



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240 012

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 07 84
(21) PV 5721-84

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 23/10,
C 08 L 23/04,
C 08 L 23/16,
C 08 K 3/26,
C 08 K 9/04

(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 01 06 87

(75)

Autor vynálezu

RYŠAVÝ DRAHOMÍR ing.CSc.; PETRŮJ JAROSLAV RNDr.CSc.;
KRATOCHVÍL FRANTIŠEK ing.; VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc.;
POLOUČEK EDUARD prom. chem.; MACÍČEK JAROSLAV;
PÁČ JIŘÍ ing.CSc., BRNO; DOUDA VLASTIMIL ing.;
HOFBAUER FRANTIŠEK, SEZIMOVO ÚSTÍ; BLAŽEK OLDŘICH ing.CSc., PLANÁ NAD LUŽNICÍ

(54)

Směsi polyolefinů s uhličitanem vápenatým

Řešení se týká světelně stabilizovaných směsí polyolefinů s uhličitanem vápenatým. Jako světelné stabilizátory jsou použity deriváty 2, 2, 6, 6 tetramethylpiperidinolu nebo 4 amino 2, 2, 6, 6 tetramethylpiperidinu a uhličitan vápenatý je upraven monoesterem glycerinu s mastnými kyselinami s 12 až 16 uhlíkovými atomy případně ve směsi s volnými kyselinami.

Vynález se týká směsí polyolefinů s uhličitanem vápenatým, které se vyznačují zvýšenou odolností vůči degradačnímu působení slunečního záření.

Výrobky ze směsí polyolefinů s uhličitanem vápenatým jsou často vystaveny přímému působení slunečního záření, které vyvolává v polyolefinech nežádoucí chemické reakce vedoucí ke ztrátě cenných mechanických a vzhledových ^{vlastností} čistě polyolefiny se zpravidla chrání vůči škodlivému působení slunečního záření přísadou světelných stabilisátorů. Jako světelné stabilisátory se osvědčily deriváty hydroxybenzofenonu (US 3,349 588, US 4,288 631), hydroxybenztriazolu (US 4,278.589, US 4,278 590), 2,2,6,6 tetramethylpiperidinolu a 4-amino-2,2,6,6 tetramethylpiperidinu. Deriváty 2,2,6,6 tetramethylpiperidinolu a 4-amino - 2,2,6,6 - tetramethylpiperidinu (dále v textu označované jako stabilisátory HALS) předčí významně v ochranném působení vůči škodlivému vlivu slunečního záření deriváty hydroxybenzofenonu a hydroxybenztriazolu a jsou chráněny řadou patentů, na př. US 3,640 928, US 4,021 432, US 4,089 942, GB 044 760, GB 055 486, EP 22501, EP 22 997, CH 013722, CH 592129, US 4164480, US 4, 164 480, US 4,233 412, GB 1,415.741, JA 133 776. Bylo však zjištěno, že když jsou stabilisátory HALS použity jako ochranné přísady ve směsích polyolefinů s uhličitanem vápenatým, klesá výrazně jejich stabilizační účinnost. K tomuto snížení dochází především ve směsích, které obsahují uhličitan vápenatý upravený kyselinou stearovou. Jestliže byl pro přípravu směsí použit povrchově neupravený uhličitan vápenatý, je světelná stabilita kompositů výrazně vyšší. Povrchově neupravený uhličitan vápenatý však v technické praxi nelze používat, protože při zpracování směsí polyolefinů s povrchově neupraveným vápenecem vznikají značné frikční síly na styčné ploše vápenec -

polymer a dochází k místnímu přehřátí polymeru, což vede k rychlému vyčerpání termooxidačních stabilizátorů s rizikem chemického odbourání polymeru.

Nyní bylo zjištěno, že když se pro povrchovou úpravu uhličitanu vápenatého použije glycerinmonoester vyšších mastných kyselin, nebo směs této látky s malým množstvím volných mastných kyselin, odstraní se nevýhody povrchově neupraveného uhličitanu vápenatého, aniž by se přitom nepříznivě ovlivnila stabilizační účinnost stabilizátorů HALS.

Předmětem vynálezu jsou směsi polyolefinů s uhličitanem vápenatým obsahující vedle termooxidačních stabilizátorů, mazadel a pigmentů deriváty 2,2,6,6 tetramethylpiperidinolu nebo 4-amino 2,2,6,6 tetramethylpiperidinu případně směsi těchto derivátů s deriváty hydroxybenzotriazolu nebo hydroxybenzofenonu v hmotnostním poměru 1 : 2 až 2 : 1, u kterých je uhličitan vápenatý povrchově upraven přísadou 0,1 až 3,0 % hmotnostních monoglyceridu mastných kyselin s 12 až 26 uhlíkovými atomy nebo směsí 0,1 až 3 % hmotnostních ^{mono}glyceridu mastných kyselin obsahující až 0,5 % hmotnostních volných mastných kyselin.

Doposud ^{se} monoglycerid vyšších mastných kyselin používal pouze jako antistatická přísada JA 56050942, přísada pro zvýšení rázové houževnatosti JA 54008745, pro zvýšení termické stability US 4363891, pro zabránění vzniku bublin při injekčním vstřikováním JA 56155730 a pro zlepšení mechanických vlastností obalových fólií JA 55034271.

Zjištění, že tato přísada výrazně zvyšuje stabilizační účinnost světelných stabilizátorů HALS ve směsích polyolefinů s uhličitanem vápenatým je zcela nové a má značný technický význam.

Směsi polyolefinů s uhličitanem vápenatým, vyznačující se vysokou odolností vůči škodlivému vlivu slunečního záření, se podle tohoto vynálezu připraví obvyklým způsobem, který lze charakterizovat například tímto postupem :

Do mixeru pro přípravu práškového koncentrátu se nadávkuje polymer a odvážené množství termooxidačních a světelných stabilizačních přísad. Směs se rozmíchá a převede do zásobníku koncentrátu. Odtud se koncentrát dává do dvoušnekového míšiče, do kterého se současně dává práškový polymer bez

přísad . Tento intenzivní mixér homogenizuje všechny komponenty směsi a roztaví směs působením střížných sil a tepla na tavninu, která teče přepadem do jednošnekového extruderu, na jehož hlavě se polymer granuluje.

Do mísiče, který je opatřený pláštěm, umožňujícím jeho temperaci, se vsype uhličitán vápenatý a vyhřeje na 140 °C. Tím se uhličitán vápenatý zbaví vody, adsorbované na jeho povrchu. Mísič se potom ochladí na 100 °C a vsype se do něj přísada určená pro povrchovou úpravu uhličitánu vápenatého. Obsah mísiče se promísí a vyhřeje znovu na 140 °C. Po následujícím ochlazení se do mísiče přidají podle potřeby pigmenty nebo saze a směs se zhomogenizuje.

Povrchově upravený uhličitán vápenatý se dávkuje společně s granulátem polymeru do dalšího hnětacího zařízení, na př. KO hnětiče, kde dojde k homogennímu rozptýlení uhličitánu vápenatého v polymerních složkách. Po granulaci je tento finální produkt určen pro zpracovatele.

Pro zkoušky světelné stability se z granulátu vylisuje fólie o tloušťce 0,5 mm. Pásky o rozměrech 40 x 5 mm se umístí v Xenotestu 450, kde se podrobí urychlenému světelnému stárnutí. Ve zvolených časových intervalech se kontroluje stav vzorků ohybem pásek o 180 °C. Doba pobytu vzorku v Xenotestu 450, potřebná k tomu, aby ^{se} vzorek při ohybu zlomil, je mírou stability dané směsi a je označována jako IP_{XEN} .

Příklady 1 až 30

Postupem popsaným v obecné části byl připraven granulát.

Vynález osvětlí následující příklady uvedené v tabulce.

% v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Použité zkratky :

U - uhličitán vápenatý

Polymery :

PP : polypropylen, PE : polyetylén, KP1 : kopolymer propylen-ethylén s obsahem 1,8 % ethylenu, KP 2 : kopolymer propylen-ethylén s obsahem 14 % ethylenu, KE : kopolymer ethylen-butén (s obsahem 0,6 % buténu).

Příspěvky pro úpravu vápence :

K : kyselina stearová, GM : glycerin monostearát

Světelné stabilisátory :

1 : polyester kyseliny jantarové s N - β - hydroxyethyl -
2,2,6,6 - tetra-methyl-4-hydroxypiperidínem

2 : směs esterů připravených esterifikací 2,2,6,6-tetramethyl-4-
piperidinolu se stearinem

3 : bis (2,2,6,6 - tetramethyl-4-piperidiny)sebakát

4 : 4-(2,2,6,6 - tetramethyl) piperidinylamid kyseliny janta-
rové

5 : 2-(2'-hydroxy-3'-terc.butyl-5'-methyfenyl)-5-chlorbenztriazol

6 : 2-hydroxy-4-n-oktyloxybenzfenon

Tab. 1 Světelná stabilita směsí polyolefinů s uhličitánem vápenatým v závislosti na povrchové úpravě uhličitánu vápenatého

příklad čís.	složení směsi					světeln.stabil.				IP _{XEN} h
	K %	GM %	polymer typ	U %	U %	typ	%	typ	%	
1	-	-	PP	60	40	1	0,3	-	-	5.320
2	0,5	-	PP	60	40	1	0,3	-	-	3.670
3	-	0,5	PP	60	40	1	0,3	-	-	6.820
4	0,1	0,5	PP	60	40	1	0,3	-	-	6.250
5		0,5	PP	60	40	4	0,3	-	-	7.340
6		0,5	PP	60	40	1	0,15	5	0,15	6.180
7		0,5	PP	60	40	1	0,15	6	0,15	6.230
8	-	-	PE	50	50	2	0,25	-	-	6.550
9	0,3	-	PE	50	50	2	0,25	-	-	3.880
10	-	0,3	PE	50	50	2	0,25	-	-	7.585
11	0,1	0,3	PE	50	50	2	0,25	-	-	7.610
12	-	-	PP/PE	45/15	40	3	0,3	-	-	6.750
13	0,4	-	PP/PE	45/15	40	3	0,3	-	-	3.970
14	-	0,4	PP/PE	45/15	40	3	0,3	-	-	7.620
15	0,1	0,4	PP/PE	45/15	40	3	0,3	-	-	7.390
16	-	-	KP1	40	60	2	0,25	-	-	6.110
17	0,4	-	KP1	40	60	2	0,25	-	-	3.240
18	-	0,4	KP1	40	60	2	0,25	-	-	7.230
19	0,1	0,4	KP1	40	60	2	0,25	-	-	6.955
20	-	-	KP2	50	50	1	0,25	-	-	5.040
21	0,5	-	KP2	50	50	1	0,25	-	-	2.790
22	-	0,5	KP2	50	50	1	0,25	-	-	5.880
23	0,1	0,5	KP2	50	50	1	0,25	-	-	5.930
24	-	-	KE	65	35	4	0,2	-	-	7.520
25	0,3	-	KE	65	35	4	0,2	-	-	3.785
26	-	0,3	KE	65	35	4	0,2	-	-	8.230
27	0,1	0,3	KE	65	35	4	0,2	-	-	8.060
28	-	-	PP	60	40	6	0,3	-	-	2.790
29	0,5	-	PP	60	40	6	0,3	-	-	2.820
30	-	0,5	PP	60	40	6	0,3	-	-	2.840

Z naměřených hodnot vyplývá :

Použití uhličitanu vápenatého upraveného přísadou glycerinmonostearátu se projeví za přítomnosti stabilisátorů HALS vysokou světelnou stabilitou směsi polyolefin-uhličitan vápenatý. Naproti tomu směsi obsahující uhličitan vápenatý povrchově upravený pouze kyselinou stearovou má hodnoty světelné stability méně než poloviční. Způsob úpravy uhličitanu vápenatého nemá vliv na světelnou stabilitu při použití světelného stabilisátoru, který nepatří do skupiny HALS (příklady 28, 29 a 30). Světelná stabilita je však v těchto případech relativně nízká.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

240 012

Směsi polyolefinů s uhličitanem vápenatým obsahující vedle termooxidačních stabilisátorů, mazadel a pigmentů deriváty 2,2,6,6 tetramethylpiperidinolu nebo 4-amino-2,2,6,6 tetramethylpiperidínu, případně směsi těchto derivátů s deriváty hydroxybenztriazolu nebo hydroxybenzfenonu v hmotnostním poměru 1 : 2 až 2 : 1 vyznačené tím, že uhličitan vápenatý je povrchově upraven přísadou 0,1 až 3,0 % hmotnostních monoglyceridu mastných kyselin s 12 až 26 uhlíkovými atomy nebo směsí 0,1 až 3,0 % hmotnostních monoglyceridu mastných kyselin obsahující až 0,5 % hmotnostních volných mastných kyselin.