



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210364

(11)

(B1)

(22) Prihlásené 06 06 80
(21) (PV 4014-80)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 23/02

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 15 07 83

(75)

Autor vynálezu -

NÁPLAVA ANTONÍN ing., JAHŇÁTEK LUBOMÍR ing., NITRA,
ANTOŠ KAMIL prof. ing. CSc., HODUL PAVOL ing. CSc.,
ŠOŠKA VLADIMÍR ing., POKORNÁ JARMILA ing., BRATISLAVA
a CHLÁDEK JAROMÍR ing., LITVÍNŮV

(54) Polyolefinická zmes so zlepšenou elektrickou vodivosťou

Vynález sa týka plastických látok a výrobkov z plastov so zlepšenými vlastnosťami. Rieši vylepšenie elektrickej vodivosti polyolefínov vplyvom prísad - sadzí a väzbových činidiel.

Podstatou vynálezu je polyolefinická zmes so zlepšenou elektrickou vodivosťou, ktorá obsahuje vodivé sadze v množstve 3 až 35 % hmot. a väzbové činidlá v množstve 0,1 až 5,0 % hmot. Ako väzbové činidlá sa používajú látky pripravené reakciou mastných kyselín, alkoholov, aminov, amidov, ako aj alkylfenolov s alkylénoxidmi, resp. rôznych alkylénoxidov medzi sebou. Možno aplikovať tiež reakčné produkty mastných kyselín s aminoalkoholmi.

Predmet vynálezu možno uplatniť pri výrobe takých výrobkov z plastov, ktoré nesmú byť elektricky nabité, ako napr. profily, rúry, fólie, výstreky, výlisky a iné, používané v strojárskom, elektrotechnickom, chemickom, potravinárskom a baňskom priemysle.

Vynález sa týka polyolefinických zmesí so zlepšenou elektrickou vodivosťou vplyvom väzbových činidiel.

Polyolefiny a ich kopolyméry našli najširšie praktické uplatnenie zo všetkých termoplastov. Vďaka svojim výborným elektroizolačným vlastnostiam sa presadili v elektrotechnike. Táto vlastnosť však spôsobuje, že sa na ich povrchu hromadí statická elektrina, vybitím ktorej môže dôjsť k výbuchom a značným škodám v prostredí plynov, pár, prachov, horľavín atď.

Tento nepriaznivý jav možno odstrániť zlepšením elektrickej vodivosti termoplastickej polyolefinickej zmesi tak, že sa k prírodnému polyméru primiešajú buď antistatické, alebo vodivé prísady, ako sú rôzne druhy sadzí, anorganické soli, kovové prášky a pod.

Ako antistatické prísady sa používajú kationaktívne, aniónaktívne a neiónové tenzidy, najmä adukty etylénoxidu, propylénoxidu alebo alkylolamínov /patenty USA 3 720 652, 3 296 019, Jap. 28 607/68, 2 092/69, ZSSR 328 117/. Používajú sa tiež zlúčeniny fosforečné, sírne, cínité, imidazolinové, kremičité a borité /ČSSR pat. 126 338, ZSSR 334 227, NSR 2 053 489, Jap. 2 972/70, 24 044/67, Rak. 290 003 a Franc. 2 025 541/. Najrozšírenejšie sú dusíkaté zlúčeniny odvodené od mastných amínov a amidov /USA 3 369 435, V. Brit. 1 125 248, Franc. 2 054 369, NSR 1 669 480, ZSSR 360 350/. Použitím tenzidov o koncentrácii 0,1 až 5 % hmot. dosiahneme elektrický povrchový odpor najmenej 10^8 Ohm, pričom vnútorný el. odpor sa mení nepatrne, je síce dostatočné na odstránenie elektrizácie, ale nestačí pre zvlášť nebezpečné prostredie s možnosťou výbuchu a požiaru.

Preto sa používajú ďalšie vodivé prísady v relatívne vysokom množstve, napr. sadze s veľkosťou častíc pod $1\text{ }\mu\text{m}$ až v množstve 25 % hmot. /brit. pat. 1 114 133, USA 3 733 765/. Ak sa podľa USA patentu 2 779 684 používajú sadze veľkosti pod $54\text{ }\mu\text{m}$, možno u polypropylénových fólií dosiahnuť povrchový odpor $8,2 \cdot 10^4$ Ohm.

Zmiešaním nízkomolekulového polyetylénu s 29 % hmot. sadzí a laminovaním vysokomolekulového polyetylénu touto zmesou sa podľa Juhoafrického patentu 75 00 033 vylepší vodivosť a zníži tvorba statickej elektriny.

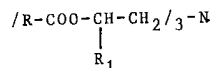
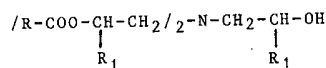
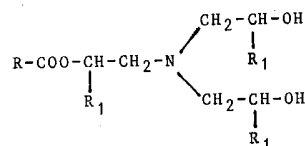
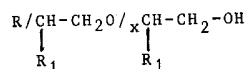
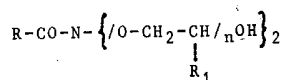
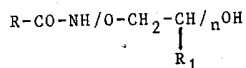
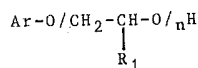
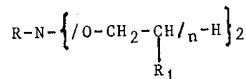
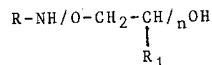
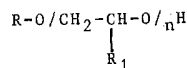
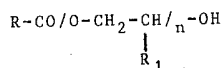
Sadze sa tiež kombinujú s inými prísadami a nosičmi. Tak podľa SRN patentu 1 469 877 sa kombinujú sadze s polyetylénglykolom, čím sa v konečnom dôsledku vylepší elektrická vodivosť.

Pridaním práškoveho hliníka sa dosiahne vylepšenie elektrickej vodivosti, čo popisuje francúzsky patent 2 645 244. Možno pridať tiež iné prísady. V japonskom patente 78 47 440 sa doporučuje aplikovať 15-35 % objemových práškoveho železa.

Najrozšírenejšie je však použitie rôznych druhov sadzí, ktoré zabezpečujú dobré vodivostné parametre zmesí, resp. výrobkov.

Sadzi však musíme pridávať značné množstvo /5-50 % hmotových/, podľa ich druhu, čo sa prejavuje zhoršením ďalších úžitkových vlastností, ako sú pevnosť, ťažnosť a rázuvzdornosť. Je teda žiaduce znížiť ich množstvo v polyméri na optimálnu hranicu, pri súčasnom zabezpečení lepších elektrických a ďalších úžitkových, najmä mechanických vlastností.

Možno to dosiahnuť u polyolefinickej zmesi so zlepšenou elektrickou vodivosťou podľa tohto vynálezu, ktorá pozostáva zo 40 až 96,9 % hmot. polyolefínov, 3 až 35 % hmot. sadzí a 0,1 až 5,0 % hmot. tenzidov, ako väzbových činidiel nasledujúceho zloženia:



kde R je alkyl s počtom C atómov 8 až 30,

x = 1 až 5; n = 1 až 30; R₁ = H, metyl,

Ar je nonylfenyl alebo dodecylfenyl.

Väzbové činidlá podľa tohto vynálezu pôsobia v polyolefinickej zmesi tak, že sprostredkovávajú "vodivé mosty" medzi časticami sadzi, oddelenými nevodivým polymérom. Tu sa prejaví synergický efekt v tom, že elektrický odpor zmesi poklesne pod hodnoty dosahované čistými prísadami.

Takto upravené polyolefinické zmesi môžu nájsť uplatnenie v nových aplikáciách, vyžadujúcich si polyméry so zvýšenou elektrickou vodivosťou.

P r í k l a d 1

Polyolefinické zmesi pripravené kalandrovaním a lisovaním vo forme doštičiek, obsahujúce nízkohustotný polyetylén s indexem toku taveniny IT = 2 g/10 min, vysokohustotný polyetylén IT = 5 g/10 min a polypropylén IT = 0,7 g/10 min. Prísada 0,1 až 5 % hmotových antistatik typu:

0,1 % - A-1 R-O{CH₂-CH₂-O}₆H, kde R je C₈-30 alkyl

1,5 % - A-2 Ar-O{CH₂-CH₂-O}₈H, kde Ar je nonylfenyl alebo dodecylfenyl

5 % - A-3 R-NH{O-CH₂-CH₂-O}₇H, kde R je C₈-30 alkyl.

Uvedené upravené polyolefiny mali nasledujúce vlastnosti:

Elektrický vnútorný odpor /Ohm . m/

Polymér	Prísada		
	A - 1	A - 2	A - 3
rPE	$4,5 \cdot 10^{15}$	$3,2 \cdot 10^{15}$	$7,8 \cdot 10^{13}$
lPE	$3,5 \cdot 10^{15}$	$3,8 \cdot 10^{15}$	$4,9 \cdot 10^{14}$
PP	$5,8 \cdot 10^{15}$	$4,2 \cdot 10^{15}$	$9,9 \cdot 10^{13}$

Elektrický povrchový odpor /Ohm/

Polymér	Prísada		
	A - 1	A - 2	A - 3
rPE	$1,7 \cdot 10^{11}$	$2,2 \cdot 10^{10}$	$9,6 \cdot 10^9$
lPE	$7,3 \cdot 10^{12}$	$5,6 \cdot 10^{11}$	$7,4 \cdot 10^9$
PP	$8,2 \cdot 10^{12}$	$7,8 \cdot 10^{12}$	$5,3 \cdot 10^9$

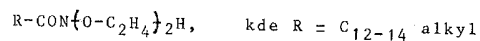
P r í k l a d 2

Polyolefinická zmes pripravená kalandrovaním a lisovaním vo forme doštičiek, obsahujúca nízkohustotný polyetylén IT = 2 g/10 min v množstve 70-90 % hmot. a 10-30 % hmot. acetylénových sadzí má nasledujúce elektrické parametre:

Obsah sadzí /% hmotové/	Elektrický vnútorný odpor /Ohm . m/	Elektrický povrchový odpor /Ohm/
0	nad 10^{15}	nad 10^{15}
10	$7,4 \cdot 10^{14}$	$9,5 \cdot 10^{11}$
20	$7,0 \cdot 10^{14}$	$9,1 \cdot 10^{11}$
30	$2,4 \cdot 10^{14}$	$2,1 \cdot 10^{11}$

P r í k l a d 3

Polyolefinické zmesi ako v príklade 1 s prídavkom 1 % hmot. synergickej prísady nasledujúceho vzorca



s nasledujúcimi elektrickými parametrami:

Obsah sadzí /% hmotové/	Elektrický vnútorný odpor /Ohm . m/	Elektrický povrchový odpor /Ohm/
10	$5,5 \cdot 10^{12}$	$5,5 \cdot 10^9$
20	$4,55 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^9$
30	$5,2 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^3$

P r í k l a d 4

Polyolefinická zmes, pripravená kalandrovaním a lisovaním vo forme doštičiek, obsahujúca 85-90 % hmot. vysokohustotného polyetylénu IT = 5 g/10 min a 5-15 % hmot. vodivých ret. výan sadzí, má nasledujúce elektrické parametre:

Obsah sadzí /% hmotové/	Elektrický vnútorný odpor /Ohm . m/	Elektrický povrchový odpor /Ohm/
5	$8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
10	$7 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$
15	$2 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^1$

P r í k l a d 5

Polyolefinická zmes, ako v príklade 3 s prídavkom 0,8 % hmotových synergickej zmesi /1:1/ typu:

$R-COO\{O-C_2H_4\}_6H$, kde R je C_{16-18} alkyl a

$R-N\{O-C_2H_4\}_4H$, kde R je C_{12-14} alkyl

má nasledujúce elektrické parametre:

Obsah sadzí /% hmotové/	Elektrický vnútorný odpor /Ohm . m/	Elektrický povrchový odpor /Ohm/
5	$2 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$
10	$4 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^1$
15	$2 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^1$

P r í k l a d 6

Polyolefinická zmes, pripravená kalandrovaním a lisovaním vo forme doštičiek, obsahujúca polypropylén IT = 0,7 g/10 min v množstve 70-90 % hmot. a acetylénové sadze v množstve 10-30 % hmot., má nasledujúce elektrické parametre:

Obsah sadzí /% hmotové/	Elektrický vnútorný odpor /Ohm . m/	Elektrický povrchový odpor /Ohm/
10	$6,5 \cdot 10^{15}$	$8,2 \cdot 10^{14}$
20	$7,2 \cdot 10^{14}$	$3,5 \cdot 10^{14}$
30	$6,7 \cdot 10^{13}$	$7,2 \cdot 10^{12}$

P r í k l a d 7

Polyolefinická zmes, ako v príklade 5 s obsahom 2,5 % hmot. zmesi /1:1:1/ synergických prísad nasledujúceho zloženia:

$R-O\{C_2H_4\}_3H$, kde R je C_{11-14} alkyl

$R-CON\{O-C_2H_4\}_2-H$, kde R je C_{16-18} alkyl

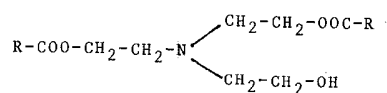
$Ar-O\{C_2H_4-O\}_6H$, kde Ar je nonylfenyl,

má nasledujúce elektrické parametre:

Obsah sadzí /% hmotové/	Elektrický vnitřní odpor /Ohm . m/	Elektrický povrchový odpor /Ohm/
10	$6,8 \cdot 10^{12}$	$7,7 \cdot 10^{10}$
20	$4,2 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^8$
30	$1,9 \cdot 10^8$	$9,5 \cdot 10^6$

P r í k l a d 8

Polyolefinická zmes, ako v príklade 5, s obsahom 1,5 % hmot. synergických prísad zloženia 50 %



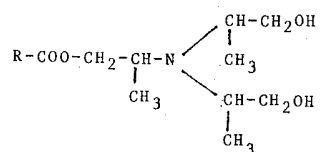
a 50 %

, $\text{R-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH})_2$, kde R je C_{12-14} alkyl,
má nasledujúce elektrické parametre:

Obsah sadzí /% hmotové/	Elektrický vnitřní odpor /Ohm . m/	Elektrický povrchový odpor /Ohm/
10	$7,5 \cdot 10^{11}$	$8,8 \cdot 10^9$
20	$5,2 \cdot 10^9$	$7,3 \cdot 10^7$
30	$3,5 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^4$

P r í k l a d 9

Polyolefinická zmes, ako v príklade 1 s prídavkom 2% synergickej prísady vzorca



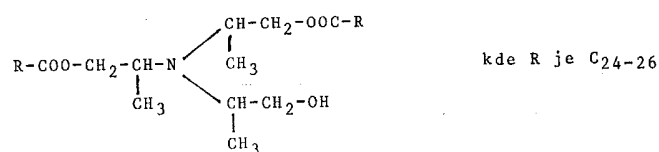
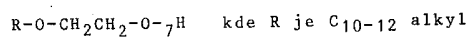
kde R = C_{16-18} alkyl

s nasledujúcimi elektrickými parametrami:

Obsah sadzí /% hmotové/	Elektrický vnitřní odpor /Ohm . m/	Elektrický povrchový odpor /Ohm/
10	$3,2 \cdot 10^{12}$	$5,3 \cdot 10^9$
20	$4,2 \cdot 10^{11}$	$9,7 \cdot 10^8$
30	$3,8 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^3$

P r í k l a d 10

Polyolefinická zmes, ako v príklade 4 s prísadou 4% synergickej zmesi /1:1/ látok vzorca:

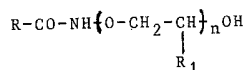
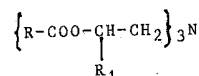
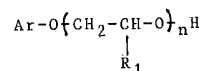
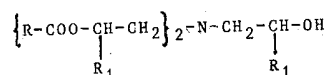
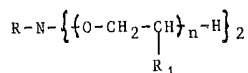
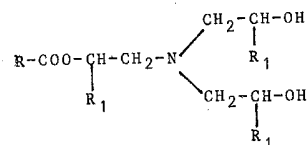
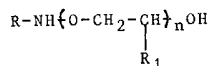
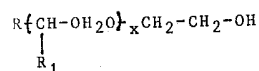
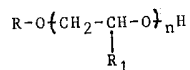
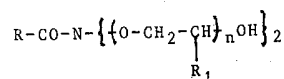
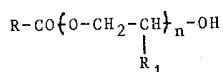


má nasledujúce elektrické parametre:

Obsah sadzí /% hmotové/	Elektrický vnútorný odpor /Ohm . m/	Elektrický povrchový odpor /Ohm/
5	$7 \cdot 10^4$	$8 \cdot 10^3$
10	$3 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$
15	$1 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^1$

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Polyolefinická zmes so zlepšenou elektrickou vodivosťou, vyznačujúca sa tým, že pozostáva zo 40 až 96,9 % hmot. polyolefinov, 3 až 35 % hmot. sadzí a 0,1 až 5,0 % hmot. tenzidov, ako väzbových činidiel nasledujúceho zloženia:



kde R je alkyl s počtom C atómov 8 až 30,

x = 1 až 5; n = 1 až 30; R₁ = vodík, metyl,

Ar je nonylfenyl alebo dodecylfenyl.