



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.73 (P. 198199)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.².

C08L 23/06
//23/10
83/00
77/00
69/00
71/00
67/00
C08J 3/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

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

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

**Sposób wytwarzania mieszanin termoplastycznych
o zwiększonej sztywności**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszanin polimerów termoplastycznych o zwiększonej sztywności i udarności oraz polepszonej odporności cieplnej i chemicznej przy zachowaniu niezmienności, lub nawet lepszej przetwarzalności. Otrzymane w sposobie według wynalazku mieszaniny termoplastów odznaczają się ponadto dobrymi własnościami barierowymi.

Znane dotychczas sposoby ulepszania własności użytkowych polimerów termoplastycznych, polegają na dodaniu do tych polimerów wypełniaczy nieorganicznych np. krzemionki, kredy, lub wypełniaczy organicznych np. celulozy, pyłu drzewnego, usieciowanych i rozdrobnionych polimerów oraz innych niż podstawowy, polimerów termoplastycznych. Stosowanie wypełniaczy organicznych, lub nieorganicznych wymaga z reguły kosztownej i energochłonnej preparacji i sporządzania przedmieszek. W przypadku mieszanin polimerów termoplastycznych znane są takie układy jak: polietylen i polipropylen ataktyczny, polietylen i kopolimer etylen — buten, polietylen i poliamid, polipropylen i poliwęglan, polichlorek winylu i poliwęglan i inne. Wadą tych z reguły dwuskładnikowych mieszanin jest jednostronność skutków modyfikacji, przejawiająca się w polepszeniu jednej cechy użytkowej, kosztem pogorszenia innej, najczęściej przetwarzalności.

Okazało się, że można otrzymać polimery termoplastyczne o zwiększonej sztywności i udarności oraz

2

lepszej odporności cieplnej i chemicznej, odznaczające się przy tym dobrą przetwarzalnością przez wytworzenie mieszaniny polietylenu z innym termoplastem na drodze modyfikacji reologicznej w stanie stopionym, w obecności dodatku polimeru krzemowo-organicznego i/lub izotaktycznego polipropylenu jako środków mikroheterogenizujących.

Mikroheterogeniczność wywołana dodatkiem polimeru krzemowo-organicznego i/lub polipropylenu polega na utworzeniu w stopionej mieszaninie, znajdującej się w polu oddziaływań reologicznych, nadcząsteczkowych struktur aglomeracyjnych. Przedmiotowe struktury nadcząsteczkowe istotnie polepszają przetwarzalność, oraz synregistycznie wzmacniają zamierzony skutek sporządzania mieszanin polimerów termoplastycznych, to jest poprawę własności użytkowych np. udarności, odporności cieplnej i chemicznej.

W sposobie według wynalazku do polietylenu w stanie stopionym dodaje się polimer krzemorganiczny w ilości do 15% wagowych w stosunku do polietylenu i/lub izotaktyczny polipropylen w ilości do 35% wagowych w stosunku do polietylenu, oraz w zależności od kierunku zastosowania i zamierzonego efektu modyfikacji dodaje się inne polimery termoplastyczne.

Jako polimery termoplastyczne polepszające właściwości użytkowe w sposobie według wynalazku stosuje się poliamidy, poliwęglany, politereftalan etylu, polihydroksyeter i kopolimer polipro-

pylen — poliamid oraz politlenek fenyleny i jego kopolimery. Wymienione polimery termoplastyczne dodaje się do stopionego polietylenu w postaci stałej, rozdrobnionej i/lub w stanie stopionym, w ilości 65–90% wagowych w stosunku do polietylenu, jeśli głównym skutkiem zastosowania sposobu według wynalazku ma być obniżenie minimalnej temperatury stosowania, to jest polepszenie mrozoodporności, podniesienie uduchności i poprawa odporności chemicznej przy zachowaniu dobrej przetwarzalności.

Mieszanie wszystkich składników można prowadzić w typowej instalacji do homogenizacji i barwienia, techniką stapiania podczas mieszania dyspergującego, po którym następuje mieszanie w stanie stopionym. Szczególnie przydatne dla realizacji sposobu według wynalazku okazały się wysoko-temperaturowe mieszalniki dwustopniowe, składające się z szybkoobrotowego mieszalnika intensywnego, lub mieszalnika dyspergująco-rozcieńającego, sprzężonego poprzez kanał wyposażony w otwieralny układ regulacji nacisku na mieszany materiał z mieszalnikiem ślimakowym np. wytłaczarką, zakończonym sitem spiętrzającym lub zaworem dławiącym i granulatorem.

Mieszanie może być także prowadzone w wytłaczarkach ślimakowych, zagniatarkach i wytłaczarkach ze strefą intensywnego mieszania. Otrzyma-
 10
 15
 20
 25
 30

ne sposobem według wynalazku polimery termoplastyczne stanowią materiał wyjściowy do wytwarzania różnych wyrobów wszystkimi znanymi technikami wytłaczania lub wtrysku. Ze względu na mikroheterogeniczność mieszanin otrzymanych sposobem według wynalazku, polegającą na zachowaniu struktur nadcząsteczkowych w stanie stopionym, przedmiotowe mieszaniny wymagają niższych temperatur i ciśnień w procesach przetworstwa.

Do przetworstwa mieszanin polimerów termoplastycznych otrzymanych sposobem według wynalazku stosuje się typowe maszyny przetwórcze np. wytłaczarki ślimakowe, wtryskarki tłokowe i ślimakowe.

Przedmiot wynalazku jest bliżej zilustrowany przykładami wykonania.

Przykład I. 1 kg polietylenu o gęstości, $d_{25}^4 = 0,918 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{250^\circ/2,16 \text{ kg}} = 2,0 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Politen I 020/GO, miesza się z 0,65 kg poliamidu 6 o temperaturze topnienia, $T_{top} = 210^\circ\text{C}$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{250^\circ/2,16 \text{ kg}} = 5 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Tarnamid T27 z 0,2 kg polipropylenu izotaktycznego o gęstości, $d = 0,901 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190^\circ/5 \text{ kg}} = 12 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Malen S 601, z 0,005 kg polidwumetylosiloksanu i z 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 235°C przez 10 minut, a następnie granuluje. Otrzymano 1,85 kg mieszaniny polimerów termoplastycznych o wskaźniku szybkości płynięcia $WSP_{250^\circ/2,16 \text{ kg}} = 5,5 \text{ g/10 min}$, granicy plastyczności, $R_{pl} = 570 \text{ kG/cm}^2$, krytycznej szybkości ścinania, $V_{kr} = 62,0 \text{ s}^{-1}$ i mrozoodporności, $T_F = -50^\circ\text{C}$.

Odznacza się ona dużą odpornością na benzynę i oleje, zmniejszoną przepuszczalnością gazów, par i cieczy. Z otrzymanej mieszaniny tworzyw termoplastycznych wytłaczano folie, rury, płyty oraz wytłaczano i rozdmuchiwano pojemniki i butelki. Uzyskano także wyroby wtryskowe, jak pierścienie, wieczka, uszczelki odporne na oleje i benzynę. Dzięki dużej sztywności grubość ścianek wyrobów zmniejszono o 30% a uduchność wzrosła o 45%.

Przykład II. 1 kg polietylenu o charakterystyce jak w przykładzie I, o nazwie handlowej Petrolen I 020/GO, miesza się z 0,65 kg politereftalanu etylenowego w postaci wysuszonego granulatu o temperaturze topnienia, $T_{top} = 245^\circ\text{C}$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{250^\circ/2,16 \text{ kg}} = 2 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Ellit, z 0,05 kg polipropylenu izotaktycznego, o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190^\circ/5 \text{ kg}} = 12 \text{ g/10 min}$ o nazwie handlowej Polypro S 601, z 0,005 kg polidwumetylosiloksanu i z 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 270°C przez 12 minut. Otrzymano 1,70 kg mieszaniny polimerów termoplastycznych w postaci granulatu przeznaczonego do wtrysku i wytłaczania, o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{250^\circ/2,16} = 4,5 \text{ g/10 min}$ krytycznej szybkości ścinania, $V_{kr} = 68,0 \text{ s}^{-1}$ i mrozoodporności, $T_F = -700^\circ\text{C}$.

Dzięki zwiększonej przetwarzalności i sztywności uzyskano 10% wzrost wydajności wtrysku oraz 15% zmniejszenie grubości ścianek wyrobów wtryskowych.

Przykład III. 1 kg polietylenu, o charakterystyce jak w przykładzie I, o nazwie handlowej Petrolen I 020/GO, miesza się z 0,90 kg poliwęglanu w postaci wysuszonego granulatu, o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{250^\circ/2,16 \text{ kg}} = 4 \text{ g/10 min}$, o temperaturze topnienia, $T_{top} = 235^\circ\text{C}$, o nazwie handlowej Bistan AW, z 0,10 kg polipropylenu izotaktycznego o gęstości, $d_{25}^4 = 0,901 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190^\circ/5 \text{ kg}} = 12 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Malen S 601 z 0,005 kg polidwumetylosiloksanu i z 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 270°C przez 12 minut. Otrzymano 2 kg mieszaniny polimerów termoplastycznych w postaci granulatu przeznaczonego do wtrysku o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{250^\circ/2,16 \text{ kg}} = 5,5 \text{ g/10 min}$, krytycznej szybkości ścinania, $V_{kr} = 85,0 \text{ s}^{-1}$. Z otrzymanej mieszaniny tworzyw termoplastycznych uzyskano wyroby wtryskowe cienkościennie, jak uszczelki, osłony, zakrętki do butelek. Dzięki dużej sztywności uzyskano 15% zmniejszenie grubości ścianek wyrobów wtryskowych. Zwiększona przetwarzalność pozwala na 20% wzrost wydajności wtrysku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszanin polimerów termoplastycznych, znamienny tym, że do stopionego polietylenu dodaje się polimery krzemooorganiczne w ilości do 15% wagowych w stosunku do polietylenu i/lub izotaktyczny polipropylen w ilości

do 35% wagowych w stosunku do polietylenu oraz polimery termoplastyczne w ilości 65—90% wagowych w stosunku do polietylenu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ja-

ko polimery termoplastyczne stosuje się poliamidy, poliwęglany, polihydroksyeter, politereftalan etylu, kopolimer polipropylen — poliamid, politlenek fenylu i jego kopolimery.