



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

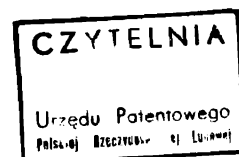
Int. Cl.³ C08L 67/06

Zgłoszono: 02.12.80 (P. 228239)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 16.10.81

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1985



Twórcy wynalazku: Irena Strumik, Andrzej Błędzki, Wacław Królikowski,
Zbigniew Czech, Maciej Gardziński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Szczecińska,
Szczecin (Polska)

Tłoczywo poliestrowe polimeryzujące o zmniejszonym skurczu prasowniczym

Przedmiotem wynalazku jest tłoczywo poliestrowe polimeryzujące o zmniejszonym skurczu prasowniczym, mające zastosowanie do wyrobu konstrukcyjnych elementów przemysłowych, konstrukcyjno–izolacyjnych oraz ogólnego stosowania, zwłaszcza w przemyśle elektromaszynowym.

W celu uzyskania różnych specjalnych właściwości tłoczywa, odpowiadających poszczególnym dziedzinom stosowania jak również ze względów ekonomicznych, stosuje się jako składniki tłoczyw różne dodatki specjalne.

Znane dotychczas tłoczywa poliestrowe stosowane do wyrobu konstrukcyjnych elementów przemysłowych i konstrukcyjno–izolacyjnych, składają się z poliestru nienasyconego, monomeru i/lub oligomeru sieciującego, polimeru modyfikującego, napelniaczy, utwardzaczy oraz innych dodatków specjalnych, jak pigmenty, środki antyadhezyjno–smarujące i środki zmniejszające palność.

W celu zmniejszania skurczu prasowniczego wprowadza się do tłoczyw polimery modyfikujące, najczęściej polimery termoplastyczne.

W znanym z belgijskiego opisu patentowego nr 700 910 tłoczywie, jako polimer modyfikujący zastosowano polimetakrylan metylu.

Tłoczywo znane z opisu patentowego RFN nr 1 953 062 zawiera polimer modyfikujący w postaci polimeru akrylowego. W innym opisie patentowym RFN nr 2 104 575 opisano tłoczywo zawierające w swym składzie modyfikujący polimer w postaci polioctanu winylu lub kopolimerów octanu winylu.

Z opisu patentowego RFN nr 2 408 898 i powołanych tam opisów, a w szczególności z opisów RFN nr 1 817 575 i 1 192 820 powołanych w wymienionym opisie znane są modyfikowane tworzywa poliestrowe na bazie poliestrów nienasyconych, zawierające jako modyfikatory poliolefiny, a w szczególności polipropylen. W cytowanych opisach patentowych opisano również różne sposoby wprowadzania modyfikujących polimerów także w postaci roztworów lub w postaci spęcznionej.

W znanym z polskiego opisu patentowego nr 103 575 tłoczywie poliestrowym jako polimery modyfikujące stosuje się cięte włókna poliuretanowe o grubości 50 do 5 000 dtex i długości nie większej niż 8 cm, formowane z polimeru otrzymanego w wyniku poliaddycji dwuizocyjanianów, makrodioli o masie cząsteczkowej od 62 do 4 000 i małowcząsteczkowych dwufunkcyjnych przedłużaczy łańcucha zdolnych do reakcji z grupą izocyjanianową.

Tłoczywo poliestrowe znane z opisu patentowego PRL nr 109 023 zawiera modyfikujący w postaci polihydroksyestru o średniej masie cząsteczkowej od 2 500 do 25 000. Stosowany polihydroksyester jest produktem reakcji poliestru liniowego zakończonego przeważnie grupami karboksylowymi o średniej masie cząsteczkowej od 800 do 4 000, z żywicą epichlorohydrynowo-dianową o liczbie epoksydowej od 0.10 do 0.59 gramorównoważników/ 100 g lub dwuepoksydem alifatycznym lub cykloalifatycznym.

Niedogodnością stosowania znanych polimerów modyfikujących jest konieczność wprowadzenia ich do tłoczyw najczęściej w postaci roztworów lub dyspersji styrenowych, które podczas przechowywania ulegają rozwarstwieniu i wykazują małą stabilność, samo przygotowanie roztworów jest natomiast długotrwałe i uciążliwe ze względu na ich znaczną lepkość, co wymaga stosowania odpowiednich mieszalników oraz podwyższonej temperatury, która stwarza możliwość niepożądanego polimeryzacji styrenu.

Niedogodnością stosowania modyfikatora polilefinowego w postaci polipropylenu jest występująca zmienność właściwości fizycznych, uwarunkowana zmiennym składem izomerów polipropylenu w jego odmianach handlowych, a w szczególności udziałem w mieszaninie izomeru syndiotaktycznego, którego zawartość w zależności od sposobu wytwarzania polipropylenu jest różna.

Celem wynalazku jest daleko idące wyeliminowanie wspomnianych niedogodności przez wprowadzenie do tłoczywa poliestrowego nowego składnika modyfikującego zmniejszającego skurcz prasowniczy.

Nieoczekiwnie stwierdzono, że jeśli do tłoczyw, których podstawowym składnikiem jest polimer sieciujący oraz inne składniki tłoczywotwórcze, wprowadzi się jako polimer modyfikujący spolimeryzowane olefiny w postaci mieszaniny izomerów polipropylenu izotaktycznego i ataktycznego, uzyska się tłoczywo poliestrowe o małym skurczu prasowniczym przy jednoczesnym zachowaniu pozostałych korzystnych właściwości fizyko-chemicznych.

Tłoczywo poliestrowe polimeryzujące według wynalazku o zmniejszającym skurcz prasowniczym składające się z poliestru nienasyconego, monomeru i/lub oligomeru sieciującego, polimeru modyfikującego, napelniaczy, utwardzacza oraz zawierające inne dodatki jak na przykład pigmenty, środki antyadhezyjno-smarujące, środki zmniejszające palność, zawiera jako polimer modyfikujący spolimeryzowane olefiny w ilości od 0,1 do 30 części wagowych na 100 części wagowych tłoczywa, w postaci mieszaniny polipropylenu o budowie izotaktycznej i ataktycznej.

W celu uzyskania tłoczywa, proszek polimeru modyfikującego rozpuszcza się w roztworze żywicy poliestrowej i/lub w rozpuszczalnikach organicznych albo w monomerze sieciującym. Polimer modyfikujący może być też użyty w postaci spęcnionej w roztworze żywicy poliestrowej i/lub rozpuszczalnikach organicznych albo w monomerze sieciującym. Może także być wprowadzany bezpośrednio do tłoczywa bez uprzedniego rozpuszczania czy spęcniania w rozpuszczalnikach organicznych, roztworze żywicy poliestrowej czy w monomerze sieciującym, najdogodniej w postaci silnie rozdrobnionej.

Zaletą tłoczywa według wynalazku jest nieznaczny skurcz prasowniczy, oraz korzystne właściwości fizyko-chemiczne i mechaniczne. Wypraski uzyskiwane z tłoczywa dokładnie odwzorowują kształt formy, posiadają gładką powierzchnię i połysk. Właściwości mechaniczne i elektroizolacyjne wyprasek nie ulegają zmianie nawet po długotrwałym przechowywaniu tłoczywa.

Dalszą zaletą tłoczwa według wynalazku jest łatwość prowadzenia i komponowania polimeru modyfikującego z poszczególnymi składnikami tłoczywotwórczymi.

Inną korzystną zaletą tłoczywa jest możliwość prowadzenia procesu przygotowania tłoczywa w warunkach normalnych, gdyż operacja komponowania polimeru modyfikującego nie wymaga podwyższonej temperatury.

Problem konieczności stabilizacji termicznej i tlenowej polimeru modyfikującego nie występuje w tłoczywie według wynalazku, gdyż cały proces komponowania tłoczywa prowadzi się w warunkach normalnych, a czynnikiem dodatkowo przeciwdziałającym utlenianiu polimeru jest obecność monomeru i/lub oligomeru sieciującego.

Tłoczywo według wynalazku można przetwarzać znanymi technikami przetwórstwa, takimi jak: prasowanie, wtrysk, wytłaczanie i inne.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony podanymi niżej przykładami jego wykonania.

Przykład I. W mieszalniku zetowym umieszczono 3 000 g 65% styrenowego roztworu poliestru nienasyconego, 800 g 75% roztworu styrenowego polipropylenu w postaci mieszaniny polimeru o budowie izotaktycznej oraz ataktycznego zawierającej 30% wagowych izomeru izotaktycznego i stanowiącej 5 procent modyfikującego polimeru, 30 g nadbenzoesanu trzeciorzędowego butylu, 150 g stearynianu cynkowego, 20 g tlenku magnezowego, 2 000 g ciętego włókna szklanego o długości 6 mm oraz 4 000 g kredy strąconej. Składniki mieszano aż do uzyskania mieszaniny jednorodnej. Tak otrzymaną masę poddano następnie dojrzewaniu przez okres 72 godzin. Po procesie dojrzewania masę tę poddano formowaniu w temperaturze 423 K pod ciśnieniem 15 MPa przy czasie formowania 1 min/1 mm grubości wypraski.

Otrzymane wypraski mają mały skurcz prasowniczy wynoszący 0,18%, równą gładką powierzchnię o wyraźnym odcieniu i połysku. Zamierzona wytrzymałość na rozciąganie wyniosła 46 MPa, wytrzymałość na zginanie 118 MPa, moduł sprężystości 5,9 GPa.

Przykład II. Do mieszalnika zetowego załadowuje się: 3 200 g 65 procentowego styrenowego roztworu poliestru nienasyconego, 950 g mieszaniny polipropylenu izotaktycznego i ataktycznego zawierającej 30% wagowych polipropylenu izotaktycznego, 30 g nadbenzoesanu trzeciorzędowego butylu, 150 g stearynianu cynkowego, 20 g tlenku magnezowego, 2 000 g ciętego włókna szklanego o długości 6 mm, 2 000 g kredy strąconej, 1 650 g kaolinu.

Składniki te miesza się dokładnie a następnie otrzymaną masę pozostawia do dojrzewania na około 100 godzin. Po procesie dojrzewania tłoczywo poddawano formowni w temperaturze 423 K pod ciśnieniem 12 MPa, przy czasie formowania 1 min/1 mm grubości wypraski. Otrzymane wypraski mają skurcz prasowniczy wynoszący 0,16%, równą i gładką powierzchnię oraz dobre właściwości mechaniczne i elektro-izolacyjne, porównywalna z właściwościami podanymi w przykładzie I.

Przykład III. Do mieszalnika zetowego załadowuje się 3 000g 65% styrenowego roztworu poliestru nienasyconego, 600 g mieszaniny polipropylenu izotaktycznego i ataktycznego zawierającego 30% wagowych polipropylenu izotaktycznego, 20 g tlenu magnezowego, 2 000 g ciętego włókna szklanego o długości 6 mm, 30 g nadbenzoesanu trzeciorzędowego butylu 2 000 g kredy strąconej, 2 050 g kaolinu i 300 g bieli tytanowej.

Po dokładnym wymieszaniu tłoczywo pozostawiono na około 100 godzin do dojrzewania po czym prasowano w temperaturze 423 K pod ciśnieniem 12 MPa przy czasie formowania 1 min/1 mm grubości wypraski.

Skurcz prasowniczy otrzymanych wyprasek wyniósł 0,12 procenta. Wytrzymałość na rozciąganie 52 MPa, wytrzymałość na zginanie 128 MPa, moduł sprężystości 5,9 GPa.

Zastrzeżenie patentowe

Tłoczywo poliestrowe polimeryzujące o zmniejszonym skurczu prasowniczym składające się z poliestru nienasyconego, monomeru i/lub oligomeru sieciującego, polipropylenu jako polimeru modyfikującego, napelniaczy, utwardzacza oraz zawierające inne dodatki jak pigmenty, środki antyadhezyjno-smarujące, środki zmniejszające palność, **znamiennie tym**, że jako polipropylen zawiera na 100 części wagowych tłoczywa od 0,1 do 30 części wagowych mieszaniny polipropylenu o budowie izotaktycznej i ataktycznej.