



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.73 (P. 167529)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP C08f 29/04
C08f 47/00

Int. Cl.²
C08L 23/06
C08L 83/00
C08L 23/00
C08J 3/00

CZYTELNIA

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

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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

Sposób wytwarzania mieszanin poliolefin

1

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

Istotę sposobu, będącego przedmiotem wynalazku, stanowi modyfikacja reologiczna na drodze kontrolowanego ścinania w stanie stopionym w obecności dodatków substancji sprzyjających tworzeniu się agregatów nadcząsteczkowych w mieszaninie.

Tak uszlachetnione poliolefiny stanowią materiał wyjściowy do wytwarzania różnych wyrobów zarówno technikami wylączania jak i wtrysku. Ze względu na lepszą przetwarzalność mieszanin poliolefin otrzymanych sposobem według wynalazku, procesy przetwórstwa właściwe dla obu technik przebiegają w niższych temperaturach, przy obniżonej lepkiej generacji ciepła i z dużo większą wydajnością aniżeli w przypadku nieuszlachetnionych poliolefin.

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

2

paracja napelniaczy; duża energochłonność procesu mieszania poliolefin z wypełniaczami, oraz znaczne pogorszenie przetwarzalności.

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

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

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

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

libuten-1, policzterometylopenten-1, poliizopenteno-
dwubuten lub kopolimery: propyleny oraz butenu-1
z etylenem lub mieszaniny tych kopolimerów z ho-
mopolimerami.

Poliolefiny te dodaje się do stopionego polietylenu
w postaci stałej, rozdrobnionej lub w stanie sto-
pionym, w ilości 5–35% wagowych, jeśli głównym
skutkiem ma być poprawa przetwarzalności; nato-
miast dodatek polimeru krzemooorganicznego jako
czynnika mikroheterogenizującego strukturę stopu
wprowadza się w ilości do 15% wagowych w sto-
sunku do masy polietylenu.

Mikroheterogeniczność wywołana dodatkiem poli-
meru krzemooorganicznego polega na tworzeniu w
stopionej mieszaninie, znajdującej się w polu od-
działywań reologicznych, nadcząsteczkowych struk-
tur aglomeracyjnych. Obecność tych struktur aglo-
merycznych znacznie polepsza przetwarzalność np.
zwiększa płynność i krytyczną szybkość ścinania,
obniżając zarazem elastyczność stopu oraz syner-
gistycznie wzmacnia skutek poprawienia własno-
ści użytkowych np. odporność cieplną, uderno-
ść i/lub sztywność, wynikający z wprowadzenia do
polietylenu dodatku innych poliolefin.

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

Składniki modyfikujące mogą być wprowadzone
oddzielnie lub w postaci przedmieszek wieloskład-
nikowych.

Mieszanie wszystkich składników można prowa-
dzić w typowej instalacji do homogenizacji i bar-
wienia, techniką stapiania w warunkach mieszania
dyspergującego, po którym następuje mieszanie w
stanie stopionym.

Szczególnie przydatne dla realizacji sposobu we-
dług wynalazku okazały się wysokotemperaturowe
mieszalniki dwustopniowe, składające się z szybko-
obrotowego mieszalnika intensywnego lub mieszal-
nika dyspergująco-rozciągającego, sprzężone poprzez
kanał wyposażony w otwieralny układ regulacji
nacisku na mieszany materiał z mieszalnikiem śli-
makowym lub wytłaczarką, zakończoną sitem spię-
trzającym lub zaworem dławiącym i granulatorem.
Mieszanie może być także prowadzone w wytła-
czarkach ślimakowych, zagniatarkach ślimakowych,
wytłaczarkach ze strefą intensywnego mieszania lub
z wykorzystaniem mieszalnika dwuwalcowego.

Do przetwórstwa mieszanin poliolefin otrzyma-
nych sposobem według wynalazku stosuje się ty-
powe maszyny przetwórcze: wytłaczarki ślimako-
we, wtryskarki tłokowe i ślimakowe wyposażone
w typowe dla poliolefin narzędzia, takie jak głowice,
kalibratory i formy.

Przedmiot wynalazku jest bliżej zilustrowany
przykładami wykonania.

Przykład I. 1 kg polietylenu w postaci gra-
nulat o gęstości, $d_{23}^4 = 0,920 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szyb-
kości płynięcia, $\text{WSP}_{190^\circ/5 \text{ kG}} = 0,3 \text{ g/10 min}$,
temperaturze topnienia, $T_{\text{top}} = 110^\circ\text{C}$ i o nazwie
handlowej Petrolen XDG 33 miesza się z
0,10 kg polipropylenu izotaktycznego o gę-

stości $d_{23}^4 = 0,901 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości ply-
nięcia $\text{WSP}_{190^\circ/5 \text{ kG}} = 5 \text{ g/10 min}$, temperaturze to-
pnienia $T_{\text{top}} = 160^\circ\text{C}$, o nazwie handlowej Malen
J400, 0,15 kg polidwumetylosiloksanu i 0,01 kg sta-
bilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybko-
obrotowym w temperaturze 200°C przez 10 minut.
Otrzymuje się 1,3 kg mieszaniny poliolefin w posta-
ci granulatu, o następującej charakterystyce: $\text{WSP}_{190^\circ/2,16 \text{ kG}} = 3,5 \text{ g/10 min}$, krytycznej szybkości
ścinania, $V_{\text{kr}} = 190 \text{ s}^{-1}$, wskaźniku spęczenia,
 $\text{WSS} = 160\%$. Mieszanina poliolefin przeznaczona
jest do wytłaczania i wtrysku wyrobów cienko-
ściennych o gładkiej, błyszczącej powierzchni i mro-
zoodporności do -78°C .

Przykład II. 1 kg polietylenu o gęstości $d_{23}^4 =$
 $= 0,920 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia, $\text{WSP}_{190^\circ/2,16 \text{ kG}} = 0,3 \text{ g/10 min}$, temperaturze topnienia,
 $T_{\text{top}} = 110^\circ\text{C}$ w postaci granulatu i o nazwie han-
dlowej Politen II 003/GO miesza się z 0,25 kg ko-
polimeru etylenu z propylenem o gęstości, $d_{23}^4 =$
 $= 0,870 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia, $\text{WSP}_{190^\circ/5 \text{ kG}} = 2 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Dutral;
0,08 kg polidwumetylosiloksanu i 0,01 kg stabiliza-
torów w mieszalniku dyspergującym szybkoobroto-
wym w temperaturze 220°C przez 8 minut.

Otrzymuje się 1,25 kg mieszaniny poliolefin w
postaci granulatu przeznaczonego do wytłaczania.
Dzięki lepszej przetwarzalności (wskaźnik szybkości
płynięcia, $\text{WSP}_{190^\circ/5 \text{ kG}} = 3,5 \text{ g/10 min}$) uzyskano
skrócenie procesu wytłaczania i rozdmuchiwania
1 dm³ butelek o 20%. Wyroby z otrzymanej miesza-
niny są odporne na uderzenia w zakresie tempera-
tur od -80°C do $+50^\circ\text{C}$.

Przykład III. 1 kg polietylenu o nazwie han-
dlowej Politen II 003/GO o charakterystyce jak w
przykładzie II, miesza się z 0,20 kg polibute-
nu o gęstości, $d_{23}^4 = 0,880 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości ply-
nięcia $\text{WSP}_{190^\circ/5 \text{ kG}} = 0,8 \text{ g/10 min}$, o nazwie han-
dlowej Vestolen BT; 0,005 kg polidwumetylosiloksa-
nu i 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dysper-
gującym, szybkoobrotowym w temperaturze 200°C
przez 11 minut.

Otrzymuje się 1,3 kg mieszaniny poliolefin w po-
staci granulatu przeznaczonego do wtrysku i wytła-
czania, o następującej charakterystyce: $\text{WSP}_{190^\circ/5 \text{ kG}} = 1,5 \text{ g/10 min}$, $R_{\text{pr}} = 327 \text{ kG/cm}^2$, $V_{\text{kr}} =$
 $= 170 \text{ s}^{-1}$, uderność bez karbu $a_n =$ nie pęka. Wyro-
by wtryskowe odznaczają się zwiększoną odporno-
ścią na uderzenia, zwłaszcza w niskich temperatu-
rach (do -50°C).

Przykład IV. 1 kg polietylenu o gęstości $d_{23}^4 =$
 $= 0,961 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia $\text{WSP}_{190^\circ/5 \text{ kG}} = 1,5 \text{ g/10 min}$, temperaturze topnienia
 $T_{\text{top}} = 130^\circ\text{C}$ i o nazwie handlowej Lupolen 6011 H
miesza się z 0,35 kg polipropylenu izotaktycznego,
o charakterystyce jak w przykładzie I, 0,015 kg po-
lidwumetylosiloksanu i 0,01 kg stabilizatorów w
mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w
temperaturze 200°C przez 12 minut.

Otrzymuje się 1,35 kg mieszaniny poliolefin w
postaci granulatu do wtrysku i wytłaczania, o na-
stępującej charakterystyce: gęstość $d_{23}^4 = 0,941 \text{ g/cm}^3$,
 $\text{WSP}_{190^\circ/5 \text{ kG}} = 7,2 \text{ g/10 min}$ i wskaźniku spęcz-
niania stopu, $\text{WSS} = 135\%$. Z mieszaniny poliolefin

wyprodukowano pojemniki, pojemności 8 dm³ i wyroby wtryskowe wielkogabarytowe.

Zastrzeżenia patentowe

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

liolefiny w ilości 5—35% wagowych w stosunku do masy polietylenu.

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

ERRATA

wiersz 1, łam 4.

jest: stości $d_{23}^4 = 0,901 \text{ g/cm}^3$,

powinno być: stości $d_{23}^4 = 0,901 \text{ g/cm}^3$,