

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 152658 B



(21) Patentansøgning nr.: 2078/81

(51) Int.Cl.⁴ C 08 L 23/02

(22) Indleveringsdag: 11 maj 1981

(41) Alm. tilgængelig: 12 dec 1981

(44) Fremlagt: 05 apr 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 11 jun 1980 US 158351 16 jan 1981 US 225674

(71) Ansøger: *FORT HOWARD CUP CORPORATION; 1919 South Broadway; Green Bay; Wisconsin 54304, US

(72) Opfinder: Michael Rocco *Grancio; US, David Francis *Stewart; US, John Francis *Cass; US

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) **Termoformbar blanding af en olefinpolymer, en styrenpolymer og en styren-butadien-styren-triblokcopolymer og eventuelt sædvanlige additiver**

(56) Fremdragne publikationer

DE freml. skrift nr. 2061361, 2201243

FR pat. nr. 2356694

US pat. nr. 3894117

Andre publikationer. Chemical Abstracts, vol 81, 1974, abstract no. 121864 s

(57) Sammendrag:

2078-81

En termoformbar polymerblandingskomposition, der omfatter mindst 50 vægtprocent af en olefinpolymer såsom polyethylen eller polypropylen, 10 - 48 vægtprocent af en styrenpolymer og 2 - 40 vægtprocent af en termoplastisk styrenisk blokcopolymergummi, fortrinsvis en styren-butadien-styren-blokcopolymer, der virker som kompatibilisator for olefinen og styrenpolymererne i blandingen, kan formes på sædvanligt apparatur til dannelse af produkter med begge polymertypers gunstige egenskaber.

DK 152658 B

Den foreliggende opfindelse angår en termoformbar blanding af en olefinpolymer, en styrenpolymer og en styren-butadien-styren-triblok-copolymer og eventuelt sædvanlige additiver, hvilken blanding er ejendommelig ved, at den indeholder mellem 54 og 82 vægtprocent af
5 en krystallinsk olefinpolymer, mellem 15 og 40 vægtprocent af en amorf styrenpolymer og mellem 2 og 10 vægtprocent af en termoplastisk styren-butadien-styren-blokcopolymergummikompatibilisator, hvilken kompatibelisator har en blødhedsparemeter (målt ved hjælp af ASTM-metode D 412) på over 1,38 MN/m² målt ved 300%'s forlængelse og et
10 smelteindex på mindre end eller lig 24 g/10 min. under Condition G (ASTM test D 1238-73), idet mindsteværdien for smelteindexet har en sådan størrelse, at kompatibelisatoren virker kompatibeliserende for blanding af olefinpolymeren og styrenpolymeren.

Polymerblandingerne ifølge opfindelsen har en kombination af nyttige
15 egenskaber, idet de bl.a. kan termoformes, er fedtresistente, er smidige, har slagstyrke ved lav temperatur, kan forsynes med tryk, er relativt billige og har andre egenskaber, som gør dem attraktive til anvendelse til mange formål, f.eks. som emballage, plastservice, ikke-emballerende beholdere og køleskabspaneler. Blandingerne kan
20 formes til sådanne slutprodukter ved en hvilken som helst af de kendte termoplastiske formeteknikker, f.eks. ved injektionsstøbning, termoformning, stansning, smedning, fastfaseformning eller rotationsstøbning.

Fremgangsmåder til formning eller støbning af plastark eller -baner til
25 forskellige nyttige genstande ved at forme opvarmede termoplastiske materialer over hulheder og lade arket eller banen tage form efter hulheden har været kendt i nogle år. Størstedelen af det kommercielt tilgængelige udstyr til sådanne fremgangsmåder er udformet på en sådan måde, at det termoplastiske ark eller den termoplastiske bane
30 ledes gennem en ovn og opvarmes til en termoformbar temperatur. Arket eller banen opvarmes til et blødgøringspunkt og føres derefter frem til en formningsstation. Der er udviklet andet udstyr, som konditionerer arket eller banen direkte fra ekstruderen til den passende termoformende temperatur ved hjælp af en serie valser, som

enten kan være opvarmede eller afkølede. I hvert tilfælde er formningsstationen forsynet med forme i den ønskede form, og det opvarmede termoplastiske materiale trækkes enten over patriceformen eller formes i matricehulheden, hvorved det tager den i forvejen bestemte
5 form. Alt afhængig af, hvilken detalje af delen, som fremstilles, kan formningsudstyret være forsynet med hjælpeorganer, f.eks. vakuum- og/eller lufttryks- og/eller mekanisk forstræk og/eller matchende formværktøj.

Blandt de billige termoformende plastharpikser er styrenpolymer
10 (normalt slagstyrkemodificeret polystyren) den hyppigst anvendte harpiks, da den er let at tildanne. "Impact" (slagfaste) styrenpolymerer har også god slagstyrke og gode egenskaber ved lave temperaturer. I de fleste kommercielle termodannende anlæg opvarmes styrenpolymerarket eller -banen uden for den termodannende station
15 til blødgørings- eller smeltepunktet og ledes derefter ind i stationen til den termodannende proces. Styrenpolymerer har, i modsætning til olefinpolymererne, termoformbare temperaturer inden for et bredt område og kan let bringes op på den termoformende temperatur uden nævneværdig nedsynkning og derefter ledes ind i en termoformende
20 station i relativt stabil tilstand.

I modsætning hertil har olefinpolymerer såsom polyethylen, polypropylen eller ethylen-polypropylen-copolymerer, et relativt skarpt smeltepunkt, og derfor vil et ark eller en bane deraf ved opvarmning uden for formningsstationen til en termoformbar temperatur, ikke
25 kunne bære sin egen vægt, men vil synke ned, hvorved det bliver yderst vanskeligt at lede arket eller banen ind i den termoformende station. Derfor er termoformning af materialer såsom polypropylen eller polyethylen så vanskeligt, at det ikke er praktisk i sædvanligt udstyr.

30 Ikke desto mindre har olefinpolymerer såsom polypropylen og polyethylen mange attraktive egenskaber, hvorfor det ville være meget fordelagtigt at kunne forarbejde disse polymerer i sædvanligt termoformende udstyr. De omkostningsmæssige fordele ved termoformning i forhold til injektionsstøbning er velkendte for fagmænd på polymer-

området. Der er derfor blevet udviklet visse fremgangsmåder på området, hvor polypropylen opvarmes til en temperatur, der ligger under dets krystallinske smeltepunkt, dvs. at arket eller banen opvarmes til en temperatur, som ligger under den temperatur, hvor den vil synke ned, og derefter ledes ind i den termoformende presse eller station. Formningspressen indeholder således et ark eller en bane af polypropylen, som delvis er opvarmet til en temperatur under blødgøringspunktet, og derfor er noget stiv til sædvanligt formningsapparat. Det er derfor nødvendigt at anvende en presse, som udøver betydeligt pres, for at kunne forme polypropylenarket eller -banen til den ønskede detaljedel, da arket eller banen ikke er blevet opvarmet til sin normale termoformende temperatur. Dette er kendt som fastfaseformningsprocessen.

Der har været fremsat andre forslag om anvendelse af visse kostbare, specialiserede anlæg, som er designet til at termoforme olefinpolymerer på trods af deres skarpe smeltepunkt, f.eks. rotationsmaskiner.

Ved den foreliggende opfindelse tages der hensyn til alle disse problemer, og polymerblandingen ifølge opfindelsen kan let formes på sædvanligt udstyr. Dvs. at de omhandlede blandinger kombinerer de basale fordelagtige egenskaber ved olefinpolymerer, f.eks. kemikalie- og fedtresistens, gode egenskaber ved høj temperatur (i tilfælde af polypropylen), sejhed ved stuetemperatur og relativt lav pris med de ønskværdige egenskaber ved slagfaste styrenpolymerer ("impact styrene polymers") såsom slagstyrke, gode egenskaber ved lav temperatur, termoformbarhed og stivhed. Hovedkomponenten i polymerblandingerne ifølge den foreliggende opfindelse er olefinpolymeren, medens størstedelen af den kendte teknik hidtil har omhandlet tilsætning af en polyolefin til et styrenpolymerbasemateriale for at modificere dets egenskaber.

Eksempler på en sådan kendt teknik kan findes i USA patentskrift nr. 4.031.166, der omhandler et slagfast termoplastmateriale med en større andel (70 - 99 vægtprocent) af en styrenisk polymer og en mindre andel (1 - 30 vægtprocent) af en α -olefinpolymer, fortrinsvis polyethylen, men hvori der også indgår polypropylen, polyisobutylen

og copolymerer af to eller flere α -olefiner sammen med copolymerer af vinyl-aromatiske carbonhydrider og dien-carbonhydrider. Resultatet er et produkt, som har polystyrens vigtigste egenskaber, men som også har nogle af fordelene ved de andre bestanddele.

5 USA patentskrift nr. 3.810.957 omhandler en støbekomposition med høj slagstyrke og god oxidativ stabilitet, hvilken komposition dannes ved fysisk at blande 75 - 85 vægtprocent af en styrenisk polymer og 30 - 15 vægtprocent af en selektivt hydrogeneret blok-dienpolymer. USA patentskrift nr. 3.459.830 omhandler en polymerkomposition med
10 forbedret resistens over for oxidation, vejrlig, ozon og opløsningsmidler, og hvori der indgår en polystyren-polybutadien-polystyren-blok-copolymer som hovedbestanddel (100 vægtdele) og en mindre bestanddel polyethylen (20 - 40 vægtdele). I hver af disse kompositioner er den styreniske polymer det overvejende materiale.

15 I USA-patentskrift nr. 3.894.117 beskrives anvendelsen af styrenbutadien-diblokke med blandinger af styrenpolymerer og polyethylen eller polypropylen, men der er ingen angivelse af, at der kan anvendes triblok-styren-butadien-styren-copolymerkompatibilisatorer som ifølge den foreliggende opfindelse, og som medfører de nedenfor
20 omtalte fordele.

I fransk patentskrift nr. 2.356.694 er der *generisk* omtalt blandinger af polystyren, polypropylen og hvad der kaldes "triblok-polybutadien", formodentlig en styren-butadien-styren-blok-copolymer. Der er imidlertid ingen angivelse af arten af sådanne formodentlig triblok-copolymerer. Det fremgår endvidere klart af de tabeller, der er at finde
25 på side 2 og 3 i dette patentskrift, at der overhovedet ikke skelnes mellem, om blandingen indeholder over eller under 50 vægtprocent polypropylen, og der er heller ingen erkendelse af dette forhold. I det franske patentskrift foreslås der faktisk polyolefinandele på
30 mellem 20 og 70 vægtprocent, hvorved de forskelle i egenskaber, der er angivet i nærværende beskrivelse, totalt er ignoreret eller ikke er erkendt.

Der er således intet i det franske patentskrift, som gør det nærliggende at foreslå den mængdemæssige komposition, der er beskrevet i den kendetegnende del af krav 1, eller de egenskaber hos styren-butadien-styren-blokcopolymergummikompatibilisatoren, som er nødvendige for at opnå de beskrevne fordele.

Af nedenstående tabel I over forsøgsresultater fremgår det, at kun bestemte, som i kravet angivne, triblok-styren-butadien-styren-copolymerkompatibilisatorer har tilfredsstillende virkning.

Triblok-gummikompatibilisatorerne Kraton® 1101 og 1116, som har smelteindexer (Condition G) på under 1, giver ikke tilfredsstillende resultater for de resulterende blandingers slagstyrke. Det samme gælder for de afprøvede diblok-gummikompatibilisatorer.

Selv blandt de kommercielt tilgængelige triblok-styren-butadien-styren-gummier kan der ikke opnås tilfredsstillende resultater, når der anvendes en kompatibilisator, hvis egenskaber falder uden for det i krav 1 angivne, især med hensyn til den nedre grænse for smelteindexet og elasticiteten som målt ved 300%'s forlængelse.

Kompatibilisatorerne kan ikke vælges arbitrært, hvilket fx belyses af, at forskellige kommercielt tilgængelige styren-butadien-styren-triblokke såsom Kraton® 1101, 3204, 4140, D-4150, D-4222 og DX-4240, alle fra Shell, ikke samtidig ligger inden for de grænser, der er defineret i den sidste del af krav 1; dette fremgår af nedenstående tabel II, hvoraf de nævnte triblok-polymerers smelteindex og 300%'s forlængelse fremgår.

Tabel I

5	Kompatibilisator ¹⁾	Vægtprocent	Smelteindeks (Condition G) ²⁾	300%'s forlængelse	Blandingens slagstyrke ⁴⁾	
					Stuetemp.	-40°C
Triblokke:						
	Kraton® 1102	6	6	2,76	22	9
10	Kraton® 2103	6	15	2,06	31	20
		10	15	2,06	42	31
	Kraton® 2113	6	24	2,06	19	13
	Kraton® 1115	6	6-20 ⁵⁾	3,38	18	3
		10	6-20 ⁵⁾	3,38	48	33
	Stereon® 840	6	15	-	31,9	17
15	Kraton® 2104	6	22	1,38	11,2	1
		10	22	1,38	11,6	3,3
	Kraton® 1101	6	<1	2,76	6	1
		10	<1	2,76	6	1
20	Kraton® 1116	6	<1 ⁵⁾	2,41	2	<1
		10	<1 ⁵⁾	2,41	2	<1
Diblokke:						
	K-Resin 04	6			5	<1
	Philips Solprene® 314D	6			2	<1

25

1) Alle afprøvede blandinger indeholdt 30 vægtprocent polystyren og enten 64 vægtprocent polypropylen og 6 vægtprocent kompatibilisator eller 60 vægtprocent polypropylen og 10 vægtprocent kompatibilisator.

30 2) ASTM test D 1238-73.

3) "Blødhedsparemeter" (som beskrevet side 10) målt i MN/m².

4) Målt som beskrevet side 12-13.

5) Skønnet (ikke målt eller angivet).

Tabel II

	Condition G Smelteindex ¹⁾	300%'s forlængelse ²⁾ MN/m ²	
5	Kraton® 1101	<1	2,76
	Kraton® 3204	35	6,69
	Kraton® 4140	5	1,03
	Kraton® D-4150	19	1,10
10	Kraton® D-4222	63	1,03
	Kraton® DX-4240	30	1,38

1) gram/10 min. (ASTM-test D 1238-73).

2) ASTM-metode D 412 ("Blødhedsparemeter").

15 I de vesttyske offentliggørelsesskrifter nr. 2.201.243 og 2.061.361 er der beskrevet anvendelse af styren-butadien-*diblokke* med blandinger af styren- og olefinpolymerer.

I Chemical Abstracts, vol. 81, 1974, side 61 og 62, artikel 121864r er der heller ingen angivelse af den særlige *triblok*-styren-butadien-styren-kompatibilisator, som anvendes i de termoformbare polymerblandingskompositioner ifølge den foreliggende opfindelse.

Ifølge den foreliggende opfindelse er der tilvejebragt termoplastiske kompositioner med bearbejdningsegenskaber, som er særlig fordelagtige ved termoformningsoperationer.

25 Et yderligere formål med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe termoformbare polymerblandinger eller -legeringer, som indeholder en polyolefin som den primære komponent og således fordelagtigt kan udnyttes ved termoformgivning, injektionsstøbning eller andre formningsprocesser.

Et yderligere formål med opfindelsen er at tilvejebringe en termoformbar komposition, som kombinerer de fordelagtige egenskaber ved olefin- og styren-polymerer, og som kan bearbejdes på sædvanligt udstyr.

- 5 Disse og andre formål og fordele ved den foreliggende opfindelse belyses nærmere nedenfor.

Da mekaniske blandinger af olefinpolymerer og styrenpolymerer ikke er forligelige med hinanden, når der anvendes store andele polyolefin, er et særligt aspekt af opfindelsen tilvejebringelsen af en egnet kompatibilisator som tredje komponent i blandingen. Kompatibilisatoren anvendes i en mængde på fra 2 til 10 vægtprocent.

Sådanne blandinger giver et ark- eller baneprodukt af høj kvalitet og med høj slagstyrke, som let kan termoformes på sædvanligt udstyr uden særlig stor nedsynkning. Komponenterne deri kan blandes på en
15 hvilken som helst bekvem måde, hvorhos f.eks. pellets af hver af komponenterne kan blandes homogent ved blot at blive blandet før dannelsen af ark-eller banematerialet. Det er ikke nødvendigt med et blandingstrin før ekstruderingen.

Additiver, der sædvanligvis anvendes inden for området, f.eks.
20 pigmenter, farvestoffer, fyldstoffer og mineralolie, kan efter ønske inkorporeres i blandingen. Det skal imidlertid bemærkes, at der med polymerblandingen ifølge opfindelsen i de deraf dannede produkter fås en attraktiv opacitet uden anvendelse af pigment, men pigment kan naturligvis tilsættes alt afhængig af det ønskede resultat.

25 Et særligt træk ved et af aspekterne af opfindelsen er, at man kan anvende "regrind"-materialet ved termoformningsprocessen. Ved formningsprocessen bliver kun en del af det tilførte materiale, som anvendes ved processen, omdannet til nyttigt produkt. Resten bliver afgratning eller spild. Sådant afgratning eller spild kan formales igen
30 og blandes med det ubrugte tilførselsmateriale.

Polymerblandingerne ifølge opfindelsen omfatter fra 54 til 82 vægtprocent af en krystallinsk olefinpolymer som den overvejende eller primære komponent. α -Olefinpolymerer såsom polypropylen eller polyethylen foretrækkes. Polypropylen foretrækkes især. Ethylen-propylen-copolymerer kan også anvendes i blandingen ligesom copolymerer af ethylen og/eller propylen med andre egnede copolymeriserbare monomerer. Eksempler på egnede polyolefiner omfatter lav- eller højdensitetspolyethylen, polypropylen, polybuten-1, poly-3-methylbuten-1, poly-4-methylpenten-1, copolymerer af monoolefiner med andre olefiner (mono- eller diolefiner) eller vinylmonomerer såsom ethylen-propylen-copolymer eller med én eller flere yderligere monomerer, f.eks. EPDM, ethylen/butylen-copolymer, ethylen/vinylacetat-copolymer, ethylen/ethylacrylat-copolymer eller propylen/4-methylpenten-1-copolymer. Udtrykket "copolymer" omfatter polymerer indeholdende 2 eller flere monomere bestanddele og substituerede derivater deraf.

I polymerblandingerne ifølge opfindelsen anvendes fra 15 til 40 vægtprocent af en styrenpolymer. Styrenpolymerer er naturligvis velkendte inden for området og omfatter polystyren og copolymerer af styren med egnede copolymeriserbare monomerer. Eksempler herpå omfatter polymerer af monovinyl-aromatiske carbonhydrider såsom styren, acrylonitril-butadien-styren (ABS), styren-acrylonitril (SAN), styren-acrylsyre, styren-methacrylsyre, styren-maleinsyre, α -methylstyren og α -ethylstyren; ringsubstituerede alkylstyrener såsom vinyltoluen, 3-methylstyren, 4-methylstyren, 4-isopropylstyren eller 2,4-dimethylstyren; ringsubstituerede halogenstyrener såsom o-chlorstyren, p-chlorstyren, o-bromstyren eller 2,4-dichlorstyren; ringalkyl- og ringhalogensubstituerede styrener såsom 2-chlor-4-methylstyren eller 2,6-dichlor-4-methylstyren; vinylnaphthalen og vinylanthracen. Alkylsubstituenterne har generelt 1 - 4 carbonatomer og kan omfatte isopropyl- og isobutylgrupper. Om ønsket kan der anvendes blandinger af sådanne aromatiske monomerer. Kommercielt tilgængelige styrenpolymerer, f.eks. polystyren til almindeligt formål eller slagfast polystyren, kan fordelagtigt anvendes.

Kompatibilisatoren til polymerblandingskompositionen ifølge opfindelsen skal vælges således, at den er i stand til at fungere som kompatibili-

sator for olefinpolymer-styrenpolymerblandingen. Kompatibilisatoren er en triblok-copolymer med både olefinpolymer- og styrenpolymer-kompatibilitetsegenskaber og er en styren-butadien-styren-triblokcopolymer med de i kravet angivne egenskaber.

- 5 Den mængde kompatibilisator, som skal anvendes i polymerblandingerne ifølge opfindelsen, ligger på mellem 2 og 10 vægtprocent. Det foretrækkes især, at mængden af kompatibilisator ligger mellem ca. 4 og 10 vægtprocent.

Egnede kompatibilisatorer til anvendelse i blandingen ifølge den forelig-
 10 gende opfindelse omfatter elastomere blok-copolymerer, der fremstilles som beskrevet i USA patentskrift nr. 3.265.765. I dette patentskrift beskrives elastomere blok-copolymerer, der har den almene formel A-B-A, hvor symbolerne A uafhængigt af hinanden betegner en ikke-elastomer polymerblok med en gennemsnitlig molekylvægt på
 15 2.000-100.000 og en glasovergangstemperatur på over ca. 25°C, og B betegner en elastomer polymerblok med en gennemsnitlig molekylvægt på mellem ca. 25.000 og 1.000.000 og med en glasovergangstemperatur på under ca. 10°C. Yderligere diskussion angående egenskaber, struktur og karakteristiske træk ved sådanne blok-copolymerer findes
 20 i følgende referencer:

- Bailey et al., *Rubber Age*, bind 98, 69 (oktober 1966),
 Van Breen et al., *Rubber and Plastics Age*, bind 47, 1070 (1966),
 Zelinski et al., *Rubber Chem. and Tech.*, bind 41, 161 (1968),
 Holden, *Journal of Elastoplastics*, bind 2, 234 (oktober, 1970),
 25 Holden, "Block and Graft Copolymerisation", kapitel 6, side 133-191 og
 Holden et al., "Thermoplastic Elastomers", udgivet af Shell Chemical Company.

Blok-copolymer-kompatibilisatorer af denne art er kommercielt tilgæn-
 30 gelige, f.eks. "Stereon"® 840 (forhandles af Firestone Synthetic Rubber and Latex Co. Akron, Ohio) med et smelteindeks på 1,5 - 3,5 (Condition E) og 10 - 15 (Condition G) og indeholdende 43% bundet styren, og termoplastiske styren-blok-copolymergummier såsom SBS (styren-butadien-styren)-blokcopolymerer markedsført af Shell Chemi-

- cal Company under varemærkerne "Kraton"® 2103, "Kraton"® 2104 og "Kraton"® 2113. Sådanne termoplastiske gummiagtige blok-copolymerer fremstilles anionisk og er kommercielt tilgængelige i form af pellets. Pressestøbte prøver af "Kraton"® 2103 ved 23,3°C har en hårdhed shore A på 62, en trækstyrke på 29,65 MN/m², et elasticitetsmodul på 2,76 MN/m² (300%), en forlængelse på 880% og en massefylde på 0,94. De tilsvarende tal for "Kraton"® 2104 er: Hårdhed shore A 43, trækstyrke 11,72 MN/m², elasticitetsmodul 1,38 MN/m² (300%), forlængelse 1350% og massefylde 0,93. Kraton® 2113 er en styren-butadien-styren (SBS) gummitype indeholdende 28% styren og 72% butadienblokcopolymer. Den har et smelteindeks på 24, en hårdhed på 68 og en trækstyrke på over 23,4 MN/m². Blødhedsparameteren er 2,1 MN/m² ved 300%'s forlængelse, og materialet har i alt en forlængelsesprocent på 900 målt ved ASTM D-412. Inderst inde varierer de forskellige Shell-"Kraton'er" såsom "Kraton"® 2103, "Kraton"® 2104 og "Kraton"® 2113 i molekylvægt og viskositet og tillige i forholdet mellem butadien og styren. F.eks. har "Kraton"® 2103 og "Kraton"® 2113 et styren:butadien-forhold på 28:72, medens "Kraton"® 2104 har et styren:butadien-forhold på 30:70.
- 20 Kompatibilisatorer, der anvendes i blandingen ifølge den foreliggende opfindelse, har en "blødheds"-parameter på mere end 1,38 MN/m² og en smelteviskositet (et smelteindeks) på mindre end eller lig 24 g/10 minutter under Condition G (ASTM Test D 1238-73). I princippet måles trækbelastningen af en polymer ifølge ASTM D-412 ved 300%'s forlængelse, idet der anvendes et trækbelastningsmåleapparat, hvis kæber vandrer 10"/minut. Anvendelsen af 300%'s forlængelse til denne test er en standardparameter inden for gummiindustrien. Lave trækbelastningstal angiver en "blød" gummi, hvorimod høje trækbelastningstal angiver en "hård" gummi. Blødhedsparameteren er angivet som 30 MN/m² "målt ved 300%'s forlængelse".

Som anført ovenfor udmærker den resulterende blandingskomposition sig ved at have et bredt udvalg af fremragende egenskaber, som synes at være hidtil ukendte i polymerlegeringer, der som overvejende komponent indeholder en polyolefin. F.eks. har polymerblandingerne ifølge opfindelsen termoforvarende egenskaber, som gør dem i stand

til at modstå de temperaturer, som er nødvendige til sædvanlig termoformning af ark eller baner, uden den skadelige deformerende nedsynkning, der typisk er knyttet til polypropylen. De formede produkters trykbarhed er meget god og kræver kun lidt eller ingen overfladebehandling. Desuden er udseendet af de produkter, der er fremstillet ud fra de omhandlede kompositioner, meget attraktivt, idet de er noget perlemorsagtige eller halvgennemskinnelige i tyndvæggede genstande.

En yderligere fordel ved kompositionerne ifølge opfindelsen er, at de kan recirkuleres flere gange i den sædvanlige teknik, hvor afskåret materiale findeles og tørblendes eller ekstruderingsblandes med frisk, ubrugt materiale. Dette er en særlig værdifuld fordel ved fremstilling i stor målestok.

Lavtemperatur-slagstyrken hos materialer, der er fremstillet ud fra polymerblandingskompositionerne ifølge opfindelsen, er stærkt forbedret i sammenligning med, hvad der er typisk for visse olefinpolymerer, f.eks. polypropylen, og der fås således den nødvendige lavtemperatur-slagstyrke og andre fysiske egenskaber, der kræves til mange formål, som sådanne polyolefiner ikke kunne anvendes til. For at få sådanne egenskaber har det faktisk hidtil været nødvendigt at anvende de modificerede styrenpolymerer, der er kendt som slagfast ("high impact") polystyren, eller andre mere kostbare polyolefin-copolymer-stoffer. Desuden har de omhandlede kompositioner fremragende resistens mod mad, olie og fedt, og de er således særlig velegnede til emballering af levnedsmidler. Polymerblandingerne ifølge opfindelsen kan således let tildannes til emballager, beholdere, låg, bægre, service og andre produkter, der har en vægtykkelse, der varierer fra meget tynd (f.eks. 0,1 mm eller derunder) og meget tyk (f.eks. ca. 0,635 mm eller derover).

Det ventes generelt, at de sædvanlige termoformende processer under anvendelse af polymerblandingerne ifølge opfindelsen især vil blive udført på ark eller baner med en tykkelse på mellem ca. 0,20 og ca. 1,78 mm. Det skal imidlertid bemærkes, at nogle større produkter kræver behandling af ark eller baner med en tykkelse på 6,35 mm el-

ler derover. Det skal også bemærkes, at selv om blandingerne ifølge opfindelsen særligt fordelagtigt anvendes ved sædvanlige termofremmende operationer, har de flere forbedrede egenskaber, som gør dem fordelagtige til anvendelse i forskellige formningsprocesser, f.eks. injektionsstøbning. Sådanne blandinger kan også anvendes til co-ekstrudering og opskumning med fysiske eller kemiske skummidler. F.eks. kan et lag af polystyren eller en polyolefin såsom polypropylen co-ekstruderes på blandingen. Et polystyrenlag af denne art vil give glans og trykbarhed, uden behovet for et mellemlag til at klæbe polystyrenlaget til blandingen.

De ovennævnte egenskaber kan ikke opnås med nogen af de tre blandingskomponenter alene, ej heller med en kombination af to af de nævnte blandingskomponenter alene.

Blandingskompositionerne ifølge opfindelsen kan karakteriseres som "polymerlegeringer", da der er tilstrækkelig vekselvirkning mellem de forskellige kemiske grupper deri. Selv om opfinderne ikke ønsker at være bundet til nogen specifik teori med hensyn til den nøjagtige mekanisme, ved hvilken resultatet nås ifølge opfindelsen, antages det, at de her beskrevne polymerblandingers enestående egenskaber er et resultat af skabelsen af en kemisk kompatibilitet mellem styregrupperne og olefingrupperne (eller andre lineære carbonhydridgrupper) med blokcopolymer-kompatibilisatoren.

Opfindelsen belyses nærmere ved nedenstående eksempler, i hvilke de angivne procenter, såfremt intet andet er anført, er vægtprocenter.

De i eksemplerne beskrevne egenskaber bestemmes på følgende måde:

Ark- eller baneslagstyrke.

Slagstyrken bestemmes ved anvendelse af en slagstyrketester med faldende pil. Der anvendes en pil med en vægt på 453,6 g og afrundet spids (radius 3,38 mm). Der testes 25 prøver under anvendelse af "trappemetoden" for at bestemme gennemsnitsbrudhøjden. Prøverne understøttes af en blok, som i midten har et hul med en diameter på

31,75 mm. Når man kender brudhøjden, pilvægten og gennemsnits-tykkelsen af arket eller banen, beregnes slagstyrken i J/m's tykkelse. Slagstyrken bestemmes ved stuetemperatur og ved -40°C. Prøverne opbevares i en fryser ved -40°C i mindst 24 timer før testningen.

5 Trækegenskaber.

I princippet anvendes ASTM D638-72-testmetoden til at bestemme et materiales trækegenskaber. En Instron Tensile-tester anvendes til at teste trækprøver, der er udskåret i type IV-dimensioner under anvendelse af et skær og en skabelon. Der udskæres prøver fra arkets eller banens driftretning og tværretning. Krydshovedhastigheden er 50,8 mm/minut.

Resistens mod revnedannelse under belastning.

Dette er en test, som anvendes til at bestemme den resistens, som materialer kan have mod revner under belastning i spiseolie-miljø. To trækprøver, udskåret fra tværretningen, underkastes en 0,5% deformation, medens de er belagt med margarine i 1 time. Prøverne fjernes derefter fra trækapparatet, tørres ren for margarine og testes som almindelige trækstyrkeprøver, efter at de har været i 1 time ved stuebetingelser. Den resulterende trækstyrke og forlængelse sammenlignes med kontrolprøver, og den procentvise trækstyrke og forlængelsesmodstand noteres.

Ark- eller baneorientering.

Orienteringstesten er et middel til at bestemme den mængde restspænding, der inkorporeres i et ark eller en bane under ekstruderingen. Tre prøver af kendt størrelse udskæres fra arket eller banen, én fra midten og én fra hver kant af arket eller banen. Prøverne anbringes i et siliconeoliebad ved 171°C i 5 minutter. Prøverne fjernes derefter fra badet og måles for krympning eller vækst i hver retning. Resultaterne noteres som +% eller -%. Betegnelsen "+" betyder vækst, og betegnelsen "-" betyder krympning.

Vicat-blødgøringspunkt (°C).

ASTM D1525-75-testmetoden anvendes til måling af denne egenskab. Temperaturstigningshastigheden er $120 \pm 12^\circ\text{C}/\text{time}$.

Smelterheologi.

- 5 Denne test udføres på et Instron Capillary Rheometer. Fra rheometer-tests fås størrelsen af den kraft, der er nødvendig for at drive et materiale gennem et kapillarrør med en bestemt størrelse ved en given hastighed og temperatur. Rheologitesten udføres oftest ved 204°C . De prøvehastigheder, der anvendes til testen, er sådanne, som mest
- 10 ligner de hastigheder, der forekommer ved typiske ekstruderingsoperationer.

Stivhed.

ASTM D747-70-testmetoden anvendes. Prøverne udskæres fra arket eller banen i driftretningen.

- 15 Densitet.

Metode A-1 fra ASTM D792-66-testmetoden anvendes.

EKSEMPEL 1.

Pellets af nedenstående komponenter blandes fysisk i et blandeapparat:

20	Polypropylen (Exxon 316)	76%
	Polystyren (Styron 484)	20%
	Styren-butadien-styren-copolymer (Shell "Kraton"® 2113)	4%

- 25 Blandingen ekstruderes på en sædvanlig 88,9 mm Welex dobbeltløbs-ekstruder med en enkelttrinsskrue med et L/D-forhold på 32:1 og ved

en smeltetemperatur på 227°C. Ekstrudatet ledes over kølevalser ved ca. 65°C til dannelse af et ark eller en bane. Det resulterende ark eller den resulterende bane har følgende egenskaber:

	Tykkelse	0,89 mm
5	Slagstyrke (20°C)	39,3 J
	Slagstyrke (-40°C)	18,3 J
	Trækstyrke:	
	i længderetningen	28 MN/m ²
	i tværrretningen	24,2 MN/m ²
10	Trækforlængelse:	
	i længderetningen	916%
	i tværrretningen	62,3%
	Ark- eller baneorientering:	
	i længderetningen	-38,5%
15	i tværrretningen	+6,3%
	Vicat-Blødgøringspunkt	132,2°C
	Modstandsdygtighed over for revner under belastning:	
	bibeholdt trækstyrke	98,5%
20	bibeholdt trækforlængelse	100%
	Stivhed	903 MN/m ²

Arket eller banen ledes derefter ind i en termoformende maskine med varmelegemer anbragt over eller under arket eller banen, hvor det/den opvarmes til sit blødgøringspunkt, dvs. til en temperatur, ved

25 hvilken det/den kan termoformes. Arket eller banen ledes derefter intermitterende til en formningsstation med støbeforme med en ønsket bægrelignende form, som påvirker det termoformbare plastark eller banen således, at den ønskede form fås. Bægrene trimmes fra arket eller banen, gives kant, stables og pakkes.

30 Det afklippede spild formales og ledes tilbage til blandeapparatet, hvor det blandes med ubrugt materiale, der anvendes til fremstilling af yderligere ark eller baner.

EKSEMPEL 2

Pellets af nedenstående komponenter blandes fysisk i et blandeapparat:

	Polypropylen (Exxon CD 316)	64%
5	Polystyren (Dow XP 71005.01)	30%
	Styren-butadien-styren-blok-	
	copolymer (Shell "Kraton"® 2113)	6%

Blandingen ekstruderes på en 114,3 mm's NRM ekstruder med cylinderzonerne sat ved 215 - 232°C og støbezonerne sat ved 232°C. Et ark eller en bane bestående af polymerblandingen dannes med ekstruderen, der kører med 127 omdrejninger/minut.

Arket eller banen ledes ind i et Brown Thermoformer-apparatur (model 46P), og arket eller banen opvarmes til den termoformende temperatur. Derfra ledes arket eller banen ind i en støbemaskine, hvor der formes bægre med kommerciel hastighed. De resulterende bægre trimmes fra arket eller banen, gives kant og stables på sædvanlig måde. Bægrene er acceptable til anvendelse af forbrugere. Det afklippede spildmateriale, som udgør ca. 50% af arket eller banen, kan ledes tilbage til en lige så stor mængde ubrugt polymerblanding til dannelse af yderligere bægre eller andre ønskede artikler.

EKSEMPEL 3

Der dannes et ark eller en bane på en 114,3 mm's NRM ekstruder ud fra en blanding af 64% polypropylen (Exxon 316), 30% umodificeret polystyren (amorf polystyren, der er krystallklar) (Dow XP 71005.01) og 6% styren-butadien-styren-blokcopolymer (Shell "Kraton"® 2113) med cylinder- og støbezonen sat ved 232°C som beskrevet i eksempel 2. Arket eller banen lades løbe over chromvalser med en hastighed på 19,05 meter/minut ved en temperatur på 65,6°C på overvalsen, en temperatur på 56,6°C på mellemvalsen og en temperatur på 54,4°C på undervalsen. Det dannede ark eller den dannede bane har et excellent udseende, der minder om en polystyrenbane eller et -ark.

Arket eller banen ledes ind i en Brown Thermoformer 46P, hvor de forskellige varmelegemers temperatur er sat til 480 - 780°C, og formes til låg med en hastighed, der svarer til den, der anvendes til polystyren ved sædvanlig kommerciel proces. De resulterende låg er fremragende i udseende og udførelse.

Det dannede ark eller den dannede bane indsættes derefter i en trimmepresse, og lågene stanses ud af det dannede ark eller den dannede plade.

Kommercielt acceptable låg kan formes ud fra 50% ark- eller banespild og 50% ny polymerblanding.

EKSEMPEL 4

Pellets af nedenstående komponenter blandes fysisk i et blandeapparat:

	Polypropylen (Exxon 598A)	64%
15	Polystyren (Dow XP 71005.01)	30%
	Styren-butadien-styren-blokco-polymer (Shell "Kraton"® 2103")	6%

Blandingen ekstruderes på en 154,4 mm's NRM-ekstruder med et L/D-forhold på 24:1 og med cylinderzonerne sat ved 212 - 232°C og støbezonerne sat ved 232°C. Der dannes et ark eller en bane med en ekstruder, der kører med 65 omdrejninger pr. minut.

Arket eller banen ledes gennem en "Bellaplast"-termoformer, og yoghurtbægre formes med en hastighed, der ligger nær ved den kommercielle hastighed, der normalt anvendes til slagfast polystyren. "Bellaplast" er en anden type termoformende system end Brown-systemet, idet Brown-systemet ekstruderer og afkøler arket eller banen, derefter genopvarmer arket eller banen i en ovn og former det endelige produkt. "Bellaplast"-Systemet ekstruderer arket eller banen gennem valser, som konditionerer arket eller banen til den korrekte temperatur og derefter former slutproduktet.

De resulterende beholdere har en fremragende udførelse. Det formede ark eller den formede bane ledes derefter gennem trimmepressen, og beholderne stanses ud derfra.

5 Beholderne forsynes med kant og trykkes derefter. Trykket er tilfredsstillende, men om ønsket kan der anvendes en flammebehandling for at fæste trykket mere sikkert på beholderen.

Der er fremstillet gode beholdere med 50% ny harpiksblending og 50% genvundet materiale.

10 Der kunne ikke fremstilles gode beholdere, da proceduren blev gentaget under anvendelse af et polypropylenark- eller banemateriale.

EKSEMPEL 5

15 Der gås frem som beskrevet i eksempel 4 med den undtagelse, at et co-ekstruderet lag af krystallinsk polystyren til almindelige formål (Monsanto HF777) ekstruderes på overfladen af det ark eller den bane, der dannes ud fra polymerblandingen. Det co-ekstruderede lag ledes gennem "Bellaplast"-termoformeren, hvorved der fås bægge med fremragende udførelse. Bægrene trimmes, forsynes med kant og trykkes.

EKSEMPEL 6

20 Der gås frem som beskrevet i eksempel 5, idet der anvendes slagfast polystyren (Dow 412D) som det co-ekstruderede lag, hvorved der fås kommercielt acceptable bægge.

EKSEMPEL 7

Eksempel 1 gentages under anvendelse af polyethylen (Dow 550) i stedet for polypropylen i sammensætningen. De termoformede bægge er af fremragende kvalitet.

5 EKSEMPEL 8

Eksempel 7 gentages med et lag af krystallinsk polystyren (Monsanto 777) co-ekstruderet som et overtræk. Også disse bægge er af god kvalitet.

EKSEMPEL 9 - 17

- 10 Polymerblandinger med nedenstående sammensætninger ekstruderes til et ark- eller banemateriale, og termoformes derefter til acceptable beholdere i en ønsket form på den i eksempel 1 beskrevne måde:

	9) Polypropylen	68%
	Polystyren	30%
15	Styren-butadien-styren-blokcopolymer (Shell "Kraton"® 2103)	2%
	10) Polypropylen	66%
	Polystyren	30%
20	Styren-butadien-styren-blokcopolymer (Shell "Kraton"® 2103)	4%
	11) Polypropylen	64%
	Polystyren	30%
	Styren-butadien-styren-blokcopolymer (Shell "Kraton"® 2103)	6%

	12)	Polypropylen	62%
		Polystyren	30%
		Styren-butadien-styren-blokcopolymer (Shell "Kraton"® 2103)	8%
5	13)	Polypropylen	60%
		Polystyren	30%
		Styren-butadien-styren-blokcopolymer (Shell "Kraton"® 2103)	10%
10	14)	Polypropylen	66%
		Polystyren	30%
		Styren-butadien-styren-blokcopolymer (Shell "Kraton"® 2113)	4%
15	15)	Polypropylen	64%
		Polystyren	30%
		Styren-butadien-styren-blokcopolymer (Shell "Kraton"® 2113)	6%
20	16)	Polypropylen	78%
		Polystyren	20%
		Styren-butadien-styren-blokcopolymer (Shell "Kraton"® 2113)	2%
	17)	Polypropylen	76%
		Polystyren	30%
		Styren-butadien-styren-blokcopolymer (Shell "Kraton"® 2113)	4%

EKSEMPEL 18 - 35

Der dannes ark eller baner ud fra blandinger af polypropylen med amorf, krystallklar polystyren eller slagfast ("impact") polystyren og 0 - 20% kompatibilisator ved den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde; de er sammensat som angivet i tabel III, og de har fysiske egenskaber som anført i tabel IV. Disse tabeller omfatter ikke alle mulige variationer, men er blot repræsentative. I tabel III og IV har A - O følgende betydning:

- | | | |
|----|---|---|
| | A | Eksempel nr. |
| 10 | B | % slagfast polystyren Dow "Styron"® 484 |
| | C | % polystyren Dow 71005.1 |
| | D | % polystyren Monsanto HH103 |
| | E | % polypropylen Exxon CD316 |
| | F | % polypropylen Exxon 598A |
| 15 | G | % kompatibilisator Shell "Kraton"® 2113 |
| | H | % kompatibilisator Shell "Kraton"® 2103 |
| | I | % kompatibilisator Shell "Kraton"® 2104 |
| | J | Slagstyrke (J/m) ved |
| | | 1) stuetemperatur |
| 20 | | 2) -40°C |
| | K | Trækstyrke (MN/m ²) i |
| | | 1) driftsretningen |
| | | 2) på tværs |
| | L | Trækforlængelse (%) i |
| 25 | | 1) driftsretningen |
| | | 2) på tværs |
| | M | Modstandsdygtighed over for revner under belastning |
| | | 1) % bibeholdt trækstyrke |
| | | 2) % bibeholdt trækforlængelse |
| 30 | N | Vicat-Blødgøringsstemperatur (°C) |
| | O | Stivhed (MN/m ²) |

I eksempel 19-21, 23-28, 34 og 35 anvendes blandinger, der ligger inden for opfindelsens omfang. De øvrige eksempler er medtaget til sammenligning.

Tabel IV fortsat

	23	325	43								
	24	315	59								
	25	1035	421	31,6	25,6	78	34	100	100	115,0	1206
5	26	1430	827	31,2	24,6	149	54	100	100	120,0	1227
	27	1292	918								
	28	1356	854								
	29	2295	1970								
	30	2514	2103								
10	31	2141	2162	23,6	22,4	122	91	55	3	98,9	1462
	32	<16	<16								
	33	1569	59	35,3	36,1	1122	1122	99	100	143,9	1379
	34	598	43								
	35	619	176								
15	<hr/>										

Som det fremgår af ovenstående tabeller, fås der i eksempel 31, 32 og 33, hvor der anvendes enten 100% polystyren eller 100% propylen, et produkt, som ikke har alle de gunstige egenskaber såsom god slagstyrke ved lav temperatur, højt Vicat-blødgøringspunkt, god termoforbarhed og fremragende fedtresistens, som der opnås med polymerblandingerne ifølge den foreliggende opfindelse. F.eks. er slagstyrken ved lav temperatur for 100% polystyren (eksempel 32) eller 100% polypropylen (eksempel 33) ganske lav. I eksempel 31, hvor der anvendes 100% slagfast polystyren, er modstandsdygtigheden over for revnedannelse under belastning ugunstig.

Eksempel 18 og 22 viser, at blandinger af polystyren og polypropylen per se generelt ikke er tilstrækkeligt kompatible til at tilvejebringe fordelene ifølge den foreliggende opfindelse. Først når der anvendes en effektiv mængde af en egnet kompatibilisator, f.eks. som angivet i eksempel 19 - 21, 25 og 26, opnås de fordelagtige egenskaber ifølge den foreliggende opfindelse. Som det fremgår af tabellerne, kan mængden af kompatibilisator variere alt afhængig af den pågældende komposition.

PATENTKRAV

1. Termoformbar blanding af en olefinpolymer, en styrenpolymer og en styren-butadien-styren-triblokcopolymer og eventuelt sædvanlige additiver,
 - 5 k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder mellem 54 og 82 vægtprocent af en krystallinsk olefinpolymer, mellem 15 og 40 vægtprocent af en amorf styrenpolymer og mellem 2 og 10 vægtprocent af en termoplastisk styren-butadien-styren-blokcopolymergummikompatibilisator, hvilken kompatibilisator har en blødhedsparameter (målt ved hjælp af
 - 10 ASTM-metode D-412) på over 1,38 MN/m² målt ved 300%'s forlængelse og et smelteindex på mindre end eller lig 24 g/10 min. under Condition G (ASTM test D 1238-73), idet mindsteværdien for smelteindexet har en sådan størrelse, at kompatibilisatoren virker kompatibiliserende for blanding af olefinpolymeren og styrenpolymeren.
- 15 2. Polymerblandingskomposition ifølge krav 1,
 - k e n d e t e g n e t ved, at blandingen indeholder mellem 54 og 82 vægtprocent polypropylen.
3. Polymerblandingskomposition ifølge krav 1,
 - k e n d e t e g n e t ved, at blandingen indeholder mellem 54 og 82
 - 20 vægtprocent polyethylen.
4. Polymerblandingskomposition ifølge krav 1,
 - k e n d e t e g n e t ved, at styrenpolymeren er umodificeret polystyren eller slagfast polystyren.
5. Polymerblandingskomposition ifølge krav 1,
 - 25 k e n d e t e g n e t ved, at styrenpolymeren er en acrylonitril-butadien-styren-copolymer.
6. Polymerblandingskomposition ifølge krav 1,
 - k e n d e t e g n e t ved, at styrenpolymeren er en styren-acrylonitril-copolymer.