

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

30 503

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-33140**
(22) Přihlášeno: **07.12.2016**
(47) Zapsáno: **21.03.2017**

(73) Majitel:
UNIPETROL RPA, s.r.o. - POLYMER
INSTITUTE BRNO, odštěpný závod, Brno, CZ

(72) Původce:
RNDr. Zdeněk Buráň, CSc., Brno, CZ
Ing. Jan Kratochvíla, CSc., Velké Meziříčí, CZ
Ing. Adam Hoza, Slavkov u Brna, CZ
Ing. Jaromír Jelínek, Litvínov, CZ
Ing. Martin Malíček, Horní Jiřetín, CZ
doc. Dr. Ing. Juraj Kosek, Kladno, CZ
Jan Merna, Praha 6, CZ

(54) Název užitného vzoru:
**Kopolymer na bázi propylenu s vysokou
tekutostí taveniny a se zvýšenou
transparentí**

CZ 30503 U1

Kopolymer na bázi propylenu s vysokou tekutostí taveniny a se zvýšenou transparentí

Oblast techniky

Technické řešení se týká oblasti kopolymerů na bázi propylenu, kde komonomerem je ethylen.

Stav techniky

5 Propylen je monomer, z něhož lze polymerací získat polypropylenový homopolymer. Pokud je propylen použit k polymeraci v přítomnosti další vhodné suroviny, tzv. komonomeru, vzniká polymerací kopolymer. Takový kopolymer může mít různou strukturu. Jedním případem je zabudování komonomeru přímo do hlavního řetězce makromolekuly, čímž vznikají tzv. statistické nebo náhodné kopolymery. Nejběžnějším je ethylen-propylenový kopolymer, kdy je jako komonomer použit ethylen. Dalším případem jsou tzv. heterofázové kopolymery, kdy ethylen-propylenový kopolymer tvoří v pevné fázi homopolymeru propylenu dispergované kaučukovité částice (EPR kaučuk) a homopolymer tvoří okolní, tzv. kontinuální fázi. Tyto materiály jsou známy také pod názvem houževnatý polypropylen.

15 Mechanicky připravené směsi homopolymeru PP a ethylen-propylenového kopolymeru (mísením složek v tavenině) neumožňují dosáhnout jemné disperze částic kopolymeru v pevné homopolymerní fázi. Právě přítomnost částic kopolymeru o střední velikosti kolem 0,5 μm je nezbytná pro odolnost materiálu při namáhání.

20 Reaktorové heterofázové kopolymery jsou vyráběny dvoukrokovým procesem. V prvním reaktoru se vyrobí vysoce isotaktický homopolymer propylenu (obsah isotaktického homopolymeru stanovený pomocí xylenové extrakce > 98 %). Homopolymer je dále převeden do druhého reaktoru, kde probíhá kopolymerace ethylenu s propylenem za vzniku ethylenpropylenového kopolymeru. Díky velké porozitě homopolymerních částic vstupujících do druhého reaktoru dochází k tvorbě kopolymeru v celém objemu částice. Vzniká tak dokonale promíchaná směs homopolymeru s kopolymerem. Při následném zpracování polymerního prášku extruzí zůstává jemná disperze kopolymeru v homopolymerní matici zachována.

30 Pro výrobu vstříkovaných výrobků je důležitá vysoká tekutost taveniny. Ta souvisí s molekulovou hmotností heterofázového kopolymeru. Při výrobě se k řízení molekulové hmotnosti používá vodík, který při polymeračním procesu působí jako přenašeč řetězce. Při vyšší koncentraci vodíku v reaktoru dochází k častějšímu přenosu řetězce, molekulová hmotnost se snižuje a tekutost taveniny se zvyšuje.

Obsah ethylen-propylenového kopolymeru v heterofázovém kopolymeru určuje některé mechanické vlastnosti, jako je tuhost a houževnatost. Heterofázové kopolymery připravené reaktorovým způsobem se vyznačují vysokou odolností při namáhání rychle působícím mechanickým napětím, mnohem vyšší než homopolymery nebo statistické kopolymery.

35 Množství ethylen-propylenového kopolymeru se při výrobě řídí poměrem výkonu obou reaktorů. Složení ethylen-propylenového kaučuku v heterofázových kopolymerech je blízké poměru monomerů 50:50 (hmotnostně). Střední velikost dispergovaných částic kopolymeru v těchto materiálech je kolem 0,5 μm . Vzhledem k velikosti částic blízké vlnové délce viditelného světla dochází k významnému snížení transparentce.

40 Pro výrobu heterofázových kopolymerů se používají Zieglerovy-Nattovy nosičové katalyzátory v kombinaci s externím elektronovým donorem. Při kopolymerním kroku se vedle amorfního EPR kaučuku tvoří také určité množství kopolymeru obsahujícího semikrystalické ethylenové či propylenové sekvence o různé délce.

45 Tyto segmenty díky svému složení vykazují rozdílnou afinitu k homopolymeru a k ethylen-propylenovému kaučuku a při zpracování (extruzi taveniny) heterofázového kopolymeru se pak orientují vzhledem k homopolymerní či kaučukové fázi. To přispívá ke stabilizaci velikosti částic kaučuku v homopolymerní matici a brání jejich spojování do větších celků při následném zpracování v tavenině. V tom případě by totiž nastala ztráta důležitých mechanických vlastností materiálu.

Podstata technického řešení

Princip technického řešení spočívá v tom, že kopolymer je složen z kontinuální a dispergované fáze s vhodným poměrem viskozit obou složek, přičemž dispergované částice jsou tvořeny ethylen-propylenovým kaučukem (EPR), ethylen-propylenovým statistickým kopolymerem a homopolymerem ethylenu. Vhodným složením ethylen-propylenového kaučuku lze dosáhnout výrazného zmenšení kaučukových domén pod vlnovou délku viditelného světla, a tím zvýšení trans-
5 parence.

Výhodou tohoto řešení je zvýšení transparence desek a fólií připravených z tohoto materiálu, přičemž další pozitivní vlastnosti heterofázových kopolymerů, jako jsou tuhost a houževnatost,
10 zůstávají zachovány.

Tabulka 1: Použité základní normované metody hodnocení základních vlastností heterofázových kopolymerů

Napětí na mezi kluzu v tahu	[MPa]	T = 23°C Norma: ČSN EN ISO 527-2, Typ tělesa: 1A, Rychlost zkoušení: 50 mm/min, Extenzometr: bez extenzometru, Upínací délka: 115 mm
Jmenovité poměrné prodloužení na mezi kluzu	[%]	
Maximální jmenovité poměrné prodloužení	[%]	
Modul pružnosti v ohybu	[MPa]	T = 23°C Norma: ČSN EN ISO 178, Typ tělesa: 4×10×80 mm, Rozpětí mezi podpěrami: 64 mm, Rychlost zkoušky: 2 mm/min
Vrubová houževnatost Charpy	[kJ/m ²]	T = 23 °C / -20 °C Norma: ČSN EN ISO 179-1, Typ tělesa: 4×10×80 mm, Rozpětí podpěr: 62 mm; Poloha: edgevise – e Typ vrubu / Ligament: A / 8,0 mm
Stanovení teploty měknutí dle Vicata	[°C]	Norma: ČSN EN ISO 306 Typ tělesa: 4×10×10 mm, Metoda: A, Rychlost ohřevu: 50 °C/h
Stanovení teploty průhybu při zatížení	[°C]	Norma: ČSN EN ISO 75 Typ tělesa: 4×10×80 mm, Poloha: naplocho, Vzdálenost podpěr: 64 mm Metoda: A (napětí v ohybu 1,8 MPa)
Index toku taveniny	[g/10 mi]	T = 230 °C, zatížení 2,16 kg Norma: ČSN EN ISO 1133
Zákal	[%]	Norma: ASTM D 1003 vstřikovaná deska o tloušťce 1 mm, přístroj Datacolor 650, transmisní režim, clona 22, 0 % UV

Tabulka 2: Doplnující nenormované metody hodnocení vlastností heterofázových kopolymerů

Stanovení velikosti dispergovaných částic	[μm]	<u>Rastrovací elektronová mikroskopie</u> (SEM, scanning electron microscopy): Pro odhalení vnitřní struktury vzorků ICP byly škrábáním v kapalném dusíku připraveny řezné plochy vzorků, které byly následně extrahovány v xylenu 30 min při 80°C. Po pokovení byly vzorky snímkovány za použití rastrovacího elektronového mikroskopu Philips XL 30 na několika náhodných místech řezné plochy.
Stanovení EPR v kopolymeru	[% hmot.]	¹³ C-NMR: vysoce rozlišující spektrometr Bruker DRX 500, měřen roztok 210 mg vzorku v 1,2,4-trichlorbenzenu (TCB), kyveta 10 mm, podmínky měření: 77°, 15 s, 125°C. Pro výpočet obsahu homopolymeru a kopolymeru v houževnatých kopolymerech byla použita Markovova
		statistika 1. řádu. Výpočet vychází z publikace Randall J.C.: J. Polym. Sci. Part A, Vol. 36, 1527-1542 (1998), a je rozšířen o možnost vzniku homopolymeru ethyleny.

Příklady provedení

5 Příklad 1- provedení s využitím nového technického řešení

Byl připraven prášek heterofázového kopolymeru propylenu s ethylenem. Prášek byl připraven plynofázním procesem Innovene v systému dvou mechanicky míchaných horizontálních reaktorů za použití ftalátového Zieglerova-Nattova katalyzátoru. V prvním reaktoru byl připraven homopolymer propylenu o indexu toku 100 g/10 min a vysoké izotakticitě (s 1,2 % podílem rozpustným v xylenu, podle normy ISO 16152:2005 (E)). Tento homopolymer byl převeden do druhého reaktoru, kde proběhla kopolymerace ethyleny s propylenem. Poměr obou monomerů ve druhém reaktoru byl takový, že ethylen tvořil 21 mol. % parní fáze. Vznikající kopolymer se tvořil v pórech částic homopolymeru propylenu, čímž došlo k rovnoměrné dispergaci kopolymeru v polypropylenové matici. Nízká koncentrace ethyleny v parní fázi během kopolymerace vede k tvorbě kopolymeru s dlouhými sekvencemi polypropylenu. To zaručuje ve vstříkovaném výrobku vytvoření dispergovaných částic o velikosti pod 0,1 μm , a tím vysokou houževnatost materiálu i při nízkých teplotách a zvýšenou transparentci.

Připravený prášek byl zasucha smíchán s aditivy, přičemž celkové složení je uvedeno v následující tabulce.

20 Tabulka 3

prášek heterofázového kopolymeru propylenu s ethylenem	[% hmot.]	99,19
stearan vápenatý	[% hmot.]	0,1
tetrakis[3-(3,5-di- <i>terc</i> -butyl-4-hydroxy-fenyl)propionyloxymethyl]methan	[% hmot.]	0,04
tris(2,4-di- <i>terc</i> .-butylfenyl)fosfit	[% hmot.]	0,12
glyceryl monostearát	[% hmot.]	0,15
Millad 8000 (Milliken Chemical)	[% hmot.]	0,4

Vzniklá práškovitá směs byla pak zgranulována na dvojšnekovém extruderu se souhlasně rotujícími šneky (D=25 mm, L/D=53), typ Werner & Pfleiderer ZSK25, za těchto parametrů:

Tabulka 4

Md (poměr nastaveného a maximálního kroučicího momentu)	70	[%]
Rychlost otáčení šneků	200	[min ⁻¹]
T ₀ (nastavená teplota)	220	[°C]
p _m (tlak taveniny)	40	[bar]
T _m (teplota taveniny)	230	[°C]
Vývěva	0	[bar]

5 Vstřikování: Z granulátu byla připravena normovaná zkušební tělesa na vstřikovacím lisu Battenfeld BA 350/75 PLUS, 750 kN, objem komory 99 ml, vstřikovací tlak 200 MPa. Podmínky vstřikování byly nastaveny podle ISO 294-1:1996, ISO 1873-2, 1997 a ISO 3167.

Vyrobená zkušební tělesa byla kondicionována 7 dní za teploty 23 ± 2 °C a pak zkoušena metodami uvedenými v tabulkách 1 a 2. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Pro měření transparence byly na stejném vstřikovacím lisu připraveny desky o rozměru 100 x 100 x 1 mm.

10 Tabulka 5

Napětí na mezi kluzu v tahu	[MPa]	27,0 ± 0,1
Jmenovité poměrné prodloužení na mezi kluzu	[%]	8,5 ± 0,1
Maximální jmenovité poměrné prodloužení	[%]	85,7 ± 17,9
Modul pružnosti v ohybu	[MPa]	1207 ± 3
Vrubová houževnatost Charpy při 23 °C	[kJ/m ²]	7,1 ± 1,0
Vrubová houževnatost Charpy při 0 °C	[kJ/m ²]	2,8 ± 0,4
Vrubová houževnatost Charpy při -20 °C	[kJ/m ²]	1,2 ± 0,1
Index toku taveniny	[g/10 min]	43
Stanovení teploty měknutí dle Vicata	[°C]	143 ± 1
Stanovení teploty průhybu při zatížení	[°C]	53,6 ± 0,3
Zákal	[%]	40
Střední velikost dispergovaných částic (d ₅₀)	[μm]	0,09
Obsah EPR v kopolymeru	[% hmot.]	28,0

Příklad 2- provedení s využitím nového technického řešení

Bylo postupováno stejně jako v příkladu 1. Rozdíl spočíval v tom, že obsah EPR v kopolymeru činil 36 hmotn. %.

15 Vzniklý polymerní prášek byl zpracován stejným způsobem, jako v příkladu 1.

Vyrobená zkušební tělesa byla kondicionována 7 dní za teploty 23 ± 2 °C a pak zkoušena metodami uvedenými v tabulkách 1 a 2. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 6

Napětí na mezi kluzu v tahu	[MPa]	22,8 ± 0,1
Jmenovité poměrné prodloužení na mezi kluzu	[%]	10,3 ± 0,1
Maximální jmenovité poměrné prodloužení	[%]	162,9 ± 41,6
Modul pružnosti v ohybu	[MPa]	978 ± 4
Vrubová houževnatost Charpy při 23 °C	[kJ/m ²]	38,4 ± 1,2
Vrubová houževnatost Charpy při -20 °C	[kJ/m ²]	1,7 ± 0,2
Index toku taveniny	[g/10 min]	34,9
Stanovení teploty měknutí dle Vicata	[°C]	136 ± 1
Stanovení teploty průhybu při zatížení	[°C]	50,8 ± 0,4
Zákal	[%]	39
Střední velikost dispergovaných částic (d ₅₀)	[μm]	0,09
Obsah EPR v kopolymeru	[% hmot.]	35,5

Příklad 3 - srovnávací provedení bez využití nového technického řešení

5 Byl použit heterofázový kopolymer propylenu s ethylenem připravený plynofázním procesem Innovene v systému dvou mechanicky míchaných horizontálních reaktorů za použití ftalátového Zieglerova-Nattova katalyzátoru. V prvním reaktoru byl připraven homopolymer propylenu o indexu toku 50 g/10 min a vysoké izotakticitě (s 1,2 % podílem rozpustným v xylenu, podle normy ISO 16152:2005 (E)). Tento homopolymer byl převeden do druhého reaktoru, kde proběhla kopolymerace ethylenu s propylenem. Poměr obou monomerů ve druhém reaktoru byl takový, že ethylen tvořil 50 mol. % parní fáze. Vznikající kopolymer se tvořil v pórech částic homopolymeru propylenu, čímž došlo k rovnoměrné dispergaci kopolymeru v polypropylenové matici. To zaručuje ve vstřikovaném výrobku vytvoření dispergovaných částic o velikosti mezi 0,4 až 0,5 μm, a tím vysokou houževnatost materiálu i při nízkých teplotách.

10 Aditivace byla stejná jako u příkladů provedení podle nového technického řešení.

15 Granulace a vstřikování byly stejné jako u příkladů provedení podle nového technického řešení.

Vyrobená zkušební tělesa byla kondicionována 7 dní za teploty 23 ± 2 °C a pak zkoušena metodami uvedenými v tabulkách 1 a 2. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 7

Napětí na mezi kluzu v tahu	[MPa]	21,2 ± 0,1
Jmenovité poměrné prodloužení na mezi kluzu	[%]	3,8 ± 0,1
Maximální jmenovité poměrné prodloužení	[%]	37,7 ± 4,1
Modul pružnosti v ohybu	[MPa]	1210 ± 11

Vrubová houževnatost Charpy při 23 °C	[kJ/m ²]	9,8 ± 0,2
Vrubová houževnatost Charpy při 0 °C	[kJ/m ²]	5,9 ± 0,4
Vrubová houževnatost Charpy při -20 °C	[kJ/m ²]	4,1 ± 0,2
Index toku taveniny	[g/10 min]	21,8
Stanovení teploty měknutí dle Vicata	[°C]	147 ± 1
Stanovení teploty průhybu při zatížení	[°C]	53,2 ± 0,5
Zákal	[%]	> 60 % ¹⁾
Střední velikost dispergovaných částic (d ₅₀)	[µm]	0,46
Obsah EPR v kopolymeru	[% hmot.]	28,2

Průmyslová využitelnost

5 Kopolymer na bázi propylenu je využitelný na vstříkované výrobky s vysokými nároky na houževnatost a současně s vysokými nároky na tekutost taveniny. Zvláště vhodný je na výrobky vyráběné ve vícenásobných formách a na výrobky s velkým poměrem délky toku taveniny k tloušťce stěny. Díky zvýšené transparentci a houževnatosti i při nízkých teplotách je vhodný pro výrobu obalů na potraviny vyžadující skladování při nižších teplotách a je vhodný pro výrobu strukturních pěn.

NÁROKY NA OCHRANU

- 10 1. Směs homopolymeru propylenu a v něm dispergovaných částic na bázi kopolymeru propylenu a ethylenu, **vyznačující se tím**, že dispergované částice jsou tvořeny ethylenpropylenovým kaučukem, ethylen-propylenovým statistickým kopolymerem a homopolymerem ethylenu, přičemž obsah dispergovaných částic ve směsi je 15 až 40 % hmotn.
- 15 2. Směs podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že střední velikost dispergovaných částic je v rozmezí 0,05 až 0,15 µm.
3. Směs podle nároku 1 nebo nároku 2, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje běžná aditiva do termoplastů na bázi polypropylenu, a to stabilizátory, nukleační činidla, maziva nebo antistatika.

Konec dokumentu
