



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256989

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 23/06

(22) Přihlášeno 12 02 86

(21) PV 955-86.L

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 16 01 89

(75)

Autor vynálezu

BINKO JAN ing., VÁHALA MIROSLAV ing., DANĚČEK JAROSLAV ing. CSc.,
NERATOVICE, HOUDA JAROSLAV ing., TIŠICE

(54) Antistatická směs na bázi lineárního polystyrenu

Je řešeno složení antistatické směsi na bázi lineárního polyetyleny určené zejména pro výrobu nádob na snadno vznětlivé kapaliny, trubek, folií a vstřikovaných výrobků. Tato směs obsahuje na 100 hmotnostních dílů polyetyleny o hustotě 0,93 až 0,97 gcm⁻³, indexu toku MFI 190 °C/49 N podle ČSN 640 861 v rozmezí 0,15 až 8 g/10 8 g/10 min, 5 až 16 hmotnostních dílů sazí se specifickým povrchem BET 500 až 1 500 m²g⁻¹, pH vodního výluhu 4 až 7, vyrobených parciální oxidací ropných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíko-paní směsi a 0,1 až 2 hmotnostní díly stabilizátoru na bázi organických fosfitů podle vynálezu. Může rovněž obsahovat maziva a modifikátory.

Vynález se týká antistatické směsi na bázi lineárního polyetyleny, která je určena pro aplikace, u nichž nesmí docházet k nabíjení materiálů statickou elektřinou. Zejména je vhodná pro výrobu nádob na snadno vznětlivé kapaliny, trubek, fólií a vstřikovaných výrobků.

Antistaticky neupravený polyetylen se díky svému vysokému elektrickému odporu snadno elektrostaticky nabíjí. Elektrický náboj může být příčinou jiskry schopné způsobit vznícení hořlavých látek, nebo rušení citlivých elektrických zařízení.

Z tohoto důvodu nelze neupravený polyetylen použít pro výrobu nádob na přepravu snadno vznětlivých kapalin, pro výrobu potrubí určených k montáži do výbušných prostředí atd.

Aby bylo možno polyetylen použít pro tyto aplikace je třeba snížit jeho povrchový elektrický odpor na hodnotu menší než 10^9 Ohm. Materiály s touto hodnotou povrchového elektrického odporu jsou antistatické ve smyslu ČSN 33 2030 a tudíž bezpečné při použití v hořlavém, nebo výbušném prostředí. Je známo, že trvalé snížení elektrického odporu plastů lze docílit přísadou sazí. Je rovněž známo, že z hlediska snižování elektrického odporu plastů jsou nejúčinnější speciální saze s velkým specifickým povrchem, tj. saze, jejichž specifický povrch BET je 500 až $1\,200\text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Dále je známo, že přísada sazí do termoplastického polymeru zhoršuje jeho zpracovatelnost a negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu. Zhoršení je úměrné koncentraci sazí a proto je výhodné použití speciálních vysokopovrchových sazí, které jsou účinné již při relativně nízkých koncentracích.

Použití těchto sazí přináší s sebou problémy spočívající v chemické aktivitě jejich povrchu. Bylo zjištěno, že termooxidace polyetyleny probíhá v přítomnosti sazí jiným způsobem, než termooxidace čistého polyetyleny. Tato skutečnost vyplývá z tabulky č. 1, ve které jsou zachyceny indukční periody termooxidace polyetyleny při 180°C . Z tabulky je zřejmé, že přísada sazí do nestabilizovaného polyetyleny prodlužuje indukční periodu termooxidace (směs č. 3).

Z tabulky dále vyplývá, že běžné antioxidanty fenolického typu, které účinně zvyšují termooxidační stabilitu polyetyleny bez sazí, v přítomnosti sazí zcela selhávají a dokonce potlačují vlastní stabilizační účinek sazí (směsi 4, 5 a 6).

Z tohoto důvodu jsou směsi polyetyleny obsahující saze stabilizované běžnými antioxidanty obtížně zpracovatelné, protože v důsledku nízké termooxidační stability materiálu dochází k síťování polyetyleny, což způsobuje špatnou kvalitu povrchu při zpracování vytlačováním a zhoršení mechanických vlastností výrobků.

Tento problém lze řešit použitím speciálních antioxidantů schopných potlačit oxidaci a síťování polyetyleny při zpracování.

Vysokou termooxidační stabilitu a dobrou zpracovatelnost vykazuje antistatická směs na bázi lineárního polyetyleny podle vynálezu. Je určena zejména pro výrobu nádob na snadno vznětlivé kapaliny, trubek, folií a vstřikovaných výrobků. Skládá se ze 200 hmotnostních dílů lineárního polyetyleny o hustotě $0,93$ až $0,97\text{ g cm}^{-3}$, indexu toku MFI $190^\circ\text{C}/49\text{ N}$ podle ČSN 64 0861 v rozmezí $0,15$ až $8\text{ g}/10\text{ min}$, 5 až 16 hmotnostních dílů sazí se specifickým povrchem BET 500 až $1\,500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, pH vodného výluhu 4 až 7 , vyrobených parciální oxidací ropných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíkoparní směsi a $0,1$ až 2 hmotnostní díly cyklického fosfitu na bázi pentaerythritolu, nebo substituovaného trifenylofosfitu, přičemž směs může obsahovat až 2 hmotnostní díly maziv a až 30 hmotnostních dílů etylenpropylenového nebo etylenpropylenového kaučuku.

Vynález využívá dobrého stabilizačního účinku antioxidantů na bázi organických fosfitů, který se uplatňuje v případě použití vysoce vodivých sazí vyrobených parciální oxidací ropných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíkoparní směsi, vyznačující se kyselou reakcí vodného výluhu v důsledku zvýšeného obsahu sloučenin síry.

Z příkladů uvedených v tabulce 1 je zřejmé, že v případě použití tohoto druhu sazí lze pomocí antioxidantů na bázi organických fosfitů připravit směsi vysoce odolné proti termooxidaci. Podstatu vynálezu dále blíže objasňuje skutečnost, že vysoká stabilizační účinnost fosfitů je vázána na specifickou chemickou aktivitu sazí vyrobených výše zmíněným postupem.

V tabulce č. 2 je porovnáno působení stabilizátorů na bázi organických fosfitů na HDPE obsahující jednak 10 % sazí S 1 vyrobených touto technologií, jednak 10 % sazí S 2 vyrobených jiným postupem. Přesto, že oba druhy sazí jsou si velmi podobné (specifický povrch sazových částic měřený metodou BET se v obou případech pohybuje kolem $900 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), je zřejmé, že dobrých výsledků lze při použití organických fosfitů docílit pouze u sazí S 1.

Tvrzení, že stabilizátory na bázi organických fosfitů potlačují síťování HDPE obsahujícího saze S 1 a tím zlepšují jeho zpracovatelnost dokládá tabulka č. 3. V této tabulce jsou uvedeny výsledky měření provedeného na kapilárním viskozimetru používaném pro měření indexu toku tavenin polymerů.

Vzorek HDPE s příslušnými přísadami byl tepelně exponován při 190°C v komoře viskozimetru po dobu 0 až 120 min. Po uplynutí této doby byl píst viskozimetru zatížen standardním zařízením a měřena doba průtoku určitého objemu taveniny kapilárou. S prodlužující se dobou tepelné expozice dochází k síťování HDPE, což se projevuje stoupáním viskozity taveniny a prodlužováním doby výtoku kapilárou.

Je zřejmé, že saze S 1 přesto, že jsou schopny díky chemické aktivitě svého povrchu do jisté míry potlačovat termooxidaci polyetyleny (tabulka č. 1) významně urychlují síťování polyetyleny. Přísada stabilizátoru na bázi organického fosfitu tomuto síťování zabráňuje.

Saze vhodné pro přípravu směsi podle vynálezu jsou vyráběny parciální oxidací ropných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíkoparní směsi. Tyto saze mají specifický povrch BET 500 až $1\,500 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, s výhodou 800 až $1\,200 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, pH vodního výluhu 4 až 7 a obsah popela maximálně 1,5 %. Pro stabilizaci je použit antioxidant na bázi fosfitů, s výhodou substituovaných trifenylofosfitů, nebo cyklický fosfit na bázi pentaerytritolu, nebo směs uvedených typů fosfitů v koncentraci 0,1 až 2 hmotnostní díly.

Jako mazivo může být použita směs glyceridů vyšších mastných kyselin, nebo stearát vápenatý, nebo stearát zinečnatý, nebo parafin, nebo polyetylenový vosk, nebo směsi některých z uvedených maziv v koncentraci 0 až 5 hmotnostních dílů.

V případě, že je požadována zvýšená houževnatost, nebo snížená tuhost je směs modifikována přísadou termoplastického kaučuku. S výhodou lze použít komerčně vyráběné směsi EPDM kaučuku a polyetyleny dodávané v granulované formě, v množství 3 až 30 hmotnostních dílů.

P ř í k l a d 1

100 hmotnostních dílů kopolymeru etyleny s 1-butenem s hustotou $0,953 \text{ gcm}^{-3}$ a indexem toku MFI $190^\circ \text{C}/49 \text{ N} = 0,75 \text{ g}/10 \text{ min}$ vyrobeného polymerací v plynné fázi bylo ve fluidním mísiči smícháno s 0,25 hmotnostními díly trinonyl-fenyl-fosfitu a 0,3 hmotnostních dílů směsi monoglyceridů kyseliny palmátové a stearátové (cca 1:1) a 10 hmotnostních dílů sazí se specifickým povrchem BET $900 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, pH vodního výluhu 6, vyrobených parciální oxidací pevných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíkoparní směsi. Směs byla granulována na KO-hnětiči. Tento materiál byl dobře zpracovatelný na běžných vyfukovacích strojích pro výrobu nádob z lineárního PE. Vlastnosti materiálu jsou uvedeny v tabulce č. 4.

P ř í k l a d 2

Na fluidním mísiči byla připravena směs podle příkladu 1, ve které byl obsah sazí zvýšen na 12,5 hmotnostních dílů. Pro modifikaci této směsi byla použita směs tvořená 65 % EPDM kaučuku a 35 % PE. Směs obsahující saze a směs obsahující EPDM byly dávkovány do KO-hnětiče tak, aby jejich hmotnostní zastoupení ve výsledném produktu bylo 10:2,2. Vliv přísady EPDM modifikátoru na vlastnosti materiálu je zřejmý z tabulky č. 4. Tento materiál byl s dobrými výsledky ověřen při vyfukování lahví, vytlačování folie tloušťky 0,3 mm na jednošnekovém extruderu vybaveném šterbinovou hlavou a při vytlačování trubek o průměru 32 mm.

T a b u l k a 1

Směs č.	Polymer	Typ antioxidantu	Koncentrace antioxidantu (h.d./100 h.d.PE)	Indukční perioda termooxidace (h)
1	HDPE bez přísad	-	-	1
2	HDPE	fenolický AO 1	0,1	2
3	HDPE s 10 h.d. sazí S 1	-	-	5
4	HDPE s 10 h.d. sazí S 1	fenolický AO 1	0,25	3,5
5	HDPE s 10 h.d. sazí S 1	fenolický AO 2	0,25	2
6	HDPE s 20 h.d. sazí S 1	fenolický AO 2	0,2	2
7	HDPE s 10 h.d. sazí S 1	organický fosfit P 1	0,25	12
8	HDPE s 10 h.d. sazí S 1	organický fosfit P 1	0,5	27
9	HDPE s 10 h.d. sazí S 1	organický fosfit P 2	0,25	6
10	HDPE s 10 h.d. sazí S 1	organický fosfit P 2	0,5	20

T a b u l k a 2

Typ antioxidantu	Konstrukce antioxidantu (h.d./100 h.d.PE)	Indukční perioda termooxidace (h)	
		saze S 1	saze S 2
organický fosfit P 1	0,25	12	3
organický fosfit P 1	0,5	27	3
organický fosfit P 2	0,25	6	3
organický fosfit P 2	0,5	20	3

T a b u l k a 3

Doba tepelné expozice (min) taveniny při 190 °C	0	30	60	120	
Doba průtoku 2 cm ³	12,7		14,2	17,8	HDPE bez přísad
taveniny kapilárou (sec)	40,5	51,5	87 až 145	106 až 189	HDPE s 10 h.d. sazí
	46	42,5	42	38,1	HDPE s 10 h.d. sazí s 1 a 0,5 h.d. org. fosfitu P 2

T a b u l k a 4

	směs č. 1	směs č. 2
vrubová houževnatost při - 40 °C (kJ/m ²)	5,2	10,9
modul pružnosti v ohybu (MPa)	1 040	670
tažnost při přetržení (MPa)	20	60
pevnost v tahu při přetržení (MPa)	32	24
index toku 190 °C/212 N (g/10 min)	5,2	5,8
povrchový el. odpor ^{x)} (Ohm)	4.10 ⁴	4,3.10 ⁴

X) povrchový el. odpor měřen na foliích vystřižených ze stěn 1 lt. lahví.

Směs č. 1: HDPE 100 h.m. d.
fosfit P 1 0,25 h.d.
mazivo 0,3 h.d.
saze S 1 10 h.d.

Směs č. 2: HDPE 100 h.d.
fosfit P 1 0,25 h.d.
mazivo 0,3 h.d.
saze S 1 12,5 h.d.
EPDM modifikátor 25 h.d.

Vysvětlení zkratk používaných v tabulkách 1 až 4

HDPE - kopolymer etylenu s 1-butenem s hustotou 0,953 gcm⁻³ a MFI 190 °C/49 N = 0,75 g/10 min
S 1 - vysoce vodivé saze vyrobené parciální oxidací ropných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíkoparní směsi, specifický povrch BET 900 m²g⁻¹
S 2 - vysoce vodivé saze Ketjenblack EC, specifický povrch BET 940 m²g⁻¹
P 1 - cyklický fosfit na bázi pentaerythritolu, např. distearyl-pentaerythritol-difosfit
P 2 - aryl tris(nonylphenyl)fosfit
AO 2 - fenolický antioxidant obsahující síru
AO 2 - fenolický antioxidant
EPDM - kaučuk etylenpropylendienový

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Antistatická směs na bázi lineárního polyethylenu určená zejména pro výrobu nádob na snadno vznětlivé kapaliny, trubek, fólií a vstřikovaných výrobků, vyznačující se tím, že se skládá ze 100 hmotnostních dílů lineárního polyethylenu o hustotě 0,93 až 0,97 gcm⁻³, indexu toku MFI 190 °C/49 N podle ČSN 640 861 v rozmezí 0,15 až 8 g/10 min, 5 až 16 hmotnostních dílů sazí se specifickým povrchem BET 500 m²g⁻¹, pH vodního výluhu 4 až 7, vyrobených parciální oxidací ropných a dehtových surovin v přítomnosti kyslíkoparní směsi a 0,1 až 2 hmotnostní díly cyklického fosfitu na bázi pentaerythritolu, nebo substituovaného trifenylfosfitu, přičemž směs popřípadě obsahuje dále až 2 hmotnostní díly maziv a až 30 hmotnostních dílů etylenpropylendienového nebo etylenpropylenového kaučuku.