



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.73 (P. 189260)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.75

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978

MKP
C08f 29/04
C08f 47/00

Int. Cl.²
C08L 23/06
C08J 3/00

CZYIELNIA

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

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

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 niezmienionej 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 termo-

2

plastyczne o zwiększonej sztywności i udarności oraz 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 krzemooorganicznego i/lub izotaktycznego polipropylenu jako środków mikroheterogenizujących.

Mikroheterogeniczność wywołana dodatkiem polimeru krzemooorganicznego 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 synergistycznie 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 krzemooorganiczny 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 wyna-

lazu stosuje się poliamidy, poliwęglany, politereftalan etylu, polihydroksyteter oraz politlenek fenylenu i jego kopolimery. Wymienione polimery termoplastyczne dodaje się do stopionego polietylenu w postaci stałej, rozdrobnionej i/lub w stanie stopionym, w ilości 5–35% wagowych w stosunku do polietylenu jeśli głównym skutkiem ma być podniesienie sztywności, maksymalnej temperatury stosowania przy wydatnym podniesieniu 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 wysokotemperaturowe mieszalniki dwustopniowe, składające się z szybkoobrotowego mieszalnika intensywnego lub mieszalnika dyspergująco-rozcierającego, sprzężonego poprzez kanał wyposażony w otwieralny układ regulacji nacisku na mieszany materiał z mieszalnikiem ślimakowym, np. wytłaczarką, zakończonym sitem spiętrającym lub zaworem dławiącym i granulatorem.

Mieszanie może być także prowadzone w wytłaczarkach ślimakowych, zagniatarkach i wytłaczarkach ze strefą intensywnego mieszania. Otrzymane 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 przetwarzania.

Do przetwórstwa 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 $d_{23}^0 = 0,918 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190}^{0/5 \text{ kg}} = 2,0 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Petrolen I 020/GO miesza się z 0,3 kg poliwęglanu w postaci wysuszonego proszku o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{230}^{0/5 \text{ kg}} = 4,0 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Bistan AW, z 0,05 kg polipropylenu izotaktycznego o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190}^{0/5 \text{ kg}} = 12 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Malen S 601 z 0,005 kg polidwumetylosiloksanu i z 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 260°C przez 15 minut. Otrzymano 1,35 kg mieszaniny polimerów termoplastycznych w postaci granulatu przeznaczonego do wtrysku i wytłaczania o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{230}^{0/5 \text{ kg}} = 9,5 \text{ g/10 min}$, granicy plastyczności, $R_{pl} = 370 \text{ kg/cm}^2$, krytycznej szybkości ścinania, $V_{kr} = 260 \text{ s}^{-1}$.

Uzyskane wyroby wtryskowe z tej mieszaniny polimerów termoplastycznych odznaczają się większą sztywnością, gładką, błyszczącą powierzchnią,

podwyższoną odpornością cieplną i podwyższoną udurowalnością.

Przykład II. 1 kg polietylenu o charakterystyce jak w przykładzie I o nazwie handlowej Politen I 020/GO miesza się z 0,3 kg polihydroksyeteru w postaci proszku, uprzednio starannie wysuszonego, o temperaturze topnienia, $T_{top} = 220^\circ\text{C}$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{230}^{0/2,16 \text{ kg}} = 5,2 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Epiterm W z 0,04 kg polipropylenu izotaktycznego o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190}^{0/5 \text{ kg}} = 12 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Polypro S 601, z 0,01 kg polidwumetylosiloksanu i z 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 240°C przez 10 minut. Otrzymuje się 1,35 kg mieszaniny polimerów termoplastycznych o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190}^{0/5 \text{ kg}} = 2,9 \text{ g/10 min}$, granicy plastyczności, $R_{pl} = 480 \text{ kg/cm}^2$ i mrozoodporności, $T_F = -30^\circ\text{C}$. Otrzymaną mieszaninę polimerów termoplastycznych stosowano do produkcji folii oraz pojemników wewnętrznych pustych. Wyroby te odznaczają się bardzo dobrą podatnością na zadrukowanie, gdyż przyjmują farby drukarskie bez głębokiej obróbki powierzchni. Zwiększona sztywność umożliwia zmniejszenie grubości ścianek wyrobów o 10%.

Przykład III. 1 kg polietylenu liniowego o gęstości, $d_{23}^0 = 0,960 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku płynięcia, $WSP_{190}^{0/5 \text{ kg}} = 5 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Marlex 6050 miesza się z 0,2 kg poliamidu 66 w postaci wysuszonego granulatu, o temperaturze topnienia, $T_{top} = 245^\circ\text{C}$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{250}^{0/2,16 \text{ kg}} = 3 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Zytel z 0,10 kg polipropylenu izotaktycznego, o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190}^{0/5 \text{ kg}} = 12 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Malen S 601, z 0,005 kg polidwumetylosiloksanu i z 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 260°C przez 15 minut. Uzyskano 1,3 kg mieszaniny tworzyw termoplastycznych w postaci granulatu o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{250}^{0/2,16 \text{ kg}} = 6,5 \text{ g/10 min}$, granicy plastyczności, $R_{pl} = 480 \text{ kg/cm}^2$. Wzrost przetwarzalności w porównaniu do surowców wyjściowych pozwolił na wtrysk wyrobów cienkościennych przy zachowaniu dużej sztywności wyrobów. Wytłoczone rury z otrzymanej mieszaniny termoplastów wytrzymują długotrwałe działanie wody o temperaturze 100°C .

Przykład IV. 0,5 kg polietylenu rozgałęzionego o charakterystyce jak w przykładzie I, o nazwie handlowej Politen I 020/GO i 0,5 kg polietylenu liniowego o gęstości, $d_{23}^0 = 0,960 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190}^{0/5 \text{ kg}} = 5 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Marlex 6050 miesza się z 0,1 kg poliwęglanu w postaci wysuszonego proszku, o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{230}^{0/5 \text{ kg}} = 3,0 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Bistan AW, z 0,05 kg polipropylenu izotaktycznego o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190}^{0/5 \text{ kg}} = 12 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Malen S 601 z 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 260°C przez 15 minut. Uzyskano 1,1 kg mieszaniny tworzyw termoplastycznych w postaci granulatu o wskaźniku szyb-

kości płynięcia, $WSP_{250}^{\circ}/2,16 \text{ kg} = 6,5 \text{ g/10 min}$, granicy plastyczności, $R_{pl} = 480 \text{ kG/cm}^2$.

Wzrost przetwarzalności w porównaniu do surowców wyjściowych pozwolił na wtrysk wyrobów cienkościennych przy zachowaniu dużej sztywności. Wytlócone rury z otrzymanej mieszaniny termoplastów wytrzymują długotrwale działanie wody o temperaturze 100°C .

Przykład V. 0,5 kg polietylenu rozgałęzionego o charakterystyce jak w przykładzie I, o nazwie handlowej Politen I 020/GO i 0,5 kg polietylenu liniowego o gęstości, $d_{23} = 0,960 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia $WSP_{190}^{\circ}/5 \text{ kg} = 5 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Marlex 6050 miesza się z 0,1 kg poliwęglanu w postaci wysuszonego proszku, o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{280}^{\circ}/5 \text{ kg} = 3,0 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Bistan AW z 0,05 kg polipropylenu izotaktycznego o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190}^{\circ}/5 \text{ kg} = 12 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Malen S 601 i z 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 260°C przez 15 minut. Otrzymano 1,15 kg mieszaniny polimerów termoplastycznych w postaci granulatu przeznaczonego do wtrysku i wytłaczania, o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{250}^{\circ}/5 \text{ kg} = 6 \text{ g/10 min}$, udurowienia, $a_k =$ powyżej 120 kGcm/cm^2 , twardości wg Shore'a = 65 stopni ShD. Otrzymane wyroby wtryskowe cienkościennie z tej mieszaniny polimerów termoplastycznych odznaczają się dużą sztywnością i odpornością na uderzenia.

Dzięki dobrej przetwarzalności wydajność wtrysku wyrobów cienkościennych o grubości ścianek ok. 1 mm wzrosła 18% .

Przykład VI. 0,7 kg polietylenu rozgałęzionego, o charakterystyce jak w przykładzie I, o nazwie handlowej Petrolen I 020/GO i 0,3 kg polietylenu liniowego o charakterystyce jak w przykładzie V, o nazwie handlowej Marlex 6050 miesza się z 0,3 kg poliamidu 6, o temperaturze topnienia, $T_{top} = 210^{\circ}\text{C}$, wskaźniku szybkości płynięcia $WSP_{220}^{\circ}/2,16 \text{ kg} = 5 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Tarnamid 27 T, z 0,05 kg polipropylenu izotaktycznego o gęstości, $d_{23} = 0,901 \text{ g/cm}^3$, wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{190}^{\circ}/5 \text{ kg} = 12 \text{ g/10 min}$, o nazwie handlowej Malen S 601, z 0,01 kg stabilizatorów w mieszalniku dyspergującym, szybkoobrotowym w temperaturze 240°C przez 10 minut, a następnie granuluje. Otrzymano 1,35 kg mieszaniny polimerów termoplastycznych o wskaźniku szybkości płynięcia, $WSP_{200}^{\circ}/5 \text{ kg} = 7 \text{ g/10 min}$, granicy plastyczności, $R_{pl} = 380 \text{ kG/cm}^2$, mrozoodporności, $T_f = -60^{\circ}\text{C}$. Z uzyskanej mieszaniny polimerów termoplastycznych wytłoczono i rozdmuchano bu-

telki i pojemniki do 10 dm^3 , odporne na uderzenia w niskich temperaturach do -30°C .

Dzięki dużej sztywności zmniejszono grubość ścianek o 20% w porównaniu do wyrobów otrzymywanych z polietylenu rozgałęzionego o nazwie handlowej Politen II 003/GO.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszanin poliolefin termoplastycznych o zwiększonej sztywności, **znamienny tym** że do stopionego polietylenu dodaje się polimery krzemooorganiczne w ilości do 15% wagowych w stosunku do masy polietylenu i/lub izotaktyczny polipropylen w ilości do 35% wagowych w stosunku do polietylenu oraz jako polimer termoplastyczny poliamid w ilości $5-35\%$ wagowych w stosunku do polietylenu.

2. Sposób wytwarzania mieszanin poliolefin termoplastycznych o zwiększonej sztywności, **znamienny tym**, że do stopionego polietylenu dodaje się polimery krzemooorganiczne w ilości do 15% wagowych w stosunku do masy polietylenu i/lub izotaktyczny polipropylen w ilości do 35% wagowych w stosunku do polietylenu oraz jako polimer termoplastyczny poliwęglany w ilości $5-35\%$ wagowych w stosunku do polietylenu.

3. Sposób wytwarzania mieszanin poliolefin termoplastycznych o zwiększonej sztywności, **znamienny tym**, że do stopionego polietylenu dodaje się polimery krzemooorganiczne w ilości do 15% wagowych w stosunku do masy polietylenu i/lub izotaktyczny polipropylen w ilości do 35% wagowych w stosunku do polietylenu oraz jako polimer termoplastyczny polihydroksyeter w ilości $5-35\%$ wagowych w stosunku do polietylenu.

4. Sposób wytwarzania mieszanin poliolefin termoplastycznych o zwiększonej sztywności, **znamienny tym**, że do stopionego polietylenu dodaje się polimery krzemooorganiczne w ilości do 15% wagowych w stosunku do masy polietylenu i/lub izotaktyczny polipropylen w ilości do 35% wagowych w stosunku do polietylenu oraz jako polimer termoplastyczny politereftalan etylu w ilości $5-35\%$ wagowych w stosunku do polietylenu.

5. Sposób wytwarzania mieszanin poliolefin termoplastycznych o zwiększonej sztywności, **znamienny tym**, że do stopionego polietylenu dodaje się polimery krzemooorganiczne w ilości do 15% wagowych w stosunku do masy polietylenu i/lub izotaktyczny polipropylen w ilości do 35% wagowych w stosunku do polietylenu oraz jako polimer termoplastyczny politlenek fenylenu i jego kopolimery.