



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

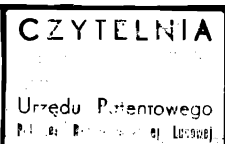
Zgłoszono: 05.08.77 (P. 200092)

Pierwszeństwo: 06.08.76 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.78

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1980

Int. Cl.²
C08L 23/16



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Montedison S.p.A., Mediolan (Włochy)

Kompozycja termoplastyczna na bazie kopolimerów propylenu o zwiększonej odporności na kruszenie w niskich temperaturach

1

Przedmiotem wynalazku są kompozycje termoplastyczne na bazie kopolimerów propylenu, o zwiększonej odporności na kruszenie w niskiej temperaturze.

Znane są sposoby podwyższania odporności na działanie niskiej temperatury izotaktycznego, kopolimerycznego polipropylenu, polegające zwykle na dodawaniu, w stanie stopionym, różnych ilości elastomerów i/lub kompozycji elastomerów z innymi poliolefinami. Pozwala to zwiększać stopniowo ze wzrostem zawartości elastomeru w mieszance poliolefinowej udarności w niskich temperaturach, ale równolegle powoduje obniżenie modułu elastyczności mieszanki w takim stopniu, że nie pozwala na jej praktyczne zastosowanie w przypadku, gdy jako materiał zwiększający udarność stosuje się polipropylen, w przeciwieństwie do innych materiałów termoplastycznych, takich jak na przykład polietylen o dużej gęstości, który jak wiadomo z natury odznacza się znaczną odpornością na kruszenie pod wpływem zimna, związanej jednak ze zmniejszeniem odporności na zginanie, niższej niż odporność na zginanie polipropylenu w dowolnej temperaturze, zwłaszcza w temperaturze — 40 do 120°C.

Jak wiadomo, wartość odporności mechanicznej polimeru termoplastycznego na zimno określa temperatura, zwana także temperaturą kruchego przejścia ze szkłopodobnym złamaniem (T_g), w której znormalizowana próbka materiału polime-

2

rycznego, formowana wtryskowo i poddana uderzeniu po środku przez swobodnie spadające ciało, zgodnie z ogólnymi zasadami w BS2782-306B, wymienionymi dalej, ma 50% szans na pęknięcie typu szklanego i kruchego, z utworzeniem odłamków lub części o wyraźnym przecięciu i ostrych krawędziach.

Szywność materiału polimerycznego w określonej temperaturze określa się wartością modułu elastyczności (E), oznaczonego w próbie zginania z naciskiem po środku próbki, jak opisano w normie ASTM D 790 jak opisano szczegółowo dalej.

Podczas prób prowadzonych zgodnie z wymienionymi normami, znane kompozycje polipropylenowe o wysokiej udarności wykazują temperaturę szklanego przejścia (T_g) (lub odporności na działanie zimna), wynoszącą przeciętnie —25°C, przy wartościach modułu (E) w temperaturze 23°C powyżej 1100 MN/m² (meganewtonów/metr²).

Próbując otrzymać kompozycje o zwiększonej odporności na działanie niskich temperatur, przeciwnie, otrzymywano szybki spadek modułu elastyczności w temperaturze 23°C (E₂₃) poniżej wartości 900 MN/m², przy uzyskaniu wartości T_g około —40°C.

Z drugiej strony, osiągnięcie temperatury T_g około —40°C jest w praktyce bardzo ważne, ponieważ temperaturę tę ogólnie uznaje się za najniższą temperaturę, na której działanie wysta-

wiony będzie wytworzony wyrób w sezonie zimowym.

Celem wynalazku było opracowanie kompozycji na bazie kopolimerów propylenu, oznaczających się temperaturą szklistego przejścia około -40°C i jednocześnie modulem elastyczności w temperaturze 23°C (oznaczonym według ASTM D 790) co najmniej 1100 MN/m^2 .

Kompozycja termoplastyczna według wynalazku zawiera składniki stanowiące (a) termoplastyczny kopolimeru blokowy propylenu z etylenem, zawierający 3—20% wagowych kopolimeryzowanego etylenu, (b) kompozycję plastomeryczno-elastomeryczną otrzymaną przez zmieszanie razem 45—50 części wagowych elastomerycznego kopolimeru etylenowo-propylenowego zawierającego 50—70% wagowych skopolimeryzowanego etylenu, o lepkości Mooney'a ML (1+4) w temperaturze 100°C wynoszącej 70—100, z 55—50 częściami wagowymi termoplastycznego kopolimeru blokowego propylenu z etylenem, zawierającym 3—20% wagowych skopolimeryzowanego etylenu, szybkości płynięcia w stanie stopionym oznaczonej w temperaturze 230°C według ASTM D 1238 L wynoszącej 2—5, oraz module elastyczności w temperaturze 23°C co najmniej 1100 MN/m^2 ewentualnie (c) obojętnego napełniacza nieorganicznego, wybranego z grupy obejmującej azbest, talk kaolin i węglany metali ziem alkalicznych, o uziarnieniu 1—100 mikronów, przy czym zawartość wagowa składnika (a) wynosi 75—83% składnika (b) wynosi 17—25% a ilość ewentualnego składnika (c) wynosi 10—30% wagowych sumarycznego ciężaru składników (a) + (b) + (c).

Określenie „termoplastyczny kopolimer blokowy” oznacza produkty polimeryczne, otrzymane przez polimeryzację propylenu prowadzoną przy użyciu katalizatorów Zieglera-Natta, przy czym polimeryzacja taka przebiega w warunkach dodawania etylenu lub mieszania etylenu z propylenem. Przykładowo polimeryzację tego typu opisano w brytyjskim opisie patentowym nr 915622 i w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3629368. Składnik (a) kompozycji według wynalazku charakteryzuje się szybkością płynięcia w stanie stopionym w temperaturze 230°C według normy ASTM D 1238L nie większą niż 1 i module elastyczności L w temperaturze 23°C co najmniej 1100 MN/m^2 .

Kompozycję plastomeryczno-elastomeryczną stanowiącą składnik (b) kompozycji według wynalazku otrzymuje się przez zmieszanie w stanie stopionym dwóch opisanych poprzednio jej składników, stosując znane sposoby i urządzenia do mieszania, na przykład mieszalniki typu Bambury, ewentualnie w obecności substancji przeciwdziałających utlenianiu i substancji stabilizujących.

Nieorganiczny napełniacz, stanowiący ewentualny trzeci składnik (c) kompozycji według wynalazku można wprowadzić w pełnej ilości do składnika (a) lub do składnika (b) podczas otrzymywania tego ostatniego, stosując normalne sposoby mieszania jak opisano poprzednio. Może on być również dodawany do obu składników kompozycji według wynalazku, (a) i (b), podczas mieszania

ich razem w celu sporządzenia ostatecznej kompozycji według wynalazku.

Mieszanie składników kompozycji prowadzi się znanymi sposobami i na znanych urządzeniach, stosowanych do przerobu plastycznych materiałów poliolefinowych w stanie stopionym, (na przykład mieszalników ślimakowych lub mieszalników obrotowych typu Bambury), nadających się do wytwarzania mieszanin doskonale homogenicznych. Korzystnie mieszanie w stanie stopionym prowadzi się w obecności substancji przeciwdziałających utlenianiu (antyutleniające) i/lub substancji stabilizujących przed działaniem wpływów termicznych, korzystnie w ilości 0,1—0,5% wagowych w przeliczeniu na całkowity ciężar mieszaniny.

Szczególnie korzystnym antyutleniaczem stosowanym dla uniknięcia zjawiska degradacji termicznej jest 2,6-dwu-IIIrz.butylp-p-krezol (BUT).

Korzystnie do kompozycji według wynalazku dodaje się tlenek wapnia jako środek odwadniający. Kompozycja według wynalazku charakteryzuje się szybkością płynięcia w stanie stopionym, oznaczonej według normy ASTM D 1238 warunek L, niższą niż 2. Tak więc, uzyskanie szybkości płynięcia w stanie stopionym w zakresie ustalonej wartości 2 można osiągnąć przez odpowiednie dozowanie wspomnianych antyutleniaczy i stabilizatorów, przy prawidłowo prowadzonej operacji mieszania.

Tak sporządzone kompozycje odznaczają się wartością T_g około -40°C w wartości E_{23} co najmniej 1100 MN/m^2 , przy czym wartości te oznaczają się sposobami opisanymi dalej, przewidującymi formowanie próbki lub wyrobu metodą wtrysku, korzystne poddanie obróbce termicznej w temperaturze 130 — 140°C w ciągu okresu czasu wystarczającym do doprowadzenia próbki do warunków izotermicznych. Taka obróbka termiczna nie jest jednak niezbędna i można ją zastąpić dłuższym sezonowaniem w temperaturze pokojowej.

Kompozycje według wynalazku odznaczają się ponadto dobrą trwałością wymiarów w podwyższonej temperaturze aż do temperatury 145°C , jak również stosunkowo małym współczynnikiem skurczu przy formowaniu (1,6—1,9%), mogą więc być używane również do wytwarzania metodą wtrysku kształtek, od których wymaga się doskonałej stabilności wymiarów w temperaturze 100°C i wyższej, jak również wysokiej odporności na kruszenie pod wpływem uderzenia w niskich temperaturach.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania, nie ograniczających jego zakresu.

Do oznaczania wartości T_g i modułu elastyczności E_{23} kompozycji opisanych w przykładach stosuje się następujące sposoby.

Oznaczanie wartości T_g . Oznaczanie przeprowadza się sposobem i na urządzeniu podobnym do opisanego w normie BS 2782-306 B, stosując próbki w kształcie krążków o grubości 1,5 mm, otrzymanych metodą wtrysku, normalizowanych przez obróbkę cieplną w ciągu dwóch godzin w temperaturze 140°C przed kondycjonowaniem w temperaturze, w której prowadzi się oznaczanie.

Próbkę o średnicy 38 mm umieszcza się na pierścieniowej, cylindrycznej podstawie stalowej, w której centralny otwór (wolna część próbki) ma średnicę 32 mm. Następnie próbkę uderza się dokładnie po środku swobodnie opadającym ciałem, opuszczonym z wysokości 61 cm (co daje szybkość uderu 3,45 m/sekundę), przy czym ciężar tego swobodnie spadającego ciała jest taki, aby powodował pęknięcie 90% krążków. Ciężar, potrzebny w tej próbie określa się we wstępnych doświadczeniach próbnym. Narzędzie, uderzające próbkę ma kształt półkuli o średnicy 12,5 mm.

Przeprowadzając szereg powtarzających się prób oznacza się temperaturę, w której seria 50 próbek wykazuje w 50% złamanie typu szklistego.

Oznaczanie modułu elastyczności w temperaturze 23°C. Postępuje się dokładnie według normy ASTM D 700, stosując próbki o przekroju 12,6 × 6,3 mm, otrzymane metodą wtrysku i normalizowane przez obróbkę cieplną w ciągu 2 godzin po uformowaniu w temperaturze 140°C i następnie kondycjonowanie w ciągu co najmniej 16 godzin w temperaturze oznaczenia (23±1°C).

Przykład I. Sporządza się mechaniczną mieszaninę następujących składników:

(a) 100 części wagowych kopolimeru blokowego etylenu z propylenem (w postaci granulatu), otrzymanego jak opisano w brytyjskim opisie patentowym nr 915622, zawierającego 6% wagowych związanego etylenu, o szybkości płynięcia w stanie stopionym wynoszącym 0,6 (mierzonej w temperaturze 230°C według ASTM D 1238 L) i E_{23} wynoszącym 1350 MN/m².

(b) 33 części wagowych granulowanego produktu, otrzymanego przez ugniatanie razem w mieszalniku typu Banbury w temperaturze 170°C, 50 części wagowych elastomerycznego kopolimeru etylenowo-propylenowego zawierającego 50% wagowych etylenu i charakteryzującego się lepkością Mooney'a ML (1+4) w temperaturze 100°C wynoszącą 90, z 50 częściami wagowymi kopolimeru blokowego etylenu z propylenem, zawierającego 6% wagowych związanego etylenu, o szybkości płynięcia w stanie stopionym wynoszącej 3 i E_{23} wynoszącym 1150 MN/m² oraz zawierającym jako stabilizator 0,2% wagowych 2,6-dwu-IIIrzed.butylo-p-krezolu (BHT);

(c) 33 części wagowych węgla wapnia (kalcytu) o uziarnieniu około 10 mikronów.

Do tak otrzymanej mieszaniny mechanicznej dodaje się 0,3 części wagowe BHT i następnie całą masę wytłacza się przez wyciarczkę ślimakową w temperaturze około 200°C.

Wytłoczony produkt wykazuje szybkość płynię-

cia w stanie stopionym, oznaczoną w temperaturze 230°C według normy ASTM D 1238 L wynoszącą 1,1. Następnie produkt granuluje się a następnie sporządza z niego metodą wtrysku próbki do badań w kształcie krążków o grubości 1,5 mm, jak również małych prętów o prostokątnym przekroju 12,6 × 6,3 mm, służących do oznaczania Tg i modułu elastyczności w temperaturze 23°C w sposób opisany poprzednio. Znalezione następujące wartości: Tg = -45°C, E_{23} = 1200 MN/m².

Przykład II. Sporządza się mechaniczną mieszaninę (a) 75 części wagowych składnika (a) opisanego w przykładzie I i (b) 15 części wagowych składnika (b) opisanego w przykładzie I. Do mieszaniny tej dodaje się 0,3 części wagowe BHT i całość masy ugniata się w mieszalniku typu Banbury w temperaturze 170°C a następnie granuluje. Produkt wykazuje szybkość płynięcia w stanie stopionym w temperaturze 230°C (oznaczoną według ASTM D 1238 L) wynoszącą 1,5.

Postępując jak w przykładzie I, sporządza się szereg próbek i oznacza na nich wartości Tg i E_{23} . Oznaczone wartości wynoszą: Tg = -41°C, E_{23} = 1160 MN/m².

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja termoplastyczna na bazie kopolimerów propylenu, **znamienna tym**, że zawiera składniki stanowiące (a) termoplastyczny kopolimer blokowy propylenu z etylenem o zawartości 3—20% wagowych skopolimeryzowanego etylenu, (b) kompozycję plastomeryczno-elastomeryczną otrzymaną przez zmieszanie razem 45—50 części wagowych elastomerycznego kopolimeru etylenowo-propylenowego zawierającego 50—70% skopolimeryzowanego etylenu z 55—50 częściami wagowymi termoplastycznego kopolimeru blokowego propylenu z etylenem, zawierającego 3—20% wagowych skopolimeryzowanego etylenu, i ewentualnie (c) obojętnego napelnacza nieorganicznego, wybranego z grupy obejmującej talk, azbest, kaolin i węglany metali ziem alkalicznych, o uziarnieniu 1—100 mikronów, przy czym zawartość wagowa składnika (a) wynosi 75—83%, składnika (b) wynosi 17—25%, a ewentualna zawartość składnika (c) wynosi 10—30% wagowych sumarycznego ciężaru składników (a)+(b)+(c).

2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera dodatkowo antyutleniające, takie jak 2,6-dwu-IIIrzed. butyloparakrezol i/lub substancje zapobiegające degradacji pod wpływem ciepła w ilości 0,1—0,5 części wagowych kompozycji.