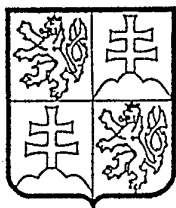


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 222

(21) Číslo přihlášky : 459-89.U

(22) Přihlášeno : 24 01 89

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B 6

(51) Int. Cl.⁵ :
C 08 L 23/26

(40) Zveřejněno : 12 02 91

(47) Uděleno : 21 02 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 15 04 92

(73) Majitel patentu : CHZ ČSSP s.p. LITVÍNOV
VÚ MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE, BRNO

(72) Původce vynálezu : JANČÁŘ JOSEF RNDr. CSc.,
POSPÍŠIL LADISLAV RNDr. CSc., BRNO

(54) Název vynálezu : Kompozitní materiály na bázi polypropylenu
roubovaného polárními monomery

(57) Anotace :

Polypropylen roubovaný nenasycenými alfa karboxylovými nebo alfa beta nenasycenými dikarboxylovými kyselinami esterifikovanými parciálním esterem alespoň dvojsytného alkoholu a alespoň dikarboxylové kyseliny zlepšuje mechanické vlastnosti kompozitů polypropylenu s basickými plnivy.

Vynález se týká kompozitních materiálů na bázi polypropylenu a polypropylenu roubovaného polárními monomery s plniv, jejichž povrch má bázecký charakter.

Pro řadu aplikací především v dopravní technice a spotřebním průmyslu jsou požadovány snadno zpracovatelné vstřikovací nebo vytlačovací materiály s dostatečnou tuhostí, houževnatostí a estetickou odolností v širokém intervalu teplot. Pro aplikaci ve strojírenství je navíc požadována nízká hodnota krípkové poddajnosti i při zvýšených teplotách. Při využití termoplastických kompozitů při výrobě zařízení pro domácnost je navíc požadována dobrá barvitelnost, popřípadě schopnost pevně se spojovat s jinými polymery nebo kovy (Al fólie atd.).

Kompozity s výše uvedenými vlastnostmi bývají označovány jako vyztužené a žádoucích vlastností lze za nižších teplot (do cca 23 °C) dosáhnout použitím mastku nebo skleněných vláken jako plniva.

Jelikož nepolární polypropylen špatně smáčí povrch plniva, které má bázecký charakter, nevytváří se mezi maticí a plnivem pevná vazba schopná přenášet napětí z matrice na plnivo. Již dříve bylo zjištěno, že použití roubovaných kopolymerů polypropylenu s kyselinou akrylovou (AA) nebo s malein anhydridem (MA) výrazně zvyšuje adhezi polypropylenové matrice k polárním látkám (CaCO_3 , skleněná vlákna, mastek, hliníková fólie, slída). Zvýšení adheze vedlo ke zvětšení pevnosti i za vyšších teplot až o 100 %, k potlačení krípu a ke zvýšení modulu pružnosti. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití polypropylenu roubovaného MA. (JP 79107981, JP 8217927, DE 809676). Použití MA má však závažné hygienické nevýhody. Malein anhydrid je látka s vysokým iritujícím účinkem na oči a dýchací orgány již při velmi nízkých koncentracích.

Nyní bylo zjištěno, že kombinací speciálních kopolymerů polypropylenu roubovaných nenasycenými estery (čs. autorské osvědčení č. 271839) s vhodným typem bázeckého plniva je možno získat snadno zpracovatelné materiály, které je možno považovat za srovnatelné nebo svými vlastnostmi převyšující kompozity používající kopolymery PP-MA nebo jiná adhezivní činidla. Vyhovujících mechanických vlastností i estetické odolnosti je možno u těchto materiálů dosahovat až do obsahu 60 až 70 % hmot. plniva.

Předmětem vynálezu jsou kompozitní materiály na bázi polypropylenu modifikovaného estery nenasycených karboxylových a nebo dikarboxylových kyselin a bázeckých plniv, obsahující popřípadě další zpracovatelské přísady, které obsahují 0,005 až 2,5 % hmot. modifikační složky nenasycené alfa karboxylové a/nebo alfa beta nenasycené dikarboxylové kyseliny esterifikované parciálním esterem alespoň dvojsytného alkoholu alespoň dikarboxylové kyseliny, vztaženo na celkový obsah polypropylenu. Vhodným typem bázeckého plniva (CaCO_3 mikromletý nebo srážený, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ srážený, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dolomit atd.) je charakterizován chemickou čistotou požadovanou při použití v plastech, velikostí částic 0,5 až 20 μm a specifickým povrchem 3 až 40 m^2/g , a tím, že jeho povrch nemusí být upravován před použitím nízkomolekulárními hydrofobizačními činidly (kyselina stearová, kyselina octová atd.). V případě silikátových plniv (slída, mastek, kaolin atd.) je nutná povrchová úprava těchto plniv buď aminosilanovými činidly nebo diaminosilanovými činidly, přičemž velikost částic silikátových plniv je od 5 do 100 μm .

Již zmíněné estery nenasycených mono a dikarboxylových kyselin a příprava roubovaných kopolymerů polypropylenu jich využívající jsou podrobně popsány v čs. autorském osvědčení č. 271839. Dvoj nebo vícesytnými alkoholy jsou s výhodou etylénglykol, glycerol nebo trimetylolpropan. Kyselinovou složku potom kyselina melainová, itakonová nebo ftalová.

Vedle polymerů a plniva může kompozit obsahovat zpracovatelské přísady zejména stabilizátory a pigmenty.

Příprava kompozitních materiálů obsahujících 20 až 70 % hmot. bázeckých plniv se provádí s výhodou v kontinuálních hnětičích. Dávkování granulovaného polypropylenu a granulovaného roubovaného kopolymeru polypropylenu s nenasycenými estery a práškového bázeckého plniva, které je předem smíšeno s dalšími příměsemi (antioxidanty, pigmenty) probíhá

jednostupňovitě do obsahu 60 % karbonátových nebo hydrátových plniv a od obsahu 60 % plniv je výhodné dávkovat do vstupního pásma pouze část plniva, zbytek potom do dalšího pásma.

Je také výhodné provést předběžné smíchání PP a roubovaného PP a do prvního pásma dávkovat již směs obou polymerů, především při nižším obsahu polárního monomeru.

Ekonomickým přínosem výroby kompozitních materiálů podle předloženého vynálezu je možnost získat materiály, které se vyznačují vysokou tuhostí a pevností i za vyšších teplot, nízkou křepovou poddajností a vysokou houževnatostí i za vyšších teplot. Získává se tak materiál, který může být zařazen do třídy vyztužených kompozitů, s běžně dostupnými plnivy bez změny technologického procesu výroby běžných kompozitů polypropylenu s částicovými plnivy.

Podstatu předloženého vynálezu objasní následující příklady:

Díly a % uváděná v příkladech jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak, mez kluzu σ_g byla stanovena podle ČSN 640605, RHT v tahu dle DIN 53448, modul pružnosti v tahu podle ČSN 640614. Křepová poddajnost byla stanovena na zařízení vlastní konstrukce při zatížení 15 MPa, teplotě 23 °C a uváděny jsou relativní hodnoty vzhledem k neplněnému polypropylenu (PP).

Příklad 1

52 dílů PP o IT = 4 g/10 min, 8 dílů roubovaného kopolymeru obsahujícího 1 % trimetylolpropantris-maleátu (sloučenina I) a 40 dílů CaCO_3 povrchově neupraveného bylo kompaundováno v laboratorním hnětiči Brabender (200 °C, 50 at/min 10 min). Výsledný kompozit měl ve srovnání s kompozitem neobsahujícím roubovaný kopolymer o dvakrát vyšší mez kluzu a pevnost (25 °C, 80 °C) o polovinu vyšší modul pružnosti při 80 °C, poloviční křepovou poddajnost při zatížení 3 MPa a desetkrát menší při zatížení 15 MPa (23 °C). Povrchová tvrdost vzrostla 2 krát a je stejná jako povrchová tvrdost kopolymerů ABS. Mechanické vlastnosti jsou stejné jako při modifikaci maleinanhydridem, výhodou je netoxičnost použitých esterů a jejich netěkavost při přípravě kompozitů.

Příklad 2

Bylo postupováno jako v příkladu 1 jen s tím rozdílem že jako plnivo byl použit hydroxid hořečnatý.

Relativní nárůst vlastností ve srovnání s kompozitem bez adhezního činidla (roubovaný kopolymer propylenu) byl pro mez kluzu i pevnost jednonásobný, třífčtvrtinový pro modul pružnosti při 80 °C, nižší křepová poddajnost při 15 MPa a při 3 MPa materiál při 23 °C nevykazoval po dobu 10 000 min (1 týden) měřitelný křep.

Povrchová tvrdost vzrostla 2 krát a je stejná jako pro ABS.

Příklad 3

Postupováno jako v příkladu 2, jen s tím rozdílem, že Mg(OH)_2 byl jednosměrně orientován. Relativní nárůst meze kluzu i pevnosti měřených podél směru vláken byl trojnásobný, ostatní vlastnosti zůstaly jako v příkladu 2.

Příklad 4

Postupováno jako v příkladu 1, jen s tím rozdílem, že jako plnivo byl použit polopálený hydrát dolomitu.

Vlastnosti výsledného kompozitu jsou prakticky shodné s kompozity připravenými v příkladu 1.

Příklad 5

Bylo postupováno jako v příkladu 1, jen s tím rozdílem, že jako plnivo byla použita slída povrchově upravená 0,5 % γ -aminosilanu. Relativní změna vlastností je shodná s kompozitem uvedeným v příkladu 2.

Příklad 6

30 dílů PP, 10 dílů PP roubovaného 1 % nenasyceného esteru a 60 dílů CaCO_3 bylo smícháno jako v příkladu 1. Relativní změna meze kluzu a pevnosti při 23 °C je 110 %, při 80 °C 100 %, relativní změny ostatních mechanických charakteristik zůstávají jako v příkladu 1. Tvrdost je stejná jako pro ABS polymer.

Příklad 7

15 dílů PP roubovaného 1,5 % nenasyceného esteru glycerol-trismaleátu a 80 dílů CaCO_3 bylo smícháno jako v příkladu 1. Relativní změna meze kluzu a pevnosti při 23 °C je 250 % a při 80 °C 150 %, relativní změna modulu pružnosti je jako v příkladu 1, kompozit bez roubovaného kopolymeru má při 3 MPa 5 krát vyšší poddajnost. Navíc dochází v periodě měření ke křehkému porušení tohoto materiálu, kdežto materiál s roubovaným kopolymerem zůstává nepoškozen makroskopicky. Tvrdost je o pětinu vyšší, než u kopolymeru ABS.

Ve srovnání s kompozity modifikovanými maleinanhydridem je v případě použitých esterů dosaženo vyšší houževnatosti materiálu.

Příklad 8

20 dílů PP roubovaného 2,5 % sloučeniny (I) 80 dílů CaCO_3 bylo smícháno jako v příkladu 1. Relativní změna meze kluzu a pevnosti je 250 % relativní změna modulu pružnosti jako v příkladu 1, křepová poddajnost je 100x nižší, než u kompozitu PP/ CaCO_3 bez roubovaného esteru. Tvrdost je 2x vyšší, než u kopolymeru ABS. Modul pružnosti, pevnost, a křepová poddajnost jsou vyšší, než v případě kompozitu modifikovaného stejným množstvím maleinanhydridu.

Houževnatost tohoto materiálu je ve srovnání s kompozitem obsahujícím maleinanhydrid 4x vyšší.

Příklad 9

65 dílů PP o IT = 2 g/10 min, 5 dílů roubovaného kopolymeru obsahujícího 1 % etylén-glykol - bis - maleát a 30 dílů CaCO_3 bylo smícháno jako v příkladu 1. Relativní nárůst meze kluzu a pevnosti je 120 %, modul pružnosti při 80 °C narostl o polovinu, křepová poddajnost poklesla 10x a povrchová tvrdost je stejná jako u kopolymeru ABS. Mechanické vlastnosti odpovídají kompozitům obsahujícím malein anhydrid, materiály připravené podle výše uvedené receptury mají však 2x vyšší houževnatost.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Kompozitní materiály na bázi polypropylenu modifikovaného estery nenasycených karboxylových a nebo dikarboxylových kyselin a bazických plniv, obsahující popřípadě další zpracovatelské přísady, vyznačující se tím, že obsahují 0,005 až 2,5 % hmot. modifikační složky nenasycené alfa karboxylové a nebo alfa beta nenasycené dikarboxylové kyseliny esterifikované parciálním esterem alespoň dvojsytného alkoholu a alespoň dikarboxylové kyseliny, vztaženo na celkový obsah polypropylenu.