



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210738

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 09 80
(21) (PV 5954-80)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 23/12
C 08 L 23/06
C 08 L 23/26

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 08 83

(75)

Autor vynálezu

POSPÍŠIL LADISLAV RNDr., BRNO, JELÍNEK JAROMÍR ing., LITVÍNOV,
OTTIS JIRÍ ing., MOST, MAJLING JÁN ing., VAŠKO MILAN ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Způsob výroby směsí polypropylenu a nízkohustotního polyetylenu

Vynález se týká výroby směsí polypropylenu a nízkohustotního polyetylenu pro extruzní nanášení.

Vynález řeší radikálovou degradaci polypropylenu současně s mísením s polyetylenem, který je chráněn proti síťování iniciátory radikálové degradace polypropylenu synergickými směsmi fenolických, fosfitových a sirných stabilizátorů a granulací směsi při jediném průchodu extruderem.

Vynález se týká kompozic polypropylenu a nízkohustotního polyetylenu, určených pro technologii extruzního nanášení. Zvláště se týká materiálů, kde polypropylen je převažující složkou. Úprava materiálu extruzním nanášením, jako například papíru, tkaniny nebo kovové fólie, je běžně známá technologie, při níž je polymer nebo polymerní směs extrudována na upravovaný materiál, pohybující se vhodnou rychlostí pod šterbinovou hubicí extruderu. Tato technologie je popsána jak v učebnicích, tak i v patentové literatuře, jako například v britských patentových spisech č. 688 637 nebo 992 388.

Tento technologický proces je široce používán pro úpravu materiálu nízkohustotním polyetylenem, kde se běžně dosahuje vysoké kvality povrchů /rovnoměrnost nánosu/ a výhodných pracovních rychlostí pohybu podkladového materiálu až 200 a více metrů za minutu.

Použití polypropylenu pro úpravu materiálů, jako jsou papír, textil nebo kovové fólie, nabízí řadu výhod, jako vyšší tepelnou odolnost, tuhost nánosu, nižší propustnost pro vodní páry a plyny, odolnost proti tukům a olejům.

Technologický proces extruzního nanášení polypropylenu je však spojen s řadou obtíží, týkajících se jak příčného, tak i podélného profilu nánosu, a nedovoluje dosáhnout efektivnosti procesu běžné u nízkohustotního polyetylenu.

Výše uvedené potíže lze odstranit použitím směsí polypropylen-nízkohustotní polyetylén. Podle britského patentového spisu č. 992 388 lze takovéto směsi připravit společnou extruzí směsí polypropylenu s indexem toku 20 až 80 g/10 min. a nízkohustotního polyetylenu s indexem toku 4 až 20 g/10 min.

Tento proces však vyžaduje předem připravit polypropylen o dostatečně vysokém indexu toku, což je obvykle prováděno odbouráváním polypropylenu iniciovaným sloučeninami generujícími radikály, jako například organickými peroxidy.

Takovéto odbourávací procesy jsou široce popsány v patentové literatuře, jako například v belgických patentových spisech č. 806 669 a 815 357 a v japonském patentovém spise 54-090 291 a dalších.

Nízkohustotní polyetylén je běžně znám jako polymer podléhající v přítomnosti radikálových iniciátorů, jakými jsou organické peroxidy, síťovacímu procesu. Takovéto zesíťované podíly materiálu jsou pak příčinami technologických obtíží při extruzním nanášení. Naopak polypropylen v přítomnosti radikálových iniciátorů, jakými jsou organické peroxidy, vzhledem ke své struktuře řetězce podléhá degradaci, přičemž je zužována distribuce molekulové hmotnosti a klesá číselný i hmotnostní střed molekulových hmotností.

Překvapivě bylo zjištěno, že je-li prováděn proces odbourávání polypropylenu iniciovaný radikálovými iniciátory, například peroxidy, v přítomnosti nízkohustotního polyetylenu a v přítomnosti stabilizátorů, nedochází k síťování polyetylenu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby směsí polypropylenu a nízkohustotního polyetylenu pro extruzní nanášení, obsahujících 80 až 95 hmotnostních % polypropylenu s indexem toku sníženým radikálovou degradací a 5 až 20 hmotnostních % nízkohustotního polyetylenu o indexu toku 2 až 70 g/10 min. a dále stabilizátory a zpracovatelské přísady extruzním vytlačováním, vyznačený tím, že se směs práškovitého polypropylenu o indexu toku 0,2 až 10 g/10 min./230 °C, 23 N/ a nízkohustotního polyetylenu o indexu toku 2 až 70 g/10 min./190 °C, 21,2 N/ taví a hnete při teplotě 150 až 300 °C v přítomnosti 0,02 až 0,2 hmot. dílu organických peroxidů a 0,1 až 0,6 hmot. dílu synergické směsi fenolických antioxidantů, fosfitů a sirných antioxidantů na 100 dílů směsi polyolefinů.

Lineární polypropylen má index toku 0,2 až 10 g/10 min./230 °C, 23 N podle ČSN 640 861/ a hustotu 890 až 915 kg m⁻³. Je používán ve formě prášku přímo z výroby. Nízkohustotní vět-

vený polyetylén má index toku 2 až 70 g/10 min /190 °C, 21,2 N podle ČSN 640 861/ a hustotu 910 až 922 kg m⁻³. Může být použit ve formě prášku nebo granulí.

Organické peroxidy jako zdroje radikálů jsou vybrány tak, aby byl jejich poločas rozpadu 30 až 200 s při 230 °C. Je možno použít například di-tercbutylperoxid, 1,1-bis-/terc.butylperoxy /-3,3,5 trimetylcyklohexan, dicumylperoxid, terc.butylperbenzoát nebo 2,5 dimetyl-2,5 di-/terc.butylperoxy/hexan, a to jak v jejich přirozené formě, tak nanesené na polymerním nebo anorganickém nosiči.

Stabilizátory použité pro přípravu uvedených materiálů patří do skupiny fenolických stabilizátorů, například 1-hydroxy-2,6-diterc.butyl-4-metylbenzen, 3-metyl-6-tercbutylfenol, pentaerytritol-tetra-beta/4-hydroxy-3,5-di-tercbutylfenol/propionát atd. sirných sekundárních antioxidantů, jako například dilauryl-3,3'-thiodipropionát, distearyl 3,3'-thiodipropionát, a fosfitových stabilizátorů, jako například tris-/1'fenyl-4-etylphenyl/fosfit, tris-/1'fenyl-4-nonyl/fosfit.

Jako zpracovatelská přísada je používán zpravidla stearát vápenatý, zlepšující tokové vlastnosti polymerní směsi.

Použití synergických směsí výše uvedených stabilizátorů pak umožňuje provést peroxidy iniciované odbourávání polypropyleny v přítomnosti nízkohustotního polyetylenu, aniž dochází k zesíťování polyetylenové složky.

Postup přípravy uvedených materiálů začíná promísením práškového polypropyleny s peroxidem a stabilizátory a zpracovatelskými přísadami ve fluidním míšiči. K takto připravené směsi je buď přidán prášek nízkohustotního polyetylenu a obě složky opět promíseny na již uvedeném zařízení, nebo je přidáván granulovaný polyetylén přímo do hnětacího stroje.

V dalším kroku výrobního postupu je dávkována do extruderu buď směs polypropyleny a nízkohustotního polyetylenu, připravená jak výše uvedeno, nebo jsou souběžně dávkovány polypropylen s peroxidem a dalšími přísadami, připravený, jak výše uvedeno, a granulát nízkohustotního polyetylenu.

Pro granulaci je použit jednošnekový nebo vícešnekový extruder, vybavený dávkovacím zařízením na dávkování prášku nebo současně prášku a granulátu. Jednošnekový stroj je vybaven míšicím torpédem, dvojšnekový pak hnětací zónou. Teploty podél šneků jsou regulovatelné jak podél šneku, tak i na hlavě v rozsahu teplot 150 až 300 °C. Pobyťová doba materiálu ve stroji je regulována otáčkami šneku. Granulace je prováděna buď ze struny, nebo na hlavě, přičemž chladicím médiem je voda o teplotě 20 až 80 °C.

Výhoda námi vypracovaného postupu spočívá v tom, že odbourání polypropyleny i jeho modifikace nízkohustotním polyetylenem jsou provedeny při pouze jednom průchodu extruderem, což oproti dříve používaným postupům zajišťuje významné úspory jak energie, tak i pracovních sil i ostatních nákladů, protože odpadá operace odbourávání polypropyleny.

Dále uvedené příklady blíže ilustrují celý postup a pracovní podmínky. Díly v příkladech uváděné jsou hmotnostní. Díly peroxidu, stabilizátorů i zpracovatelské přísady jsou uvedeny relativně vůči polypropyleny /polypropylen = 100 dílů/, hmotnostní podíl nízkohustotního polyetylenu je vztažen na celý polymerní podíl /polypropylen + polyetylén = 100 dílů/.

Indexy toku taveniny polymerů II nebo jejich směsí jsou stanovovány takto:

Polypropylen: 230 °C, síla na píst 23 N.

Nízkohustotní polyetylén: 190 °C, síla na píst 21,2 N.

Směsi polypropyleny s nízkohustotním polyetylenem: 230 °C, síla na píst 23 N.

Pracovní postup podle ČSN 640 861.

P ř í k l a d 1

Do fluidního mísiče bylo vloženo 100 dílů prášku polypropylenu o indexu toku = 3,7 g/10 min. Po spuštění míchacího zařízení bylo postupně přidáno 0,15 dílu fenolického stabilizátoru [2,6-ditercbutyl-4-metylfenol/, 0,2 dílu fosfitového stabilizátoru [tris-/1'-fenyl-4-etylphenyl/-ester kyseliny fosforité], 0,1 dílu sekundárního sirného antioxidantu [distearylthiodipropionát/ a 0,12 dílu peroxidu [2,5-dimetyl-2,6-/ditercbutylperoxy/hexan].

Směs byla mísená 45 minut při teplotě 25 °C. Pak bylo přidáno 20 dílů prášku nízkohustotního polyetylenu o indexu toku = 20 g/10 min. Takto vzniklá směs byla dále mísená ještě 30 minut při nezměněné teplotě. Vzniklá prášková směs byla dávkována do dvojšnekového extruderu s průměrem šneků 53 mm a poměru délky k průměru šneku = 29, hnětací zóna ve vzdálenosti 14 průměru od násypky.

Ve čtyřech regulovatelných pásmech byly tyto teploty /od násypky/: 215, 230, 215 a 165. Teplota hlavy extruderu byla 200 °C. Otáčky šneků činily 80 ot/min. Výsledná polymerní směs měla index toku = 38 g/10 min.

Polymerní směs byla extrudována ze šterbinové hubice na papír, jehož rychlost byla 60 až 220 m/min. Nános polymerní směsi činil 15 až 40 g/m² a byl rovnoměrný v podélném i příčném směru.

Zúžení taveninové clony činilo 1,4 cm na každé hraně, přičemž pro polypropylen o indexu toku = 40 g/10 min. činilo 8 cm na každé hraně.

P ř í k l a d 2

Bylo postupováno obdobně jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že bylo použito 0,09 dílu peroxidického iniciátoru [2,5 dimetyl-2,6-di-/tercbutylperoxy/hexan] a 18 dílů nízkohustotního polyetylenu.

Teploty ve čtyřech regulovatelných pásmech byly 215, 270, 225, 180 °C a teplota hlavy extruderu 200 °C. Otáčky šneků činily 130 ot/min.

Výsledná polymerní směs měla index toku = 37 g/10 min.

Polymerní směs byla extrudována ze šterbinové hubice na papír, jehož rychlost byla 60 až 220 m/min. Nános polymerní směsi činil 15 až 40 g/m² a byl rovnoměrný v podélném i příčném směru. Zúžení taveninové clony činilo 1,2 cm na každé hraně, přičemž pro polypropylen o indexu toku = 40 g/10 min. činilo za stejných podmínek 8 cm na každé hraně.

P ř í k l a d 3

Bylo postupováno obdobně jako v příkladu 1, přičemž odlišnosti budou dále uvedeny. Stabilizační systém byl vytvořen 0,15 dílu fenolického stabilizátoru [pentaerytritol-tetra-beta/4-hydroxy-3,5-di-/tercbutylphenol/propionát], 0,1 dílu fosfitového stabilizátoru [tris-/1'-fenyl-4-etylphenyl/ester kyseliny fosforité] a 0,07 dílu sekundárního sirného antioxidantu [distearylthiodipropionát/.

Peroxidický iniciátor /dikumylperoxid/ byl přidán v množství 0,07 dílu. Směs byla mísená ve fluidním mísiči 45 minut při teplotě 25 °C. Pak bylo přidáno 10 dílů prášku nízkohustotního polyetylenu o indexu toku = 7 g/10 min a 10 dílů prášku nízkohustotního polyetylenu o indexu toku = 70 g/10 min. Takto vzniklá směs byla dále mísená ještě 30 minut při nezměněné teplotě. Extruzí za podmínek uvedených v příkladu 2 byla získána polymerní směs o indexu toku = 49 g/10 min.

Polymerní směs byla extrudována ze štěrbinové hubice na papír, jehož rychlost byla 60 až 220 m za minutu. Nános polymerní směsi činil 15 až 40 g/m² a byl rovnoměrný v podélném i příčném směru. Zúžení taveninové clony činilo 1,1 cm na každé hraně, přičemž pro polypropylen o indexu toku = 40 g/10 min. činilo 8 cm na každé hraně.

P ř í k l a d 4

Bylo postupováno obdobně jako v příkladu 3, přičemž odlišnosti budou dále uvedeny.

Peroxidický iniciátor /dikumylperoxid/ byl použit v množství 0,12 dílu. Polypropylen se stabilizátory a iniciátorem byl dávkován paralelně s granulátem nízkohustotního polyetylenu o indexu toku = 20 g/10 min. do extruderu pracujícího za podmínek uvedených v příkladu 1.

Výsledná polymerní směs obsahovala 12 dílů nízkohustotního polyetylenu a její index toku činil 32 g/10 min. Polymerní směs byla extrudována ze štěrbinové hubice na papír, jehož rychlost činila 60 až 220 m/min. Nános polymerní směsi činil 15 až 40 g/m² a je rovnoměrný v podélném i příčném směru. Zúžení taveninové clony činilo 2,1 cm na každé hraně, přičemž pro polypropylen o indexu toku = 40 g za 10 minut extrudovaný za stejných podmínek činilo 8 cm na každé hraně.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby směsí polypropylenů a nízkohustotního polyetylenu pro extruzní nanášení, obsahujících 80 až 95 hmotnostních % polypropylenů s indexem toku sníženým radikálovou degradací a 5 až 20 hmotnostních % nízkohustotního polyetylenu o indexu toku 2 až 70 g/10 min. při 270 °C a 23 N a dále stabilizátory a zpracovatelské přísady extruzním vytlačováním, vyznačený tím, že se směs práškovitého polypropylenů o indexu toku 0,2 až 10 g/10 min. při 190 °C a 21,2 N a nízkohustotního polyetylenu taví a hněte při teplotě 150 až 300 °C v přítomnosti 0,02 až 0,2 hmotnostního dílu organických peroxidů a 0,1 až 0,6 hmotnostního dílu synergické směsi fenolických stabilizátorů, fosfitů a sirných antioxidantů na sto dílů směsi polyolefinů.