

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **213290**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **392281**

(22) Data zgłoszenia: **31.08.2010**

(51) Int.Cl.  
*C08L 51/06 (2006.01)*  
*C08K 7/26 (2006.01)*  
*C08K 9/04 (2006.01)*  
*C08J 3/20 (2006.01)*  
*C08J 3/12 (2006.01)*

(54)

**Modyfikator tworzyw konstrukcyjnych i sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**12.03.2012 BUP 06/12**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**28.02.2013 WUP 02/13**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ  
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,  
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**REGINA JEZIÓRSKA, Warszawa, PL  
BARBARA ŚWIERZ-MOTYSIA, Warszawa, PL  
AGNIESZKA SZADKOWSKA, Warszawa, PL  
ZBIGNIEW WIELGOSZ, Warszawa, PL  
JACEK DZIERŻAWSKI, Warszawa, PL  
TERESA JACZEWSKA, Warszawa, PL  
JANUSZ KOLASA, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Jolanta Rosińska**

**PL 213290 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest modyfikator tworzyw konstrukcyjnych i sposób jego wytwarzania.

Tworzywa konstrukcyjne, na przykład poli(tereftalan etylenu) - PET i poliamid - PA, charakteryzują bardzo dobrą wytrzymałością i sztywnością, jednak niska udarność ogranicza w dużym stopniu wykorzystanie tych polimerów w technice. Poprawę udarności tworzyw konstrukcyjnych uzyskuje się przez wprowadzenie do osnowy polimeru modyfikatora, najczęściej w postaci kauczuku lub termoplastycznego elastomeru, lub sporządza się mieszaniny tworzyw konstrukcyjnych z poliolefinami. Modyfikatory udarności stanowią ważną grupę związków pomocniczych w technologii i przetwórstwie tworzyw polimerowych. Warunkiem uzyskania oczekiwanej poprawy udarności jest homogeniczne zdyspergowanie modyfikatora w osnowie polimerowej oraz jego kompatybilność z osnową polimerową. Zdyspergowana faza modyfikatora absorbuje lub rozprasza energię uderzenia, hamując propagację pęknięć. Modyfikatory udarności powodują jednak zwiększenie sztywności materiału polimerowego i zmniejszenie wytrzymałości przy rozciąganiu. Większość stosowanych modyfikatorów jest niemieszalna termodynamicznie z osnową polimerową. Zachodzi więc konieczność stosowania dodatkowych substancji zwiększających adhezję międzyfazową i zmniejszających napięcie na granicy faz.

Jeżeli na granicy faz utworzą się wiązania chemiczne lub faza pośrednia, stabilizujące dyspersję na poziomie mikrofazowym, to układ taki charakteryzuje się korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi. Można to osiągnąć przez stabilizację struktury fazowej, zwykle dzięki wprowadzeniu dodatkowego składnika tzw. kompatybilizatora wiążącego odrębne fazy. Takie możliwości daje wyłaczanie reaktywne, które jako metoda modyfikacji właściwości tworzyw pozwala otrzymywać materiały polimerowe o zaprojektowanych właściwościach i strukturze.

Znane modyfikatory udarności i kompatybilizatory stosowane do polimerów konstrukcyjnych i ich mieszanin z poliolefinami, są funkcjonalizowanymi poliolefinami, zwłaszcza polietylen i polipropylen oraz elastomerami jak: kauczuk etylenowo-propylenowy, kauczuki etylen-propylen-dien (EPDM) oraz kopolimery etylen  $\alpha$ -olefina i blokowe kopolimery styren-butadien-styren (SBS) otrzymane w procesie wolnorodnikowego szczepienia monomerami zawierającymi grupy funkcyjne takimi jak: bezwodnik maleinowy, maleinian dietylowy, maleinian monocetylowy, winylosilan, estry akrylowe itp. Niektóre z nich stosowane są jako modyfikatory udarności poliamidu (PA) i poliestrów (PET).

W opisie patentowym US 2004127642 podano sposób wytwarzania modyfikatora dla tworzyw konstrukcyjnych jak: poliamid, poliwęglan, poli(tereftalan etylenu). Modyfikator jest produktem szczepienia monomerów winylowych i nienasyconych nitylowych na elastomerze etylen/ $\alpha$ -olefina. Proces wytwarzania modyfikatorów prowadzi się metodą polimeryzacji w roztworze.

Zgodnie z polskim zgłoszeniem patentowym P-388130 modyfikatory udarności tworzyw konstrukcyjnych, takich jak PET, poliamid oraz mieszanin tworzyw odpadowych, wytwarza się przez szczepienie kopolimeru etylenu i  $\alpha$ -olefiny metakrylanem glicydylu wobec inicjatora wolnorodnikowego, w procesie reaktywnego wyłaczania.

Stwierdzono, że modyfikatory tworzyw konstrukcyjnych według wynalazku, zawierające polietylen lub kopolimer etylenu z  $\alpha$ -olefiną szczepiony monomerami zawierającymi reaktywne grupy funkcyjne, jak: bezwodnik maleinowy lub metakrylan glicydylu lub estry akrylowe, oraz zawierające zdyspergowany nanonapełniacz sferyczny w postaci nanokrzemionki, również funkcjonalizowanej, o jednakowych wymiarach cząstek - charakteryzują się dużą kompatybilnością z polimerami konstrukcyjnymi i wpływają na poprawę ich właściwości mechanicznych, w szczególności udarności oraz właściwości fizycznych takich jak odporność cieplna i barierowość dla gazów i pary wodnej.

Modyfikator tworzyw konstrukcyjnych według wynalazku, zawiera 90-99,5 części wagowych polietylenu, szczepionego metakrylanem glicydylu lub kopolimeru etylenu z  $\alpha$ -olefiną, szczepionego bezwodnikiem maleinowym lub metakrylanem glicydylu, oraz 0,5-10 części wagowych nanonapełniacza w postaci sferycznej nanokrzemionki, także funkcjonalizowanej, o wąskim rozrzucie wymiarów nanocząstek, korzystnie w zakresie 20-200 nm.

Jako kopolimer etylenu z  $\alpha$ -olefiną według wynalazku modyfikator korzystnie zawiera termoplastyczny kopolimer etylenu z n-oktenem szczepiony bezwodnikiem maleinowym w ilości 1-3 części wagowych bezwodnika maleinowego na 100 części wagowych kopolimeru.

Jako sferyczną nanokrzemionkę modyfikator według wynalazku korzystnie zawiera nanokrzemionkę otrzymaną metodą zol-żel, o wymiarach nanocząstek od 20 do 200 nm.

Jako sferyczną nanokrzemionkę modyfikator według wynalazku korzystnie zawiera nanokrzemionkę funkcjonalizowaną grupami aminowymi lub epoksydowymi.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania modyfikatora tworzyw konstrukcyjnych.

Sposób wytwarzania modyfikatora tworzyw konstrukcyjnych według wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się dwuetapowo, przy czym w pierwszym etapie polietylen miesza się z metakrylanem glicydylu lub kopolimer etylenu z  $\alpha$ -olefiną miesza się z bezwodnikiem maleinowym lub metakrylanem glicydylu, a po dodaniu inicjatora reakcji szczerpienia przeprowadza mieszaninę w stan uplastyczniony i poddaje procesowi wytłaczania reaktywnego, po czym otrzymany granulaturę w drugim etapie miesza się ze sferyczną nanokrzemionką, w ilości 90-99,5 części wagowych granulatury polietylenu, szczerpionego metakrylanem glicydylu lub kopolimeru etylenu z  $\alpha$ -olefiną, szczerpionego bezwodnikiem maleinowym lub metakrylanem glicydylu, oraz 0,5-10 części wagowych sferycznej nanokrzemionki, przeprowadzając mieszaninę w stan uplastyczniony i poddaje procesowi wytłaczania, a następnie, po przejściu przez kąpiel wodną, granuluje.

Korzystnie uplastycznioną mieszaninę polietylenu oraz metakrylanu glicydylu lub mieszaninę kopolimeru etylenu z  $\alpha$ -olefiną oraz bezwodnika maleinowego lub metakrylanu glicydylu, po dodaniu inicjatora szczerpienia, wytłacza się w temperaturze 120-250°C i przy szybkości obrotowej ślimaka 80-120 min<sup>-1</sup>.

Korzystnie uplastycznioną mieszaninę szczerpionego polimeru ze sferyczną nanokrzemionką wytłacza się w temperaturze 120-250°C, przy szybkości obrotowej ślimaka 200-500 min<sup>-1</sup>.

Modyfikatory otrzymane sposobem według wynalazku wykazują wyjątkowe działanie dzięki specyficznej strukturze i zaprogramowanej charakterystyce chemicznej. Zawierają mianowicie dwa składniki, tj. polimer z reaktywnymi grupami funkcyjnymi i nieorganiczny nanonapełniacz, z których każdy pełni inną rolę, chociaż w pewnych obszarach działają addytywnie. Pierwszy z wymienionych zwiększa udarność polimeru bazowego, natomiast drugi wpływa na poprawę właściwości barierowych i odporności cieplnej oraz modułu sprężystości.

Modyfikatory otrzymane sposobem według wynalazku mają zastosowanie do wytwarzania kompozytów PET, PA, a także innych polimerów konstrukcyjnych, jak również recyklatów o zwiększonej udarności, o polepszonych właściwościach barierowych i odporności cieplnej wymaganych dla specjalnych zastosowań. Polimer zachowuje przy tym dużą wytrzymałość na rozciąganie i zginanie.

Wynalazek zilustrowano w przykładach.

#### Przykład I

W mieszalniku z mieszadłem wstęgowym, w temperaturze pokojowej, zmieszano 100 cz. wag. termoplastycznego elastomeru etylen/n-okten, o zawartości 38% n-oktenu i MFR = 4,3 g/10 min, 0,2 cz. wag. inicjatora nadtlenu dikumylu i 2 cz. wag. bezwodnika maleinowego, a następnie dozowano do leja zasypowego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej.

Proces wytłaczania prowadzono w atmosferze azotu, utrzymując we wszystkich strefach grzejących wytłaczarki temperaturę 120-160°C, temperaturę głowicy wytłaczarskiej 172°C i szybkość obrotową ślimaka 80 min<sup>-1</sup>, usuwając za pomocą odgazowania próżniowego produkty lotne. Po przejściu przez kąpiel wodną produkt granulowano i suszono w temperaturze 45°C w czasie 2 godzin. W drugim etapie mieszaninę 98 cz. wag otrzymanego granulatury zmieszano z 2 cz. wag. nanokrzemionki o wymiarach cząstek 80 nm, otrzymanej sposobem według opisu patentowego PL 198188, i dozowano do leja zasypowego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej. Proces wytłaczania prowadzono w temperaturze 145-170°C, przy szybkości obrotowej ślimaka 300 min<sup>-1</sup>.

#### Przykład II

W mieszalniku z mieszadłem wstęgowym, w temperaturze pokojowej, zmieszano 100 cz. wag. termoplastycznego elastomeru etylen/n-okten, o zawartości 38% n-oktenu i MFR = 4,3 g/10 min, 0,2 cz. wag. inicjatora nadtlenu dikumylu i 2 cz. wag. metakrylanu glicydylu, a następnie dozowano do leja zasypowego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej.

Proces wytłaczania prowadzono w atmosferze azotu, utrzymując we wszystkich strefach grzejących wytłaczarki temperaturę 120-160°C, temperaturę głowicy wytłaczarskiej 172°C i szybkość obrotową ślimaka 80 min<sup>-1</sup>, usuwając za pomocą odgazowania próżniowego produkty lotne. Po przejściu przez kąpiel wodną produkt granulowano i suszono w temperaturze 45°C w czasie 2 godzin. W drugim etapie mieszaninę 94 cz. wag otrzymanego granulatury zmieszano z 6 cz. wag. nanokrzemionki o wymiarach cząstek 60 nm, zawierającej reaktywne grupy epoksydowe, otrzymanej sposobem według opisu patentowego PL 198188, i dozowano do leja zasypowego wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej. Proces wytłaczania prowadzono w temperaturze 145-170°C, przy szybkości obrotowej ślimaka 250 min<sup>-1</sup>.

T a b e l a 1. Właściwości modyfikatorów według przykładów I i II

Właściwości	Jednostka	Przykład	
		I	II
Napężenie przy zerwaniu	MPa	4	5
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	195	290
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	5	6
Wydłużenie przy max obciążeniu	%	190	280
MFR: 190°C; dysza II; 2,16 kg	g/10 min	2,0	2,6

Kompozyty PET, a także kompozyty ich recyklatów, zawierające modyfikator według wynalazku charakteryzują się równomiernym rozproszeniem modyfikatora i nanonapełniacza w osnowie polimerowej. Ponadto wykazują wyższą udarność i jednocześnie większą elastyczność w porównaniu do wyjściowych polimerów. Wzrost udarności i innych właściwości mechanicznych kompozytów tworzyw konstrukcyjnych jest związany z rodzajem i zawartością zastosowanego modyfikatora.

Kompozyty PET zawierające modyfikatory otrzymane sposobem według wynalazku, zgodnie z przykładami I - II, przedstawiono kolejno w tabelach 2-4.

T a b e l a 2. Właściwości kompozytu PET z udziałem modyfikatora według przykładu I

Właściwości	Jednostka	Modyfikator I, % mas.		
		PET	10	15
Napężenie przy zerwaniu	MPa	24	23	29
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	5	50	335
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	56	40	33
Wydłużenie przy max obciążeniu	%	5	4	4
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	2280	2045	1555
Wytrzymałość na zginanie	MPa	78	57	43
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	2540	1807	1445
Udarność z karbem Charpy'ego	kJ/m <sup>2</sup>	6	10	40

T a b e l a 3. Właściwości kompozytu recyklatu PET (płatki) z udziałem modyfikatora według przykładu II

Właściwości	Jednostka	Modyfikator II, % mas			
		0	10	15	20
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	2	19	29	11
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	45	52	52	45
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	2728	2540	2585	2370
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	2420	2290	2258	2116
Wytrzymałość na zginanie	MPa	76	76	73	65
Udarność z karbem Charpy'ego	kJ/m <sup>2</sup>	4	6	8	8

T a b e l a 4. Właściwości kompozytu recyklatu PET (płatki) z udziałem modyfikatora według przykładu I

Właściwości	Jednostka	Modyfikator I, % mas.		
		0	5	10
Naprężenie przy zerwaniu	MPa	45	40	50
Wydłużenie wzg. przy zerwaniu	%	2,4	285	414
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	45	44	50
Wydłużenie przy max obciążeniu	%	2,4	4	413
Moduł sprężystości przy rozciąganiu	MPa	2728	2215	1930
Wytrzymałość na zginanie	MPa	76	64	57
Moduł sprężystości przy zginaniu	MPa	2420	2030	1830
Udarność z karbem Charpy'ego	kJ/m <sup>2</sup>	4	7	12

### Zastrzeżenia patentowe

1. Modyfikator tworzyw konstrukcyjnych zawierający polietylen, szczepiony metakrylanem glicydylu lub kopolimer etylenu z  $\alpha$ -olefiną, szczepiony bezwodnikiem maleinowym lub metakrylanem glicydylu, **znamienny tym**, że zawiera 90-99,5 części wagowych polietylenu, szczepionego metakrylanem glicydylu lub kopolimeru etylenu z  $\alpha$ -olefiną, szczepionego bezwodnikiem maleinowym lub metakrylanem glicydylu, oraz 0,5-10 części wagowych nanonapełniacza w postaci sferycznej nanokrzemionki, także funkcjonalizowanej, o wąskim rozrzucie wymiarów nanocząstek, korzystnie w zakresie 20-200 nm.

2. Modyfikator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera termoplastyczny kopolimer etylenu z n-oktenu szczepiony bezwodnikiem maleinowym w ilości 1-3 części wagowych bezwodnika maleinowego na 100 części wagowych kopolimeru.

3. Modyfikator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera sferyczną nanokrzemionkę otrzymaną metodą zol-żel, o wymiarach nanocząstek od 20 do 200 nm.

4. Modyfikator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera nanokrzemionkę funkcjonalizowaną grupami aminowymi lub epoksydowymi.

5. Sposób wytwarzania modyfikatora tworzyw konstrukcyjnych, **znamienny tym**, że proces prowadzi się dwuetapowo, przy czym w pierwszym etapie polietylen miesza się z metakrylanem glicydylu lub kopolimer etylenu z  $\alpha$ -olefiną miesza się z bezwodnikiem maleinowym lub metakrylanem glicydylu, a po dodaniu inicjatora reakcji szczepienia przeprowadza mieszaninę w stan uplastyczniony i poddaje procesowi wytłaczania reaktywnego, po czym otrzymany granulaty w drugim etapie miesza się ze sferyczną nanokrzemionką, w ilości 90-99,5 części wagowych granulatu polietylenu, szczepionego metakrylanem glicydylu lub kopolimeru etylenu z  $\alpha$ -olefiną, szczepionego bezwodnikiem maleinowym lub metakrylanem glicydylu, oraz 0,5-10 części wagowych sferycznej nanokrzemionki, przeprowadzając mieszaninę w stan uplastyczniony i poddaje procesowi wytłaczania, a następnie, po przejściu przez kąpiel wodną, granuluje.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że uplastycznioną mieszaninę polietylenu oraz metakrylanu glicydylu lub mieszaninę kopolimeru etylenu z  $\alpha$ -olefiną oraz bezwodnika maleinowego lub metakrylanu glicydylu, po dodaniu inicjatora szczepienia, wytłacza się w temperaturze 120-250°C i przy szybkości obrotowej ślimaka 80-120 min<sup>-1</sup>.

7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że uplastycznioną mieszaninę szczepionego polimeru ze sferyczną nanokrzemionką wytłacza się w temperaturze 120-250°C, przy szybkości obrotowej ślimaka 200-500 min<sup>-1</sup>.

