwa, lub też przed przetwórstwem mieszaninę stapia się i granuluje.

Jednak skutek ulepszania własności wg tych sposobów jest również jednostronny. Uzyskuje się więc np. poprawę udarności polipropylenu, jednak mieszanina taka odznacza się znacznie gorszą przetwarzalnością, związaną ze znaczną elastycznością stopu i obniżoną krytyczną szybkością przepływu, a w konsekwencji przetwórstwo takiej mieszaniny przebiega z mniejszą wydajnością.

Okazało się, że można otrzymać poliolefiny o lepszej przetwarzalności, odznaczające się dużą sztywnością, a także wysoką odpornością cieplną i chemiczną jeśli polietylen, w postaci granulatu lub krajanki lub proszku zmiesza się z polimerami krzemooorganicznymi jako środkami mikroheterogenizującymi strukturę w stanie stopionym oraz, w zależności od kierunku zastosowania, innymi poliolefinami jako środkami polepszającymi własności eksploatacyjne.

Jako poliolefiny polepszające własności w sposobie według wynalazku stosuje się polipropylen,

polibuten-1, policzterometylopenten-1, poliizopentanodwubuten lub kopolimery: propylenu oraz butenu-1 z etylenem, lub mieszaniny tych kopolimerów z homopolimerami.

Poliolefiny te dodaje się do stopionego polietyleny w postaci stałej, rozdrobnionej, lub w stanie stopionym, w ilości 65–90% wagowych, jeśli głównym skutkiem uszlachetniania ma być polepszenie własności eksploatacyjnych np. uderzalności i sztywności; natomiast dodatek polimeru krzemorganicznego jako czynnika mikroheterogenizującego strukturę stopu wprowadza się w ilości do 15% wagowych w stosunku do masy polietyleny.

Mikroheterogeniczność wywołana dodatkiem polimeru krzemorganicznego polega na tworzeniu w stopionej mieszaninie, znajdującej się w polu oddziaływań reologicznych, nadcząsteczkowych struktur aglomeracyjnych. Obecność tych struktur aglomeracyjnych znacznie polepsza przetwarzalność np. zwiększa płynność i krytyczną szybkość ścinania obniżając zarazem elastyczność stopu oraz synergistycznie wzmacnia skutek poprawienia własności użytkowych np. odporność cieplną, uderzalność i/lub sztywność, wynikający z wprowadzenia do polietyleny dodatku innych poliolefin.

Wynalazek nie ogranicza możliwości stosowania innych, typowych dodatków jak wypełniacze, antyutleniacze i antypireny, absorbery nadfioletu oraz barwniki i pigmenty.

Składniki modyfikujące mogą być wprowadzone oddzielnie lub w postaci przedmieszek wieloskładnikowych.

Mieszanie wszystkich składników można prowadzić w typowej instalacji do homogenizacji i barwienia, techniką stapiania w warunkach mieszania dyspergującego, po którym następuje mieszanie w stanie stopionym.

Szczególnie przydatne dla realizacji sposobu według wynalazku okazały się wysokotemperaturowe mieszalniki dwustopniowe, składające się z szybkoobrotowego mieszalnika intensywnego, lub mieszalnika dyspergująco-rozcierającego, sprzężone poprzez kanał wyposażony w otwieralny układ regulacji nacisku na mieszany materiał z mieszalnikiem ślimakowym, lub wylączarką, zakończoną sitem spiętrzającym, lub zaworem dławiącym i granulatorem. Mieszanie może być także prowadzone w wylączarkach ślimakowych, zagniatarkach ślimakowych, wylączarkach ze strefą intensywnego mieszania, lub z wykorzystaniem mieszalnika dwuwalcowego.

Do przetworstwa mieszanin poliolefin otrzymanych sposobem według wynalazku stosuje się typowe maszyny przetwórcze: wylączarki ślimakowe, wtryskarki tłokowe i ślimakowe wyposażone w typowe dla poliolefin narzędzia, takie jak głowice, kalibratory i formy.

Przedmiot wynalazku jest bliżej zilustrowany przykładami wykonania.

Przykład I. 1 kg polietyleny o gęstości $d_{23}^4 = 0,920 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości plynienia, $WSP_{190^\circ/5 \text{ kg}} = 0,3 \text{ g/10 min}$, temperaturze topnienia, $T_{top} = 110^\circ\text{C}$ w postaci granulatu i o nazwie handlowej Politen II 003/GO miesza się z 0,65 kg polipropylenu izotaktycznego o gęstości $d_{23}^4 = 0,901$

g/cm^3 — wskaźniku szybkości plynienia $WSP_{190^\circ/5 \text{ kg}} = 5 \text{ g/10 min}$, temperaturze topnienia, $T_{top} = 160^\circ\text{C}$ o nazwie handlowej Malen J 400, 0,017 kg polidwumetylosiloksanu i 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 200°C przez 10 minut. Otrzymuje się 1,62 kg mieszaniny poliolefin w postaci granulatu, do wtrysku i wytłaczania, o następującej charakterystyce: gęstości $d_{23}^4 = 0,915 \text{ g/cm}^3$, $WSP_{190^\circ/5 \text{ kg}} = 2,9 \text{ g/10 min}$, krytycznej szybkości ścinania, $V_{kr} = 160 \text{ s}^{-1}$ i wskaźniku speczniania stopu, $WSS = 150\%$.

Mieszanina poliolefin nadaje się do produkcji wyrobów sterylizowalnych wrzącą wodą lub radiacyjnie, o dużej sztywności jak pojemniki, beczki, rury, profile, płyty oraz kształtki wtryskowe średnio i wielkogabarytowe.

Przykład II. 1 kg polietyleny o nazwie handlowej Politen II 003/GO o charakterystyce jak w przykładzie I, miesza się z 0,8 kg kopolimeru etylen-propylen o wskaźniku szybkości plynienia, $WSP_{190^\circ/5 \text{ kg}} = 5,5 \text{ g/10 min}$, temperaturze topnienia, $T_{top} = 120^\circ\text{C}$, granicy plastyczności przy rozciąganiu, $R_{plr} = 150 \text{ kg/cm}^2$, krytycznej szybkości ścinania, $V_{kr} = 20 \text{ s}^{-1}$ i nazwie handlowej Malen J 330 oraz 0,1 kg polipropylenu o nazwie handlowej Malen J 400, 0,05 kg polidwumetylosiloksanu i 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 180°C przez 8 minut. Otrzymuje się 1,9 kg mieszaniny poliolefin w postaci granulatu przeznaczonego do wtrysku i wytłaczania, o następującej charakterystyce: $WSP_{190^\circ/5 \text{ kg}} = 3,2 \text{ g/10 min}$, $R_{plr} = 225 \text{ kg/cm}^2$, $V_{kr} = 110 \text{ s}^{-1}$, wskaźnik speczniania stopu przy $WSP_{190^\circ/2,16 \text{ kg}} = 150\%$, mrozoodporności $T_F = -76^\circ\text{C}$.

Z otrzymanego granulatu mieszaniny poliolefin wyprodukowano butelki o pojemności 1 dm^3 techniką wytłaczania z rodmuchiowaniem. Dzięki poprawie przetwarzalności ($WSP = 3,2 \text{ g/10 min}$) wydajność wytłaczania wzrasta od 10 do 30%. Zwiększona sztywność pozwoliła na zmniejszenie grubości wyrobów o około 18%.

Przykład III. 1 kg polietyleny o nazwie handlowej Politen II 003/GO o charakterystyce jak w przykładzie I, miesza się z 0,65 kg kopolimeru etyleny z butanem — 1 o gęstości, $d_{23}^4 = 0,965 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości plynienia $WSP_{190^\circ/5 \text{ kg}} = 0,3 \text{ g/10 min}$ i o nazwie handlowej Marlex 6503; 0,007 kg polidwumetylosiloksanu, 0,10 kg polipropylenu izotaktycznego o gęstości $d_{23}^4 = 0,902 \text{ g/cm}^3$ i o nazwie handlowej Malen J 400; 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym szybkoobrotowym w temperaturze 190°C przez 10 minut.

Uzyskuje się 1,75 kg mieszaniny poliolefin w postaci granulatu do wtrysku i wytłaczania, o następującej charakterystyce fizycznej: wskaźnik szybkości plynienia, $WSP_{190^\circ/5 \text{ kg}} = 1 \text{ g/10 min}$, granica plastyczności, $R_{plr} = 259 \text{ kg/cm}^2$, mrozoodporność -45°C . Dzięki zwiększonej sztywności i przetwarzalności otrzymano pojemniki o objętości 5 dm^3 i o zmniejszonej grubości ścianek o 15%, a wydajność wytłaczania i rodmuchiowania wzrasta o 20%.

Przykład IV. 1 kg polietylenu o nazwie handlowej Politen II 003/GO o charakterystyce jak w przykładzie I, miesza się z 0,70 kg policzterometylopentenu — 1 o gęstości $d_{23}^4 = 0,860 \text{ g/cm}^3$ i wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{216/5 \text{ kG}} = 20 \text{ g/10 min}$, 0,005 kg polidwumetylosiloksanu i 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 250°C przez 15 minut.

Otrzymuje się 1,70 kg mieszaniny poliolefin w postaci granulatu, przeznaczonego do wtrysku wyrobów średniej wielkości i wytłaczania wyrobów profilowanych. Metodą wtryskową uzyskano pojemniki do przewożenia ryb. Dzięki dużej sztywności grubość ścianek pojemników zmniejszono o 25%, a ciężar pojemnika o 15%.

Przykład V. 1 kg polietylenu o nazwie handlowej Lupolen 5041 Z o gęstości $d_{23}^4 = 0,949 \text{ g/cm}^3$ wskaźniku szybkości płynięcia $WSP_{190/2 \text{ kG}} = 0,25 \text{ g/10 min}$, miesza się z 0,65 kg polibutenu-1 o gęstości, $d_{23}^4 = 0,880 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190/5 \text{ kG}} = 0,8 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Vestolen BT, 0,015 kg polidwumetylosiloksanu i 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku

dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 200°C przez 11 minut.

Otrzymuje się 1,65 kg mieszaniny poliolefin w postaci granulatu przeznaczonego do wtrysku i wytłaczania, o następującej charakterystyce: $WSP_{190/5 \text{ kG}} = 1,8 \text{ g/10 min}$, udarności bez karbu, $a_n =$ nie pęka. Wyroby wtryskowe, jak skrzynki, pojemniki itp. odznaczają się odpornością na uderzenia w niskich temperaturach -60°C .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszanin poliolefin, **znamienny tym**, że do stopionego polietylenu dodaje się polimery krzemooorganiczne w ilości do 15% wagowych w stosunku do masy polietylenu oraz inne poliolefiny w ilości 65—90% wagowych w stosunku do masy polietylenu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako poliolefiny stosuje się homopolimery propylenu, butenu-1, czterometylo-pentenu-1 oraz izopentenodwubutenu lub kopolimery propylen-etylen i buten-etylen lub mieszaniny tych kopolimerów z homopolimerami olefin.