

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235295**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421623**

(22) Data zgłoszenia: **17.05.2017**

(51) Int. Cl.

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

(54) **Kompozyt izotaktycznego polipropylenu o kontrolowanej szybkości krystalizacji
i polepszonych właściwościach optycznych oraz sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.11.2018 BUP 24/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

15.06.2020 WUP 07/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, IT

(72) Twórca(y) wynalazku:

MONIKA DOBRZYŃSKA-MIZERA, Poznań, PL

TOMASZ STERZYŃSKI, Poznań, PL

MARIA LAURA DI LORENZO, Caserta, IT

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak

PL 235295 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt izotaktycznego polipropylenu (iPP) z pochodnymi sorbitoli oraz związkami posiadającymi w swojej budowie grupy funkcyjne mogące oddziaływać z pochodnymi sorbitoli, w szczególności bezwodnika maleinowego.

Środki nukleujące wprowadzane są do osnowy polipropylenu w celu poprawy właściwości optycznych (transparentności) czy minimalizowania żółknięcia. Związki chemiczne, takie jak pochodne sorbitoli, stosowane do nukleacji poliolefin znane są m.in. z opisów patentowych US 2007/0249850, US 4016118, US 4314039, US 4371645, US 4954291, US 5049605.

Z opisu CN104761824 znana jest kompozycja polimerowa składająca się z 12 składników (pośród nich kopolimeru propylenu, który stanowi 57–58% wag., 6–7% wag. kompatybilizatora oraz 1–2% wag. środka nukleującego). Przedstawiona modyfikacja, według twórców, zapewnia uzyskanie materiału odpornego na korozję i starzenie, o podwyższonych właściwościach mechanicznych i dobrej kompatybilności. Kompozycja zawierająca składniki, które są ze sobą niemieszalne, wymaga zastosowania środka kompatybilizującego, jakim jest bezwodnik maleinowy. Jego dodatek zapewnia adhezję (spójność) między poszczególnymi składnikami kompozycji, co skutkuje polepszeniem właściwości wytrzymałościowych. Stosowany w rozwiązaniu środek nukleujący składa się z trzech substancji chemicznych, wśród których jedną stanowi pochodna sorbitolu. Jednak cel zastosowania środka nukleującego zawierającego pochodną sorbitolu nie został ujawniony.

Z opisu CN104592637 znany jest kompozyt, którego skład stanowi 50–60% wag. polipropylenu oraz 20–24% wag. talku, który nie jest kompatybilny z matrycą polipropylenową. Dodatek talku wymaga zastosowania kompatybilizatora, np. bezwodnika maleinowego, w celu polepszenia adhezji między wypełniaczem, a osnową. Poza wymienionymi powyżej komponentami, autorzy zastosowali osiem kolejnych. Nie wyjaśnili celu stosowania środka nukleującego. Zaproponowana modyfikacja ma zapewnić uzyskanie materiału bardziej odpornego na działanie promieni UV, łatwiejszego w przetwórstwie i odpornego na starzenie.

W stanie techniki z opisu WO2009/105083 znane jest również stosowanie pochodnych sorbitoli jako środków nukleujących z udziałem polihedralnych oligomerycznych silseskwiksianów (POSS).

Z opisu patentowego CN104610695A znany jest także sposób przygotowania przedmieszki na bazie polipropylenu do produkcji rur. Metoda według tego rozwiązania składa się z trzech etapów: pierwszy to mieszanie w stanie stopionym przez wytłaczanie 100 części polipropylenu szczepionego bezwodnikiem maleinowym z 5–7 częściami dibenzylideno-sorbitolu (DBS); drugim etapem jest dodanie, w innym procesie wytłaczania, DPA do systemu; trzeci etap obejmuje włączenie przedmieszki do polipropylenu podczas końcowego procesu produkcyjnego. Biorąc pod uwagę zastosowania przemysłowe, trzy etapowy proces produkcyjny wymaga dużego wysiłku, zużywa energię i generuje koszty. Ponadto matryca polipropylenowa poddawana wytłaczaniu trzykrotnie może ulec degradacji lub zostać znacznie zanieczyszczona. Powyższe może wpływać na właściwości mechaniczne produktów końcowych. Nadto zaproponowana w opisie CN104610695A kompozycja w zakresie ilości DBS, DPA i szczepionego bezwodnika maleinowego polipropylenu znacznie różni się do zaproponowanej według wynalazku.

W innym opisie patentowym CN103589058A przedstawiono metodę produkcji wzmocnionego kompozytu polipropylenowego o wysokiej sztywności i z przeznaczeniem do formowanych wtryskowo części pralek. Głównym wypełniaczem w kompozycji na bazie polipropylenu jest włókno szklane, które stanowi ok. 1/3 objętości. Opisana w CN103589058A kompozycja zawiera aż siedem różnych składników, a mianowicie polipropylen, bezwodnik maleinowy szczepiony na polipropylenie, włókno szklane, plastifikator, przeciwutleniacz, środek poślizgowy i pochodną sorbitolu, co czyni tę kompozycję złożoną i kosztowną w produkcji.

Rozwiązanie według wynalazku to kompozyt składający się z izotaktycznego polipropylenu, pochodnej sorbitolu oraz związku posiadającego w swojej budowie grupy funkcyjne mogące oddziaływać z pochodnymi sorbitoli, w szczególności bezwodnika maleinowego. Sorbitol podczas chłodzenia polipropylenu tworzy trójwymiarową strukturę fibrylarną, która prowadzi do szybszej krystalizacji polipropylenu. Dodatek bezwodnika maleinowego pozwala na regulowanie procesem krystalizacji polipropylenu. Z tego też powodu zastosowanie kompatybilizatora w wynalazku jest niestandardowe, tj. nie ma na celu poprawy spójności między składnikami kompozytu.

Przedmiotem wynalazku jest kompozyt izotaktycznego polipropylenu o kontrolowanej szybkości krystalizacji i polepszonych właściwościach optycznych, w którym osnowa polipropylenowa modyfikowana jest pochodnymi sorbitoli (środkami nukleującymi) w ilości od 0,01% wag. do 3% wag., korzystnie

0,2% wag. do 0,5% wag. oraz związkami posiadającym w swojej budowie grupy funkcyjne mogące oddziaływać z pochodnymi sorbitoli w ilości 0,5% wag. do 20% wag., korzystnie 5% wag. do 10% wag. (kompatybilizator). Przy czym, kompatybilizator stanowi bezwodnik maleinowy szczepiony na polipropylenie (MAPP).

Pochodne sorbitoli stanowią dibenzylidenosorbitol (DBS), bis(p-etylobenzylideno)sorbitol (EDBS), 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetylobenzylideno)sorbitol (DMDBS) lub 1,2,3-tridesoksy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylofenylo)metyleno]nonitolosorbitol (NX8000). Dopuszczalne jest przy tym stosowanie jednego lub większej liczby w/w środków nukleujących.

Kompatybilizator stanowiący bezwodnik maleinowy szczepiony na polipropylenie, dodawany jest do polipropylenu (kompozytu) w ilości 0,5% wag. do 20% wag., a ilość bezwodnika maleinowego w kompatybilizatorze wynosi między 0,5% wag. a 3% wag.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób otrzymywania kompozytu izotaktycznego polipropylenu o kontrolowanej szybkości krystalizacji i polepszonych właściwościach optycznych. W sposobie tym:

- środek nukleujący w postaci pochodnych sorbitoli w ilości od 0,01% wag. do 3% wag., korzystnie 0,2% wag. do 0,5% wag.;
- kompatybilizator w postaci związku posiadającego w swojej budowie grupy funkcyjne mogące oddziaływać z pochodnymi sorbitoli w ilości 0,5% wag. do 20% wag., korzystnie 5% wag. do 10% wag. stanowiący bezwodnik maleinowy szczepiony na polipropylenie;
- oraz w pozostałej ilości polipropylen

miesza się wstępnie w stanie stałym. Następnie miesza się w stanie stopionym w temperaturze powyżej temperatury topnienia polipropylenu od 165°C do 280°C, korzystnie 185°C do 220°C, korzystnie w czasie do 10 min. Po czym otrzymaną mieszaninę poddaje się chłodzeniu. Mieszanie może być realizowane dowolnie - do przykładowych mieszalników zalicza się: gniotowniki, wytłaczarki, wtryskarki, mieszalniki periodyczne, ciągłe, itp.

Temperatura topienia polipropylenu różni się w zależności od jego rodzaju i masy cząsteczkowej. Stosowane temperatury topienia nie powinny powodować degradacji materiału. Czas mieszania dobierany jest w zależności od ilości tworzywa i dodatków, zastosowanych wartości ścinania i innych parametrów, jednak zwykle nie przekracza 10 min. Po zakończeniu procesu, uzyskana mieszanina jest chłodzona, a między grupami funkcyjnymi sorbitolu i bezwodnika maleinowego zachodzą oddziaływania wpływające na krystalizację osnowy polipropylenowej. Kompozyt może być dowolnie kształtowany przy zastosowaniu konwencjonalnych metod i urządzeń, takich jak granulowanie, cięcie, itp.

Środek nukleujący stanowią dibenzylidenosorbitol (DBS), bis(p-etylobenzylideno)sorbitol (EDBS), 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetylobenzylideno)sorbitol (DMDBS) lub 1,2,3-tridesoksy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylofenylo)metyleno]nonitolosorbitol (NX8000). Dopuszczalne jest przy tym stosowanie jednego lub większej liczby w/w środków nukleujących.

Kompatybilizator stanowiący bezwodnik maleinowy szczepiony na polipropylenie, dodawany jest do polipropylenu (kompozytu) w ilości 0,5% wag. do 20% wag., a ilość bezwodnika maleinowego w kompatybilizatorze wynosi między 0,5% wag. a 3% wag.

Oddziaływania między kompatybilizatorem i środkiem nukleującym pozwalają na kontrolę procesu krystalizacji iPP podczas chłodzenia stopu. Proces krystalizacji kompozytów polipropylenu może być lepiej kontrolowany w porównaniu z kompozycjami zawierającymi sam sorbitol lub bezwodnik maleinowy.

Środki nukleujące ulegają rozpuszczaniu w stopionym polipropylenie, a podczas chłodzenia wytwarzają sieć fibryli, która jest miejscem początku wzrostu sferolitów. W rezultacie w strukturze nukleowanego polimeru obserwuje się wzrost gęstości nukleacji, przez co powstaje większa ilość sferolitów o mniejszej średnicy. To zjawisko przyczynia się do polepszenia właściwości optycznych osnowy polipropylenowej, w szczególności transparentności. Ponadto, dodatek środków nukleujących skutkuje wzrostem temperatury krystalizacji, co jest istotne z punktu widzenia przetwórstwa. Jest to zaletą w procesie wtryskiwania, jako że przesunięcie procesu krystalizacji w kierunku wyższych temperatur pozwala na skrócenie cyklu przetwórczego i obniżenie kosztów produkcji. Jednak w przypadku wytłaczania efekt ten jest wadą, ponieważ wzrost temperatury krystalizacji, a więc procesu tworzenia i porządkowania struktury krystalicznej ogranicza możliwość produkcji wyrobów wysokoorientowanych, takich jak folie czy włókna. Orientacja makrocząsteczkowa, prowadząca do anizotropii właściwości wyrobów następuje na skutek rozciągania, które może być realizowane wyłącznie przed rozpoczęciem krystalizacji. Dlatego

jeśli rozpoczęcie procesu krystalizacji następuje w podwyższonej temperaturze, możliwość uzyskania stanu wysokiej orientacji w wyniku rozciągania polimeru jest ograniczona.

Uzyskanie większych stopni rozciągnięcia nukleowanego polipropylenu jest możliwe poprzez dodanie do kompozycji bezwodnika maleinowego szczepionego na polipropylenie.

Grupy funkcyjne kompatybilizatora i pochodnej sorbitolu zdolne są do tworzenia indywiduów chemicznych (adduktów), na skutek oddziaływań międzycząsteczkowych. Dodatek kompatybilizatora do osnowy polipropylenowej nukleowanej sorbitolem pozwala na uzyskanie efektu krystalizacji w temperaturze niższej w porównaniu z kompozycją zawierającą wyłącznie sorbitol, zachowując przy tym charakterystyczny dla dodatku sorbitolu efekt klaryfikujący polipropylenie. To z kolei umożliwia produkcję wyrobów na bazie polipropylenu o polepszonych właściwościach optycznych (przeźroczystości) i korzystnych anizotropowych właściwościach mechanicznych.

Właściwości kompozytu według wynalazku w przykładowych realizacjach przedstawiono na rysunku w postaci wyników badań, spośród których fig. 1 przedstawia krzywe egzotermiczne uzyskane w badaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) dla polipropylenu i jego kompozytów, gdzie maksima wyznaczają temperatury krystalizacji osnowy polipropylenowej; fig. 2 przedstawia krzywe lepkości zespolonej w funkcji temperatury wyznaczone w badaniach reologicznych płytka-płytką w trybie oscylacji dla polipropylenu i jego kompozytów (przebiegi krzywych wyznaczają początek procesu krystalizacji sieci fibrylarnej sorbitolu oraz osnowy polipropylenowej); a fig. 3 przedstawia wartości zamglenia dla polipropylenu i jego kompozytów (niższe wartości świadczą o zwiększeniu transparentności próbki).

P r z y k ł a d I:

Wytworzono kompozyt polipropylenu (iPP) zawierający 0,25% wag. 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetylobenzylideno)sorbitolu (DMDBS) oraz 5% wag. bezwodnika maleinowego szczepionego na polipropylenie (MAPP), zawierającego w swojej strukturze 0,5% bezwodnika maleinowego. Zastosowano dwuetapowy proces mieszania. Pierwszy etap składał się z mieszania w stanie stałym proszków DMDBS, MAPP oraz iPP. Kolejnym etapem było wymieszanie składników w stanie stopionym. Proces wytłaczania przeprowadzono na wytłaczarce dwuślimakowej w temperaturze 200°C przy prędkości obrotowej ślimaka równej 100 obr/min. Wytłoczyna została ochłodzona w powietrzu i pocięta przy użyciu granulatora nożowego. Temperatury krystalizacji osnowy polipropylenowej oraz sieci fibrylarnej sorbitolu i wartości zamglenia przedstawiono na fig. 1–3.

P r z y k ł a d II:

Wytworzono kompozyt polipropylenu (iPP) zawierający 0,25% wag. 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetylobenzylideno)sorbitolu (DMDBS) oraz 10% wag. bezwodnika maleinowego szczepionego na polipropylenie (MAPP), zawierającego w swojej strukturze 0,5% bezwodnika maleinowego. Zastosowano dwuetapowy proces mieszania. Pierwszy etap składał się z mieszania w stanie stałym proszków DMDBS, MAPP oraz iPP. Kolejnym etapem było wymieszanie składników w stanie stopionym. Proces wytłaczania przeprowadzono na wytłaczarce dwuślimakowej w temperaturze 200°C i prędkości obrotowej ślimaka równej 100 obr/min. Wytłoczyna została ochłodzona w powietrzu i pocięta przy użyciu granulatora nożowego. Temperatury krystalizacji osnowy polipropylenowej oraz sieci fibrylarnej sorbitolu i wartości zamglenia przedstawiono na fig. 1–3.

Kompozyt polipropylenu według wynalazku może być przetworzony w celu uzyskania płyt, folii, wyprasek, rur, włókien, i innych. Najkorzystniejsze jest zastosowanie kompozycji do produkcji folii i włókien. Wymiary wyrobów mogą się różnić w zależności od ostatecznego zastosowania wyrobu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyt izotaktycznego polipropylenu o kontrolowanej szybkości krystalizacji i polepszonych właściwościach optycznych, **znamienny tym**, że osnowa izotaktycznego polipropylenu zmodyfikowana jest pochodnymi sorbitoli w ilości od 0,01% wag. do 3% wag., korzystnie 0,2% wag. do 0,5% wag. oraz związkami posiadającym w swojej budowie grupy funkcyjne mogące oddziaływać z pochodnymi sorbitoli w ilości 0,5% wag. do 20% wag., korzystnie 5% wag. do 10% wag. – kompatybilizator stanowiący bezwodnik maleinowy szczepiony na polipropylenie, dodawany do polipropylenu w ilości 0,5% wag. do 20% wag., przy czym ilość bezwodnika maleinowego w kompatybilizatorze wynosi między 0,5% wag. a 3% wag., a pochodne sorbitoli stanowią dibenzylidenosorbitol (DBS), bis(p-etylobenzylideno)sorbitol

- (EDBS), 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetylobenzylideno)sorbitol (DMDBS) lub 1,2,3-tridesoksy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylofenylo)metyleno]nonitolosorbitol (NX8000) lub ich mieszanina.
2. Sposób otrzymywania kompozytu izotaktycznego polipropylenu o kontrolowanej szybkości krystalizacji i polepszonych właściwościach optycznych, **znamienny tym**, że środek nukleujący w postaci pochodnych sorbitoli takich jak dibenzylidenosorbitol (DBS), bis(p-etylobenzylideno)sorbitol (EDBS), 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimetylobenzylideno)sorbitol (DMDBS) lub 1,2,3-tridesoksy-4,6:5,7-bis-O-[(4-propylofenylo)metyleno]nonitolosorbitol (NX8000), w ilości od 0,01% wag. do 3% wag., korzystnie 0,2% wag. do 0,5% wag., kompatybilizator w postaci związku posiadającego w swojej budowie grupy funkcyjne mogące oddziaływać z pochodnymi sorbitoli w ilości 0,5% wag. do 20% wag., korzystnie 5% wag. do 10% wag. stanowiący bezwodnik maleinowy szczepiony na polipropylene oraz w pozostałej ilości polipropylene miesza się wstępnie w stanie stałym, a następnie miesza się w stanie stopionym w temperaturze powyżej temperatury topnienia polipropylenu od 165°C do 280°C, korzystnie 185°C do 220°C, korzystnie w czasie do 10 min, po czym otrzymaną mieszaninę poddaje się chłodzeniu, przy czym bezwodnik maleinowy szczepiony na polipropylene, dodawany jest do polipropylenu w ilości 0,5% wag. do 20% wag., a ilość bezwodnika maleinowego w kompatybilizatorze wynosi między 0,5% wag. a 3% wag.

Rysunki

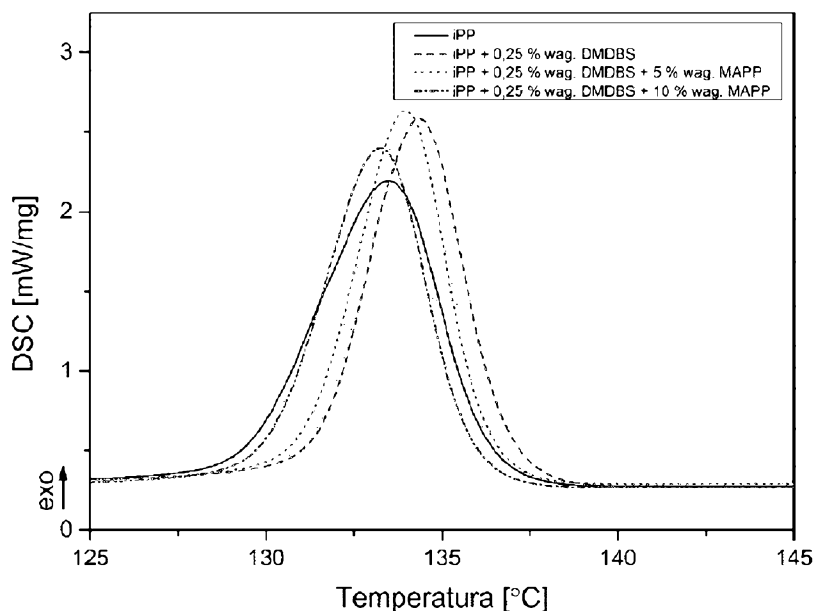


fig. 1

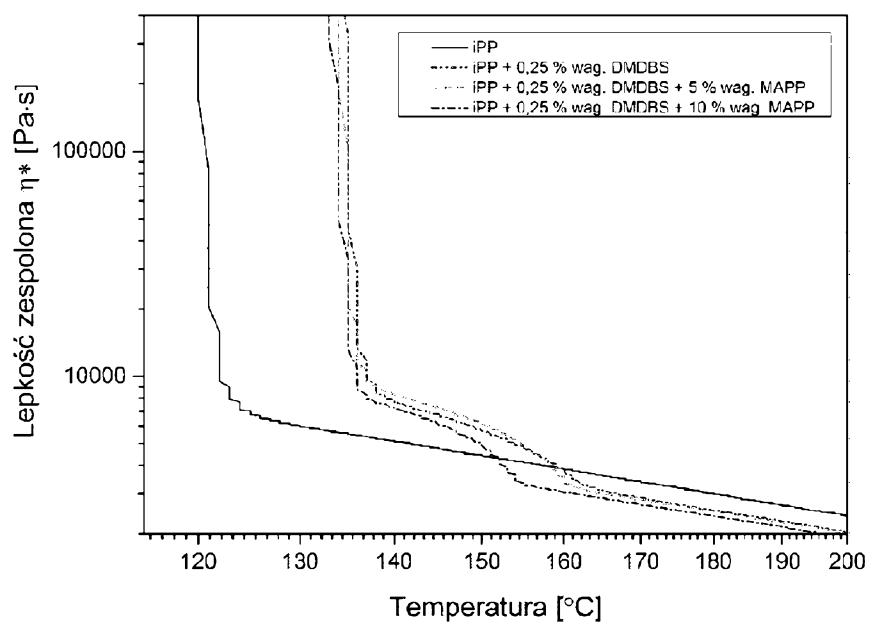


fig. 2

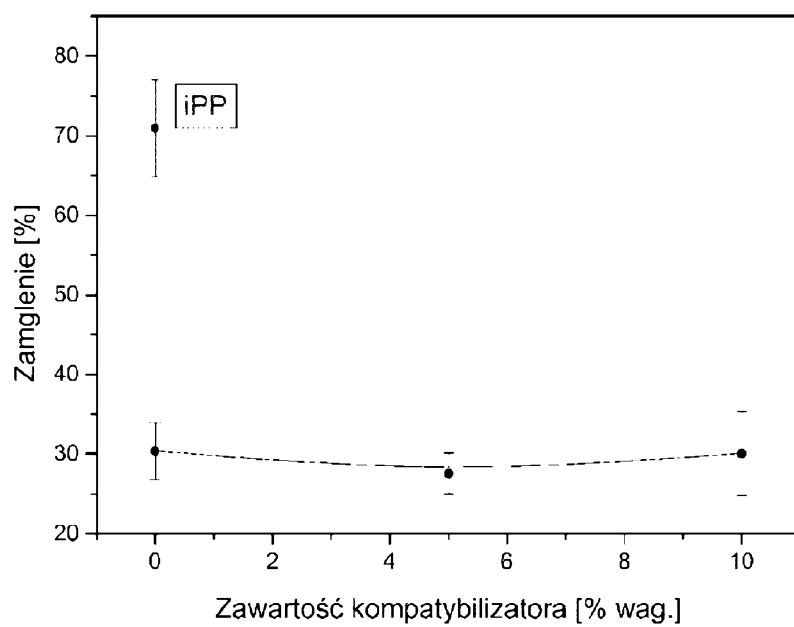


fig. 3