PATENTOVÝ SPIS

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1998-2157**
(22) Přihlášeno: **08.07.1998**
(30) Právo přednosti: **09.07.1997 DE 1997/19729231**
14.02.1998 DE 1998/19806105
(40) Zveřejněno: **15.12.1999**
(Věstník č. 12/1999)
(47) Uděleno: **12.12.2007**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **23.01.2008**
(Věstník č. 4/2008)

(11) Číslo dokumentu:
298 766
(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.:
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
EP 0634454 A; EP 0562582 A; EP 0412518 A; EP 0646622 A; EP 0688817 A; US 5264174 A.

(73) Majitel patentu:
BOREALIS GMBH, Schwechat-Mannswörth, AT

(72) Původce:
Rätzsch Manfred Prof. Dr., Kirchschlag, AT
Hesse Achim Dr., Linz, AT
Reichelt Norbert Dr., Neuhofen, AT
Panzer Ulf Dr., Perg, AT
Gahleitner Markus Dr., Neuhofen/Krems, AT
Wachholder Max Ing., Mauthausen, AT
Kloimstein Karl Ing., Wels, AT

(74) Zástupce:
JUDr. Otakar Švorčík, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
Vyfukováním nebo vstřikovým litím vyrobené polyolefinové tvarové díly, způsob jejich výroby a použití

(57) Anotace:
Vyfukováním nebo vstřikovým litím vyrobené polyolefinové tvarové díly o zlepšené tepelné stálosti dílů a tuhosti sestávající ze směsi 60 až 99,9 % hmotn. nemodifikovaných polypropylenových polymerů A a 40 až 0,1 % hmotn. modifikovaných propylenových polymerů B. Způsob výroby těchto dílů spočívá v tom, že se uvedené směsi roztaví a homogenizují, přičemž taveniny se extrudují a vytvarují nebo vstřikují nebo zpracují vstřikovým litím. Uvedené tvarové díly nacházejí použití v obalovém průmyslu, v průmyslu výroby domácích přístrojů, pro potřeby laboratoří a nemocnic, pro zahrádkářské a zemědělské nářadí, transportní nádrže, stavebnicové díly v průmyslu, pro stavebnicové díly strojů, elektropřístroje a elektronické přístroje.

CZ 298766 B6

Vyfukováním nebo vstřikovým litím vyrobené polyolefinové tvarové díly, způsob jejich výroby a použití

Oblast techniky

Vynález se týká vyfukováním nebo vstřikovým litím vyrobených polyolefinových tvarových dílů o zlepšené tepelné stálosti dílů a tuhosti, sestávajících ze směsí z nemodifikovaných polypropylenových polymerů a modifikovaných propylenových polymerů, které jsou vhodné pro použití v obalovém průmyslu, v průmyslu domácích přístrojů, pro laboratorní a nemocniční potřeby, pro zahradnické a zemědělské náčiní, dopravní kontejnery a stavebnicové díly v automobilovém průmyslu, stavebnicové díly pro stroje, elektropřístroje a elektronické přístroje. Vynález se dále týká způsobu výroby těchto polyolefinových tvarových dílů.

Dosavadní stav techniky

Vyfukovacím tvarováním nebo vstřikovým litím vyrobené polyolefinové tvarové díly jsou známé.

Výroba polyolefinových tvarových dílů vyfukovacím tvarováním z polyethylenu má oproti výrobě dílů vyfukovacím tvarováním z polypropylenu tu výhodu, že se z polyethylenu dají rovněž vyrobit velkoobjemové díly. Nevýhodou u dílů zhotovených vyfukovacím tvarováním z polyethylenu je jejich nízká tepelná tvarová stálost, nízká tuhost a odolnost vůči trhlinám vznikajícím napětím, nízká průsvitnost a tvrdost povrchu.

Vyfukovacím tvarováním vyrobené díly z polypropylenu ve formě lahví, krytů, nátrubků, dóz a maloobjemových nádrží je známé ["Tvarováním polypropylenu vyfukováním" („Basteln von Polypropylen") nakladatelství VDI Düsseldorf 1980, Modern Plastic Intern (1996)5, 55 až 57, Neiβl W., „Umělé hmoty" („Kunstoffe") 82, (1992)2, 140 až 142].

Známé jsou též polypropylenové směsi s mastkem nebo skleněnými vlákny za účelem dalšího zvýšení tuhosti a tepelné tvarové stálosti pro díly vyrobené vyfukovacím tvarováním a polypropylenové směsi s elastomery za účelem zvýšení odolnosti vůči náhlým změnám teploty dílů vyrobených vyfukovacím tvarováním [Lee N., „Plastic blow molding handbook", Van norstrand nakladatelství Reinhold, New York, 1990, strana 391 až 395].

Nevýhoda dílů z polypropylenu vyrobených vyfukovacím tvarováním spočívá v nestejnoměrné tloušťce stěn s rostoucím objemem dílů. Velkoobjemové díly z polypropylenu se na rozdíl od polyethylenu nedají vyrobit.

Známé způsoby výroby polyolefinových dílů vyrobených vyfukovacím tvarováním jsou extruzivní (vytvářecí) vyfukovací tvarování, extruzivní tažné vyfukovací tvarování, vstřikové vyfukovací tvarování a vstřikové tažné tvarování (Lee N. „Plastic blow molding handbook", nakladatelství Van Norstrand Reinhold New York 1990, Rosato D., „Blow molding handbook" nakladatelství Carl Hanse, Mnichov 1989).

Extruzivní vyfukovací tvarování představuje dvoukrokový způsob, při kterém se zhotoví v prvém kroku jako předchozí tvarovka hadice, která ve druhém kroku v taktově pracující vyfukovací stanici v dělicím zařízení je za nafouknutí přetvořena na duté těleso.

Extruzivní tažné vyfukovací tvarování je variantou extruzivního vyfukovacího tvarování, při kterém v prvotním tvaru vytvořené duté těleso je v dalším výrobním kroku ve vyfukovací stanici podrobeno délkovému roztažení tvářecím razníkem a radiálnímu roztažení vyfukovacím vzduchem.

U vstřikového vyfukovacího tvarování vzniká duté těleso v prvotním tvaru vstřikovým litím. V prvotním tvaru vytvořené tvarovky se buď nesouvisle přivedou do separátní vyfukovací tvarovací stanice a jsou vytvarovány nebo u stanic s vícero vstřikovacími vyfukovacími tvarováními jsou přivedeny otočným talířem k vstřikovacímu zařízení a po vytvarování k vyhazovači. U vstřikového tažného vyfukovacího tvarování jakož varianty vstřikového vyfukovacího tvarování vzniká ve vyfukovací stanici dodatečné délkové roztažení tvářecím razníkem ke tvarovacím způsobu.

Známé způsoby pro zvýšení tuhosti polyolefinových dílů vyrobených vstřikovým litím na bázi polypropylenu používají polypropylenové směsi s plnidly, jako je mastek [Grolik W., „Umělé hmoty" („Kunstoffe") 80 (1990)3, 342 až 347] nebo wollastonit [Pääkönen E., „Umělé hmoty" („Kunstoffe") 77 (1987)6, 602 až 606], nebo používají propylenové směsi se skleněnými vlákny [Zettler M., „Umělé hmoty" („Kunstoffe") 79 (1989)9, 797 až 803].

Dále je známo, že je možno zvýšit tuhost polypropylenových tvarových dílů vyrobených vstřikovým litím použitím nukleačních prostředků jako např. benzoátu sodného nebo derivátů sorbitolu [Pukanszky B., ANTEC 96, 2317 až 2321].

Nevýhodou při použití plniv, skelných vláken nebo nukleačních prostředků za účelem zvýšení tuhosti polyolefinových tvarových dílů vyrobených vstřikovým litím je současné snížení odolnosti tvarových dílů vůči nárazu.

Rovněž je známo, že houževnatost polypropylenu plněného mastkem se zlepšuje přidáním ethylen–propylenových elastomerů [Pukanszky B., „Polymer Engineering and Science" 35(1995)24, 1962 až 1971] a houževnatost skelnými vlákny zesíleného polypropylenu se zlepšuje přidáním alkylovou kyselinou modifikovaných ethylen–propylenových elastomerů [Kelnar I., „Angew. Makromolekulare Chemie" 189 (1991), 207 až 218].

Přidání elastomerů jde však na úkor tuhosti a tepelné stálosti, takže vyvážený profil vlastností tuhost/tepelná stálost pro vysoké namáhání tvarových dílů ze vstřikového lití se těmito opatřeními nedá docílit.

Konečně jsou známé tuhé a houževnaté tvarové díly vyrobené vstřikovým litím na bázi směsí z propylen–ethylenových blokových kopolymerů a ethylen–propylenových elastomerů (JP 97 03 295, JP 97 03 298). U těchto reaktorových směsí je však úroveň tuhosti neuspokojivá.

Cílem vynálezu je vyrobit vyfukovacím tvarováním nebo vstřikovým litím polyolefinové tvarové díly o zlepšené tepelné stálosti a tuhosti, kde bylo zabráněno nedostatkům známých receptur.

Podstata vynálezu

Předmětem tohoto vynálezu jsou vyfukováním nebo vstřikovým litím vyrobené polyolefinové tvarové díly o zlepšené tepelné stálosti dílů a tuhosti, jehož podstata spočívá v tom, že polyolefinové tvarové díly sestávají ze směsi 60 až 99,9 % hmotn. nemodifikovaných polypropylenových polymerů A a 40 až 0,1 % hmotn. modifikovaných propylenových polymerů B,

přičemž nemodifikované propylenové polymery A sestávají z

A1) za použití Ziegler–Nattových katalyzátorů nebo metalocenních katalyzátorů vyrobených propylenových polymerů, obzvláště s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_w ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 2 do 4,5, a/nebo kopolymerů z propylenu, ethylenu a/nebo kopolymerů z propylenu, ethylenu a/nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy o obsahu propylenu od 80,0 do 99,9 % hmotn. ve formě statistických kopolymerů, blokových kopolymerů a/nebo statistických blokových kopolymerů s indexy toku taveniny od 0,1 do 300 g/10 min při 230 °C/2,16 kg a/nebo

A2) polyolefinových směsí s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_w ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 2 do 6 a index toku taveniny od 1 do 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, které sestávají

A2.1) ze 60 až 98 % hmotn. krystalických kopolymerů z 85 až 99,5 % hmotn. propylenu a 15 ž 0,5 % hmotn. ethylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy,

A2.2) ze 2 až 40 % hmotn. elastického kopolymeru z 20 až 70 % hmotn. ethylenu a 80 až 30 % hmotn. propylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy a/nebo

A3) co nejvíce amorfních polypropylenů nebo propylenových kopolymerů s podílem krystalického polypropylenu nebo krystalického propylenového kopolymeru pod 10 % hmotn., s tavicí entalpií pod 40 J/g a indexem toku taveniny 0,1 až 160 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, přičemž co nejvíce amorfního polypropylenu je homopolymerem propylenu a/nebo propylenovým kopolymerem z nejméně 80 % mol. propylenu a nejvýše 20 % mol. alespoň jednoho α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy, a/nebo

A4) ataktických a/nebo syndiotaktických propylenových homopolymerů o teplotě tavení od 145 až 165 °C, viskozitě tavení přes 200 Pa.s při 190 °C, krystalizačním teplu od 16,72 do 41,8 J/g a rozpustném podílu v diethyletheru od 35 do 55 % hmotn.,

přičemž nemodifikované propylenové polymery A obsahují 0,01 až 2,5 % hmotn. stabilizátorů, 0,01 až 5 % hmotn. prostředků pro usnadnění zpracování a popřípadě 0,1 až 1 % hmotn. Antistatika, 0,2 až 3 % hmotn. pigmentů, 0,05 až 1 % hmotn. nukleačních prostředků, 2 až 20 % hmotn. prostředků proti vzplanutí, vždy vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, jako pomocných látek, a/nebo popřípadě 3 až 40 % hmotn., vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, anorganického a/nebo organického plniva nebo vyztužující látky,

a přičemž modifikovanými propylenovými polymery B jsou modifikované propylenové homopolymery a/nebo propylenové kopolymery s indexy toku taveniny 0,05 až 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg a poměru mezní viskozity modifikovaného propylenového polymeru B k mezní viskozitě příslušného nemodifikovaného propylenového polymeru, který je co nejbližší střední hmotnostní molekulové hmotnosti od 0,20 do 0,95,

přičemž modifikovanými propylenovými polymery B jsou

B1) modifikované propylenové polymery, které byly vyrobeny zpracováním propylenových homopolymerů a/nebo kopolymerů z propylenu a ethylenu nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy, jakož i směsí jmenovaných propylenů

- s vícefunkčně ethylenicky nenasycenými monomery a/nebo
- s ionizačním zářením nebo radikály vznikajícími tepelným rozpadem, a/nebo

B2) modifikované polypropylenové polymery, které byly vyrobeny reakcí polypropylenů obsahujících zbytky kyseliny a/nebo zbytky anhydridů kyseliny s C_2 až C_{16}–diaminy a/nebo C_2 až C_{16}–dioleny a/nebo

B3) modifikované propylenové polymery, které byly vyrobeny hydrolytickou kondenzací polypropylenů obsahujících hydrolyzovatelné silanové skupiny.

Předmětem tohoto vynálezu je také způsob výroby polyolefinových tvarových dílů o zlepšené tepelné stálosti dílů a tuhosti, jehož podstata spočívá v tom, že se směsi z 60 až 99,9 % hmotn. nemodifikovaných propylenových polymerů A a 40 až 0,1 % hmotn. modifikovaných propylenových polymerů B roztaví a homogenizují v hnětačích, výhodně v plastikačních jednotkách, za nasazení šneků s L/D od 15 do 33, při teplotách od 180 do 300 °C, přičemž taveniny se

1) extrudují kruhovými tryskami jako hadicové předlisky, vyfukováním ve vyfukovacím nástroji, temperovaném na 10 až 55 °C vytvarují na duté těleso a popřípadě v druhém vyfukovacím nástroji podrobí dodatečnému délkovému vytažení vytahovací raznicí a dalšímu radiálnímu vytažení vyfukovacím vzduchem nebo

2) vstřikují do vstřikovaného a licího nástroje, temperovaného na 20 až 130 °C, za účelem zhotovení předtvarovky a po odebrání odtud, popřípadě výhodně za separátního temperování předtvarovky v kondicionérním nástroji na teploty od 80 do 160 °C, obzvláště při prvním přetvarování vyfukováním převedou ve vyfukovacím nástroji k vyfouknutí na duté těleso, popřípadě dotvarují výhodně za dodatečného délkového vytažení vytahovací raznicí, nebo

3) u vstřikovacích a licích nástrojů, výhodně z trojzónovými šneky o délce šneků od 18 do 24 D, popřípadě po provedeném ochlazení a granulaci při teplotách hmoty od 200 do 300 °C, výhodně od 240 do 270 °C, při vysokých vstřikovacích rychlostech a při teplotách nástrojů od 5 do 70 °C, výhodně od 20 do 50 °C, zpracují na vstřikovým litím zhotovené tvarové díly, a

přičemž nemodifikované propylenové polymery A sestávají z

A1) za použití Ziegler–Nattových katalyzátorů nebo metalocenních katalyzátorů vyrobených propylenových homopolymerů, obzvláště s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_W ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 2 do 4,5, a/nebo kopolymerů z propylenu, ethylenu a/nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy o obsahu propylenu od 80,0 do 99,9 % hmotn. ve formě statistických kopolymerů, blokových kopolymerů a/nebo statistických blokových kopolymerů s indexy toku taveniny od 0,1 do 300 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, a/nebo

A2) polyolefinové směsi s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_w ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 2 do 6 a indexem toku taveniny od 1 do 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, která sestává z

A2.1) 60 až 98 % hmotn. krystalického kopolymeru, z 85 až 99,5 % hmotn. propylenu a 15 až 0,5 % hmotn. ethylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy,

A2.2) 2 až 40 % hmotn. elastického kopolymeru z 20 až 70 % hmotn. ethylenu a 80 až 30 % hmotn. propylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy, a/nebo

A3) co nejvíce amorfních polypropylenů nebo propylenových kopolymerů s podílem krystalického polypropylenu nebo krystalického propylenového kopolymeru pod 10 % hmotn., s tavicí entalpií pod 40 J/g a indexem toku taveniny 0,1 až 100 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, přičemž co nejvíce amorfním polypropylenem je homopolymer propylenu a/nebo kopolymer propylenu z nejméně 80 % mol. propylenu a nejvýše 20 % mol. alespoň jednoho α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy a/nebo sestávají:

A4) z ataktických a/nebo syndiotaktických propylenových homopolymerů, o teplotě tavení 145 až 165 °C, viskozitě taveniny přes 200 Pa.s při 190 °C, krystalizační teplotě od 16,72 do 41,8 J/g a rozpustném podílu v diethyletheru od 35 % hmotn. do 55 % hmotn.,

a přičemž nemodifikované propylenové polymery A obsahují 0,01 až 2,5 % hmotn. stabilizátorů, 0,01 až 5 % hmotn. prostředků pro usnadnění zpracování a popřípadě 0,1 až 1 % hmotn. antistatik, 0,2 až 3 % hmotn. pigmentů, 0,05 až 1 % nukleačních prostředků a 2 až 20 % hmotn. prostředků proti vzplanutí, vždy vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, jakožto pomocných látek a/nebo popřípadě 3 až 40 % hmotn., vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, anorganických a/nebo organických plniv a/nebo vyztužujících látek,

a přičemž modifikovanými propylenovými polymery B jsou modifikované propylenové homopolymery a/nebo propylenové kopolymery s indexy toku taveniny 0,05 až 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, a poměrem modifikovaného propylenového polymeru B při mezní viskozitě a příslušného nemodifikovaného propylenového polymeru při mezní viskozitě, který je co nejbližší střední hmotnostní molekulové hmotnosti od 0,2 do 0,95,

přičemž modifikované propylenové polymery B jsou

B1) modifikovanými propylenovými polymery, které byly vyrobeny zpracováním propylenových homopolymerů a/nebo kopolymerů z propylenu a ethylenu nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy, jakož ze směsí jmenovaných polypropylenů

- s vícefunkčními ethylenicky nenasycenými monomery a/nebo
- s ionizačním zářením nebo radikály vznikajícími tepelným rozpadem, a/nebo

B2) modifikovanými propylenovými polymery, které byly vyrobeny reakcí zbytků kyseliny a/nebo skupiny anhydridů kyseliny obsahující polypropyleny s C_2 až C_{16}–diaminy a/nebo C_2 až C_{16} dioleny a/nebo

B3) modifikovanými propylenovými polymery, které byly vyrobeny hydrolytickou kondenzací polypropylenů obsahujících hydrolyzovatelné silanové skupiny.

Předmětem tohoto vynálezu je dále použití vyfukovacím tvarováním vyrobených polyolefinových tvarových dílů v obalovém průmyslu, obzvláště pro balení poživatin, chemikálií pro domácnost, olejů, kosmetik a farmaceutik, v automobilovém průmyslu, v průmyslu výroby přístrojů pro domácnost, pro potřebu laboratoří a nemocnic a pro zahrádkářské a zemědělské nářadí.

Předmětem tohoto vynálezu je taktéž použití vstřikováním a lisováním vyrobených polyolefinových tvarových dílů pro balení, výhodně pro balení farmaceutik a balení poživatin, pro transportní nádrže, jakož i pro stavebnicové díly v automobilovém průmyslu, stavebnicové díly strojů, domácí přístroje, elektropřístroje a elektronické přístroje.

Dále se uvádějí podrobnější údaje související s předmětným řešením.

Řešení úlohy dle vynálezu představují vyfukovacím tvarováním nebo vstřikovým litím vyrobené polyolefinové tvarové díly o vylepšené tepelné stálosti a tuhosti sestávající upřednostněně ze 75 až 98 % hmotn., nemodifikovaných polypropylenových polymerů A a z upřednostněně 25 až 2 % hmotn. modifikovaných propylenových polymerů B.

V polyolefinových tvarových dílech obsažené nemodifikované propylenové polymery A sestávají z:

A1) obvyklých propylenových polymerů, upřednostněně za použití Ziegler–Nattových katalyzátorů nebo pomocí metalocenních katalyzátorů připravených propylenových homopolymerů, obzvláště s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_w ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 2 do 4,5 a/nebo kopolymerů z propylenu, ethylenu a/nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy o obsahu propylenu od 80,0 do 99,9 % hmotn. ve formě statistických

kopolymerů, blokových kopolymerů a/nebo statistických blokových kopolymerů o indexech toku taveniny upřednostněně od 1 do 100 g/10 min při 230 °C/2,16 kg,

A2) polyolefinové směsi s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_w ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 2 do 6 a index toku taveniny od 1 do 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, sestávající z:

A2.1) 60 až 98 % hmotn. krystalického kopolymeru z 85 až 99,5 % hmotn. propylenu a 15 až 0,5 % hmotn. ethylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy,

A2.2) 2 až 40 % hmotn. elastického kopolymeru z 20 až 70 % hmotn. ethylenu a 80 až 30 % hmotn. propylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy, a/nebo

A3) co nejvíce amorfních polypropylenů nebo propylenových kopolymerů s podílem na krystalickém polypropylenu příp. krystalického propylenového kopolymeru pod 10 % hmotn. s tavicí entalpií pod 40 J/g a indexem toku taveniny od 0,1 do 100 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, přičemž co nejvíce amorfní polypropylen je homopolymerem propylenu a/nebo kopolymerem propylenu z nejméně 80 % mol. propylenu a nejvýše 20 % mol. jednoho nebo více α–olefinů obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy, a/nebo

A4) ataktických a/nebo syndiotaktických propylenových homopolymerů o teplotě tavení od 145 do 165 °C, viskozitě tavení přes 200 Pa.s. při 190 °C, krystalizačním teplu od 16,72 do 41,8 J/g a rozpustném podílu v diethyletheru od 35 % hmotn. do 55 % hmotn.

Složkou A2) v propylefinových tvarových dílech podle vynálezu, případně obsaženou v polyolefinových směsích z krystalických kopolymerů a elastických kopolymerů jsou v EP 400 333 nebo v EP 472 946 popsané polymerové směsi.

Složkou A3) v polyolefinových tvarových dílech podle vynálezu, obsaženou případně v co nejvíce amorfních polypropylenech nebo propylenových kopolymerech jsou obzvláště stereoblokové polypropyleny, které se připravují například na vysoce aktivních Zigler–Nattových katalyzátorech fixovaných na oxid kovu [Collete J., Macromolecules 22(1989), 3851 až 3858, DE 2 830 160] nebo rozpustných Ziegler–Nattových katalyzátorech [de Candia F., Makromol. Chem. 189 (1988), 815 až 821] případně za následné reakční modifikace (EP 0 636 863) a/nebo degradace (EP 0 640 850).

Příkladem pro složku A4) v polyolefinových tvarových dílech podle vynálezu, případně obsažených ataktických a/nebo syndiotaktických (souhrnně označovány též výrazem „neizotaktický“) propylenových homopolymerů, jsou produkty popsané v EP 475 307 nebo EP 475 308:

Obzvláště upřednostněné jsou polyolefinové tvarové díly, které mimo modifikovaných propylenových polymerů B) obsahují více nemodifikovaných propylenových polymerů A1) až A4). Odolnost proti náhlým změnám teploty polyolefinových tvarových dílů podle vynálezu přibývá s rostoucím obsahem složek A2, A3) a A4) v polyolefinových tvarových dílech. Polyolefinové tvarové díly o vysoké tuhosti a tvrdosti povrchu obsahující vysoké podíly složek A1 a B).

V nemodifikovaných propylenových polymerech A1) až A4) může být obsaženo 0,01 až 2,5 % hmotn. stabilizátorů, 0,01 až 5 % hmotn. prostředků usnadňujících zpracování, 0,1 až 1 % hmotn. antistatik, 0,2 až 3 % hmotn. pigmentů, 0,05 až 1 % hmotn. nukleačních prostředků, 2 až 20 % hmotn. ochranných prostředků proti ohni, vždy vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, jako pomocné látky, a/nebo 3 až 40 % hmotn. vztaženo na součet nemodi-

fikovaných propylenových polymerů A, anorganické a/nebo organické plnicí a/nebo vyztužující látky.

Stabilizátory obsažené v polyolefinových tvarových dílech jsou upřednostněně směsi z 0,01 až 0,6 % hmotn. fenolických antioxidantů, 0,01 až 0,6 % hmotn., 3–arylbenzofuranonů, 0,01 až 0,6 % hmotn. stabilizátorů pro zpracování na bázi fosfitů, 0,01 až 0,6 % hmotn. stabilizátorů pro vysokou teplotu na bázi disulfidů a thioetherů a/nebo 0,01 až 0,8 % hmotn. stericky bráněných aminů (HALS).

Vhodné fenolické antioxidanty jsou 2–terc–butyl–4,6–dimethylfenol, 2,6–di–terc–butyl–4–methylfenol, 2,6–di–terc–butyl–4–izoamylfenol, 2,6–di–terc–butyl–4–ethylfenol, 2–terc–butyl–4,6–diizopropylfenol, 2,6–dicyclopentyl–4–methylfenol, 2,6–di–terc–butyl–4–methoxymethylfenol, 2–terc–butyl–4,6–dioktadecylfenol, 2,5–di–terc–butylhydrochinon, 2,6–di–terc–butyl–4,4–hexadecyloxyfenol, 2,2′–methylen–bis(6–terc–butyl–4–methylfenol), 4,4′–thio–bis(6–terc–butyl–2–methylfenol), 3–(3,5–di–terc–butyl–4–hydroxyfenyl)oktadecylester kyseliny propionové, 1,3,5–trimethyl–2,4,6–tris(3′,5′–di–terc–butyl–4–hydroxybenzyl)benzen a/nebo pentaerythrytol–tetrakis[3–(3,5–di–terc–butyl-4–hydroxyfenyl)]propionát.

Jako derivát benzofuranonu je obzvláště vhodný 5,7–di–terc–butyl–3–(3,4–dimethylfenyl)–3H–benzofuran–2–on.

Jako sloučeniny HALS jsou obzvláště vhodné bis–2,2–6,6–tetramethyl–4–piperidylsebakát a/nebo poly–[/(1,1,3,3–tetramethylbutyl)imino/–1,3,5–triazin–2,4–diyl][2,2,6,6–tetramethylpiperidyl)amino]hexamethylen–4–[(2,2,6,6–tetramethylpiperidyl)–imino].

Z nukleačních prostředků případně obsažených v polyolefinových tvarových dílech se upřednostňují α–nukleinové prostředky jako mastek, benzoát sodný nebo sodná sůl methylen–bis(2,4–di–terc–butylfenol) fosforečné kyseliny nebo β–nukleační prostředky jako kyselina adipová, diamin kyseliny adipové, chinakridinonchinon a/nebo N,N′–dicyklododecyl–4,4–bifenyldikarboxymid.

Jako případně obsažené plniva se v polyolefinových tvarových dílech podle tohoto vynálezu upřednostňují Al_2O_3, $Al_3(OH)_3$, síran barnatý, uhličitan vápenatý, skleněné kuličky, dřevěná moučka, křemíkové minerály, duté mikrokuličky, saze, mastek a/nebo wolastonit.

Jako případně obsažené vyztužující prostředky podle tohoto vynálezu se v polyolefinových tvarových dílech upřednostňují aramidová vlákna, celulózová vlákna, len, juta, kenaf, skelná vlákna, skelné rohože, mikrovlákna z tekutých krystalických polymerů a/nebo vlákna z polytetrafluorethylu.

Jako prostředky usnadňující zpracování v polyolefinových tvarových dílech podle vynálezu mohou být obsaženy stearát vápenatý, stearát hořečnatý a/nebo vosky.

V polyolefinových tvarových dílech obsažené propylenové polymery B jsou podle vynálezu modifikované propylenové homopolymery a/nebo propylenové kopolymery s indexy toku taveniny od 0,05 do 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, upřednostněně 0,25 až 15 g/10 min při 230 °C/2,16 kg a kvocientu mezní viskozity modifikovaného propylenového polymeru β a mezní viskozity příslušného nemodifikovaného propylenového polymeru s co nejvíce stejnou hmotnostní střední molární hmotností od 0,20 do 0,95, přičemž jsou ze strany procesu syntézy vhodné následující modifikované propylenové polymery B podle vynálezu:

B1) modifikované propylenové polymery které byly připraveny úpravou propylenových homopolymerů a/nebo kopolymerů z propylenu a ethylenu příp. α–olefinů s 4 až 18 uhlíkovými atomy jakož ze směsí zmíněných polypropylenů s

- vícefunkčně ethylenicky nenasycenými monomery a/nebo

– ionizujícím zářením příp. látkami rozpadajícími se působením tepla na radikály a/nebo

B2) modifikované propylenové polymery, které byly připraveny z reakcí funkčních polypropylenů, upřednostněně zbytky kyseliny a/nebo skupiny anhydridů kyselin obsahujících polypropyleny s vícefunkčními sloučeninami opačné reaktivity, upřednostněně s C_2 až C_{16}–diaminy a/nebo C_2 až C_{16} dioleny a/nebo

B3) modifikované polypropylenové polymery, které byly připraveny hydrolytickou kondenzací polypropylenů obsahujících hydrolyzovatelné silanové skupiny.

Příklady pro případně v polyolefinových tvarových dílech obsažené modifikované propylenové polymery B1) představují zejména:

– modifikované polypropyleny vzniklé reakcí polypropylenů s bismaleinomidovými sloučeninami v tavenině (EP 574 801, EP 574 804)

– modifikované polypropyleny získané zpracováním polypropylenu ionizačním zářením v pevné fázi (EP 190 889, EP 634 454).

– modifikované polypropyleny, získané zpracováním polypropylenu s peroxidy v pevné fázi (EP 384 431, DE 4 340 194), případně v tavbě (EP 142 724),

– modifikované polypropyleny, získané zpracováním polypropylenů s vícefunkčními ethylenicky nenasycenými monomery za působení ionizujícího záření (EP 678 527),

– modifikované polypropyleny, získané zpracováním polypropylenů s vícefunkčně ethylenicky nenasycenými monomery za přítomnosti peroxidů v tavenině (EP 688 817, EP 450 342).

Příklady modifikovaných polypropylenových polymerů B2), případně obsažených v polyolefinových tvarových dílech podle vynálezu vyrobených reakcemi analogickými polymery jsou obzvláště:

– modifikované polypropyleny vzniklé reakcí polypropylenu roubovaného anhydridem kyseliny maleinové s diaminem nebo polyglykolenem (EP 177 401, EP 08 176 365),

– modifikované polypropyleny vzniklé reakcí zbytku kyseliny nebo skupiny anhydridů kyselin obsahujících polypropyleny s epoxy–, hydroxy– nebo aminoskupiny obsahujícími polymery (EP 307 684, EP 299 468).

Příklady pro v polyolefinových tvarových dílech podle vynálezu případně obsažených modifikovaných propylenových polymerů B3), které byly připraveny hydrolytickou kondenzací polypropylenů, obsahujících hydrolyzovatelné silanové skupiny, představují v DE 41 07 635 nebo US 4 714 716 popsané produkty.

Obzvláště upřednostněnou variantou pro v polyolefinových tvarových dílech dle vynálezu případně obsažené, úpravou propylenových homopolymerů a/nebo kopolymer z propylenu a ethylenu, příp. α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy, jakož ze směsí jmenovaných polypropylenů s vícefunkčně ethylenicky nenasycenými monomery v látkách rozpadajících se působením tepla na radikály vyrobené modifikované propylenové polymery B1) jsou modifikované propylenové polymery, které byly vyrobeny kontinuálním způsobem při kterém:

1) polypropylenové částice ve tvaru prášků, granulátů nebo zrn o upřednostněné velikosti částic v roztoku od 0,01 do 7 mm,

1.1) které byly vyrobeny z propylenových homopolymerů, obzvláště z propylenových homopolymerů s bimodálním molárním rozdělením hmot, molárními středními hmotnostmi částic M_w od 500 000 do 1 500 000 g/mol, molárními středními číselnými hodnotami (hmotnostními částic) Mn od 25 000 do 100 000 g/mol a Mw/Mn hodnotami do 5 do 60, vyrobených v reakto-

rové kaskádě za nasazení Ziegler–Nattových katalyzátorů nebo metalocenních katalyzátorů, a/nebo,

1.2) sestávají z kopolymerů propylenu a ethylenu příp. α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy, upřednostněně ze statistických propylenových kopolymerů, propylenových blokových kopolymerů, statistických propylenových blokových kopolymerů a/nebo elastomerních polypropylenů nebo ze směsí jmenovaných modifikovaných polypropylenů,

byly v kontinuální míchačce smíchány s 0,05 až 3 % hmotn., vztaženo na vsazené polypropyleny, acylperoxidů, alkylperoxidů, hydroperoxidů, peroxykarbonátů a/nebo peresterů jakož i látek rozpadajících se působením tepla na radikály, jejichž termický rozpad je upřednostněně ukončen pod 210 °C a které jsou případně zředěny inertními rozpouštědly, za zahřátí na 30 až 100 °C, upřednostněna na 70 až 90 °C.

2) lehce prchavé bifunkční monomery, obzvláště C_4– až C_{10}–dieny a/nebo C_7– až C_{10}–divinylové sloučeniny byly sorbovány skrze polypropylenové částice v plynné fázi, upřednostněně v kontinuálních průtokových míchačkách jako jsou kontinuální absorbéry plyn–plynná látka, při teplotě T od 20 °C do 120 °C, upřednostněně od 60 do 100 °C a střední sorpční době $(tau)_s$ od 10 do 1000 s, upřednostněně 60 s až 600 s, přičemž činí podíl polypropylenových částic bifunkčně nenasycených monomerů od 0,01 až do 10 % hmotn. upřednostněně od 0,05 až do 2 % hmotn. vztaženo na vsazené polypropyleny, a následně:

3) polypropylenové částice, v nichž byly acylperoxidy, alkylperoxidy, hydroperoxidy, peroxykarbonáty a/nebo perestery, jakož látky rozpadající se působením tepla na radikály a bifunkčně nenasycené monomery sorbovány, pod atmosférou inertního plynu a v těchto lehce prchavých bifunkčních monomerech při 110 až 210 °C, v kontinuálně pracujících hnětačích nebo extrudérech, upřednostněně v dvojitých šnekových extrudérech roztaveny a látky rozpadají se působením tepla na radikály se přitom rozloží,

4) tavenina byla následně vyhřáta na 220 až 300 °C, přičemž byly nezreagované monomery a produkty rozkladu odstraněny a

5) tavenina následujícím způsobem je granulována,

a přitom před procesovým krokem 1) a/nebo 5) a/nebo před příp. během procesového kroku 3) a/nebo 4) byly přidány jako další pomocné látky 0,01 až 2,5 % hmotn. stabilizátorů, 0,1 až 1 % hmotn. antistatik, 0,2 až 3 % hmotn. pigmentů, 0,05 až 1 % hmotn. nukleačních prostředků a/nebo 0,01 až 5 % hmotn. prostředků napomáhajících zpracování, vztaženo na vsazený polypropylen.

Obzvlášť upřednostněně polyolefinové tvarové díly podle vynálezu, jakožto modifikované propylenové polymery B obsahují modifikované polypropylenové polymery o molární hmotnosti částic 350 až 1500 kg/mol a o rovnovážné komplikaci J_{eo} od 1,2 do 12 Pa^{-1}.

Další přednost polyolefinových tvarových dílů podle vynálezu spočívá v jejich zvýšené krystalizační teplotě.

Vyfukovacím tvarováním zhotovené polyolefinové tvarové díly jsou upřednostněně láhve, dózy, nádrže na tekutiny, díly pro přívod tekutiny, díly pro přívod vzduchu, vnitřní nádrže, tanky, skládací měchy, kryty, pouzdra, nátrubky, roury a/nebo transportní kufry, obzvlášť jsou upřednostňovány velkoobjemové vyfukováním vytvarované polyolefinové díly s obsahem od 5 do 200 litrů nebo pěnové polyolefinové tvarové díly s pěnovými hmotnostmi od 300 do 700 kg/m^3.

Vstřikovým litím vyrobené polyolefinové tvaroví díly jsou přednostně balicí prostředky, obzvlášť upřednostněné jsou farmaceutické balicí prostředky a prostředky pro balení potravin, jakož

i transportní nádrže, stavebnicové díly v automobilovém průmyslu, stavebnicové díly pro stroje, pro přístroje pro domácnost, elektropřístroje a elektronické přístroje.

Polyolefinové tvarové díly o vylepšené tepelné stálosti se zhotovují za procesu roztavení a homogenizace směsi z 60 až 99,9 % hmotn., upřednostněně z 75 až 98 % hmotn., nemodifikovaných propylenových polymerů A a z 40 až 0,1 % hmotn., výhradně 25 až 2 % hmotn., modifikovaných propylenových polymerů B v hnětačích, upřednostněně v plastifikačních jednotkách, za použití šneků s poměrem L/D (délka/průměr) od 15 do 33 při teplotách od 180 do 300 °C, přičemž tekuté směsi v tavenině jsou:

1) jako hadicový předlisek extrudovaný kruhovitými tryskami, vyfouknutím v odděleném, na 10 až 55 °C temperovaném vyfukovacím zařízení k přetvoření na duté těleso a případně v druhém vyfukovacím zařízení podrobeny dodatečnému délkovému vytažení vytahovací raznicí a dalšímu radikálnímu vytažení vyfukovacím vzduchem, nebo

2) jsou vstříknuty do stříkacího zařízení temperovaného na 20 až 130 °C za účelem zhotovení předtvarovky a po odebrání odtud jsou případně upřednostněně podrobeny separátnímu temperování v kondicionérovém zařízení na teplotu 80 až 160 °C, obzvláště po prvotním přetvoření vyfouknutím jsou převedeny do vyfukovacího zařízení pro vyfouknutí na duté těleso, případně s výhodou za dodatečného délkového roztažení roztahovací raznicí, nebo

3) jsou ve strojích na vstřikové lití, upřednostněně s trojzónovými šneky o délkách šneků 18 až 24D (D = průměr) případně po provedeném ochlazení a granulaci při teplotách hmoty od 200 do 300 °C, upřednostněně 240 až 270 °C při vysokých vstřikovacích rychlostech a teplotě pracovních nástrojů od 5 do 70 °C, upřednostněně za 20 až 50 °C zpracovány na tvarové díly.

Nemodifikované propylenové polymery A sestávají z:

A1) obvyklých propylenových polymerů, upřednostněně za použití Ziegler–Nattových katalyzátorů nebo metalocenních katalyzátorů zhotovených propylenových homopolymerů, obzvláště o poměru Mw/mn od 2 do 4,5 a/nebo kopolymerů z propylenu, ethylenu a/nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy a obsahem propylenu od 80,0 do 99,9 % hmotn. ve formě statistických kopolymerů, blokových polymerů a/nebo statistických blokových kopolymerů s indexy toku taveniny od 0,1 do 300 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, upřednostněně 1 až 100 g/10 min při 230 °C/2,16 kg a/nebo

A2) polyofenové směsi s poměrem Mw/Mn od 2 do 6 a indexem toku taveniny od 1 do 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, která se skládá z:

A2.1) 60 až 98 % hmotn. krystalického kopolymeru z 85 až 99,5 % hmotn. propylenu a 15 až 0,5 % hmotn. ethylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, přičemž R je lineární nebo rozvětvený alkalový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy,

A2.2) 2 až 40 % hmotn. elastického kopolymeru ze 20 až 70 % hmotn. ethylenu a 80 až 30 % hmotn. propylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy a/nebo

A2.3) se nejvíce amorfního polypropylenu nebo propylenového kopolymeru s podílem krystalického propylenu, příp. krystalického propylenového kopolymeru pod 10 % hmotn. s tavicí entalpií pod 40 J/q a indexem toku taveniny od 0,1 do 100 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, přičemž co nejvíce amorfního polypropylenu je homopolymerem propylenu a/nebo kopolymerem propylenu s nejvýše 80 % mol propylenu a nejvýše 20 % mol jednoho nebo více α–olefinů obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy a/nebo

A4) neizotaktických propylenových homopropylenů o teplotě tání 145 až 165 °C, tavicí viskozitě přes 200 Pa.s při 190 °C, krystalizačním teplu od 16,72 do 41,8 s/g a rozpustném podílu v diethyletheru od 35 do 55 % hmotn.

Přitom mohou nemodifikované propylenové polymery A obsahovat 0,01 až 2,5 % hmotn. stabilizátorů, 0,01 až 5 % hmotn. pomocných zpracovatelských prostředků, 0,01 až 1 % hmotn., antistatik, 0,2 až 3 % hmotn. pigmentů, 0,05 až 1 % hmotn. nukleačních prostředků, 2 až 20 % hmotn. ochranných prostředků proti plameni, vždy vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, jakož pomocných látek, a/nebo 3 až 40 % hmotn., vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, anorganické a/nebo organické plnicí a/nebo vyztužující látky.

Modifikované propylenové polymery B jsou podle vynálezu modifikované propylenové homopolymery a/nebo propylenové kopolymery s indexy toku taveniny od 0,05 do 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, výhradně od 0,25 do 15 g/10 min při 230 °C/2,16 kg a kvocientu mezní viskozity modifikovaného propylenového polymeru B a mezní viskozity příslušného nemodifikovaného propylenového polymeru s co nejvíce molární střední hmotností částic od 0,20 do 0,95.

Ve vztahu ke způsobu výroby jsou modifikované propylenové polymery B:

B1) modifikovanými propylenovými polymery, které byly vyrobeny zpracováním propylenových homopolymerů a/nebo z propylenu a ethylenu příp. α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy, jakož ze směsí zmíněných polypropylenů,

- s vícefunkčními ethylenicky nenasycenými monomery a/nebo
- s ionizujícím zářením příp. látkami rozpadajícími se působením tepla na radiály, a/nebo

B2) modifikovanými propylenovými polymery, vyrobenými reakcí funkcionalizovaným polypropylenů (upřednostněně jde o zbytek kyseliny a/nebo skupiny anhydridu kyseliny obsahujících opačné reaktivity) přednostně s C_2 až C_{16} diaminy a/nebo C_2 až C_{16} dioleny, a/nebo

B3) modifikovanými propylenovými polymery, které byly vyrobeny hydrolytickou kondenzací polypropylenů obsahujících hydrolyzovatelné silanové skupiny.

U varianty 1) způsobu podle vynálezu, je hadicovitý předlisek z polyolefinové směsi po oddělení hadice předán na zchlazený vyfukovací nástroj, který se nachází v uzavřené jednotce pro uzavírání a otevírání vyfukovacích nástrojů. Přednostně segmentového předlisku na vyfukovacím ztvárnění tvarový díl se koná při uzavřeném vyfukovacím nástroji komprimovaným vzduchem při tlaku od 0,05 do 1,0 MPa (5 až 10 bar). Po zhotovení velkoobjemových vyfukováním vytvarovaných dílů z polyolefinové směsi je nutné rozepření předtvarovky a případně předfouknutí předtvarovky při ještě otevřeném nástroji. Vyndání hotového vyfukováním vytvarovaného polyolefinového tvarovacího dílu se provede otevřením rozděleného nástroje.

Další vylepšení pevnosti a průsvitnosti vyfukováním vytvarovaných dílů podle vynálezu podle varianty výrobního způsobu 1) se dá docílit dodatečným roztažením vyfoukáním vytvarované předtvarovky v druhém vyfukovacím nástroji, vytahovací raznicí v podélném směru v prvním kroku a v radiálním směru dmýchaným vzduchem ve druhém kroku před vyndáním vytvarovaného polyolefinového tvarového dílu.

U varianty 2) způsobu podle vynálezu pro výrobu vyfukováním vytvarovaných polyolefinových tvarových dílů spočívá plastifikační jednotka, jakož u vstřikových licích strojů, z plastikačního válce s více výtopnými zónami, v němž otočitelný šnek výhodně ve formě trojzónového šneku působí jako píst. Polyolefinová směs se roztaví při 180 až 260 °C a pak ke vstříknuta do licího nástroje temprovaného na 20 až 130 °C za účelem výroby předtvarovky. Po vyndání předtvarovky z licího nástroje následuje převedení do vyfukovacího nástroje při uzavřeném nástroji a

je provedeno vytvarování na polyolefinový tvarový díl komprimovaným vzduchem při tlaku od 0,5 až 1,0 MPa (5 až 10 bar). Výhodné jsou pro výrobu vyfukováním vytvarovaných polyolefinových tvarových dílů z polyolefinových směsí vícestaniční stroje, u nichž jsou v otočném způsobu otáčejícího se talíře řízeny jednotlivé výrobní způsobové kroky vstřikového lití a temperování předtvarovky, tvarování vyfukováním a vyhození polyolefinového tvarového dílu.

U způsobové varianty 2) dá se docílit podle vynálezu další vylepšení pevnosti a průsvitnosti vyfukováním tvarovaných polyolefinových dílů dodatečným roztažením předtvarovky nebo vyfukováním vytvarovaného předlisku při výrobním způsobu. U vyfukovacího tvarování se vstřikovým vytahováním se v diskontinuálních zařízeních vstřikem lité předtvarovky převede diskontinuálně do vytahovacích a vyfukovacích stanic, kde jsou v kondicionovaném nástroji ohřáty na vytahovací teplotu 80 až 160 °C, při které může současně začít předtvarování vyfukováním a následně jsou ve vyfukovacím nástroji předtvarovky podrobeny vytahovací raznicí délkovému roztažení a jsou dotvarovány na hotový polyolefinový tvarový díl komprimovaným vzduchem při tlaku od 1 do 3 MPa (10 až 30 bar). V kontinuálních vícestaničních zařízeních jsou 4 způsobové kroky otočným pohybem otáčecího talíře řízeny vždy o 90°. Výhodné jsou kondicionované nástroje s rozdělenými topnými zónami, které jsou přizpůsobeny tloušťkám stěn pro vyfukovací tvarování polyolefinových tvarových dílů z polyolefinových směsí.

Jestliže se při způsobu výroby podle vynálezu použití pro zhotovení vyfukováním tvarovaných polyolefinových tvarových dílů z polyolefinových směsí propelenty, jako pomocné látky, tak z toho rezultují pěnové vyfukované tvarované polyolefinové tvarové díly s měrnou hustotou pěny od 300 do 700 kg/m^3. Vhodné propelenty jsou obzvlášť plyn odštěpující propelent jako hydrogenuhličitan sodný, azodikarbonamid a/nebo trihydrazid kyseliny kyanurové.

Způsob výroby podle vynálezu pro zhotovení vyfukováním tvarovaných polyolefinových dílů z polyolefinových směsí může být kombinován v strojním zařízení s dalšími způsobovými kroky – potištěním vyfukováním tvarovaného polyolefinového dílu, plněním dmýchaného polyolefinového dílu tekutým médiem nebo sypkým tovarem, uzavřením vyfukováním vytvarovaného naplněného a potištěného polyolefinového tvarového dílu a vyhozením naplněného a potištěného vyfukováním tvarovaného polyolefinového tvarovaného dílu jako způsobu balení.

Při způsobové variantě 3) podle vynálezu, mohou být polyolefinové směsi z nemodifikovaných propylenových polymerů A) a modifikovaných propylenových polymerů B) dávkovány jako buď granulátová směs nebo jako směs do vstřikového licího stroje. Při dávkování jako směs se provede předhomogenizace granulátové směsi v kontinuálním hnětači.

Vstřiková rychlost při výrobě polyolefinových tvarových dílů zhotovených vstřikovým litím by měla být nastavena co možná nejvýše, aby se předešlo propadlým místům a špatným spojovým stehům polyolefinových tvarových dílů.

S výhodou se při způsobu výroby polyolefinových tvarových dílů o vysoké tuhosti a houževnatosti použije vstřikových licích strojů se vstřikovými jednotkami, které jsou vybaveny trojzónovými šneky o délkách od 18 do 24 D (D = průměr).

Další přednost způsobu dle vynálezu pozůstává v tom, že na základě vysoké tuhosti a houževnatosti polyolefinových tvarových dílů zhotovených vstřikovým litím při srovnatelných vlastnostech pracovní látky, může být při standardním lití polyolefinových tvarových dílů redukována tloušťka stěn a hmotnost výrobku a navíc se mohou zkrátit doby cyklů při zpracování následkem redukce chladicí doby a vyšší teploty při odformování.

Polyolefinové tvarové díly podle vynálezu jsou obzvlášť vhodné pro použití v obalovém průmyslu, v průmyslu pro domácí přístroje, v laboratořích a nemocnicích, pro zahradnické a zemědělské nářadí, pro výrobu transportních nádrží, jakož i pro stavebnicové díly v automobilovém průmyslu, stavebnicové díly pro stroje, elektropřístroje a elektronické přístroje.

Vhodným oborem použití vyfukováním zhotovených polyolefinových tvarových dílů je obalovací průmysl, obzvláště jsou to láhve pro poživatiny, jako jedlý stolní olej, omáčky, šťávy a sirupy, pro domácí chemikálie, jako proplachovací prostředky, prací prostředky a bělicí louh, pro olej, jako motorový olej nebo mazací olej a pro kosmetiku a farmaceutika, jakož transportní kufry pro tvarově vhodné použití.

Při zvláštních nárocích na vlastnosti těsnicích vrstev vyfukováním tvarovaných polyolefinových tvarových dílů pro obaly poživatin jako např. láhve na kečup, salátové dressingy a majonézy, jsou používány vyfukováním vytvořená vícevrstvá spojení z polyolefinových směsí a hydrolyzovaných ethylen–vinylacetátových kopolymerů, polyamidu nebo polyethylentereftalátu jako těsnicích polymerů.

Další upřednostněnou oblast pro použití polyolefinových dílů vytvarovaných vyfukováním představuje automobilový průmysl, kde se požijí vyfukováním tvarované díly zvláště jako nasávací hrdla a kolena pro vzduchové filtry, vzduch přivádějící kanály pro topné a klimatizační zařízení, nádrže na brzdnou kapalinu, nádrže pro mytí skel, přelivové nádrže pro chladiče, nádrže pro vyrovnávače tlaku, skládací měchy, kryty pro řídicí řetězce, spirální trubky, trysky pro odmrazení.

Další výhodné uplatnění vyfukováním vytvarovaných polyolefinových tvarových dílů je v průmyslu pro domácí nářadí a přístroje, kde vyfukováním vytvarované polyolefinové tvarové díly se použijí zvláště jako nádrže na kapalinu v pračkách, myčkách nádobí, kávovarech a napařovacích žehličkách, jako díly přivádějící tekutinu pro pračky, a myčky nádobí, díly přivádějící vzduch pro sušičky prádla, jakož i vnitřní díly pro elektrické ohřívače vody.

Upřednostněné použití vyfukováním vytvarovaných polyolefinových tvarových dílů je v potřebách pro laboratoře a nemocnice, u motorově poháněných zahrádkářských a zemědělských strojů, u dílů pro sluneční kolektory a skříně pro elektrické a elektronické přístroje.

Vstřikovým litím vyrobené polyolefinové tvarové díly se upřednostněně použijí pro obalování, obzvláště u farmaceutických obalů, obalů poživatin, transportních nádrží jakož i u stavebnicových dílů v automobilovém průmyslu, stavebnicových dílů pro stroje, domácí přístroje, elektropřístroje a elektronické přístroje.

Příklady provedení vynálezu

Vynález se vysvětluje následujícími příklady.

Příklad 1

Příprava modifikovaných propylenových polymerů B1)

Do kontinuální vyhřívatelné průchozí míchačky je kontinuálně dávkován práškovitý polypropylenový homopolymer (index toku taveniny 0,2 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, střední průměr částic 0,55 mm). Dále je kontinuálně dávkováno do kontinuální míchačky 0,1 % hmotn. stearátu vápenatého a 0,09 % hmotn. bis(terc.butylperoxy)–2,5–dimethylhexanu, vždy vztaženo na polypropylenový homopolymer. Za homogenního promíchání při 45 °C je látkou rozpadající se působením tepla na radikály a pomocnou látkou opatřený polypropylenový homopolymer sorpčně smíchán se směsí butadienu a dusíku (dále butadien–dusíkovou směsí) s obsahem 0,28 % hmotn. butadienu, vztaženo na propylenový homopolymer, za dobu setrvání 6 min při 45 °C. Po převedení do dvojitého šnekovitého extrudéru se práškovitá reakční směs ve styku s dávkovanou butadien–dusíkovou směsí za přidání 0,1 % hmotn. tetrakis[methyl(3,5–di–terc.butylhydroxy-

hydrocinnamat]methanu a 0,1 % hmotn. tris(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu při teplotě hmoty 235 °C roztaví, po hrubém odplynění za přidání vody, jakožto nosného činidla, podrobí se jemnému odplynění, vyjme a granuluje.

Výsledný modifikovaný polypropylen má IČ spektroskopicky zjištěný obsah vázaného butadienu 0,20 % hmotn. a index toku taveniny 2,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kp.

Výroba polyolefinové směsi

Směs sestávají z:

B1) 15 % hmotn. modifikovaného polypropylenu (IČ spektroskopicky zjištěný obsah vázaného butadienu 0,20 % hmotn., index toku taveniny 2,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg),

A1) 55 % hmotn. polypropylenového kopolymeru (index toku taveniny 5,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, měrná hmotnost 0,95 g/cm^3 při 23 °C, obsah ethylenu 4,2 % hmotn).,

A2) 30 % hmotn. reaktorové směsi (obsah ethylenu 33 % mol., index toku taveniny 5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, sestávající z krystalického propylen–ethylenového kopolymeru a z elastického ethylen–propylenového kopolymeru),

jakož i 0,1 % hmotn., tetrakis[methylen(3,5–di–terc.–butylhydroxyhydrocinnamat)]methan a 0,1 % hmotn. tris(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu, vždy vztaženo na součet polyolefinů, se zastaví ve Werner & Pfleiderer – dvojitém šnekovitém extrudéru ZSK 84 o profilu teploty 100/145/185/210/220/220/200/185 °C, homogenizuje, poté vyjme a granuluje.

Výsledná polyolefinová směs má index toku taveniny 11,5g/10 min při 230 °C/2,16 kg a měrnou hmotnost 0,92 g/cm^3 při 23 °C.

Výroba nádrže na detergentní prostředky, odolné vůči trhlinám vznikajícím napětím.

Ve vstřikovém vytahovacím vyfukovacím nástroji jakožto plastifikační jednotce vybavené trojzónovým šnekem, otočným talířem s chladicím čtyřnásobným vstřikovacím a licím nástrojem, kondicionérovým nástrojem se třemi vyhřívacími zónami, vyfukovacím nástrojem s vytahovací raznicí a s vyhazovacím zařízením se polyolefinová směs (o indexu toku taveniny 11,5 g/10min při 23 °C/2,16 kg a měrné hmotnosti 0,92 g/cm^3 při 23 °C) v plastifikační jednotce při teplotním profilu 110/170/210/220/220 °C roztaví a vstříkne do čtyřnásobného vstřikovacího a licího nástroje temperovaného na 125 °C. Předtvarovka (27 g, tloušťka stěn 4 až 5 mm, výška 98 mm, vnější průměr 30,5 mm) je odebrána trnem otáčecího talíře ze vstřikovacího a licího nástroje a otáčecím pohybem otáčecího talíře o 90 °C je přivedena do elektricky vytápěného kondicionérního nástroje, jehož vyhřívací zóny jsou nastaveny na 142 °C (dno lahvové předtvarovky), 145 °C (střední díl lahvové předtvarovky) a 142 °C (horní díl lahvové předtvarovky). Po době kondicionování 75 s nastane předfouknutí komprimovaným vzduchem, odebrání vyfoukáním tvarované předtvarovky a převedení pomocí trnu otočného talíře otáčecím pohybem o 90° do vyfukovacího nástroje, kde vyfoukáním tvarovaná předtvarovka je nejprve vytahovací raznicí podrobena délkovému roztažení a následně komprimovaným vzduchem o tlaku 1,8 MPa (18 bar) je vytvarována. Délková roztažení předtvarovky ve vyfukovacím nástroji činí 3,0:1 a radiální roztažení 2,2:1. Nádrž na detergent vytvořená vyfukovacího nástroje a otáčecím pohybem otáčecího talíře o 90°je přivedena do vyhazovače a vyhozena. V časovém rozmezí 1 hodiny může být zhotoveno 812 lahvi (nádrží) na detergent.

Zjištění vlastností pracovní látky bylo provedeno rozřezáním pláště nádrže a vyražením zkušebních těles. Tloušťka stěny 50 mm nad dnem lahve činila 2,03 ± 0,04 mm. Stálost vůči trhlinám vznikajícím napětím podle normy ASTM D–1693–97 (Bellův test, 5% roztok leventinu, zkušební teplota 50 °C) činila >1000 h, při zjištění tepelné tvarové stálosti podle Vicata B

(ISO 306) byla zjištěna teplota měknutí 85 °C. Průsvitnost podle Schucha (rozptylová hodnota S2*) činí 84,5 %, Hazeova hodnota (ASTM D–1003–92) byla 39,9. Mezní teplota pro naplnění nádrže za tepla bez deformace činidla 90 °C.

Příklad 2 (srovnávací příklad)

Směs sestávající z:

A1) 70 % hmot. polypropylenového kopolymeru (index toku taveniny 5,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, měrná hmotnost 0,905 g/cm^3 při 23 °C, obsah ethylenu 4,2 % hmotn.),

A2) 30 % hmotn. reaktorové směsi (obsah ethylenu 33 % mol., index toku taveniny 5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, sestávající z krystalického propylen–ethylenového kopolymeru a elastického ethylen–propylenového kopolymeru), jakož i 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc.butyl-hydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu, vždy vztaženo na součet polyolefinů A1) a A2), byla za zpracovatelských podmínek podle příkladu 1 zpracována na směs (index toku taveniny 10,2 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, měrná hmotnost 0,92 g/cm^3 při 23 °C) a z ní vyrobenou nádrž. Kvůli nehomogennostem v tloušťce stěn, obzvlášť v oblasti plnění, došlo k více výpadkům produkce a zastavení produkce, takže mohlo být zhotoveno pouze 448 lahví na detergent za hodinu.

Ke zjištění vlastností pracovní látky bylo provedeno rozřezání pláště stěny a vyražení zkušebních těles. Tloušťka stěn 50 mm nad dnem láhve činila 2,06 ± 0,18 mm. Stálost vůči trhlinám vznikajícím napětím podle normy ASTM D–1963–97 (Bellův test, 5% levetinový roztok, zkušební teplota 50 °C) činila >1000h, při zjištění tepelné stálosti podle Vicata B (ISO 306) byla zjištěna teplota měknutí 84 °C. Průsvitnost podle Schucha (rozptylová hodnota S2*) činila 85,8 %, Hazeova hodnota (ASTm D–1003–92) byla 25,9 %. Mezní teplota pro naplnění nádrže za tepla bez deformace činila 85 °C.

Příklad 3 (srovnávací příklad)

Směs z polyethylenu vysoké hmotnosti (index toku taveniny 32 g/10 min při 190 °C/21,6 kg, měrné hmotnosti 0,959g/cm^3 při 23 °C), 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butyl-hydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu, vždy vztaženo na PE–VMH (polyethylen o vysoké měrné hmotnosti), byla ve vstřikovacím a vytahovacím vyfukovacím nástroji podle příkladu 1 při teplotním profilu 100/160/200/210/205 °C roztavena a vstřiknuta do na 100 °C temperovaného čtyřnásobného vstřikového a licího nástroje. Předtvarovka (27 g, tloušťka stěn 4 až 5 mm, výška 97 mm, vnější průměr 30,1 mm) byla trnem otočného talíře z vstřikovacího a licího nástroje odebrána a otáčivým pohybem otočného talíře o 90° přivedena do elektricky vyhřívaného kondicionérního nástroje, jehož vyhřívací zóny byly nastaveny na 122 °C (dno lahvové předtvarovky), 128 °C (střední díl lahvové předtvarovky) a 122 °C (vrchní díl lahvové předtvarovky). Po době kondicionování 75 s nastalo vyfukovací tvarování komprimovaným vzduchem, odebrání vyfouknutím vytvarované předtvarovky a převedení pomocí trnu otočného talíře otáčivým pohybem o 90° do vyfukovacího nástroje, kde vyfouknutím tvarovaná předtvarovka byla nejprve vytahovací raznicí podrobena délkovému roztažení a následně komprimovaným vzduchem při tlaku 1,8 MPa (18 bar) vytvarována. Délková roztažení předtvarovky ve vyfukovacím nástroji činilo 3,0:1, radiální roztažení předtvarovky bylo 2,2:1. Vyfukováním vytvarovaná nádrž byla po 6,5 s z otevřeného foukacího nástroje vyňata, otáčivým pohybem otočného talíře o 90° převedena k vyhazovači a vyhozena. V časovém intervalu 1 hodiny se zhotovilo 825 lahví.

Zjištění vlastností pracovní látky bylo provedeno po rozříznutí pláště nádrže a vyražení zkušebních těles. Tloušťka stěny 50 mm nad dnem lahve činidla 2,06 ± 0,12 mm. Stálost vůči trhlinám

vznikajícím napětí podle ASTM–D–1693–97 (Bellův test, 5% roztok laventinu, zkušební teplota 50 °C), činila 100 h. Při zjišťování tepelné stálosti podle Vitaca B (ISO 306) byla zjištěna teplota měknutí 75 °C. Průsvitnost podle Schucka (rozptylová hodnota S2*) činila 63 %. Mezní teplota pro plnění nádrže za tepla bez deformace činila 65 °C. Láhve nemohou být použity jako nádrže detergentu nebo k plnění za tepla.

Příklad 4

Výroba modifikovaného propylenpolymeru B3)

Do vyhřívatelného reaktoru z ušlechtilé oceli o obsahu 12 litrů, který je instalován v zařízení pro τ–ozařování typu „Gammabea,“, je přivedeno 2250 g nestabilizovaného polypropylenového prášku (průměr částic 50 až 250 μm, specifický povrch 4 x 10^{-2}/m^2/g, index toku taveniny 0,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg). Po zapnutí topení je reaktor z ušlechtilé oceli několikrát propláchnut argonem a následně je do něj nadávkováno 28 g vinyltriethoxysilanu. Po vyhřátí reaktoru z ušlechtilé oceli na 130 °C a nastavení zdrojů záření do ozařovací pozice je při dávkovacím výkonu 55 kra/h prováděno ozařování. Po ozařovací době 40 min činidla dávka absorbovaného τ–záření 36,6 krad. Po spuštění ozařovacích zdrojů do kontejneru k uložení zdroje byl reaktor ochlazen na teplotu místnosti a vinyltriethoxysilanem naroubovaný polypropylen byl 1 hodinu sušen ve vakuu při 140 °C. Výsledný modifikovaný polypropylen měl při IČ spektroskopickém stanovení obsah vázaného vinyltriethoxysilanu 1,1 % a index toku taveniny 1,95 g/10 min při 230 °C/2,16 kg,

Příprava polyolefinové směsi

Směs sestávající z:

B3) 20 % hmotn. modifikovaného polypropylenu (IČ spektroskopicky zjištěný obsah vázaného vinyltriethoxysilanu 1,1 %, index toku taveniny 1,65 g/10 min při 230 °C/2,16 kg,

A1) 70 % hmotn. polypropylenového kopolymeru (index toku taveniny 1,2 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, měrná hmotnost 0,905 g/cm^3 při 23 °C, obsah ethylenu 8,3 % hmotn.),

A3) 5 % hmotn. amorfního polypropylenového blokového kopolymeru (index toku taveniny 1,2 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, měrná hmotnost 0,91 g/cm^3 při 23 °C, obsah ethylenu 10,5 % hmotn.),

A4) 5 % hmotn. neizotaktického propylen propylen–homopolymeru (index toku taveniny 1,5 g/10 min při 190 °C/2,16 kp, měrná hmotnost 0,91 g/cm^3 při 23 °C), jakož i 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu, 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu a 0,2 % hmotn. dibutylcíndilaurátu, vždy vztaženo na součet polyolefinů, se v Werner & Pfleidere – dvojitém šnekovitém extrudéru ZSK 84 o teplotním profilu 100/145/185/210/220/220/200/185 °C roztaví a homogenizuje, poté vyjme a granuluje.

Výsledná polyolefinová směs má index toku taveniny 1,3 g/10 min při 230 °C/2,16 kg a měrnou hmotnost 0,91 g/cm^3 při 23 °C.

Výroba krytu pro řidicí řetězce

V extruzivním vyfukovacím tvarovacím zařízení sestávají z plastifikačního extrudéru s drážkovou vstupní zónou, trojzónovým šnekem L/D = 22 (délka: průměr = 22), se 6–násobnými akumulačními vyfukovacími hlavicovitými nástroji a 6 vyfukovacími nástroji pro kryt pro řidicí řetězce je polyolefinová látka (index toku taveniny 1,3 g/10 min při 230 °C/2,16 kg) při teplotním profilu plastifikačního extrudéru 110/175/200/220/210/210 °C roztavena a přes vícenásobné akumulační vyfukovací hlavicové nástroje jako hadicovitá předtvarovka přivedena k vyfukovacím nástrojům

vytemperovaným na 55 °C, v nichž vtlačením komprimovaného vzduchu vznikne vytvarováním polotovar pro kryt na řídicí řetězce.

Kryt na řídicí řetězce (tloušťka stěn 4 mm, hmotnost 880 g) nevykazuje po šokové tepelné úpravě v trvání 10 min při vystavení horké páře při 145 °C žádnou deformaci. Vyražená zkušební tělesa vykazují při zkoušce tepelné stálosti (Vicat–B ISO 306) teplotu měknutí při 86 °C.

Příklad 5 (srovnávací příklad)

Směs ze 100 % hmotn. polypropylenového kopolymeru A1) (index toku taveniny 2,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, měrná hmotnost 0,905 g/cm^3 při 23 °C, obsah ethylenu 4,2 % hmotn.), 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu vždy vztaženo na vsazený polypropylenový kopolymer je podle příkladu 4 zpracováno na vytříbenou směs. Další zpracování v extruzivním vyfukovacím tvarovacím zařízení pro kryty na řídicí řetězce podle příkladu 4 ztroskotalo na prodlužování a rozražení při vyvarování polotovarů.

Příklad 6 (srovnávací příklad)

Směs sestávající z polyethylenu vysoké měrné hmotnosti (index toku taveniny 32 g/10 min při 190 °C/2,16 kg, měrná hmotnost 0,905 g/cm^3 při 23 °C), 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)-fosfitu, vždy vztaženo na PE–VMH, se v extruzivním vyfukovacím tvarovacím nástroji podle příkladu 4, při teplotním profilu plastifikačního extrudéru 190/155/185/200/200/190 °C roztaví a přes vícenásobný akumulační tvarovací hlavicový nástroj jako hadicovité předtvarovky převede k vyfukovacím nástrojům temperovaným na 40°C, v nichž při vtlačení komprimovaného vzduchu nastane vytvarování polotovaru na kryt pro řídicí řetězce.

Kryt pro řídicí řetězce (tloušťka stěn 4 mm, hmotnost 870 g) vykazuje po šokové tepelné úpravě v trvání 10 min při vystavení horké páře při 145 °C již silné deformace v hranových partiích. Při zjištění tepelné stálosti podle Vicata B (ISO 306) byla zjištěna teplota měknutí 75,5 °C.

Příklad 7

Výroba modifikovaného propylenpolymeru B1)

Do kontinuální vyhřívatelné průchozí míchačky je kontinuálně dávkován práškovitý statistický polypropylenový kopolymer (index toku taveniny 0,85 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, střední průměr částic 0,85 mm, obsah ethylenu 4,8 % hmotn.). Dále se do průchozí míchačky kontinuálně dávkuje 0,05 % hmotn. hydrotalcitu, 0,05 % hmotn. stearátu vápenatého a 0,45 % hmotn. terc–butylperoxybenzoátu vždy vztaženo na polypropylenový kopolymer. Za homogenního promíchávání při 70 °C je polypropylenový kopolymer, doplněný látkou rozpadající se působením tepla na radikály a pomocnou látkou, při době setrvání 4 min a teplotě 70 °C sorpčně doplněn vtékající divinylbenzen – dusíkovou směsí sestávající z 0,25 % hmotn. divinylbenzenu, vztaženo na polypropylenový kopolymer. Po převedení do dvojitého šnekovitého extrudéru je práškovitá reakční směs ve styku s nadávkovanou divinylbenzen – dusíkovou směsí za přidání 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc.butylfenyl)fosfitu při teplotě hmoty 225 °C roztavena a po druhém odplynění za dávkování vody jakožto nosného činidla podrobena jemnému odplynění, pak je vyjmuta a granulována.

Výsledný modifikovaný polypropylenový kopolymer má IČ spektroskopicky zjištěný obsah vázaného divinylbenzenu 0,19 % hmotn. a index toku taveniny 1,65 g/10 min při 230 °C/2,16 kg.

Zhotovení 10l kanystrů

Granulátová směs sestávající z:

B1) 15 % hmot. modifikovaného polypropylenového kopolymeru (obsah vázaného divinylbenzenu 0,19 % hmotn., index toku taveniny 1,65 g/10 min při 230 °C/2,16 kg,

A1) 85 % hmotn. modifikovaného polypropylenu kopolymeru (index toku taveniny 1,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, obsah ethylenu 4,8 % hmotn. do kterého:

se ve vnitřní části míchačky přidalo 0,15 % hmotn. 5,7–di–terc–butyl–3–(3,4–dimethylfenyl)–3H–benzofuranu–2–onu a 0,15 % hmotn. bis–2,2,6,6–tetramethyl–4–piperidylsebakátu, byla ve vyfukovacím tvarovacím stroji typu Fischer & Müller BFB 1–6 při teplotě hmoty 188 °C a frekvence otáček 60 za minutu roztavena, vyextrudována jako hadice a následně v na 20 °C temperovaném vyfukovacím tvarovacím nástroji za vtlačení komprimovaného vzduchu vytvarována na 10–litrové kanystry evropského typu s netto hmotností 380 g. Doba cyklu činila 30,2 s.

Při testu shození vodou naplněného kanystru při 23 °C z pádové výšky 2,6 m, neměl kanystr žádnou prasklinu.

Pro zjištění látkových vlastností byla po rozřezání pláště nádržky vyražena zkušební tělesa. Tloušťka stěn v boční stěnové oblasti 150 mm pod plnicím otvorem činila 1,85 ± 0,15 mm. Stálost vůči trhlinám vznikajícím naplněním podle normy ASTm D–1693–97 (Bellův test, 5% leventinový roztok, zkušební teplota 50 °C) činila >1000 h, při zjištění tepelné tvarové stálosti podle Vicata B (ISO 306) byla zjištěna teplota změkčení 85,5 °C. Mezní teplota pro naplnění nádrže za tepla bez deformace činila 90 °C. Průsvitnost podle Schucha (rozptylová hodnota S2*) činila 83,1 %, Hazeova hodnota (ASTM D–1003–92) činila 49,8 %.

Příklad 8 (srovnávací příklad)

Do granulátu polypropylenového kopolymeru A1) (index toku taveniny 1,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, obsah ethylenu 4,8 % hmotn.) bylo přidáno ve vnitřní části míchačky 0,15 % hmotn. 5,7–di–terc–butyl–3–(3,4–dimethylfenyl)–3H–benzofuranu–2–onu a 0,15 % hmotn. bis–2,2,6,6–tetramethyl–4–piperidylsebakátu, a směs byla zpracována za podmínek dle příkladu 7.

Zcela vytvarované kanystry nebylo možno zhotovit, protože došlo k velkému délkovému protažení a následně k částečnému přetržení vyextrudované hadice.

Příklad 9 (srovnávací příklad)

Směs vysoké měrné hmotnosti (index toku taveniny 6,5 g/10 min při 190 °C/2,16 kg, měrná hmotnost 0,953 g/cm^3 při 23 °C) a 0,15 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,10 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butyl–fenyl)fosfitu, vždy vztaženo na PE–VMH, byla ve vyfukovacím tvarovacím stroji podle příkladu 7 při teplotě hmoty 172 °C a frekvenci otáček 60 za minutu roztavena, vyextrudována do hadice a následně na 180 °C temperovaném vyfukovacím tvarovacím nástroji za vtlačení komprimovaného vzduchu vytvarována na 10–litrový kanystr evropského typu o netto hmotnosti 385 g. Doba cyklu činila 29,8 s.

Při testu shození vodou naplněného kanystru při 23 °C z pádové výšky 3,0 m nevznikla žádná trhlina.

Ke zjištění vlastností látky byl rozříznut plášť a vyražena zkušební tělesa. Tloušťka stěn v boční stěnové oblasti 150 mm pod plnicím otvorem činila 1,85 ± 0,15 mm. Stálost vůči trhlinám vznikajícím naplněním podle normy SSTM D–1693–97 (Bellův test, 5% roztok leventinu, a zkušební teplotě 50 °C) činila 130 h, při zjištění tepelné stálosti dle Vicata (ISO 306) byla

zjištěna teplota měknutí 74 °C. Mezní teplota pro naplnění nádrže za tepla bez deformace činila 65 °C. Průsvitnost dle Schucha (rozptylová hustota S2*) činila 63 %.

Kanystry nemohou být použity jako nádrže pro detergent nebo pro naplnění za tepla.

Příklad 10

Výroba modifikovaného propylenpolymeru B1)

Do kontinuální vyhřívatelné průchozí míchačky je kontinuálně dávkován práškovitý polypropylenový homopolymer (index toku taveniny 0,2 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, střední průměr částic 0,55 mm). Dále se kontinuálně dávkuje do průchozí míchačky 0,1 % hmotn. stearátu vápenatého a 0,09 % hmotn. bis(terc–butylperoxy)–2,5–dimethylhexanu, vždy vztaženo na polypropylenový homopolymer. Za homogenního promíchání při 45 °C je polypropylenový homopolymer doplněný látkou rozpadající se působením tepla na radikály a pomocnou látkou při době setrvání 6 min při 45 °C sorpčně doplněn butadien–dusíkovou směsí s 1,1 % hmotn. butadienu, vztaženo na polypropylenový homopolymer. Po převedení do dvojitého šnekovitého extrudéru je práškovitá reakční směs ve styku s vdávkovanou butadien–dusíkovou směsí za přidání 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu při teplotě hmoty 235 °C roztavena, po hrubém odplynění, za přidání vody jako nosného činidla, je podrobena jemnému odplynění, pak vyjmuta a granulována.

Výsledný modifikovaný polypropylen má IČ spektroskopicky stanovený obsah vázaného butadienu 0,8 % hmotn., index toku taveniny 2,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, molární střední číselnou hodnotu hmotnosti částice 489 kg/mol, rovnovážnou komplianci J_{eo} 4,08 x 10^{-3} Pa^{-1} (zkouška tečení v geometrii kužel – deska při 230 °C) a krystalizačního bodu (DSC) 128,5 °C.

Výroba směsi z nemodifikovaných propylenových polymerů A a modifikovaných propylenových polymerů B:

V Collinově laboratorním dvojitém šnekovém extrudéru (průměr šneků 25 mm) je při průchodnosti 4,2 kg/h roztavena směs sestávající z 99,0 % polypropylenového homopolymeru A1) (index toku taveniny 2,4 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, stabilizovaná 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu, 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)-fosfitu a 1,0 % hmotn. modifikovaného propylenového polymeru B1) [obsah vázaného butadienu 0,8 % hmot., index toku taveniny 2,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, molární střední číselná hodnota hmotnosti částice 489 kg/mol, rovnovážná kompliance J_{eo} 4,08 x 10^{-3} Pa^{-1} (zkouška tečení v geometrii kužel – deska při 230 °C), teplota krystalizačního bodu (DSC) 128,5 °C] při teplotě hmoty 225 °C a době setrvání 25 s homogenizována, přes dvě kruhové trysky vytlačena, jako dva 3 mm tlusté provazce odebrána a po ztuhnutí ve vodní lázni granulována. Granulát má index toku taveniny 2,1 g/10 min při 230 °C/2,16 kg.

Výroba polyolefinových tvarových dílů vstřikových litím

Vyrobený granulát je ve stroji pro vstřikové lití typu Ferromatic–Millacron FM 60, s trojzónovým šnekem o délce šneku 22 D (D = průměr), při teplotě hmoty 225 °C a při teplotě nástrojů 50 °C podle normy DIN 16774 zpracován na zkušební tyčinku pro normové vstřikování. Na zkušebních tyčinkách pro normované vstřikování byly zjištěny následující vlastnosti: modul pružnosti v ohybu: 1597 MPa (23 °C, ISO 178) vrubová pevnost podle Charpyho: 5,67 kJ/m2 (23 °C, ISO 179 leA) teplota krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146): 124,5 °C.

Za stejných podmínek vyrobené normované, vstřikem zhotovené zkušební tyčinky ze 100 % příslušného propylenového homopolymeru A1) (index toku taveniny 2,4 g/10 min při 230 °C/2,16 kg), stabilizovaného 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxy-hydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitem mají pro srovnání následující vlastnosti:

modul pružnosti E v ohybu: 1517 MPa (23 °C, ISO 178), vrubová pevnost podle Charpeho: 5,11 kJ/m^2/23 °C, ISO 179 LeA),

teplota krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146): 114,3 °C.

Příklad 11

Směsi z nemodifikovaných propylenových polymerů A) a modifikovaných propylenových polymerů B):

V Collinově laboratorním dvojitém šnekovém extrudéru (průměr šneků 25 mm) je při průchodnosti 4,0 kg/h roztavena směs sestávající z 95,0 % hmotn. polypropylenového homopolymeru A1) (index toku taveniny 2,4 g/10 min při 230 °C/2,16 kg), stabilizovaná 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanem a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitem a 5,0 % hmotn. modifikovaného propylenového polymeru B1) podle příkladu 10 (obsah vázaného butadienu 0,8 % hmotn., index toku taveniny 2,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, molární střední číselná hodnota hmotnosti částice 489 kg/mol, rovnovážná kompliance J_{eO} 4,08 x 10^{-3} Pa^{-1} (zkouška tečení v geometrii kužel – deska při 230 °C, teplota krystalizačního bodu (DSC) 128,5 °C), a při teplotě hmoty 235 °C a době setrvání 28 s homogenizována, vytlačena dvěma kruhovými tryskami jako dva 3 mm tlusté provazce odebrána a po ztuhnutí ve vodní lázni granulována. Granulát má index toku taveniny 2,2 g/10 min při 230 °C/2,16 kg.

Výroba polyolefinových tvarových dílů vstřikovým litím

Vyrobený granulát se zpracuje ve stroji pro vstřikové lití Ferromatic–Millacron FM 60, který má třízónový šnek o délce šneků 22 D (D = průměr), při teplotě hmoty 225 °C a při teplotě nástroje 50 °C podle normy DIN 16774 na normované vstřikové zkušební tyčinky.

Na normových vstřikových zkušebních tyčinkách byly zjištěny následující vlastnosti:

modul pružnosti E v pohybu: 1641 MPa (23 °C, ISO 178),
vrubová pevnost podle Churpyho: 5,68 kJ/m2 (23 °C, ISO 179 1eA),
teplota krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146): 126,4 °C.

Příklad 12

Výroba směsi z nemodifikovaných propylenových polymerů A) a modifikovaných propylenových polymerů B)

V Collinově laboratorním dvojitém šnekovém extrudéru (průměr šneků 25 mm) se při průchodu 3,9 kg/h roztaví směs sestávající z 90,0 % hmotn., polypropylenového homopolymeru A1) (index toku taveniny 2,4 g/10 min při 230 °C/2,16 kg), stabilizovaná 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu, 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)-fosfitem a 10,0 % hmotn. modifikovaným propylenovým polymerem B1) podle příkladu 10 [obsah vázaného butadienu 0,8 % hmotn., index toku taveniny 2,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, molární střední číselná hodnota hmotnosti 489 kg/mol, rovnovážné kompliance J_{eO} 4,08 x $10^{-3}Pa^{-1}$ (zkoušky tečením v geometrii kužel – deska při 230 °C), teplota krystalizačního bodu (DSC) 128,5 °C], při teplotě hmoty 238 °C a době setrvání 30 s je homogenizována, dvěma kruhovitými tryskami vytlačena jako dva 3 mm tlusté provazce odebrána a po ztuhnutí ve vodní lázni granulována. Granulát má index toku taveniny 2,3 g/10 min při 230 °C/2,16 kg.

Výroba polyolefinových tvarových dílů vstřikovým litím

Vyrobený granulát je zpracován ve stroji pro vstřikové lití Ferromatic–Millacron FM 60, který má třízónový šnek o délce šneku 22 D (D = průměr), při teplotě hmoty 225 °C a při teplotě nástroje 50 °C podle normy DIN 16774 na normové vstřikové zkušební tyčinky.

Na normových vstřikových tyčinkách byly zjištěny následující vlastnosti:

modul pružnosti E za ohybu: 1678 MPa (23 °C, ISO 178),
vrubová pevnost podle Charpyho: 5,52 kJ/m^2,
teplota krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146): 127,9 °C.

Příklad 13

Výroba směsí z nemodifikovaných propylenových polymerů A) a modifikovaných propylenových polymerů B)

V Collinově laboratorním dvojitém šnekovém extrudéru (průměr šneků 25 mm) se při průchodu 3,9 kg/h roztaví směs sestávající z 95,0 % hmotn. polypropylenového homopropylenu A1) (index toku taveniny 8,0 g/10 min při 230 °C/2,16 kg), stabilizovaná 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,1% hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)-fosfitem a 5,0 % hmotn. modifikovaného propylenového polymeru B1) podle příkladu 10 (obsah vázaného butadienu 0,8 % hmotn., index toku taveniny 2,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, molární střední číselná hodnota hmotnosti částic 489 kg/mol, rovnovážná kompliance J_{eO} 4,08 x 10^{-3} Pa^{-1} (zkouška tečení v geometrii kužel – deska při 230 °C), teplota krystalizačního bodu (DSC) 128,5 °C), při teplotě hmoty 238 °C a době setrvání 30 s homogenizována, dvěma kruhovými tryskami vytlačena, jako dva 3 mm tlusté provazce, pak je odebrána a po ztuhnutí ve vodní lázni granulována. Granulát má index toku taveniny 8,5 g/10 min při 230 °C/2,16 kg.

Výroba polyolefinových tvarových dílů vstřikovým litím

Vyrobený granulát se zpracuje ve stroji pro vstřikové lití Ferromatic–Millicron FM 60, který má třízónový šnek o délce šneku 22 D (D = průměr), při teplotě hmoty 225 °C a při teplotě nástroje 50 °C podle normy DIN 16774 na normové vstřikové zkušební tyčinky.

Na normových vstřikových zkušebních tyčinkách byly zjištěny následující vlastnosti: modul pružnosti E za ohybu: 1713 MPa (23 °C, ISO 178), vrubová pevnost podle Charpyho: 3,77 kJ/m^2 (23 °C, ISO 179 1eA), teplota krystalizačního bodu DSC, ISO 3146): 126,8 °C.

Za stejných podmínek vyrobené normové vstřikem zhotovené zkušební tyčinky ze 100 % příslušného polypropylenového homopropylenu A1) (index toku taveniny 8,0 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, stabilizovaného 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxy-hydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitem mají pro srovnání následující vlastnosti: modul pružnosti je za ohybu: 1580 MPa (23 °C, ISO 178), vrubová pevnost podle Charpyho: 3,30 kJ/m^2 (23 °C, ISO 179 1eA), teplota krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146): 113,6 °C.

Příklad 14

Zhotovení modifikovaného propylenpolymeru B1)

Do kontinuální vyhřívatelné průchozí míchačky je kontinuálně dávkován práškovitý statistický polypropylenový kopolymer (index toku taveniny 0,85 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, střední průměr částic 0,85 mm). Dále jsou kontinuálně dávkovány do průchozí míchačky 0,05 % hmotn. stearátu vápenatého a 0,45 % hmotn. terc–butylpreoxybenzoátu, vždy vztaženo na polypropylenový kopolymer. Za homogenního promíchání při 70 °C je látkou rozpadající se působením tepla na radikály a pomocnou látkou doplněný polypropylenový homopolymer při době setrvání 4 min při 70 °C sorpčně doplněn vtékající divinylbenzeno–dusíkovou směsí s 0,35 % hmotn.

divinylbenzenu, vztaženo na polypropylenový homopolymer. Po převedení do dvojitého šnekového extrudéru je práškovitá reakční směs ve styku s nadávkovou divinylbenzeno–dusíkovou směsí za přidání 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]-methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu při teplotě hmoty 225 °C roztavena a po druhém odplynění je vdávkováním vody jakožto nosného činidla podrobena jemnému odplynění, načež je vyjmuta a granulována.

Výsledný modifikovaný polyolefin má IČ spektroskopicky zjištěný obsah vázaného divinylbenzenu 0,32 % hmotn. index toku taveniny 1,35 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, molární střední číselnou hodnotu 550 kg/mol, rovnovážnou kompliance J_{eO} 4,65 x 10^{-3} Pa^{-1} (pokus v tečení v geometrii kužel – deska při 230 °C) a teplotě krystalizačního bodu (DSE, ISO 3146) 128,8 °C.

Zhotovení směsí z nemodifikovaných propylenových polymerů A) a modifikovaných propylenových polymerů B)

V Collinově laboratorním dvojitém šnekovém extrudéru (průměr šneků 25 mm) se při průchodu 4,1 kg/h roztaví směs sestávající z 95,0 % hmotn. reaktorové směsi A2) (obsah ethylenu 33 % mol., index toku taveniny 3 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, sestávající z krystalického propylen–ethylenového kopolymeru a elastického ethylen–propylenového kopolymeru, stabilizovaného 0,1 % hmotn. [tetrakis[methylen–(3,5–di–terc.–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitem a 5 % hmotn. modifikovaného propylenového polymeru B1) (obsah vázaného divinylbenzenu 0,32 % hmotn., index toku taveniny 1,35 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, molární střední číselná hodnota 550 kg/mol, rovnovážná kompliance J_{eO} 4,65 x 10^{-3} Pa^{-1} (zkouška tečení v geometrii kužel – deska při 230 °C, teplota krystalizačního bodu (DSC) 128,8 °C] při teplotě hmoty 235 °C a době setrvání 30 s homogenizována, vytlačena dvěma kruhovými tryskami jako dva 3 mm tlusté provazce, odebrána a po ztuhnutí ve vodní lázni granulována. Granulát má index toku taveniny 2,2 g/10 min při 230 °C/2,16 kg.

Výroba polyolefinových tvarových dílů vstřikovým litím

Vyrobený granulát je zpracován ve stroji pro vstřikové lití Ferromatic–Millacron FM 60, který má třízónový šnek o délce šneků 22 D (D = průměr), při teplotě hmoty 225 °C a při teplotě nástroje 50 °C podle normy DIN 16774 na normové vstřikové zkušební tyčinky.

Na normových vstřikových zkušebních tyčinkách byly zjištěny následující vlastnosti:

modul pružnosti E za ohybu: 1271 MPa (23 °C, ISO 178),
vrubová pevnost dle Charpyho: 12,37 kJ/m^2 (23 °C, ISO 179 1eA),
teplota krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146): 126 °C.

Za stejných podmínek vyrobené normové vstřikem zhotovené zkušební tyčinky ze 100 % příslušné rektorové směsi A2) [obsah ethylenu 33 % mol, index toku taveniny 3 g/10min při 230 °C/2,16 kg, sestávající z krystalického propylen–ethylenového kopolymeru a elastického ethylen–propylenového kopolymeru, stabilizovaného 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu mají pro srovnání následující vlastnosti: modul pružnosti E za ohybu: 1204 MPa (23 °C, ISO 178), vrubová pevnost dle Charpyho: 10,9 kJ/m^2 (23 °C, ISO 179 1eA), teplota krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146): 99,2 °C.

Příklad 15

Výroba modifikovaného propylenového polymeru B3)

Modifikovaný propylenový polymer B3) se zhotoví podle příkladu 4. Výsledný modifikovaný polypropylen má IČ spektroskopicky stanovený obsah vázaného vinyltriethoxysilanu 1,1 % o indexu toku taveniny 1,95 g/10 min při 230 °C/2,16 kg. Po přidání 0,1 % hmotn. tetrakis-

[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu, 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu a 0,2 % hmotn. dibutylcíndilaurátu, homogenizaci v Collinově laboratorním šnekovém extrudéru při teplotě hmoty 225 °C a granulaci má modifikovaný polypropylen rovnovážnou komplianci J_{eO} 2,15 x 10^{-3} Pa^{-1} (pokus tečení v geometrii kužel – deska při 230 °C) a teplotě krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146) 131 °C.

Výroba směsí z nemodifikovaných propylenových polymerů A) a modifikovaných propylenových polymerů B)

V Collinově laboratorním dvojitém šnekovém extrudéru (průměr šneků 25 mm) a průchodem 4,0 kg/h se roztaví směs sestávající z 95,0 % hmotn. polypropylenového homopolymeru (A1) (index toku taveniny 2,4 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, stabilizovaná 0,1 % hmotn. tetrakis-[methylen–(3,5–di–terc.–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu, 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu a 5,0 % hmotn. modifikovaného propylenového polymeru B3) [obsah vázaného vinyltriethoxysilanu 1,1 %, index toku taveniny 1,05 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, rovnovážná kompliance J_{eO} 2,15 x 10^{-3} Pa^{-1} (pokus tečení v geometrii kužel – deska při 230 °C), teplota krystalizačního bodu (DSC) 131 °C] a při teplotě hmoty 245 °C a době setrvání 30 s je homogenizována a dvěma kruhovitými tryskami vytlačena, jako dva 3 mm tlusté provazy odebrána a po ztuhnutí ve vodní lázni je granulována. Granulát má index toku taveniny 2,1 g/10 min při 230 °C/2,16 kg.

Výroba polyolefinových tvarových dílů vstřikovým litím

Připravený granulát je zpracován ve vstřikovacím a licím stroji Ferromat–Millacron FM 60, který má třízónový šnek o délce šneku 22 D (D = průměr), při teplotě hmoty 225 °C a při teplotě nástroje 50 °C na normové vstřikové zkušební tyčinky podle normy DIN 16774.

U normových vstřikových zkušebních tyčinek byly zjištěny následující vlastnosti:

modul pružnosti E za ohybu: 1708 MPa (23 °C, ISO 178),
vrubová pevnost dle Charpyho: 6,55 kJ/m^2 (23 °C, ISO 179 1eA),
teplota krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146): 127,8 °C.

Příklad 16

Zhotovení modifikovaného propylenového polymeru B1)

Do vnitřku míchačky se naplní práškovitý polypropylenový kopolymer (index toku taveniny 0,9 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, střední průměr zrna 0,2 mm), 0,15 % hmotn. 2,6–dicyklopentyl–4–methylfenolu a 0,15 % hmotn. bis–2,2,6,6–tetramethyl–4–piperidylsebakátu a směs je inertním plynem pneumatiky dopravena do kazetového reaktoru 0,20 x 3,50 m se 4 integrovanými katodami nízkoenergetického urychlovače typu svazkových paprsků (energie 250 kEV, zářicí výkon 4 x 10 kW), a integrovaným vibračním zařízením, přičemž průchod činí při ozařovací teplotě 85 °C 3,1 kg/min.

Ozařovaná práškovitá směs je pak ve dvojitém šnekovitém extrudéru Werner & Pfleiderer 2SK54 za přidání 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitu za inertních podmínek při 235 °C granulována. Částečně modifikována polypropylenová směs má index toku taveniny 3,9 g/10 při 230 °C/2,16 kg a teplotu krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146) 126,5 °C.

Výroba směsi z nemodifikovaných propylenových polymerů A) a modifikovaných propylenových polymerů B)

V Collinově laboratorním dvojitém šnekovém extrudéru (průměr šneků 25 mm) při průchodnosti 4,0 kg/h je směs sestávající z 78,0 % hmotn. polypropylenového homopolymeru A1) (index toku

taveniny 2,4 g/10min při 230 °C/2,16 kg), stabilizována 0,1 % hmotn. tetrakis[methylen–(3,5–di–terc–butylhydroxyhydrocinnamat)]methanu a 0,1 % hmotn. tris–(2,4–di–terc–butylfenyl)fosfitem a 22,0 % hmotn. částečně modifikované polypropylenové směsi [index toku taveniny 3,9 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, teplota krystalizačního bodu (DSC) 126,5 °C] roztavena a při teplotě hmoty 240 °C a době setrvání 28 s homogenizována, dvěma kruhovitými tryskami vytlačena, jako dva 3 mm tlusté provazce odebrána a po ztuhnutí ve vodní lázni je granulována. Granulát má index toku taveniny 2,4 g/10 min při 230 °C/2,16 kg.

Výroby polyolefinových tvarových dílů vstřikovým litím

Vyrobený granulát je zpracován ve stroji pro vstřikování a lití Ferromatic–Millacron, který má třízónový šnek o délce šneku 22 D (D = průměr), za teploty hmoty 225 °C a při teplotě nástroje 50°C podle normy DIN 16774 na normové vstřikové zkušební tyčinky.

Na normových vstřikových zkušebních tyčinkách byly zjištěny následující vlastnosti:

modul pružnosti E v ohybu: 1797 MPa (23 °C, ISO 178),
vrubová pevnost podle Charpyho: 5,54 kJ/m^2 (23 °C, ISO 179 1eA),
teplota krystalizačního bodu (DSC, ISO 3146): 126,5 °C.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vyfukováním nebo vstřikovým litím vyrobené polyolefinové tvarové díly o zlepšené tepelné stálosti dílů a tuhosti, **vyznačující se tím**, že polyolefinové tvarové díly sestávají ze směsí 60 až 99,9 % hmotn. nemodifikovaných polypropylenových polymerů A a 40 až 0,1 % hmotn. modifikovaných propylenových polymerů B,

přičemž nemodifikované propylenové polymery a sestávají z

A1) za použití Ziegler–Nattových katalyzátorů nebo metalocenních katalyzátorů vyrobených propylenových polymerů, obzvláště s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_w ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 2 do 4,5, a/nebo kopolymerů z propylenu, ethylenu a/nebo kopolymerů z propylenu, ethylenu a/nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy o obsahu propylenu od 80,0 do 99,9 % hmotn. ve formě statistických kopolymerů, blokových kopolymerů a/nebo statistických blokových kopolymerů s indexy toku taveniny od 0,1 do 300 g/10 min při 230 °C/2,16 kg a/nebo

A2) polyolefinových směsí s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_w ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 2 do 6 a index toku taveniny od 1 do 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, které sestávají

A2.1) ze 60 až 98 % hmotn. krystalických kopolymerů z 85 až 99,5 % hmotn. propylenu a 15 až 0,5 % hmotn. ethylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy,

A2.2) ze 2 až 40 % hmotn. elastického kopolymeru z 20 až 70 % hmotn. ethylenu a 80 až 30 % hmotn. propylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy a/nebo

A3) co nejvíce amorfních polypropylenů nebo propylenových kopolymerů s podílem krystalického polypropylenu nebo krystalického propylenového kopolymeru pod 10 % hmotn., s tavicí entalpií pod 40 J/g a indexem toku taveniny 0,1 až 160 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, přičemž co nejvíce amorfního polypropylenu je homopolymerem propylenu a/nebo propylenovým kopolymerem z nejméně 80 % mol. propylenu a nejvýše 20 % mol. alespoň jednoho α–olefinu

obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy, a/nebo

A4) ataktických a/nebo syndiotaktických propylenových homopolymerů o teplotě tavení od 145 až 165 °C, viskozitě tavení přes 200 Pa.s při 190 °C, krystalizačním teplu od 16,72 do 41,8 J/g a rozpustném podílu v diethyletheru od 35 do 55 % hmotn.,

přičemž nemodifikované propylenové polymery A obsahují 0,01 až 2,5 % hmotn. stabilizátorů, 0,01 až 5 % hmotn. prostředků pro usnadnění zpracování a popřípadě 0,1 až 1 % hmotn. antistatika, 0,2 až 3 % hmotn. pigmentů, 0,05 až 1 % hmotn. nukleačních prostředků, 2 až 20 % hmotn. prostředků proti vzplanutí, vždy vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, jako pomocných látek, a/nebo popřípadě 3 až 40 % hmotn., vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, anorganického a/nebo organického plniva nebo vyztužující látky,

a přičemž modifikovanými propylenovými polymery B jsou modifikované propylenové homopolymery a/nebo propylenové kopolymery s indexy toku taveniny 0,05 až 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg a poměru mezní viskozity modifikovaného propylenového polymeru B k mezní viskozitě příslušného nemodifikovaného propylenového polymeru, který je co nejbližší střední hmotnostní molekulové hmotnosti od 0,20 do 0,95,

přičemž modifikovanými propylenovými polymery B jsou

B1) modifikované propylenové polymery, které byly vyrobeny zpracováním propylenových homopolymerů a/nebo kopolymerů z propylenu a ethylenu nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy, jakož i směsí jmenovaných propylenů

- s vícefunkčně ethylenicky nenasycenými monomery a/nebo
- s ionizačním zářením nebo radikály vznikajícími tepelným rozpadem, a/nebo

B2) modifikované polypropylenové polymery, které byly vyrobeny reakcí polypropylenů obsahujících zbytky kyseliny a/nebo zbytky anhydridů kyseliny s C_2 až C_{16}–diaminy a/nebo C_2 až C_{16}–dioleny a/nebo

B3) modifikované propylenové polymery, které byly vyrobeny hydrolytickou kondenzací polypropylenů obsahujících hydrolyzovatelné silanové skupiny.

2. Polyolefinové tvarové díly podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jsou vyrobeny zpracováním propylenových homopolymerů a/nebo kopolymerů z propylenu a ethylenu nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy, jakož i ze směsí jmenovaných polypropylenů s vícefunkčně ethylenicky nenasycenými monomery a propylenových polymerů B1 modifikovaných radikály vznikajícími tepelným rozpadem, přičemž kontinuálním způsobem vyrobené modifikované propylenové polymery jsou

1) polypropylenové částice ve formě prášku, granulátů nebo zrn o výhodné velikosti částic v oblast od 0,001 do 7 mm, které jsou z

1.1) propylenových homopolymerů, obzvláště propylenových homopolymerů s bimodálním rozdělením molekulové hmotnosti, střední hmotnostní molekulovou hmotnost M_w do 500 000 do 1 500 000 g/mol, střední číselnou molekulovou hmotností M_n od 25 000 do 100 000 g/mol a s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_w ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 5 do 60, které byly vyrobeny v reaktorové kaskádě za nasazení Ziegler–Nattových katalyzátorů nebo metalocenních katalyzátorů a/nebo byly vyrobeny z

1.2) z kopolymerů propylenu a ethylenu nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy, výhodně ze statistických propylenových kopolymerů, propylenových blokových kopolymerů, statistických propylenových blokových kopolymerů a/nebo elastomerních polypropylenů, nebo ze směsí jmenovaných modifikovaných polypropylenů,

které byly v kontinuálním mixéru smíchány s 0,05 až 3 % hmotn., vztaženo na vsazené polypropyleny, acylperoxidů, alkylperoxidů, hydroperoxidů, peroxykarbonátů a/nebo peresterů které

tvoří radikály vznikající tepelným rozpadem, jejichž tepelný rozpad je výhodně ukončen při teplotě pod 210 °C, a které popřípadě byly zředěny inertními rozpouštědly, za zahřátí na 30 až 100 °C, výhodně na 70 až 90 °C.

2) lehce těkavé bifunkční monomery, obzvláště C_4 až C_{10} dieny a/nebo C_7 až C_{10} divinylové sloučeniny, které jsou sorbovány polypropylenovými částicemi z plynné fáze, výhodně v kontinuálních průtokových mixérech, jakož kontinuálních absorbérech plyn–pevná látka při teplotě T od 20 °C do 120 °C, výhodně od 60 do 100 °C, a střední sorpční době $(tau)_s$ od 10 s do 1000 s, výhodně od 60 s až 600 s, přičemž v polypropylenových částicích bifunkčně nenasycených monomerů od 0,01 až do 10 % hmotn., výhodně od 0,05 až do 2 % hmotn. vztaženo na vsazené polypropyleny, načež

3) propylenové částice, v nichž byly acylperoxidy, alkylperoxidy, hydroperoxidy, peroxykarbonáty a/nebo perestery, které tvoří radikály vznikající tepelným rozpadem, a bifunkčně nenasycené monomery byly sorbovány, pod atmosférou inertního plynu a v těchto lehce těkavých bifunkčních monomerů při 110 až 210 °C v kontinuálně pracujících hnětačích nebo extrudérech, s výhodou extrudérech se dvěma šneky, byly roztaveny a přitom se na rozkladu tvořily radikály vznikající tepelným rozpadem,

4) tavenina potom byla ohřáta na 220 až 300 °C, přičemž nezreagované monomery a produkty rozkladu byly odstraněny a

5) tavenina byla granulována,

a při kroku 1) a/nebo 5) způsobu a/nebo před nebo během kroku 3) a/nebo 4) způsobu byly přidány jako další pomocné látky v množství 0,01 až 2,5 % hmotn. stabilizátorů, 0,1 až 1 % hmotn. antistatik, 0,2 až 3 % hmotn. pigmenty, 0,05 až 1 % hmotn. nukleační prostředky a/nebo 0,01 až 5 % hmotn. zpracovatelské pomocné prostředky, vztaženo na vsazený polypropylen.

3. Polyolefinové tvarové díly podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že modifikovanými propylenovými polymery B jsou modifikované propylenové polymery se střední hmotností molekulovou hmotností od 350 do 1500 kg/mol a rovnovážnou kompliancí J_{eo} od 1,2 do 12 Pa^{-1}.

4. Polyolefinové tvarové díly podle alespoň jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že vyfukovacím tvarováním zhotovené polyolefinové tvarové díly jsou láhve, dózy, nádrže na tekutiny, díly pro přívod tekutin, díly pro přívod vzduchu, vnitřní nádrže, zásobníky, skládací měchy, kryty, skříně, hrdla, tvarovky a/nebo transportní kufry, výhodně velkoobjemové vyfukovacím tvarováním zhotovené polyolefinové tvarové díly s objemy od 5 do 200 litrů, nebo pěnové polyolefinové tvarové díly s měrnými hmotnostmi pěny od 300 do 700 kg/m^3.

5. Způsob výroby polyolefinových tvarových dílů o zlepšené tepelné stálosti dílů a tuhosti, **vyznačující se tím**, že se směsi z 60 do 99,9 % hmotn. nemodifikovaných propylenových polymerů A s 40 až 0,1 % hmotn. modifikovaných propylenových polymerů B roztaví a homogenizují v hnětačích, výhodně v plastikačních jednotkách, za nasazení šneků s L/D od 15 do 33, při teplotách od 180 do 300 °C, přičemž taveniny se

1) extrudují kruhovými tryskami jako hadicové předlisky, vyfukováním ve vyfukovacím nástroji, temperovaném na 10 až 55 °C vytvarují na duté těleso a popřípadě v druhém vyfukovacím nástroji podrobí dodatečnému délkovému vytažení vytahovací raznicí a dalšímu radiálnímu vytažení vyfukovacím vzduchem, nebo

2) vstřikují do vstřikovaného a licího nástroje, temperovaného na 20 až 130 °C, za účelem zhotovení předtvarovky a po odebrání odtud, popřípadě výhodně za separátního temperování předtvarovky v kondicionérním nástroji na teploty od 80 do 160 °C, obzvláště při prvním přetvarování vyfukováním převedou ve vyfukovacím nástroji k vyfouknutí na duté těleso, popřípadě dotvarují výhodně za dodatečného délkového vytažení vytahovací raznicí, nebo

3) u vstřikovacích a licích nástrojů, výhodně z trojzónovými šneky o délce šneků od 18 do 24 D, popřípadě po provedeném ochlazení a granulaci při teplotách hmoty od 200 do 300 °C, výhodně od 240 do 270 °C, při vysokých vstřikovacích rychlostech a při teplotách nástrojů od 5 do 70 °C, výhodně od 20 do 50 °C, se zpracují na vstřikovým litím zhotovené tvarové díly, a

přičemž nemodifikované propylenové polymery A sestávají z

A1) za použití Ziegler–Nattových katalyzátorů nebo metalocenních katalyzátorů vyrobených propylenových homopolymerů, obzvláště s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_W ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 2 do 4,5, a/nebo kopolymerů z propylenu, ethylenu a/nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy o obsahu propylenu od 80,0 do 99,9 % hmotn. ve formě statistických kopolymerů, blokových kopolymerů a/nebo statistických blokových kopolymerů s indexy toku taveniny od 0,1 do 300 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, a/nebo

A2) polyolefinové směsi s poměrem střední hmotnostní molekulové hmotnosti M_w ke střední číselné molekulové hmotnosti M_n, M_w/M_n, od 2 do 6 a indexem toku taveniny od 1 do 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, která sestává z

A2.1) 60 až 98 % hmotn. krystalického kopolymeru, z 85 až 99,5 % hmotn. propylenu a 15 až 0,5 % hmotn. ethylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je linearní nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy,

A2.2) 2 až 40 % hmotn. elastického kopolymeru z 20 až 70 % hmotn. ethylenu a 80 až 30 % hmotn. propylenu a/nebo α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy, a/nebo

A3) co nejvíce amorfních polypropylenů nebo propylenových kopolymerů s podílem krystalického polypropylenu nebo krystalického propylenového kopolymeru pod 10 % hmotn., s tavicí entalpií pod 40 J/g a indexem toku taveniny 0,1 až 100 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, přičemž co nejvíce amorfním polypropylenem je homopolymer propylenu a/nebo kopolymer propylenu z nejméně 80 % mol. propylenu a nejvýše 20 % mol. alespoň jednoho α–olefinu obecného vzorce CH_2=CHR, kde R je lineární nebo rozvětvený alkylový zbytek se 2 až 8 uhlíkovými atomy a/nebo sestávají:

A4) z ataktických a/nebo syndiotaktických propylenových homopolymerů, o teplotě tavení 145 až 165 °C, viskozitě taveniny přes 200 Pa.s při 190 °C, krystalizační teplotě od 16,72 do 41,8 J/g a rozpustném podílu v diethyletheru od 35 % hmotn. do 55 % hmotn.,

a přičemž nemodifikované propylenové polymery A obsahují 0,01 až 2,5 % hmotn. stabilizátorů, 0,01 až 5 % hmotn. prostředků pro usnadnění zpracování a popřípadě 0,1 až 1 % hmotn. antistatik, 0,2 až 3 % hmotn. pigmentů, 0,05 až 1 % nukleačních prostředků a 2 až 20 % hmotn. prostředků proti vzplanutí, vždy vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, jakožto pomocných látek a/nebo popřípadě 3 až 40 % hmotn., vztaženo na součet nemodifikovaných propylenových polymerů A, anorganických a/nebo organických plniv a/nebo vyztužujících látek,

a přičemž modifikovanými propylenovými polymery B jsou modifikované propylenové homopolymery a/nebo propylenové kopolymery s indexy toku taveniny 0,05 až 40 g/10 min při 230 °C/2,16 kg, a poměrem modifikovaného propylenového polymeru B při mezní viskozitě a příslušného nemodifikovaného propylenového polymeru při mezní viskozitě, který je co nejbližší střední hmotnostní molekulové hmotnosti od 0,2 do 0,95,

přičemž modifikované propylenové polymery B jsou

B1) modifikovanými propylenovými polymery, které byly vyrobeny zpracováním propylenových homopolymerů a/nebo kopolymerů z propylenu a ethylenu nebo α–olefinů se 4 až 18 uhlíkovými atomy, jakož ze směsí jmenovaných polypropylenů

- s vícefunkčními ethylenicky nenasycenými monomery a/nebo
- s ionizačním zářením nebo radikály vznikajícími tepelným rozpadem, a/nebo

B2) modifikovanými propylenovými polymery, které byly vyrobeny reakcí zbytků kyseliny a/nebo skupiny anhydridů kyseliny obsahující polypropyleny s C_2 až C_{16}–diaminy a/nebo C_2 až C_{16} dioleny a/nebo

B3) modifikovanými propylenovými polymery, které byly vyrobeny hydrolytickou kondenzací polypropylenů obsahujících hydrolyzovatelné silanové skupiny.

6. Použití vyfukovacím tvarováním vyrobených polyolefinových tvarových dílů podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4 v obalovém průmyslu, obzvláště pro balení poživatin, chemikálií pro domácnost, olejů, kosmetik a farmaceutik, v automobilovém průmyslu, v průmyslu výroby přístrojů pro domácnost pro potřebu laboratoří a nemocnic a pro zahrádkářské a zemědělské nářadí.

7. Použití vstřikováním a lisováním vyrobených polyolefinových tvarových dílů podle alespoň jednoho z nároků 1 až 4 pro balení, výhodně pro balení farmaceutik a balení poživatin, pro transportní nádrže, jako i pro stavebnicové díly v automobilovém průmyslu, stavebnicové díly strojů, domácí přístroje, elektropřístroje a elektronické přístroje.

Konec dokumentu