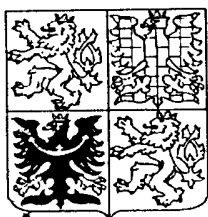


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 26.10.92
(32) 31.10.91
(31) 91/2910
(33) IT
(40) 12.05.93

(21) 3223-92

(13) A3

(51) Int. Cl.⁵:

C 08 L 23/02

C 08 K 7/00

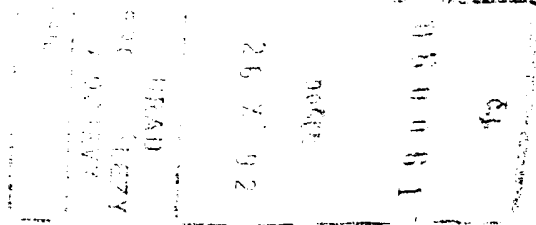
C 08 K 7/02

(71) HIMONT INCORPORATED, New Castle County,
Delaware, US;

(72) Malucelli Decio ing., Ferrara, IT;
Cocola Fausto, Alpignano, IT;
Forcucci Francesco, Königstein, DE;

(54) Polyolefinová kompozice a způsob její přípravy

(57) Polyolefinová kompozice obsahující jeden nebo více krystalických polymerů nebo kopolymerů 1-olefinů o hodnotě indexu toku taveniny vyšším než 20/g10 minut a celulózný materiál ve formě částic nebo vláken, který je dispergován v uvedeném polymerním nebo kopolymerním materiálu, a postup přípravy výše uvedené kompozice v paletizované formě, při kterém se uvedené krystalické polymery nebo kopolymery vytlačují společně s uvedeným celulózným materiálem při teplotě maximálně 200 °C. Palety je možno použít k výrobě produktů vstřikovacím tváření.



Polyolefinová kompozice a způsob její přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká kompozicí obsahujících krystalické polymery a kopolymery 1-olefinů, zejména propylenu, a celulózové látky, zejména prášek ze dřeva a dřevná vlákna, které jsou dispergované ve výše uvedených polymerech.

Kromě toho se vynález týká způsobu přípravy těchto kompozicí ve formě pelet a výrobků připravených z těchto pelet.

Dosavadní stav techniky

Pokud se týče dosavadního stavu techniky, jsou kompozice na bázi olefinických polymerů, a zejména na bázi krystalického polypropylenu, které jako plnivo obsahují dřevnou moučku, všeobecně známé. Vzhledem k tomu, že jsou tyto materiály velice levné a mají malou specifickou hmotnost (okolo asi 1 g/cm^3), nacházejí tyto materiály, které se vyrábí tepelným tvarováním do fólií, široké možnosti uplatnění při výrobě různých vozidel, domácích spotřebičů a ve stavebním průmyslu. Ovšem nevýhoda těchto materiálů spočívá v tom, že jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti jsou špatné nebo pouze málokdy přijatelné, přičemž se jedná zejména o rozměrovou stálost při teplotách vyšších než je teplota okolí i během dlouhých časových intervalů, například při teplotách 40 až 70 °C, které velice často přichází v úvahu při výše uvedených aplikacích, resp. se vyžaduje rozměrová stálost těchto materiálů při uvedených

teplotách po dlouhé časové intervaly. Kromě toho je nutno uvést, že výrobky obsahující uvedené kompozice je možno získat pouze postupem tepelného tvarování do fólií (dříve byly tyto výrobky připravovány za pomoci extrudéru s plochou hubicí), při kterém je nutno pracovat za velmi mírných podmínek (zejména při teplotách nižších než 200 °C). Při tomto postupu ovšem není možno při rychlých lisovacích cyklech vyrobit výrobky složitějších tvarů a bez odpadového materiálu (t. zn. odřezků). Z tohoto důvodu je nutno se uchýlit k metodě tvarování vstřikováním za použití vhodných forem, ovšem tato metoda vyžaduje z hlediska výše uvedených kompozic mnohem náročnější provozní podmínky, zejména teploty vyšší než 200 °C, přičemž obvykle se tyto teploty pohybují v rozmezí od 220 do 230 °C, při kterých by mohlo dojít v celulózové fázi ve značné míře v tepelné degradaci, z čehož zase vyplývá, že by měly takto připravené výrobky nežádoucí zápach, špatný vzhled a špatné mechanické vlastnosti. Kromě toho je nutno uvést, že použité tvarovací zařízení a vstřikovací formy jsou náchylné k poškození v důsledku koroze.

Podstata vynálezu

Podle uvedeného vynálezu bylo zjištěno, že je možno eliminovat výše uvedené nevýhody podle dosavadního stavu techniky úpravou podmínek, při kterých se provádí tvarování vstřikováním tak, aby bylo možno provádět tento postup při teplotách nepřevyšujících 200 °C, čímž se umožní příprava výrobků s komplikovanými tvary a v rychlých cyklech. Tato úprava podmínek spočívá v použití kompozice obsahující celulózový materiál, přičemž pro přípravu této kompozice se použije polyolefinů, které mají nízkou molekulovou hmotnost odpovídající hodnotám indexu toku taveniny (MFI při teplotě

230 °C, 2,16 kg podle ASTM-D 1238, podmínka L) vyšším než 20 g/10 minut, ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu hodnotám v rozmezí od 25 do 1000 g/10 minut, a podle ještě výhodnějšího provedení hodnotám v rozmezí od 30 do 400 g/10 minut.

Podstata kompozice na bázi polyolefinů podle uvedeného vynálezu tedy spočívá v tom, že je tvořena jedním nebo více krystalickými polymery nebo kopolymery 1-olefinů, které mají index toku taveniny vyšší než 20 g/10 minut, ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu v rozmezí od 25 do 1000 g/10 minut, a ještě výhodněji v rozmezí od 30 do 400 g/10 minut, a celulózovým materiálem ve formě částecek nebo vláken, který je dispergován v uvedených polymerech nebo kopolymerech.

Polymery použité v kompozicích podle uvedeného vynálezu jsou ve výhodném provedení vybrány ze skupiny krystalických polymerů a kopolymerů 1-olefinů s přímým nebo rozvětveným řetězcem, které obsahují 2 až 10 atomů uhlíku, zejména výhodný je polypropylen, přičemž je možno konkrétně uvést, že nejvýhodnější je isotaktický polypropylen s isotaktickým indexem ≥ 90 % (% nerozpustného podílu ve vroucím n-heptanu).

Tyto výše uvedené polyolefiny se připraví všeobecně známými metodami podle dosavadního stavu techniky, při kterých se používá koordinačních katalyzátorů, zejména Ziegler-Natta katalyzátorů.

Olefinové polymery s vysokými hodnotami indexu toku taveniny, to znamená takové typy olefinických polymerů, které jsou požadovány k výrobě kompozicí podle uvedeného

vynálezu, je možno připravit, jak je velmi dobře známo z dosavadního stavu techniky, zmenšením molekulové hmotnosti těchto polyolefinů postupem kontrolované tepelné degradace, to znamená postupem tepelně mechanického zpracování, případně v přítomnosti radikálových iniciátorů, jako jsou například organické peroxidy. V této souvislosti je ale třeba uvést, že je rovněž možno připravit tyto polymery s vysokým indexem toku taveniny aniž by bylo nutno se uchýlit k degradačním procesům takovým postupem, při kterém se odpovídajícím způsobem zvětší množství regulátoru molekulové hmotnosti, který je obvykle používán při procesech, při kterých se používá Ziegler-Natta katalyzátorů (zejména je tímto regulátorem molekulové hmotnosti vodík).

Tento celulóзовý materiál použitý ve výhodném provedení podle vynálezu představuje prášek ze dřeva nebo dřevná vlákna se širokým rozmezím průměrných rozměrů (pokud se týče průměru a délky), ovšem obvykle jsou tyto rozměry 0,01 až 5 milimetrů, přičemž sypná hustota tohoto materiálu se pohybuje v rozmezí od 0,05 do 0,3 g/cm³.

Množství použitého celulóзовého materiálu, které je třeba vpravit do kompozice podle uvedeného vynálezu, se rovněž může pohybovat v širokém rozmezí, přičemž závisí na fyzikálně-mechanických charakteristikách požadovaných u konečného produktu. V případě výše uvedených aplikací se ovšem výhodné množství použitého celulóзовého materiálu pohybuje v rozmezí od 10 do 70 % hmotnostních vzhledem k celkové hmotnosti kompozice.

Jestliže se podle uvedeného vynálezu směs celulóзовého materiálu a polyolefinu, zejména směs obsahující polypropylen, s výše uvedenými charakteristickými

vlastnostmi podrobí tvarování vytlačováním, potom se získají pelety, které je možno potom zpracovat pomocí běžně známých metod a zařízení k provádění tvarování vstřikováním podle dosavadního stavu techniky na výrobky s velmi komplikovanými tvary, přičemž tyto výrobky mají mnohem lepší mechanické vlastnosti než odpovídající výrobky podle dosavadního stavu techniky, které se vyrábějí současně používanou metodou tepelného tvarování do fólií (jak již bylo uváděno výše). Konkrétně je možno uvést, že výrobky podle uvedeného vynálezu mají lepší pevnost a rozměrovou stálost jak při teplotě okolí tak i při vyšších teplotách (například při teplotách ≥ 100 °C), jak je možno se přesvědčit na základě vyšších hodnot modulu pevnosti v ohybu a HDT (teplota při které nastává deformace teplem).

Dále je třeba poznamenat, že během fáze tvarování výrobků podle uvedeného vynálezu je degradace celulóзовých složek zanedbatelná nebo se nanejvýš vyskytne v případech, kdy je obsah uvedených složek velmi vysoký (jako například v rozmezí 40 až 70 % hmotnostních), z čehož vyplývá, že takto vyrobené výrobky podle vynálezu mají značně lepší organoleptické charakteristiky (to znamená čichové vlastnosti a zbarvení) v porovnání s produkty podle dosavadního stavu techniky.

Konečně je třeba uvést, že v porovnání s kompozicemi na bázi polypropylenu a dřevné moučky podle dosavadního stavu techniky, které se běžně vyskytují na trhu, jsou materiály podle uvedeného vynálezu méně citlivé na absorpci vody nebo na vlhkost, z čehož vyplývají značné výhody týkající se lepších možností ohledně skladování pelet vyrobených z těchto materiálů a lepšího vzhledu výrobků vyrobených z těchto materiálů.

Celkově je možno uvést, že výše uvedené dobré organoleptické, fyzikální a mechanické vlastnosti, stejně tak jako nízká cena těchto produktů podle uvedeného vynálezu, značně zvýhodňuje jejich použití při různých aplikacích, jako je například použití těchto materiálů podle vynálezu při výrobě různých vozidel a ve stavebním průmyslu, přičemž je možno těmito kompozicemi a výrobky z těchto kompozic nahradit nejenom kompozice na bázi polypropylenu a dřevné moučky podle dosavadního stavu techniky, které jsou v současnosti dostupné na trhu, ale rovněž i jiné další materiály, jako jsou například akrylonitril-butadien-styrenové polymery (ABS) nebo polypropylen ztužený skleněnými vlákny a polypropylen s mastkem jako plnivem.

Kromě výše uvedeného bylo rovněž podle uvedeného vynálezu zjištěno, a tento znak rovněž náleží jako podstatný do rozsahu uvedeného vynálezu, že další zlepšení fyzikálně-mechanických a organoleptických vlastností je možno dosáhnout tím, že kompozice podle uvedeného vynálezu obsahuje látky, které působí jako kompatibilizační činidla pro výše uvedené dvě fáze, to znamená pro polyolefinovou složku a celulózovou složku. Tuto látku je možno vybrat ze skupiny běžně známých a dostupných kompatibilizačních činidel, která se běžně používají pro polyolefinové a organické nebo anorganické kompozice obsahující plniva, jako jsou například alkoholáty titanu, soli kovů a estery alifatických, aromatických a cykloalifatických kyselin, ethylen/akrylová nebo methakrylová kyselina, ethylen/estery akrylové nebo methakrylové kyseliny, ethylen/vinylacetát, styren/maleinanhydrid nebo estery kyseliny maleinové, dále ABS, methakrylát/butadien/styren (MBS), styren/akrylonitril (SAN), butadien/akrylonitrilové kopolymery, polyolefiny, zejména polyethylen nebo polypropylen, modifikované

roubováním za použití polárních monomerů, jako je například anhydrid kyseliny maleinové nebo estery kyseliny maleinové, kyselina akrylová nebo methakrylová nebo estery těchto látek, vinylacetát, akrylonitril a styren. Výše uvedená kompatibilizační činidla je možno přidávat do kompozic podle uvedeného vynálezu v množstvích pohybujících se v rozmezí od 0,1 do 10 % hmotnostních, ve výhodném provedení podle vynálezu v rozmezí od 0,5 do 5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost celé kompozice.

Jak již bylo uvedeno výše, kompozice podle uvedeného vynálezu je možno snadno zpracovávat na pelety vytlačováním, přičemž je možno pracovat při teplotách maximálně 200 °C, ve výhodném provedení podle vynálezu při teplotách v rozmezí od 170 do 200 °C.

K tomuto uvedenému účelu je možno použít libovolné metody a zařízení běžně používané pro podobné účely podle dosavadního stavu techniky. Zejména je výhodné použití dvouvřetenového extrudéru se souběžně se otáčejícími šneky s vysokou homogenizační schopností, který má hubici na vytlačování pásku a řezačku za studena, která odřezává pásy na pelety.

Takto získané pelety je možno potom zpracovat na požadované výrobky v běžně známých zařízeních na vstřikové lití, přičemž se pracuje při výše uvedených teplotách.

Během přípravy výše uvedených pelet je možno kromě již uvedených dvou hlavních složek (to znamená polyolefinové složky a celulóзовého materiálu), a případně některého kompatibilizačního činidla, do extrudéru přivádět další aditiva, jako jsou například stabilizační činidla (proti

působení tepla, světla a ultrafialového záření),
plastifikátory, pigmenty nebo barviva, antistatická činidla
a hydrofobizační činidla.

Příklady provedení vynálezu

V následujícím budou polyolefinové kompozice a postup jejich přípravy podle uvedeného vynálezu ilustrovány s pomocí konkrétních příkladů provedení, které ovšem nijak neomezují rozsah vynálezu.

P ř í k l a d 1

Při provádění postupu podle tohoto příkladu bylo použito zařízení sestávající z extrudéru-mixeru Maris (Turín) TM 85, který byl vybaven souběžně se otáčejícími šneky, jejichž délka odpovídala 36-ti násobku průměru uvedených šneků.

Do podavače tohoto extrudéru bylo vloženo 46,5 dílů hmotnostních polypropylenu ve formě pelet o indexu toku taveniny MFI/L = 35 g/10 minut a o isotaktickém indexu (% rozpustných látek v n-heptanu) rovném 97 %, a směs obsahující 0,3 dílu hmotnostního antioxidantu Irganox B 225 jako aditiva [směs obsahující tris(2,4-di-terc.butyl-fenyl)fosforitan a pentaerythryl-tetrakis[3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát ve hmotnostním poměru 1 : 1] a 3,2 dílu hmotnostního propylenu. V místě, které bylo vzdáleno v asi 1/3 délky tohoto extrudéru směrem od tohoto podavače, bylo přiváděno 50 dílů hmotnostních dřevné moučky typu "50", která je dodávána na trh firmou Joko (Salorno), do tohoto roztaveného polymeru. Tato dřevní moučka měla následující charakteristiky :

Sypná hustota : asi $0,15 \text{ g/cm}^3$;

Rozdělení velikostí částic :

průměr (mm)	% hmot.
> 0,500	3
0,0500 - 0,355	20
0,355 - 0,250	30
0,250 - 0,180	23
0,180 - 0,090	17
< 0,090	7

Vnitřní teplota v extrudéru byla udržována v rozmezí od 180 do 190 °C. Na výstupu z extrudéru byl takto získaný produkt peletizován odřezáváním pelet z ochlazeného pásku materiálu.

Tyto pelety byly potom použity k přípravě vzorků, které byly vyrobeny metodou vstřikového lití při teplotě 170 °C, přičemž u takto vyrobených vzorků byly stanoveny následující charakteristiky : specifická hmotnost (g/cm^3 , ASTM D-1505), modul pevnosti v ohybu MEF (MPa, teplota 23 °C, ASTM D-790) a teplota, při které dochází k tepelné deformaci HDT (°C, $1,82 \text{ N/mm}^2$, ASTM D-648).

Získané hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce.

P ř í k l a d 2

Při provádění postupu podle tohoto příkladu se postupovalo stejným způsobem jako v příkladu 1, ovšem v tomto případě bylo použito polypropylenu ve formě kulovitých částic, přičemž index toku taveniny u tohoto materiálu byl $\text{MFI/L} = 90 \text{ g/10 minut}$ a isotaktický index = 93 %.

Charakteristické vlastnosti této kompozice jsou uvedeny v následující tabulce.

• P ř í k l a d 3

• Podle tohoto provedení se postupovalo stejným způsobem jako v příkladu 1, ovšem v tomto případě bylo použito polypropylenu ve formě kulovitých částec, přičemž index toku taveniny tohoto materiálu byl MFI/L = 150 g/10 minut a isotaktický index = 96 %.

Charakteristické vlastnosti této kompozice jsou uvedeny v následující tabulce.

P ř í k l a d 4

Při provádění postupu podle tohoto příkladu bylo použito stejného zařízení a metody jako v příkladu 1, ovšem v tomto případě bylo přiváděno do podavače extrudéru 45,5 dílů hmotnostních polypropylenu ve formě pelet, přičemž index toku taveniny tohoto materiálu byl MFI/L = 35 g/10 minut a isotaktický index = 96 %, dále 0,3 dílu hmotnostního Irganoxu B 225 ve směsi se 3,2 dílu hmotnostního polypropylenu a 1 dílem hmotnostním polypropylenu modifikovaného roubováním, který obsahoval asi 5 % hmotnostních anhydridu kyseliny maleinové (kompatibilizační činidlo).

• V místě, které leželo v 1/3 délky extrudéru ve směru za podavačem bylo do výše uvedené směsi přidáváno 50 dílů hmotnostních dřevné moučky typu "50".

Charakteristiky kompozice získané podle tohoto

příkladu jsou uvedeny v připojené tabulce. Při porovnání těchto výsledků s hodnotami podle příkladu 1 je zřejmé, že došlo ke značnému zlepšení pokud se týče teploty, při které dochází k tepelné deformaci (HDT) vzhledem k použití kompatibilizačního činidla.

P ř í k l a d 5

Podle tohoto provedení byl opakován postup podle příkladu 4, přičemž v tomto příkladu byl použit polypropylen ve formě kulovitých částecek o indexu toku taveniny MFI/L = 400 g/10 minut a o hodnotě isotaktického indexu = 97 %.

Výsledky tohoto příkladu jsou uvedeny v následující tabulce, přičemž z těchto výsledků je patrné, že i zde došlo ke zlepšení hodnoty HDT vzhledem k použití kompatibilizačního činidla v této kompozici.

P ř í k l a d 6

(Porovnávací provedení)

Podle tohoto příkladu byl opakován postup podle příkladu 4, ovšem v tomto případě byl použit peletizovaný polypropylen o indexu toku taveniny MFI/L = 1,8 g/10 minut.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce, přičemž z těchto hodnot je patrné, že takto získaná kompozice poskytovala hodnotu modulu pevnosti v ohybu a hodnotu HDT zřetelně horší v porovnání s hodnotami získanými při použití polypropylenu s hodnotou indexu toku taveniny MFI vyšším než 20 g/10 minut, ať již s použitím kompatibilizačního činidla nebo bez jeho použití. Rovněž

organoleptické vlastnosti takto získaných pelet a vytvarovaných vzorků jsou značně horší.

•
•
•
P ř í k l a d 7

Podle tohoto provedení byl polypropylen použitý v příkladu 1 (index toku taveniny MFI/L = 35 g/10 minut) podroben tepelně-mechanické degradaci při teplotě 200 °C v extrudéru Maris TM 35 v přítomnosti 0,4 % hmotnostního Trigonox 101 [což je bis(terc.butylperoxyisopropyl)benzen].

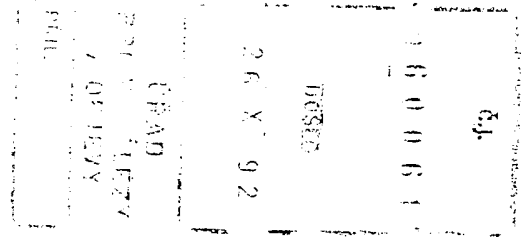
Takto získaný polypropylen, který měl hodnotu indexu toku taveniny MFI/L = 400 g/10 minut, byl potom použit k přípravě kompozice obsahující dřevnou moučku, přičemž se postupovalo stejným způsobem jako v příkladu 1.

Získané charakteristické vlastnosti této kompozice jsou uvedeny v následující tabulce.

•
•
•

T a b u l k a

Příklad č.	Specifická hmotnost	MEF (MPa)	HDT (°C)
1	1,09	4200	120
2	1,09	4420	118
3	1,08	4400	123
4	1,09	4290	133
5	1,09	4520	133
6	1,08	2770	96
(porovnávací)			
7	1,09	4270	115



PATENTOVÉ NÁROKY

1. Polyolefinová kompozice, vyznačující se tím, že obsahuje jeden nebo více krystalických polymerů nebo kopolymerů 1-olefinů o indexu toku taveniny při 230 °C, 2,16 kg, ASTM 1238, podmínka L, vyšším než 20 g/10 minut, a celulóзовý materiál ve formě částecek nebo vláken, který je dispergován v uvedeném polymerním nebo kopolymerním materiálu.

2. Polyolefinová kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený celulóзовý materiál je přítomen v množství v rozmezí od 10 do 70 % hmotnostních vzhledem k celkové hmotnosti.

3. Polyolefinová kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený celulóзовý materiál se vybere ze skupiny zahrnující dřevný prášek nebo vlákna ze dřeva.

4. Polyolefinová kompozice podle nároku 3, vyznačující se tím, že uvedený celulóзовý materiál má průměrné rozměry 0,01 až 5 milimetrů.

5. Polyolefinová kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedené krystalické polymery nebo kopolymery 1-olefinů se vyberou ze skupiny zahrnující polymery a kopolymery 1-olefinů s přímým nebo rozvětveným řetězcem, které obsahují 2 až 10 atomů uhlíku.

6. Polyolefinová kompozice podle nároku 5, vyznačující se tím, že uvedeným olefinovým polymerem je polypropylen.

7. Polyolefinová kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že dále obsahuje 0,1 až 10 % hmotnostních kompatibilizačního činidla vzhledem k celkové hmotnosti.

8. Polyolefinová kompozice podle nároku 7, vyznačující se tím, že uvedeným kompatibilizačním činidlem je polypropylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové.

9. Polyolefinová kompozice podle nároku 1, vyznačující se tím, že je ve formě vytlačovaných pelet.

10. Způsob přípravy polyolefinové kompozice ve formě pelet obsahující polymerní materiál a celulózový materiál ve formě částic nebo vláken, který je dispergovaný v uvedeném polymerním materiálu, vyznačující se tím, že se tato kompozice získá vytlačováním jednoho nebo více krystalických polymerů nebo kopolymerů 1-olefinů o indexu toku taveniny při 230 °C, 2,16 kg, ASTM 1238, podmínka L, vyšším než 20 g/10 minut společně s uvedeným celulózovým materiálem při teplotě maximálně 200 °C.

11. Způsob výroby produktu z polymerního materiálu a celulózového materiálu, který je ve formě částic nebo vláken dispergovaných v uvedeném polymerním materiálu, vyznačující se tím, že se tento produkt získá tak, že se uvedená polyolefinová kompozice ve formě vytlačovaných pelet podle nároku 9, podrobí tvarování vstřikováním při teplotě maximálně 200 °C.

12. Výrobky získané postupem podle nároku 11.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všetečka