



(51) МПК
C08L 101/00 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007118649/04, 19.10.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 19.10.2005

(30) Конвенционный приоритет:
 19.10.2004 DE 102004051093.8

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2008

(45) Опубликовано: 27.04.2009 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 5110685 A, 05.05.1992. US 4087505 A,
 02.05.1978. US 3222431 A, 07.12.1965. US
 5047468 A, 10.09.1991. RU 2086580 C1,
 10.08.1997. RU 94045147 A1, 10.07.1996.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
 фазу: 21.05.2007

(86) Заявка РСТ:
 CN 2005/000611 (19.10.2005)

(87) Публикация РСТ:
 WO 2006/042433 (27.04.2006)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25,
 строение 3, ООО "Юридическая фирма
 Городисский и Партнеры", пат.пов.
 А.В.Мицу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

**МЮЛЛЕР Рольф (СН),
 ИННЕРЕБНЕР Федерико (СН)**

(73) Патентообладатель(и):
ИННОГЕЛЬ АГ (СН)

(54) ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерным смесям, используемым в литье под давлением. Полимерная смесь состоит из двух синтетических полимеров, представляющих собой полиэтилен и полиэтиленовый воск. Первый синтетический полимер имеет степень полимеризации, превышающую 400, один тип кристаллизующихся последовательностей со степенями полимеризации, превышающими 15. Второй синтетический полимер состоит из тех же мономерных звеньев, что и

последовательности первого полимера, и степень полимеризации второго полимера составляет от 15 до 400. Полимерную смесь смешивают посредством молекулярного диспергирования. Доля второго полимера при степени полимеризации <12 в % мас./мас. составляет от >3 до <20. Затем полимерную смесь отформовывают с помощью литья под давлением в изделия определенной конфигурации. Полученные изделия имеют улучшенные механические свойства. 2 н. и 7 з.п. ф-лы, 6 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C08L 101/00 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007118649/04, 19.10.2005**

(24) Effective date for property rights:
19.10.2005

(30) Priority:
19.10.2004 DE 102004051093.8

(43) Application published: **27.11.2008**

(45) Date of publication: **27.04.2009 Bull. 12**

(85) Commencement of national phase: **21.05.2007**

(86) PCT application:
CH 2005/000611 (19.10.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/042433 (27.04.2006)

Mail address:
**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):
**MJuLLER Rol'f (CH),
INNEREBNER Federiko (CH)**

(73) Proprietor(s):
INNOGEL' AG (CH)

(54) POLYMER MIXTURES FOR APPLICATION IN CASTING UNDER PRESSURE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to polymer mixtures used in casting under pressure. Polymer mixture consists of two synthetic polymers representing polyethylene and polyethylene wax. First synthetic polymer has polymerisation degree that exceeds 400 one type of crystallising sequences with polymerisation degree exceeding 15. Second synthetic polymer consists of the same monomer links as sequences of first polymer and

polymerisation degree of second polymer constitutes from 15 to 400. Polymer mixture is mixed by means of molecular dispersion. Part of second polymer with polymerisation degree <12 in % wt/wt constitutes from >3 to <20. Then polymer mixture is formed by means of casting under pressure into products of certain configuration.

EFFECT: improving mechanical properties of products.

9 cl, 3 ex, 6 dwg

Изобретение относится к полимерным смесям, применяемым в литье под давлением, которые позволяют уменьшить времена цикла и, следовательно, увеличить эффективность вследствие явно улучшенной текучести и более высокой скорости кристаллизации. Механические свойства изделий, получаемых литьем под давлением, в этом способе также улучшены.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И ИЗВЕСТНЫЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Производительность и, следовательно, результативность способов литья под давлением устанавливаются, главным образом, по времени цикла. На времена цикла могут влиять характеристики оборудования для литья под давлением, например, его охлаждающая и нагревательная мощность, а также выбор полимера. В настоящее время охлаждающая и нагревательная мощности машин для литья под давлением доведены до оптимальных уровней. Однако эти характеристики не могут доводить до максимального уровня независимо, без учета используемого полимера, так как слишком высокая охлаждающая мощность будет отрицательно сказываться на свойствах продукта. Модуль упругости и предел текучести изделий из полиэтилена (PE), изготовленных литьем под давлением, например, явно снижаются, по мере того как возрастает скорость охлаждения. Выбор полимера с высоким MFI (индексом текучести расплава) дает возможность понизить температуру литья под давлением и формования вследствие улучшенной текучести, так что время цикла может также быть уменьшено. Однако такие полимеры с высоким индексом MFI и хорошими характеристиками материала обычно более дороги, чем полимеры массового спроса с низким индексом MFI. Высокий индекс MFI достигают через низкую молекулярную массу. Так как обычно с уменьшением молекулярной массы механические свойства ослабевают, ограничения здесь также накладывает выбор полимеров с низкими пределами индекса MFI. Еще один вариант представляет собой использование веществ, способствующих текучести, которые вводят в качестве добавок в смесь, подвергаемую литью под давлением. Доля этих низкомолекулярных добавок, обладающих низкой вязкостью, обычно составляет около 1%, так как более высокие концентрации ухудшают свойства изделий, изготавливаемых литьем под давлением. В результате любое уменьшение времени цикла сильно ограничено во время использования таких добавок.

В изобретении описывается новый способ, бесспорно снижающий времена цикла посредством использования подходящей полимерной смеси, которая содержит, по крайней мере, два синтетических компонента P(i) и P(j). В результате эффективность способа литья под давлением может быть значительно повышена. Здесь используют полимерную смесь, которая содержит долю низкомолекулярного воскообразного полимера P(j), который синергически взаимодействует с высокомолекулярным полимером P(i). До тех пор, пока полимерная смесь присутствует в виде расплава, низкомолекулярный полимер P(j) понижает вязкость или повышает индекс MFI таким образом, что время цикла может быть уменьшено. Затем, в процессе охлаждения, оба компонента одновременно подвергаются кристаллизации, получая с синергическим эффектом смешанные кристаллиты или гетерокристаллиты P(i) и P(j). Таким образом, низкомолекулярный полимер P(j) включается в пространственную решетку макромолекулярной полимерной сетки P(i), при этом до некоторой степени становясь макромолекулярным полимером. Вот почему индекс MFI может быть снижен без неблагоприятного ослабления механических свойств, с чем, в противном случае, как правило, встречались при использовании низкомолекулярного полимера. Верным

является и полностью противоположное, так как даже механические свойства получаемых литьем под давлением изделий улучшают с помощью использования P(j), который очень легко кристаллизуется, так как это также способствует улучшенной кристаллизваемости P(i). Это, в свою очередь, позволяет ускорить времена охлаждения.

В противоположность описанным ранее добавкам, которые можно было использовать с увеличением только до 1%, это позволяет использовать значительно более высокое содержание P(j), в интервале от 3 до 30%, давая возможность получить значительно более отчетливый подъем индекса MFI и, соответственно, более осязаемое понижение времен циклов.

Для достижения этих преимуществ два полимера P(i) и P(j) должны быть, исходя из предварительных структур, подобраны друг к другу и смешаны вместе в расплаве путем молекулярного диспергирования; но до кристаллизации разделению следует препятствовать, так как разделение на две отдельные фазы при термодинамическом равновесии представляет собой устойчивое состояние для полимеров с отчетливо различающимися молекулярными массами, как в случае P(i) и P(j). Это возможно, с учетом использования пригодной полимерной смеси и пригодного способа осуществления, даже при содержании P(j), достигающем и превышающем 30%.

Это изобретение представляет собой дальнейшее развитие изобретения, предлагаемого в заявке на патент WO 2004/09228 тем же заявителем, описание которого упомянуто настоящим здесь для сведения.

В публикации патента США 2002/0045022 A1 описывают пробки для бутылей с наружной резьбой, которые могут быть изготовлены способом литья под давлением и обнаруживают в дополнение к полимеру от 0,01 до 1% мас./мас. добавок, так что свойства скольжения накидных гаек могут быть улучшены. Добавка может представлять собой природный лигнит, или монтан-воск, или полярный полиолефин, или парафиновый воск. Однако лигнит и монтан-воски не являются синтетическими по происхождению, как низкомолекулярный P(j) по изобретению; и полярные воски, благодаря полярным группам, исходя из изобретения, не совместимы с полимером, так как из-за полярных групп они не способны образовывать с ними смешанные кристаллиты. Добавки также вводят с более низким процентным содержанием, и не для оптимизации способа литья под давлением, а скорее для улучшения поверхностного трения крышек.

В публикации патента США 2004/0030287 A1 описывают получаемый литьем под давлением пластмассовый шприц на основе полипропилена, который содержит до 10% полиэтиленового воска. Здесь воск также используют для улучшения характеристик скольжения; а исходя из настоящего изобретения, полипропилен и полиэтиленовый воск не являются совместимыми, даже в случае, когда полипропилен может демонстрировать, как описано в публикации, до 5% этиленовых элементарных звеньев, так как по настоящему изобретению требуется блочное расположение этиленовых элементарных звеньев с длиной, составляющей, по крайней мере, 15 элементарных звеньев; тогда как в публикации этиленовые элементарные звенья предпочтительно расположены беспорядочно. Так как воск используют для улучшения характеристик скольжения, то содержание публикации не включает образования смешанного кристаллита, так как воск тогда был бы связан в кристаллите и не смог бы больше содействовать улучшению характеристик скольжения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В настоящем изобретении описывают необходимые предварительные условия,

касающиеся размеров структур $P(i)$ и $P(j)$, а также условий получения их пригодных смесей. Для того чтобы эти два полимера преимущественно могли синергически кристаллизоваться в ходе гетерокристаллизации, во время которой очень легко кристаллизующийся, по причине короткой длины цепи, $P(j)$ стимулирует кристаллизацию $P(i)$ и дает начало сетчатой структуре, места связи которой являются смешанными или гетерокристаллитами $P(i)$ и $P(j)$, а элементы связи которой состоят из сегментов цепи $P(i)$. В пригодных для получения условиях смесь $P(i)$ и $P(j)$ может давать материал, который, по сравнению с $P(i)$, достигает более высокой кристалличности, более высокого модуля упругости, более высокого предела текучести, сопоставимого относительного удлинения при разрыве и сопоставимой или улучшенной ударной вязкости, а также улучшенного сопротивления растрескиванию при напряжении; тогда как вязкость расплава отчетливо понижена, или индекс MFI отчетливо повышен, так что расплав можно более легко обрабатывать, в частности, становится возможным значительно понизить время цикла в способе литья под давлением.

На фиг.1 показано возрастание MFI вместе с содержанием $P(j)$ для трех различных $P(i)$. Верхняя и нижняя кривые указывают диапазон, внутрь которого попадает траектория кривой во время использования $P(j)$ в традиционном литье под давлением полимеров. В свете явно повышенного индекса MFI для $P(i)+P(j)$ относительно индекса MFI для полимера $P(i)$ во время литья под давлением становится возможным весь диапазон улучшений. Расплав может быть инжектирован в пресс-форму при более низкой температуре литья под давлением и более низком давлении; загрузочный объем пресс-формы усовершенствован; нет необходимости так интенсивно нагревать пресс-форму; для поддержания давления можно затрачивать меньшее время, и пресс-форму можно охлаждать быстрее, так как $P(i)+P(j)$ кристаллизуются быстрее, чем $P(i)$, и возникают меньшие остаточные напряжения, которые могут впоследствии привести к образованию трещин или растрескиванию под воздействием напряжения. Суммируя сказанное, эти усовершенствования приводят к уменьшению времени цикла во время процесса литья под давлением, позволяя значительно увеличить эффективность.

На фиг.2 показано влияние увеличения MFI смеси $P(i)+P(j)$ относительно MFI полимера $P(i)$ на время цикла, где верхняя и нижняя кривые обозначают диапазон разброса, а средняя кривая описывает усредненный случай. Кривые были получены на основе известных значений времен циклов для полимеров при варьировании MFI и с помощью модельных расчетов. Диапазон разброса охватывает интервал от нескольких граммов для небольших изделий, получаемых литьем под давлением, до нескольких килограммов или более для больших фрагментов, наряду с разнообразной геометрией и толщиной стенок изделий.

Время цикла для смеси $P(i)+P(j)$ снижено, по сравнению с временем цикла для $P(j)$, более чем на 7%, предпочтительно более чем на 15%, более предпочтительно более чем на 25% и наиболее предпочтительно более чем на 30% и, самое большее, на 70%.

Несмотря на то, что основная идея, лежащая в основе этого изобретения, здесь описана для полиолефинов, она может быть аналогичным образом применена к другим полимерам.

Первый полимер $P(i)$ представляет собой любой синтетический полимер со степенью полимеризации DP, превышающей 400, который обладает, по крайней мере, минимальной кристалличностью. Он может быть и линейным, и демонстрировать короткие и длинные боковые цепи. Он может представлять собой гомополимер,

сополимер, терполимер или более высокомолекулярный полимер, при условии, что
меняющиеся мономерные звенья, по крайней мере, одного типа расположены
последовательно, по крайней мере, частично. Под одной последовательностью, как
здесь предполагается, понимают часть полимера, которая состоит из одинаковых
5 мономерных звеньев или упорядоченной последовательности мономерных звеньев, и
при этом, по крайней мере, из 15 таких звеньев (то есть степень полимеризации
повторяющихся звеньев в последовательностях, DP_n , приблизительно превышает 15),
и не имеет ни коротких, ни длинных боковых цепей и имеет предварительные условия
10 для кристаллизации таких последовательностей этой части, даже с учетом
конформации. Одна последовательность может находиться в первичной цепи и/или в
боковой цепи или даже представлять собой боковую цепь. При охлаждении из
расплава такие полимеры обнаруживают, по крайней мере, минимальную
кристалличность.

15 Чтобы можно было сформировать эффективные связи между смешанными
кристаллитами, степень полимеризации $P(i)$, $DP(P(i))$ превышает 400, предпочтительно
превышает 700, более предпочтительно превышает 1500 и наиболее предпочтительно
превышает 3000.

20 Степень полимеризации для кристаллизующихся последовательностей $P(i)$, $DP_n(P(i))$
превышает 15, предпочтительно, превышает 20, более предпочтительно превышает 30
и наиболее предпочтительно превышает 50. Когда $DP_n(P(i))$ возрастает, то же
происходит и с кристалличностью $P(i)$ и точками плавления T_m этих кристаллитов.
Тенденция образования смешанных с $P(j)$ кристаллитов также повышается.

25 По существу, в качестве $P(i)$ могут быть использованы все полимеры, которые
удовлетворяют указанным условиям. Перечень, который не следует рассматривать
как ограничительный, включает в себя кристаллизующиеся последовательности
полиолефиновых полимеров, например PP (полипропилен) и PE (полиэтилен), в
30 частности полиэтилен высокой плотности (HDPE), полиэтилен высокой молекулярной
массы (HMWPE), полиэтилен ультравысокой молекулярной массы (UHMWPE),
полиэтилен низкой плотности (LDPE), линейный полиэтилен низкой
плотности (LLDPE), полиэтилен сверхнизкой плотности (VLDPE), а также
акрилонитрилбутадиенстирол (ABS), полиуретан (PUR), полиэтилентерефталат (PET),
35 поливинилхлорид (PVC).

В частности, из этих полимеров могут быть использованы типы полимеров,
применимые для литья под давлением, где посредством добавления доли $P(j)$
способность к инжектированию и общая производительность могут быть значительно
40 усовершенствованы. Добавление от 10 до 15% $P(j)$ обычно удваивает MFI. В
зависимости от полимера, возрастание MFI при таком количестве $P(j)$ может
находиться в диапазоне от 50 до 600%. При 20% содержании $P(j)$ возрастание MFI даже
может превысить 1000%.

45 Чтобы обеспечить синергический эффект между $P(j)$ и кристаллизующимися
последовательностями $P(i)$, соотношение масс между этими последовательностями
и $P(j)$ должно превышать 1, предпочтительно превышать 2,5, более предпочтительно
превышать 5 и наиболее предпочтительно превышать 10 в случае блок- сополимеров
или высокомолекулярных полимеров.

50 Инжектируемые полимеры, кроме того, отличаются высоким индексом MFI.
Предшествующие способы улучшения MFI и, следовательно, инжектируемости
ограничены и/или требуют использования высококачественных и дорогих полимеров,
как было указано вначале. Напротив, добавление определенной доли $P(j)$ не только

улучшает инжектируемость полимеров для литья под давлением, но даже могут быть использованы слабоинжектируемые или неинжектируемые полимеры, что дает возможность использовать подходящие полимеры с хорошими свойствами материала. В противном случае такие полимеры требуют очень высоких температур литья под давлением и формования, где возникает значительная термодеструкция. Большое возрастание индекса MFI, получаемое примешиванием P(j), обычно дает возможность понизить эти температуры до приблизительно 50°C, или даже ниже, при заданном высоком процентном содержании P(j). Слабо инжектируемый PE обнаруживает MFI в диапазоне от 0,3 г/10 мин при 190°C и 2,16 кг. При добавлении 20% P(j) можно повысить MFI в 10 раз до 3 г/10 мин, что является характерным для легко инжектируемого PE. С другой стороны, такой PE может быть доведен до уровня 30 г/10 мин, т.е. значения, которое характеризует чрезвычайно легкую инжектируемость и которое едва ли может быть получено при использовании обычного PE. Удивительно, что это может быть достигнуто без ухудшения свойств материала, которые могут быть даже улучшены.

Благодаря очень малому процентному содержанию боковых цепей, ориентировочно составляющему только 2 на 1000 атомов C в цепи, обычные полимеры HDPE для литья под давлением очень легко кристаллизуются. Поэтому тем более удивительно, что механические характеристики даже для HDPE могут быть улучшены при добавлении P(j). Это можно отнести к тому факту, что во время кристаллизации, вследствие процентного содержания P(j), расплав обнаруживает сниженную вязкость, таким образом, облегчая протекание процессов перестройки макромолекул, приводящих к повышенной кристалличности и к уменьшению дефектов кристаллита. Как очевидно также из сказанного выше, положительное воздействие процентного содержания P(j) наиболее отчетливо проявляется при возрастании скорости охлаждения.

Второй синтетический полимер P(j) представляет собой или линейный, или почти линейный (P(j)1) и, кроме того, по существу, состоит из последовательности, составленной из тех же мономерных звеньев, что и последовательности полимера P(i). Термин «синтетический» здесь понимают как обозначающий “не биологическое происхождение”; и, следовательно, он охватывает синтетические полимеры в более узком смысле, наряду с полимерами минерального происхождения. С другой стороны, полимер P(j) может также обнаруживать разветвления или даже быть сверхразветвленным (P(j)2), где боковые цепи составлены из тех же мономерных звеньев, что и последовательности полимера P(i), и имеют длину цепи, превышающую 15.

Если P(j)1 охлаждают из расплава или осаждают из раствора, то получают кристаллиты, в которых макромолекулы P(j)1 присутствуют в вытянутой конформации, обычно образуя ламеллы, так что ламеллярная толщина идентична длине макромолекул P(j)1. Так как почти не существует каких-либо связей между ламеллами в виде макромолекул, включенных в, по крайней мере, две ламеллы, содержание этих ламелл является минимальным, и механические свойства таких кристаллических агломератов, в частности сопротивление удлинению и относительное удлинение при разрыве, являются низкими, несмотря на высокую кристалличность. Ситуация, касающаяся последовательностей полимера P(j)2, сопоставима с ситуацией для полимера P(j)1. Но различные боковые цепи полимера P(j)2 могут быть включены в разнообразные смешанные кристаллиты, давая возможность осуществления связей между смешанными кристаллитами не только через P(i), но также и через P(j)2, так

что, в результате, пространственная сетка может быть усилена. Несмотря на то, что в целях достижения дальнейшей ясности изобретение будет описано по отношению к $P(j)1$, обсуждение может аналогично относиться также и к $P(j)2$, где условия для $P(j)1$, кроме того, налагают на боковые цепи и сегменты полимера $P(j)2$.

Использование полимеров второго типа $P(j)2$ имеет смысл, который состоит в том, что таким образом может быть увеличено число связей между гетерокристаллитами, и, в частности, образуются частые (мелкоячеистые) сетки. Присутствие агента, вызывающего набухание, делает возможным воздействовать на степень набухания, например, в частности, понижать его.

Степень полимеризации $P(j)$, $DP(P(j))$, превышает 15, предпочтительно превышает 20, более предпочтительно превышает 25 и наиболее предпочтительно превышает 30, где под термином «степень полимеризации» здесь также понимают число наименьших повторяющихся звеньев. Обычно существует распределение по степени полимеризации. Под термином «степень полимеризации» здесь понимают среднечисловую величину. Вязкость расплава $P(j)$ растет вместе со степенью полимеризации, так что наименьшие возможные степени полимеризации являются оптимальными для максимального возрастания MFI. С другой стороны, с уменьшением степени полимеризации растет также тенденция к разделению, так что более высокие степени полимеризации в этом отношении являются выгодными. Оптимальный выбор зависит от типа изделия, получаемого литьем под давлением, где, в случае тонкостенных изделий, процессы разделения подавляют и где преобладают высокие скорости охлаждения и могут быть использованы $P(j)$ с наиболее низкими молекулярными массами. Для толстостенных изделий предпочтительными являются $P(j)$ с более высокими молекулярными массами, в частности, если имеет место переплавление. Когда требуются высокие ударные вязкости, предпочтительной также является более высокая молекулярная масса. Максимальная степень полимеризации, $DP(P(j))$, не превышает 400, предпочтительно составляет менее 300, даже более предпочтительно менее 200 и наиболее предпочтительно менее 150. Хороший компромисс в отношении увеличенного индекса MFI, устойчивости к разделению и высокой ударной вязкости, можно получить при степенях полимеризации в интервале от 30 до 110.

Было обнаружено, что синергизм между $P(i)$ и линейным $P(j)$ отчетливо возрастает, когда полидисперсность молекулярно-массового распределения для $P(j)$ сужается. Полидисперсность определяют как отношение средней и среднечисловой масс молекулярно-массового распределения; и, если все молекулы имеют абсолютно одинаковую длину, она может иметь минимальное значение, равное 1. Поэтому узкие молекулярно-массовые распределения имеют преимущество. Это связано с тем фактом, что в идеальных в случаях, когда $P(j)$ имеют одинаковую длину, образуемые ламеллярные кристаллиты легко изменяются, при этом цепи $P(j)$ присутствуют в вытянутой конформации. В этом случае ламеллярная толщина точно соответствует длине цепи $P(j)$. Более длинные или более короткие цепи препятствуют кристаллизации и понижают устойчивость кристаллита. Полидисперсность оказывает незначительное влияние на увеличенный индекс MFI, но механические характеристики действительно постепенно улучшаются с уменьшением полидисперсности. При высокой полидисперсности механические характеристики смеси $P(i)+P(j)$ даже могут быть явно снижены, по сравнению с характеристиками $P(i)$, в частности, такие характеристики, как относительное удлинение при разрыве и ударная вязкость. Поэтому измерение полидисперсности линейного полимера $P(j)$ дает величину, меньшую 5,

предпочтительно меньшую 4, более предпочтительно меньшую 2 и наиболее предпочтительно меньшую 1,5.

У сверхразветвленного полимера P(j) с кристаллизующимися боковыми цепями диапазоны полидисперсности составляют от 3 до 40, предпочтительно от 4 до 35, более предпочтительно от 5 до 30 и наиболее предпочтительно от 6 до 25. Если P(i) представляет собой полиэтилен, механические свойства смеси P(i)+P(j) возрастают по нижеследующей последовательности типов P(j): парафиновые воски, микрокристаллические воски, PE-воски, сверхразветвленные PE-воски, PE-воски с узким распределением.

Применимость P(j) для образования кристаллитов, преимущественно смешанных с P(i), возрастает вместе с относительной плотностью P(j) по отношению к плотности идеального кристаллита P(i). Для полимера PE измерение плотности идеального кристаллита дает величину, ориентировочно составляющую 0,99 г/см³. Для применений, где механические свойства смеси P(i)+P(j) сопоставимы с P(i), отношение плотности P(j) к плотности идеального кристаллита P(i) дает величину, превышающую 0,9, предпочтительно превышающую 0,93, более предпочтительно превышающую 0,945 и наиболее предпочтительно превышающую 0,96; а для применений, где механические свойства смеси P(i)+P(j) улучшены относительно P(i), оно дает величину, превышающую 0,95, предпочтительно превышающую 0,96, более предпочтительно превышающую 0,97 и наиболее предпочтительно превышающую 0,98.

Кроме того, было обнаружено, что процентное содержание P(j) со степенью полимеризации меньшей, чем 12, оказывает негативное влияние на механические свойства смеси P(i)+P(j). Это связано с тем фактом, что эти маленькие молекулы способны быстро диффундировать, облегчая образование отдельных фаз P(j). Поэтому процентное содержание P(j) со степенью полимеризации менее 12, выраженное в % мас./мас., в предпочтительном варианте осуществления составляет менее 20, предпочтительно менее 15, более предпочтительно менее 10 и наиболее предпочтительно менее 5. Процентное содержание P(j) со степенью полимеризации менее 10, выраженное в % мас./мас., составляет менее 15, предпочтительно менее 10, более предпочтительно менее 5 и наиболее предпочтительно менее 3. Процентное содержание P(j) со степенью полимеризации менее 8, выраженное в % мас./мас., составляет менее 10, предпочтительно менее 5, более предпочтительно менее 2,5 и наиболее предпочтительно менее 1,5.

Еще одно свойство P(j), имеющего полидисперсность, превышающую 1,5, которое положительно коррелирует с механическими свойствами смеси P(i)+P(j), представляет собой относительную точку плавления или конденсации. В предпочтительном варианте осуществления величина точки плавления или конденсации P(j), выраженная в (°C), деленная на величину точки плавления идеального кристаллита P(i), выраженную в (°C), превышает 0,73, предпочтительно превышает 0,8, более предпочтительно превышает 0,88 и наиболее предпочтительно превышает 0,91. Точка плавления идеального кристаллита PE находится ориентировочно у 137°C. При полидисперсности меньшей, чем 1,5, было обнаружено существование явно более слабой зависимости между механическими свойствами смеси P(i)+P(j) и точкой плавления или конденсации P(j).

Для более или менее линейного P(j) было обнаружено, что короткоцепные боковые цепи со степенью полимеризации меньшей, чем 12, в частности меньшей, чем 10, отрицательно воздействуют на синергизм смеси P(i) и P(j) и, следовательно, на

механические свойства. Отсюда, в предпочтительном варианте осуществления, процентное содержание таких короткоцепных разветвлений $P(j)$ составляет меньше 0,05, предпочтительно меньше 0,01, более предпочтительно меньше 0,005 и наиболее предпочтительно меньше 0,001. Причина заключается в том, что такие короткоцепные разветвления препятствуют кристаллизации, так как они не способны к упорядоченному включению в кристаллит.

Напротив, процентное содержание таких разветвлений оказывает положительное воздействие на механические свойства при длинноцепных разветвлениях $P(j)$ со степенью полимеризации менее 15, предпочтительно менее 20, так как дает возможность включать разные сегменты $P(j)$ в различные кристаллиты, тем самым давая возможность дополнительного связывания кристаллитов.

Вязкость $P(j)$ здесь является значимой переменной для $P(j)$ в том отношении, что касается максимизации индекса MFI смеси $P(i)$ и $P(j)$. Чем ниже вязкость $P(j)$, тем больше, при одном и том же заданном процентном содержании $P(j)$, возрастает MFI смеси $P(i)+P(j)$. На фиг.2 показана корреляция для обычного литьевого формования LDPE. Как следует из фиг.2, чем выше может быть задан установленный индекс MFI, тем меньше времени цикла, возможные при литье под давлением. По этой причине вязкость $P(j)$ при 150°, выраженная в сП (сП), в предпочтительном варианте осуществления имеет величину, меньшую 50000, предпочтительно меньшую 1000, более предпочтительно меньшую 500 и наиболее предпочтительно меньшую 250. С другой стороны, при уменьшении вязкости возрастает возможность разделения $P(i)$ и $P(j)$, так что синергические эффекты не могут быть использованы. Отсюда в предпочтительном варианте осуществления вязкость $P(j)$ при 150°C, выраженная в сантипуазах, превышает 4, предпочтительно превышает 12, более предпочтительно превышает 15 и наиболее предпочтительно превышает 20. Приведенные выше данные предусматривают для $P(j)$ очень широкий диапазон вязкости. Следует помнить, что вязкость расплава $P(i)$ составляет около 1000000 сП или более; и при постоянном процентном содержании $P(j)$ MFI понижается как логарифм вязкости $P(j)$, так что высокая вязкость в 25000 сП все еще позволяет значительно увеличить MFI смеси $P(i)+P(j)$. Выбор вязкости для $P(j)$ также зависит от используемого процентного содержания $P(j)$ и литьевого формования изделия. При процентном содержании, достигающем приблизительно 7%, и при высоких скоростях охлаждения, что встречается при изготовлении литьем под давлением тонкостенных изделий, можно также использовать $P(j)$ с очень низкими вязкостями без возникновения разделения. $P(j)$ с повышенной вязкостью используются с возрастающим высоким процентным содержанием. В гомологическом ряду линейных полимеров $P(j)$ вязкость возрастает устойчиво, но не линейно с молекулярной массой. Однако разветвленный и, в частности, высокоразветвленный $P(j)$ обладают относительно более низкими вязкостями. При использовании такого полимера $P(j)$ это является преимуществом.

Предусмотрена также оптимизация характеристик, в частности, с помощью разнообразных типов $P(j)$.

При молекулярной массе $P(j)$ меньшей, чем 600 г/моль, процентное содержание $P(j)$, выраженное в % мас./мас., превышает 3, предпочтительно превышает 5, более предпочтительно превышает 7 и наиболее предпочтительно превышает 9. При повышении процентного содержания степень понижения времени цикла быстро возрастает. При молекулярной массе $P(j)$ меньшей, чем 600 г/моль, максимальное процентное содержание $P(j)$, выраженное в % мас./мас., составляет меньше, чем 30, предпочтительно меньше, чем 25, более предпочтительно меньше, чем 22, и наиболее

предпочтительно меньше, чем 17. При избыточном процентном содержании $P(j)$ относительное удлинение при разрыве и ударная вязкость могут быть снижены, в частности, для HDPE и толстостенных изделий, изготавливаемых литьем под давлением; в то время как модуль упругости и предел текучести HDPE почти не
5 уменьшаются и, в большинстве случаев, также превышают значения для $P(i)$.

При молекулярной массе $P(j)$, составляющей 600-1000 г/моль, минимальное процентное содержание $P(j)$, выраженное в % мас./мас., превышает 3, предпочтительно превышает 6, более предпочтительно превышает 8 и наиболее предпочтительно
10 превышает 10, тогда как максимальное процентное содержание составляет менее 33, предпочтительно менее 28, более предпочтительно менее 24 и наиболее предпочтительно менее 20. При молекулярной массе, превышающей 1000 г/моль, минимальное процентное содержание $P(j)$, выраженное в % мас./мас., превышает 3, предпочтительно превышает 7, более предпочтительно превышает 10 и наиболее
15 предпочтительно превышает 12, тогда как максимальное процентное содержание, выраженное в % мас./мас., составляет менее 37%, предпочтительно менее 33, более предпочтительно менее 28 и наиболее предпочтительно менее 24. Чем выше молекулярная масса $P(j)$, тем более устойчива к разделению молекулярно-дисперсная
20 смесь $P(i)+P(j)$, так что более высокое процентное содержание может быть использовано без ослабления механических свойств; в то время как рост индекса MFI выражен менее отчетливо, так что минимальное процентное содержание также сравнительно повышено.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Указанную выше ударную вязкость можно измерять на образцах, получаемых из пленок. Однако напряжение, происходящее из энергии удара, не отражает данную ударную вязкость, что приводит к разрушению изделий, изготовленных литьем под давлением. Скорее, вследствие остаточных напряжений и внутренних
30 неоднородностей, разрушение происходит при значительно более низкой энергии удара. Такие неоднородности возникают, когда полимерные потоки в изделиях, изготавливаемых литьем под давлением, сталкиваются друг с другом и не связываются оптимально. Возрастание MFI и улучшение характеристик текучести уменьшает эти внутренние неоднородности или даже может их полностью исключить,
35 так же как снизить внутренние напряжения. Это заметно улучшает ударную вязкость изделия, изготовленного литьем под давлением. Исходя из ударной вязкости, измеренной для спрессованных или экструдированных пленок, подразумевают, что ориентировочно 50% уменьшение ударной вязкости, сопровождаемое, по крайней
40 мере, 50% ростом MFI, еще не приводит к уменьшению ударной вязкости изделий, изготовленных литьем под давлением. С другой стороны, постоянная ударная вязкость для образцов пленки при заданном, по крайней мере, 50% росте MFI равносильна ударной вязкости изделий, изготовленных литьем под давлением, увеличенной, по крайней мере, на 50%.

Смешивание с низкомолекулярными компонентами обычно имеет отрицательное воздействие на относительное удлинение при разрыве, которое уже заметно уменьшается при нескольких процентах низкомолекулярного компонента. В
45 отношении ударной вязкости ситуация выглядит еще более ясной. То, что эта характеристика материала, существенная для многих применений, может быть сохранена или даже улучшена, обусловлено тем, что низкомолекулярный компонент включен в макромолекулярную сетку.

Степень увеличения модуля упругости и предела текучести сильно зависит от

плотности и, следовательно, от кристалличности $P(i)$. При использовании LDPE модуль упругости ориентировочно возрастает на 5% на 1% $P(j)$, так что при 20%-ном содержании $P(j)$ модуль упругости может быть удвоен, что можно интерпретировать как внесение выдающегося улучшения. Предел текучести ориентировочно возрастает на 3% на 1% $P(j)$, так что при 20% содержании $P(j)$ предел текучести повышают на 60%, что также является очень высоким показателем. Относительное удлинение при разрыве возрастает вплоть до приблизительно 10% содержания $P(j)$. Затем пики, отвечающие 10% содержанию, растут и, в конце концов, медленно сужаются, пока снова не достигают исходного относительного удлинения при разрыве при содержании приблизительно в 15%. По сравнению с HDPE, LDPE отчетливо демонстрирует более высокую ударную вязкость, так что для LDPE это свойство является менее значимым. Ход изменения ударной вязкости как функции процентного содержания $P(j)$ в образцах пленки аналогичен изменению относительного удлинения при разрыве, где максимум, находящийся ориентировочно у 10% $P(j)$, ориентировочно отражает 20% возрастание. Однако увеличение ударной вязкости для получаемых литьем под давлением изделий является явно более высоким, чем для пленок.

Возрастание модуля упругости и предела текучести для HDPE выражены менее отчетливо, чем для LDPE. Для образцов пленки модуль упругости может быть улучшен ориентировочно на 30%, а предел текучести - ориентировочно на 15%, тогда как относительное удлинение при разрыве и ударная вязкость почти не подвержены влиянию; что ориентировочно соответствует 50% улучшению для образцов, изготовленных литьем под давлением.

Замечательно, что при добавлении $P(j)$, наблюдается отчетливое повышение сопротивления растрескиванию при напряжении. При сравнении с $P(i)$ в отсутствие $P(j)$ было обнаружено повышение этого параметра для HDPE в 2,5 раза, тогда как для LDPE этот множитель достигал до 2,1 раза. Причиной этого, с одной стороны, является то, что в результате улучшенной текучести остаточные внутренние напряжения снижаются; а с другой стороны, химическое сшивание PE, как известно, способно улучшить сопротивление растрескиванию при напряжении, хотя для смеси $P(i)+P(j)$ возрастает физическое сшивание.

Указанные улучшения сильно зависят от используемого $P(j)$ и его процентного содержания. Каждое из указанных улучшений непосредственно касается оптимального выбора этих параметров. В отношении типа $P(j)$ регулируемые параметры структуры и свойств, упоминаемые как предпочтительные при описании $P(j)$, были установлены с учетом оптимального осуществления, исходя из механических свойств и снижения времени цикла.

В предпочтительном варианте осуществления, в котором условия обработки полимера $P(i)$ и смеси $P(i)+P(j)$ сопоставимы, отношение модуля упругости $E(i,j)$ смеси $P(i)+P(j)$ к модулю упругости $E(i)$ полимера $P(i)$, а именно $E(i,j)/E(i)$, превышает 1, предпочтительно превышает 1,2, более предпочтительно превышает 1,3 и наиболее предпочтительно превышает 1,5. Максимум отношения ориентировочно составляет 3.

В предпочтительном варианте осуществления, в котором условия обработки $P(i)$ и смеси $P(i)+P(j)$ сопоставимы, отношение предела текучести $Sy(i,j)$ смеси $P(i)+P(j)$ к пределу текучести $Sy(i)$ полимера $P(i)$, а именно $Sy(i,j)/Sy(i)$, превышает 1, предпочтительно превышает 1,15, более предпочтительно превышает 1,25 и наиболее предпочтительно превышает 1,35; Максимум отношения ориентировочно составляет 1,7.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

Чтобы предоставить возможность P(i) и P(j) преимущественно образовывать дающие преимущества сетки во время гетерокристаллизации, получение расплава, представляющего собой молекулярно-дисперсную систему, является необходимым предварительным условием. Так как P(i) и P(j) в расплавленном состоянии обнаруживают совершенно несоизмеримые вязкости, где P(i) обычно образует высоковязкий термопластичный расплав, а P(j) присутствует с вязкостью, сопоставимой с вязкостью воды, получение молекулярно-дисперсной смеси таких компонентов является проблематичным. Если смесь не соответствует требованиям, то преимущества, связанные объединением P(i) и P(j), реализуются только частично, если вообще реализуются. В частности, возникают отдельные фазы, что значительно снижает такие характеристики, как относительное удлинение при разрыве и ударная вязкость.

Полимеры P(i) и P(j) обычно присутствуют в виде порошка или гранул. Если эти компоненты совместно направляют на термопластичную обработку, например, посредством экструзии, P(j) обычно плавится первым, давая жидкость низкой вязкости, сопоставимую с расплавленным свечным парафином. С другой стороны, для процесса плавления P(i) необходимы сдвигающие силы, когда механическая энергия превращается в тепловую энергию, в результате давая высоковязкий термопластичный расплав. Если P(i) и P(j) получают, чтобы совместно подвергнуть процессу смешения, то маловязкий полимер P(j) образует пленку вокруг гранул или частиц порошка P(i), так что более никакие сдвигающие силы не могут быть приложены к P(i). Эта проблема является более серьезной при использовании гранул, чем при использовании порошка, и в обоих случаях возрастает с ростом процентного содержания P(j).

Так как обычно экструдеры, предназначенные для литья под давлением, представляют собой одночервячные экструдеры и, большей частью, проявляют ограниченные возможности для смешения, молекулярно-дисперсная смесь P(i)+P(j) может быть получена одним из нижеследующих способов:

1. При содержании P(j), ориентировочно, до 3% смесь P(i) и P(j) может быть совместно смешана в виде гранул или порошка, например, в барабанном смесителе, и затем два компонента совместно дозировано направляют в экструдер для литья под давлением. В одном варианте два компонента в точном соотношении, контролируемом двумя измерительными устройствами, по отдельности дозированно направляют в зону подачи. При низком содержании P(j), кроме того, является выгодным, если экструдер для литья под давлением оснащен перемешивающим элементом, например элементом Madoc.

2. При содержании P(j), превышающем ориентировочно 3%, первая часть P(j) может быть использована для того, чтобы действовать по варианту 1, тем самым понижая вязкость расплава и облегчая смешивание второй части. Затем на отдельной стадии дозирования в отсек кожуха экструдера вмешивают вторую часть, которая, по крайней мере, частично уже представляет собой термопластичный расплав. Затем, смесь могут смешивать, используя перемешивающий элемент и, если необходимо, - второй перемешивающий элемент, до состояния молекулярной дисперсности.

При любом содержании P(j), в частности при содержании P(j), превышающем 7%, P(j) может быть введен в экструдер для литья под давлением в виде предварительной смеси или маточной смеси. Предварительная смесь может быть смешана с P(i) в форме гранул или порошка и, таким образом, введена в экструдер для литья под давлением; или на двух отдельных дозировочных стадиях P(i) и предварительную смесь

дозированно подают в зону подачи экструдера для литья под давлением; или предварительная смесь сначала проходит зону подачи P(i) и затем поступает в кожух, где P(i) находится в пластифицированном состоянии, по крайней мере, частично. Выбор конфигурации экструдера для литья под давлением с одним или несколькими перемешивающими компонентами также является преимуществом этого 3-го варианта.

Получение молекулярно-дисперсной предварительной смеси, которая может демонстрировать очень высокое содержание P(j), требует специальных конфигураций экструдера с перемешивающими элементами, которые оказывают диспергирующее и распределительное воздействие. Хотя возможно использование одночервячных экструдеров с перемешивающими компонентами, предпочтительными являются двухшнековые экструдеры, имеющие червячные конфигурации, которые имеют месильные блоки и/или элементы рециркуляции. При заданном достаточном числе перемешивающих элементов смесь P(i) и P(j) может быть обработана так, как описано в варианте 1. Когда процентное содержание P(j) возрастает, то для обработки предпочтительно используют вариант 2. Чтобы поддерживать установленную молекулярно-дисперсную смесь, необходимы высокие скорости охлаждения, например, которые встречаются во время экструзии прутков в воде.

При высоком процентном содержании P(j), особенно когда P(i) уже имеет высокий индекс MFI, предварительные смеси демонстрируют необычно низкую вязкость расплавов полимера. Так что используют специальную технику гранулирования расплавов полимеров низкой и сверхнизкой вязкости, например подводное гранулирование, подводное гранулирование прутков, способы пропускания по каплям, в частности пропускание по каплям в воде.

4. Также могут быть использованы различные комбинации 3-х вариантов, приведенных выше. В частности, при высоком процентном содержании P(j), превышающем 14%, возможно имеет смысл использовать вариант 1 для первой части P(j) и вариант 3 - для второй части.

Исходя из соображений эффективности, наиболее интересным из разных вариантов представляется 3-й вариант, в частности, при повышенном процентном содержании P(j); так как предварительную смесь получают независимо от способа литья под давлением, следовательно, корректировка процесса литья под давлением требует меньших поправок. Отдельное крупномасштабное оборудование для получения предварительных смесей может, кроме того, обслуживать множество экструдеров для литья под давлением. Такие предварительные смеси могут содержать до 85% P(j).

Смесь полимеров по изобретению пригодна для получения изделия, в котором первый синтетический полимер P(i) и второй синтетический полимер P(j) переведены в расплавленное состояние и два расплавленных полимера, P(i) и P(j), смешаны до состояния молекулярной дисперсности. Молекулярно-дисперсную смесь разделяют и охлаждают таким образом, чтобы из полимерной смеси получить затвердевший объект. Чтобы литьем под давлением из полимерной смеси получить изделия, разделение на части и охлаждение завершают впрыском молекулярно-дисперсной смеси в охлажденную или нагретую литьевую пресс-форму.

Однако из полимерной смеси также могут быть получены гранулированные частицы. Это дает предварительные смеси или маточные смеси, дополнительно обсуждаемые выше, в виде сыпучего материала с высоким содержанием P(j). Расплав в этом случае делят на части и охлаждают путем гранулирования в охлаждающей среде,

в частности, посредством грануляции прутков в охлаждающей жидкости (например, воде) или путем пропускания расплава, возможно, используя вибрирующую плиту пресса, в охлаждающей текучей среде. Охлаждающая текучая среда может представлять собой азот, воздух или другой инертный газ, при необходимости смешанный с распыляемой охлаждающей жидкостью (например, водой). В качестве альтернативы, расплав может также непосредственно поступать в стоячую или предпочтительно проточную охлаждающую жидкость.

ПРИМЕНЕНИЯ

Полимерные смеси по изобретению могут быть использованы во всех областях, имеющих отношение к изделиям, изготавливаемым литьем под давлением. Например, в упаковочных тарах, товарах широкого потребления, зданиях и сооружениях, а также в транспорте и материально-техническом обеспечении различных служб. Примеры этих сфер применения включают в себя цистерны, контейнеры, ведра, коробка, бутылочную тару, герметики, поддоны, преформы, мебель, садовую мебель, корпуса, кожухи для механизмов, станки, зубчатые колеса, медицинские продукты, прецизионные детали, компакт-диски (CD) и детские игрушки. Этот перечень не следует рассматривать как ограничительный.

ПРИМЕРЫ

Нижеследующие иллюстративные примеры не следует рассматривать как ограничительные.

ПРИМЕР 1

В этом примере показано влияние различного процентного содержания $P(j)$ на индекс MFI разных смесей $P(i)$ и $P(j)$, в которых в качестве $P(i)$ используют разнообразные полиэтилены.

Двухшнековый экструдер ZK 50/12D фирмы Collin (12L/D D=50 мм) (L=длина шнека, D=диаметр шнека) с противоположно вращающимися зацепляющимися шнеками использовали для экструдирования $P(i)$ в диапазоне от LDPE до HDPE для различных полиэтиленов низкой плотности; при том, что индексы MFI находились в интервале от 0,1 до 20 г/10 мин, при 80 об/мин (RPM) и 4 кг/час. Пластицирование $P(i)$ обеспечивали с помощью диспергирующего диска во второй зоне, после которой гранулы PE-воска с вязкостью 4 сП при 150°C, ориентировочной молекулярной массой в 500 г/моль и полидисперсностью, составляющей 1,1, дозированно направляли в качестве низкомолекулярного компонента $P(j)$ в третью зону. Затем в четвертой зоне использовали второй диспергирующий диск для получения молекулярно-дисперсной смеси $P(i)+P(j)$ и экструдирования ее в виде прутков через перфорированную экструзионную головку. В зоне подачи задавали температуру 40°C, в зонах 2-4 совместно с адаптером и экструзионной головкой устанавливали температуру 200°C для полимеров с высоким индексом MFI и 230°C - для полимеров с низким индексом MFI. Прутки охлаждали водой и измельчали в гранулы, так что осуществляли 3 измерения MFI при 180°C и 3,8 кг.

На фиг.1 показано изменение показателя MFI смеси $P(i)+P(j)$ как функция процентного содержания $P(j)$, где верхняя и нижняя кривые означают полосу разброса величин, измеренных для разных PE. Средняя кривая означает усредненную прогрессию MFI. Очевидно, что при содержании $P(j)$ в интервале от 10 до 15% возрастание MFI сначала происходит линейно и затем становится непропорционально высоким. Однако уже на линейном диапазоне происходит значительное возрастание MFI, так что, как следует из сравнения с фиг.2, времена цикла на этом участке могут быть заметно снижены.

ПРИМЕР 2

В этом примере показано влияние, оказываемое вязкостью $P(j)$ и процентным содержанием $P(j)$ на MFI смеси $P(i)+P(j)$.

5 Был использован тот же способ, что и в примере 1, для получения смесей LDPE с высоким индексом MFI, составляющим 9,6 г/10 мин, при 180°C и 3,8 кг, с содержанием $P(j)$, составляющим 3, 10 и 20%, с вязкостью в интервале от 4 до 25000 сП при 150°C; после чего их подвергали грануляции и измеряли величину индекса MFI при 180°C и 3,8 кг. В качестве низкомолекулярных компонентов использовали
10 парафин, воски Фишера-Тропша, микрокристаллические воски и PE-воски. Вязкости $P(j)$, в первую очередь, находятся в соответствии с MFI, а конкретные структурные параметры, имеющие большое значение для механических свойств смеси $P(i)+P(j)$, играют здесь второстепенную роль. На фиг.3 показана зависимость возрастания индекса MFI смеси $P(i)+P(j)$ относительно индекса MFI полимера $P(i)$ от
15 роста вязкости $P(j)$, когда процентное содержание $P(j)$ находится в интервале от 1 до 20%. Ради большей ясности измеренные точки показаны только на кривой, отвечающей 10% содержанию $P(j)$. Кривые, соответствующие процентным содержаниям, отличным от 3, 10 и 20%, были получены интерполированием.

ПРИМЕР 3

20 В этом примере показано влияние, оказываемое варьированием молекулярной массы PE-восков с узким молекулярно-массовым распределением на характеристики материала смесей этих PE-восков с обычным HDPE, получаемым литьем под давлением внутри диапазона скоростей охлаждения, обычно используемых при литье
25 под давлением. Был использован способ, аналогичный способу примера 1 для получения смесей полимера HDPE, обладающих высоким индексом MFI, составляющим 9,4 г/10 мин при 180°C и 3,8 кг, с 0, 7 и 14% трех полностью линейных PE-восков с полидисперсностями, составляющими 1,1. Молекулярные массы
30 восков, их степень полимеризации, плотности и вязкости при 150°C были нижеследующими: PE-воск 1: 500 г/моль, 18, 0,93 г/см³, 4 сП; PE-воск 2: 1000 г/моль, 36, 0,96 г/см³, 12 сП; PE-воск 3: 3000 г/моль, 107, 98 г/см³, 130 сП. Ориентировочно 11 г полимерных смесей накапливали с температурой 180°C на плите, во время
35 соответствующих 10 секунд истечения расплава из экструзионной головки, и сразу же отпрессовывали в виде пленки с толщиной 0,3 мм при 180°C. Для каждой полимерной смеси использовали нижеследующие условия прессования и охлаждения.

Охлаждение 1.0: выдерживание в течение 30 секунд в прессе при 180°C, с последующим перемещением отформованного изделия в печь при 80°C, и
40 выдерживание внутри в течение 3 минут, после чего охлаждение в атмосферных условиях до комнатной температуры.

Охлаждение 1.2: выдерживание в течение 30 секунд в прессе при 180°C, с последующим охлаждением в атмосферных условиях.

45 Охлаждение 1.5: выдерживание в течение 30 секунд в прессе при 180°C, с последующим перемещением отформованного изделия в водяную баню при 70°C, и выдерживание в течение 3 минут, после чего охлаждение до комнатной температуры в атмосферных условиях.

50 Охлаждение 1.8: выдерживание в течение 3 минут в прессе при 180°C, с последующим перемещением отформованного изделия в водяную баню при 16°C.

Охлаждение 1.9: выдерживание в течение 1,5 в прессе при 180°C, с последующим перемещением отформованного изделия в водяную баню при 16°C.

Охлаждение 2.0: выдерживание в течение 30 секунд в прессе при 180°C, с

последующим перемещением отформованного изделия в водяную баню при 16°C.

Скорости охлаждения при различных видах обработки были приблизительно нижеследующими: 1.0: 5°C/мин; 1.2: 20°C/мин; 1.5: 20°C/сек; 1.8: 50°C/сек; 1.9: 50°C/сек; 2.0: 50°C/сек. Способы охлаждения 1.8, 1.9 и 2.0 использовали для исследования
5 возможных разделений. Говоря в целом, исследуемые способы охлаждения охватывают полный диапазон скоростей охлаждения, используемых для изделий, изготавливаемых литьем под давлением. Теперь следует напомнить, что при
10 изготовлении изделий литьем под давлением скорости охлаждения могут варьироваться в очень широких пределах. В толстостенном изделии, получаемом литьем под давлением, может иметь место охлаждение, например, соответствующее вариантам 1.8-2.0, в то время как в центре оно отвечает вариантам 1.0-1.2.

На фиг.4 показаны модули упругости для различных рецептов смесей при разных способах охлаждения. Повышенные модули упругости получали для всех случаев,
15 кроме РЕ-воска 1 с наиболее низкой молекулярной массой и с наиболее низкими скоростями охлаждения. Это может быть отнесено за счет синергического взаимодействия между $P(i)$ и $P(j)$ и улучшенной кристаллизваемости вследствие процентного содержания $P(j)$. Для воска 1 модуль упругости при 7% оказывается
20 выше, чем при 14%, так как при 14% может иметь место частичное разделение. Для других восков ситуация обратная, так как в этом случае явно более высокая молекулярная масса препятствует разделению. Но все же, как следует из хода кривой в области охлаждения, для способов 1.8-2.0 разделение в незначительной степени имеет
25 место, но фактически не оказывает отрицательного воздействия на свойства, так как величины все еще всегда очевидно более высоки, чем для кривой сравнения, соответствующей 0% содержанию воска. Характер изменения предела текучести аналогичен характеру изменения модуля упругости.

На фиг.5 показаны относительные удлинения при разрыве. В этом случае при 14%
30 содержании воска сниженные относительные удлинения при разрывах также облегчали разделение при низкой молекулярной массе $P(j)$. Все остальные измеряемые величины ориентировочно сопоставимы с кривой сравнения, соответствующей 0% содержанию воска. Это удивительно, так как относительное удлинение при разрыве обычно является чувствительным к низкомолекулярным добавкам.

На фиг.6 показаны ударные вязкости. Эта характеристика является наиболее чувствительной к низкомолекулярным добавкам.

Несмотря на это, идентичные относительные величины могли бы быть получены для РЕ-воска 3 с молекулярной массой 3000 г/моль. Понижение наблюдают только
40 при 14%, хотя при повышенных скоростях охлаждения оно является только незначительным. Кривые для воска 1 и воска 2 явно демонстрируют влияние молекулярной массы.

Изделия, изготавливаемые литьем под давлением, обычно обнаруживают остаточные напряжения, которые ослабляют ударную вязкость. В дополнение,
45 участки в изделиях, изготовленных литьем под давлением, где полимерные потоки приходят в контакт друг с другом, представляют собой особые в отношении вязкости слабые места, так как связь не является оптимальной. Возрастание индекса МФИ, получаемое добавлением $P(j)$, улучшая вязкость, может облегчить эти две проблемы.
50 По этой причине сниженная вязкость, показанная на фиг.6, будет все еще более высокой в изделиях, получаемых литьем под давлением, чем вязкость, задаваемая 0% содержанием воска.

АНАЛИЗЫ

Измерения MFI осуществляли, используя MFI-тестер типа 4106.1 фирмы Zwick.

Испытания на разрыв осуществляли при 22°C с помощью разрывной машины Instron 4502 при трансверсальной скорости растяжения 100 мм/мин на стандартизированных растягиваемых образцах, соответствующих стандарту DIN 53504 S3, которые были выбиты из пленок шириной 0,3 мм. Результаты измерений представляют собой среднее из 5 отдельных измерений.

Ударную вязкость или энергию удара определяли, используя метод определения ударной вязкости по Изоду с помощью прибора фирмы Frank для испытания ударной вязкости с энергией маятника в 1 джоуль. В качестве образцов использовали образцы пленки шириной 5 мм и толщиной 0,3 мм. Длина образцов между двумя зажимами составляла 40 мм.

Сопротивление растрескиванию при напряжении определяли в соответствии со стандартом ASTM D-1693 в условиях В (50°C, 100% Igepal C0-630) на изогнутой полосе, где определяли время, после которого 50% образцов было разрушено.

ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На фиг.1 показано влияние содержания P(j) на индекс MFI смеси P(i) и P(j).

На фиг.2 показано влияние возрастания индекса MFI на снижение времени цикла.

На фиг.3 показано влияние вязкости и процентного содержания P(j) на индекс MFI смеси P(i) и P(j).

На фиг.4 показано влияние разнообразных PE-восков с узким распределением на модуль упругости.

На фиг.5 показано влияние разнообразных PE-восков с узким распределением на относительное удлинение при разрыве.

На фиг.6 показано влияние разнообразных PE-восков с узким распределением на ударную вязкость.

Формула изобретения

1. Формованное изделие, выполненное из полимерной смеси, где а) в полимерной смеси присутствуют первый синтетический полимер P(i), представляющий собой полиэтилен, и, по крайней мере, второй синтетический полимер P(j), представляющий собой полиэтиленовый воск, и, если необходимо, агент, вызывающий набухание P(i) и/или P(j); б) полимер P(i) демонстрирует степень полимеризации (DP(P(i))), превышающую 400 и, по крайней мере, один тип кристаллизующихся последовательностей А со степенями полимеризации, (DPs(P(i))), этих последовательностей, превышающими 15; в) полимер P(j) состоит из таких же мономерных звеньев, что и последовательности А полимера P(i), степень полимеризации полимера (P(j)) (DP(P(j))), составляет от 15 до 400; д) полимерную смесь смешивают посредством молекулярного диспергирования, и фазовое разделение двух полимеров P(i) и P(j) подавлено; и е) полимерную смесь с помощью литья под давлением отформовывают в изделие определенной конфигурации, где f) в ходе затвердевания полимерной смеси во время гетерокристаллизации образуется пространственная сетка, отличающаяся тем, что д) доля P(j) при степени полимеризации <12 в % мас./мас., составляет от > 3 до <20.

2. Формованное изделие по п.1, отличающееся тем, что полимер P(j) является линейным и демонстрирует процентное содержание короткоцепных разветвлений, меньшее 0,05.

3. Формованное изделие по п.1, отличающееся тем, что P(j) является разветвленным полимером и обнаруживает длинноцепные разветвления со степенью полимеризации,

превышающей 15.

4. Формованное изделие по п.1, отличающееся тем, что $P(j)$ представляет собой линейный полимер и обнаруживает полидисперсность меньшую, чем 5.

5. Формованное изделие по одному из предшествующих пунктов, отличающееся тем, что процентное содержание $P(j)$, выраженное в % мас./мас., находится в диапазоне от 1 до 40%.

6. Формованное изделие по п.1, отличающееся тем, что при сопоставимых условиях обработки $P(i)$ и $P(i)+P(j)$ отношение модуля упругости $E(i,j)$ смеси $P(i)+P(j)$ к модулю упругости $E(i)$ полимера $P(i)$, $E(i,j)/E(i)$, находится в диапазоне от 1 до 3.

7. Способ получения формованных изделий из полимерной смеси по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что способ включает в себя нижеследующие стадии: А) переводение первого синтетического полимера $P(i)$ и второго полимера $P(j)$ в расплавленное состояние; В) молекулярно-дисперсное смешивание обоих расплавленных полимеров $P(i)$ и $P(j)$; и С) разделение на части и охлаждение молекулярно-дисперсной смеси, для получения затвердевшего объекта из полимерной смеси; и D) формование полимерной смеси с помощью литья под давлением в изделие определенной конфигурации.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что формованный объект представляет собой изделие, получаемое литьем под давлением, где разделение на части и охлаждение происходят посредством впрыска под давлением молекулярно-дисперсной смеси в литьевую пресс-форму; или объект представляет собой гранулят, где разделение на части и охлаждение происходят путем гранулирования в охлаждающей среде, причем гранулят, в частности, является предварительной смесью.

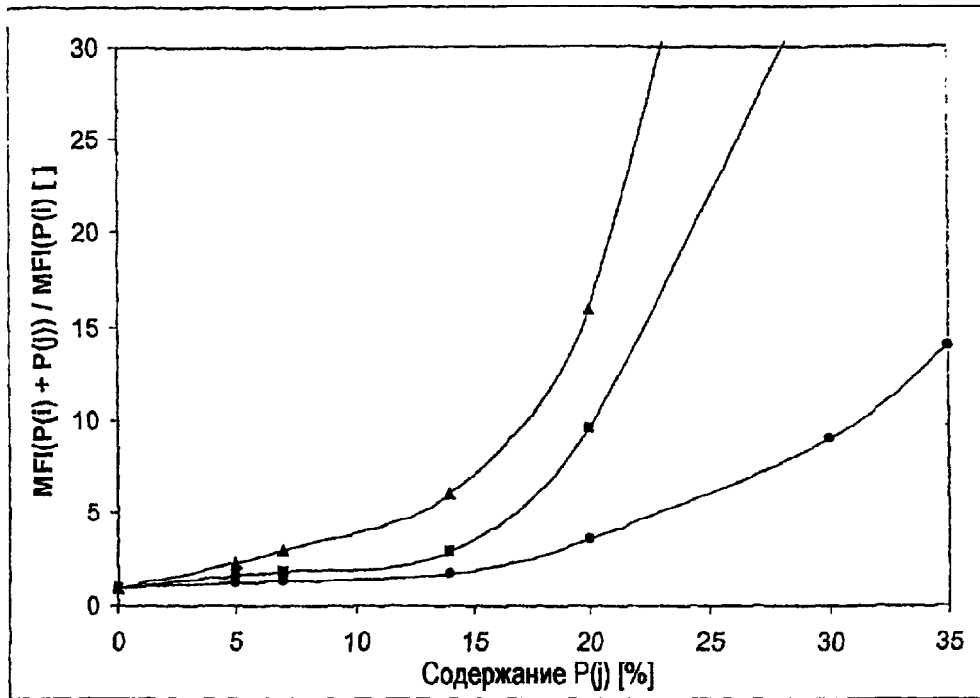
9. Способ по п.7 или 8, отличающийся тем, что время цикла при осуществлении способа литья под давлением данной полимерной смеси понижается более чем на 7% по сравнению с временем цикла $P(i)$, осуществляемого в отсутствие доли содержания $P(j)$.

35

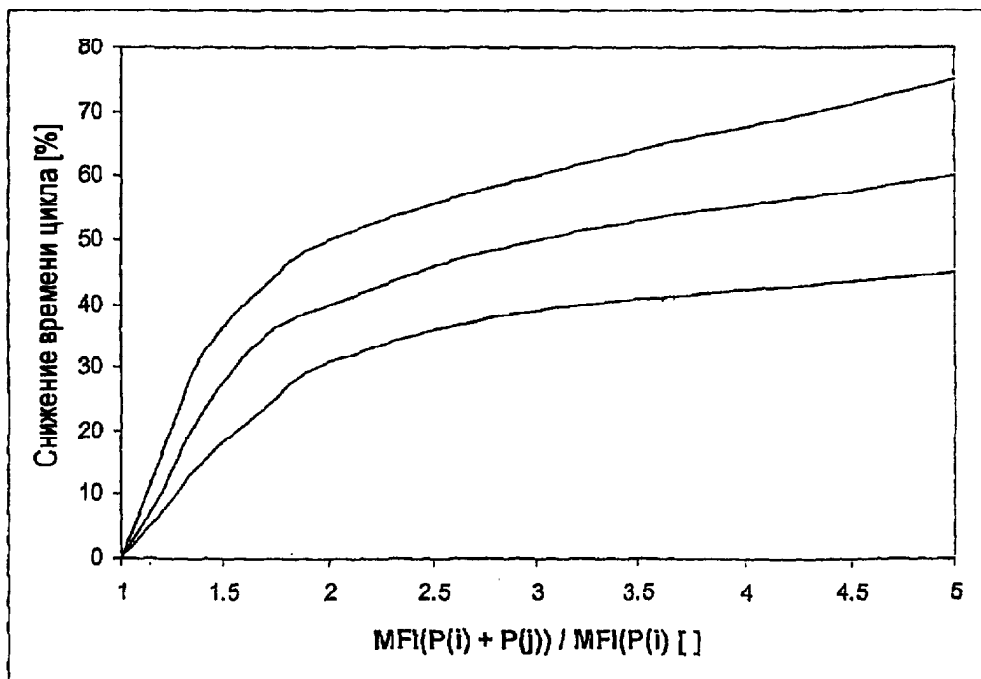
40

45

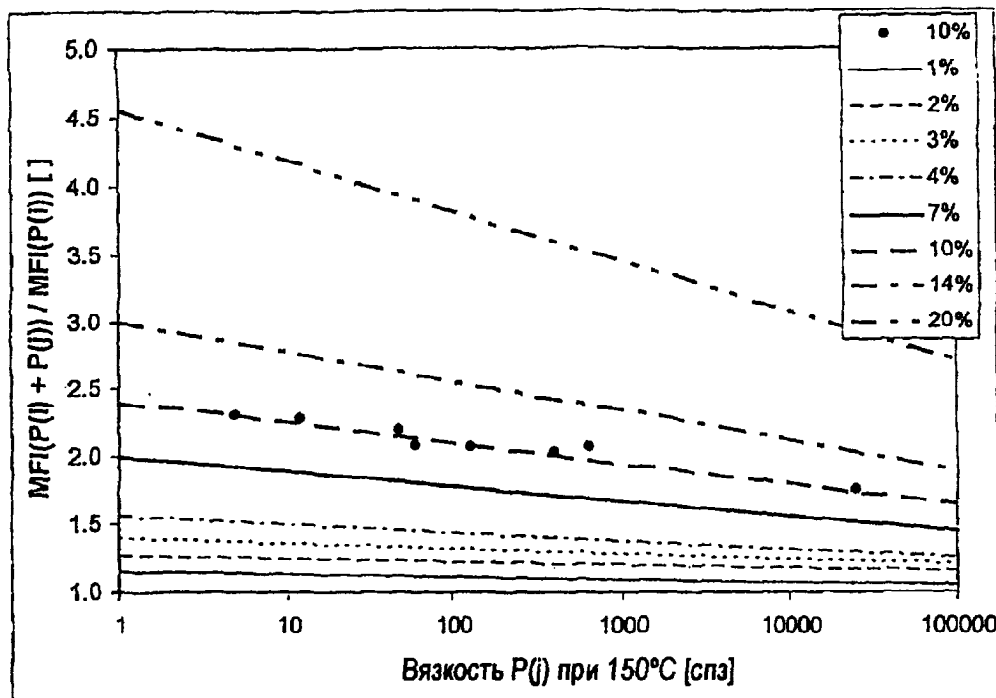
50



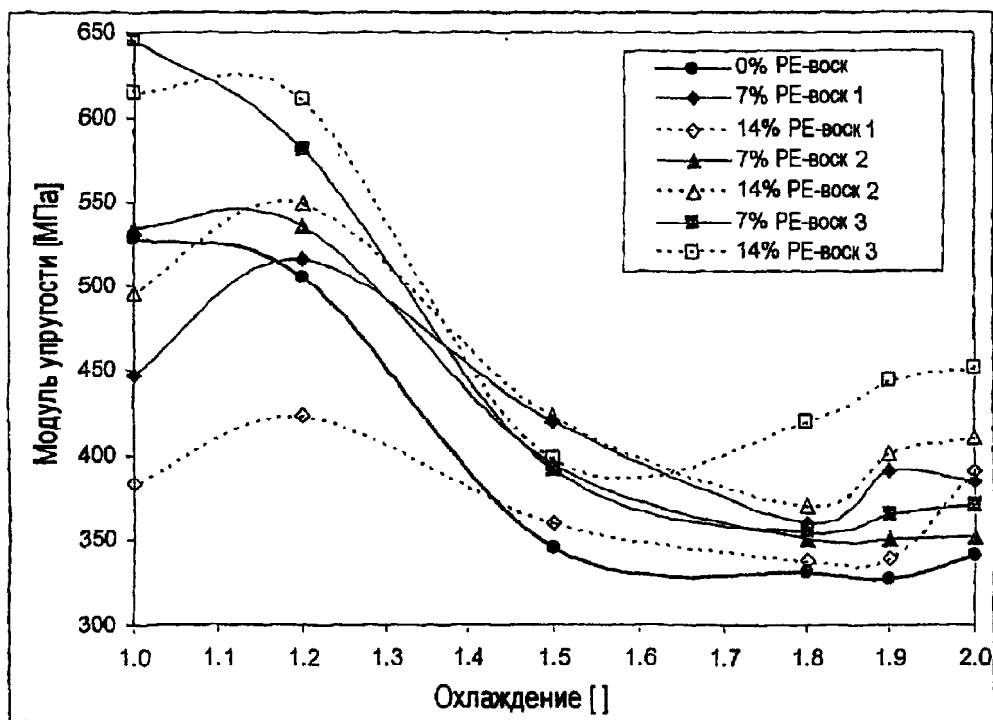
ФИГ.1



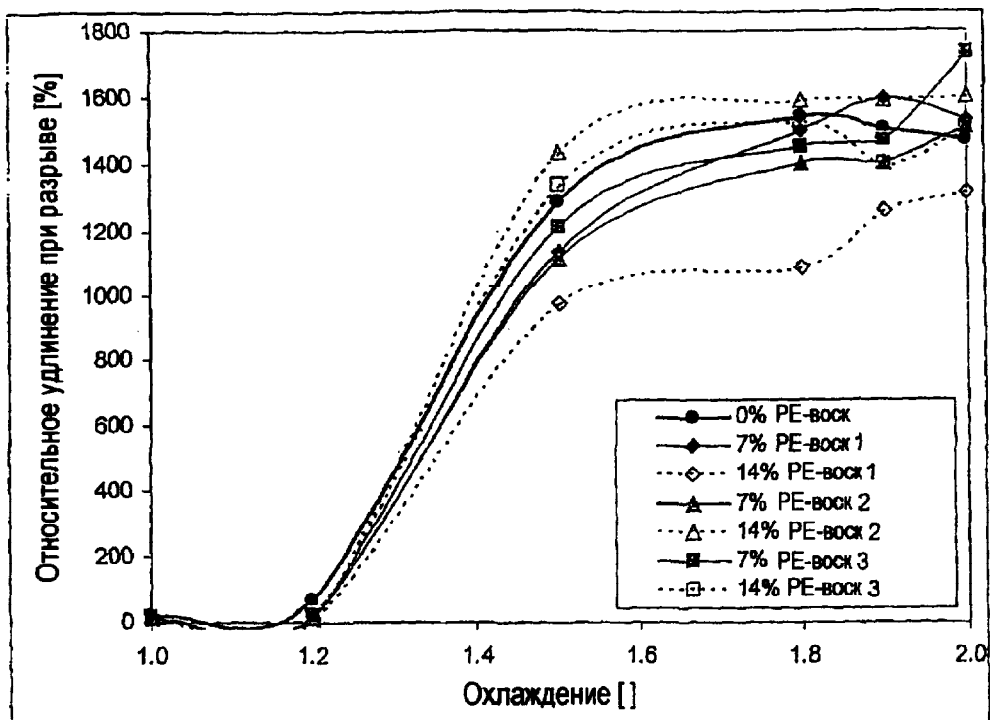
ФИГ.2



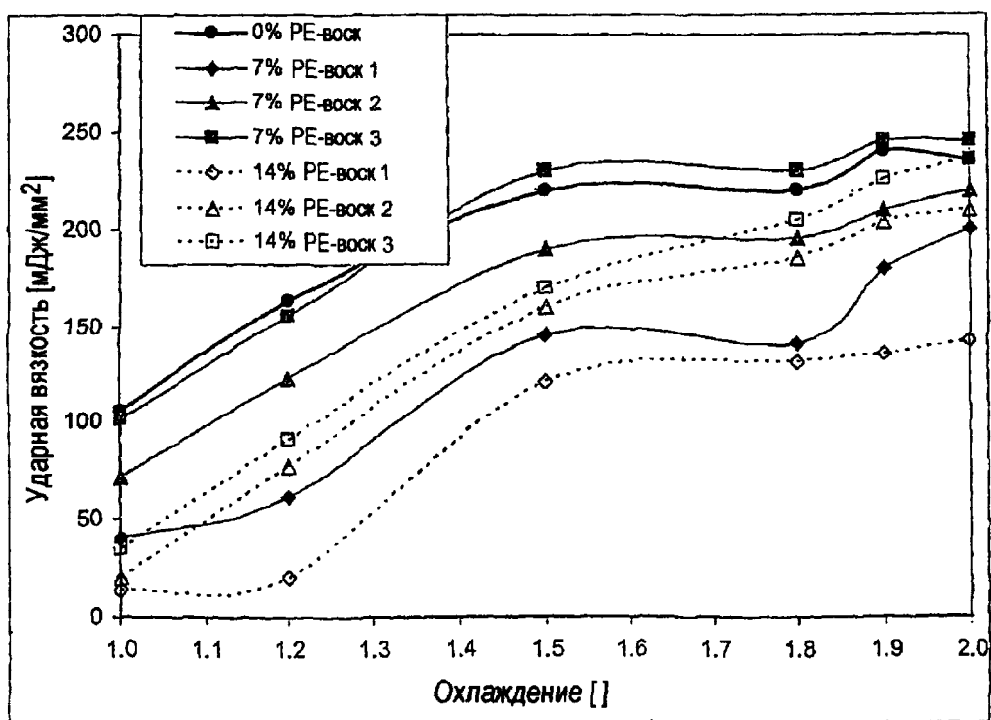
ФИГ.3



ФИГ.4



ФИГ.5



ФИГ.6