

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 729

(21) PV 6088-88. I
(22) Přihlášeno 12 09 88

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 24 03 92

(11)

(13) B1

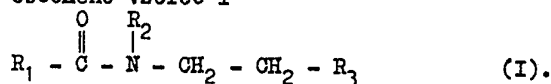
(51) Int. Cl. 5

C 08 L 23/06
C 08 K 5/20

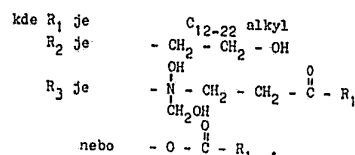
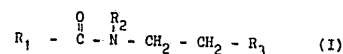
(75) Autor vynálezu HRDÝ MILOSLAV ing., UHERSKÉ HRADIŠTĚ,
FREUND LUBOMÍR ing., SLUŠOVICE

(54) Způsob úpravy polyetylenů

(57) Vhodnou volbou dispergačního činidla ve směsích polyetylenů, obsahujících stabilizátory se kromě zlepšení stárnutí výrobků dosáhne též antistatické úpravy, která po omezenou dobu zabráňuje špinivosti povrchu. Vlivem postupné migrace a následného vymývání činidla se pak antistatické vlastnosti v průběhu používání výrobku postupně zhoršují. Způsob úpravy polyetylenů podle vynálezu spočívá v tom, že se k nim přimíchá dvousložkové antistatické činidlo obsahující jako jednu složku alkylolamidy, alkylolaminy nebo diaminy mastných kyselin (C_{12} až C_{22}) nebo směsi těchto látek a jako druhou složku sloučeninu obecného vzorce I



Celkové množství antistatického činidla ve směsi je 0,05 až 1,00 % hmot. na 100 % hmot. směsi. Vzájemný poměr obou složek antistatického činidla je 1 : 3 až 3 : 1. Migrace složek činidla je postupná, což zajišťuje dlouhodobě nulový elektrostatický náboj na povrchu výrobků.



Vynález se týká způsobu úpravy polyetylenů, obsahujícího stabilizační systém, ke zlepšení odolnosti proti povětrnostním vlivům s okamžitou i dlouhodobou antistatickou úpravou.

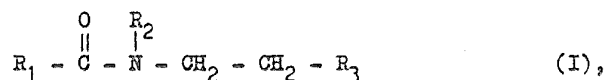
Polyolefiny nemají dostatečnou vlastní stabilitu vlastností během používání, proto při působení zvýšených teplot podléhají tepelnému stárnutí a při dlouhodobém účinku klimatických faktorů zase stárnutí povětrnostnímu.

Proti účinkům povětrnosti se polyolefiny chrání přidávkou různých stabilizačních přísad. Mezi nejúčinnější způsoby stabilizace patří přísada kombinací světelných stabilizátorů a antioxidantů, schopná potlačit příčinu stárnutí, oxidační degradaci, vyvolávanou iniciací účinkem ultrafialové složky slunečního záření.

Patentová literatura zahrnuje celou řadu způsobů ochrany polyolefinů proti účinkům povětrnosti vhodnými způsoby stabilizace. V mnohých případech se přitom jedná o použití stabilizačních systémů, skládajících se z benzofenonových absorbérů ultrafialového záření a antioxidantů. Mezi účinné antioxidanty pro tyto polymery se řadí též organické sloučeniny fosforu.

Při dlouhodobých expozicích výrobků stabilizovaných těmito stabilizátory lze však pozorovat místní defekty degradativní povahy, např. změny barevného odstínu a vznik prasklin, které zvláště u výrobků většího povrchu, jako jsou fólie a desky, obvykle vykazují okem viditelné vnější projevy stárnutí a nepřímo dokazují nedostatečně homogenní dispergaci stabilizačních přísad v polymerním materiálu. Rychlé a dokonalé dispergace stabilizátorů v polyolefinech lze dosáhnout přísadou potřebného množství vhodného povrchově aktivního činidla. Tím se dosáhne velmi homogenní disperze stabilizačních přísad, a to i v průběhu krátkých zpracovatelských postupů jako např. vstřikování nebo vytlačování. Výsledkem této dispergace je zvýšení stability a tím i životnosti stabilizovaných výrobků, a to také v případech, jedná-li se o výrobky malé tloušťky jako jsou fólie nebo vlákna. Dalším přínosem tohoto způsobu stabilizace je skutečnost, že vhodnou volbou dispergačního činidla se dosáhne současně s dispergací též antistatické úpravy polymerního materiálu, která po omezenou dobu zabraňuje např. špinivosti povrchu výrobků. Nevýhodou tohoto řešení je však postupná migrace antistatického činidla na povrch výrobku, kde dochází vzhledem k jeho částečné rozpustnosti ve vodě k vymývání a tím snížení antistatického účinku. Důsledkem je přitahování nečistot, prachu a popílku z ovzduší, což způsobuje nevratné znečištění povrchu. Ve znečištěné fólii pak stoupá teplota až o 3 až 5 °C, čímž jednak trpí balené zboží a současně se toto přehřívání projevuje ve zhoršení fyzikálně-mechanických vlastnostech obalu a v jeho degradaci.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob úpravy polyetylenů podle vynálezu. Podstata řešení spočívá v tom, že se k polyetylenů, obsahujícímu stabilizační systém, přimíchá dvousložkové antistatické činidlo obsahující jako jednu složku alkylolamidy, alkylolaminy nebo diaminy mastných kyselin s počtem uhlíků v řetězci 12 až 22 nebo směsi těchto látek a jako druhou složku sloučeninu obecného vzorce I



kde

R_1 je alkyl C_{12} až C_{22}

R_2 je $-CH_2 - CH_2 - OH$

R_3 je $- \overset{\overset{CH_2}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{N}} - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R_1$

nebo $- O - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R_1$.

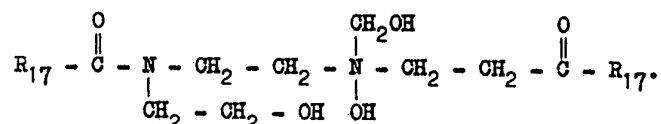
Celkové množství antistatického činidla ve směsi je 0,05 až 1,00 % hmot. na 100 % hmot. směsi, přičemž vzájemný poměr obou složek antistatického činidla je 1 : 3 až 3 : 1.

Alkylolamidy, alkylolaminy a diaminy mastných kyselin s počtem uhlíků v řetězci 12 až 22 jsou při pokojové teplotě kapalně látky, sloučeniny uvedeného obecného vzorce, tvořící druhou složku antistatického činidla, mají při běžné pokojové teplotě pevné skupenství. Výhodnost použití kombinace těchto dvou složek antistatického činidla se projeví v průběhu výroby a používání předmětů z polyolefinů zhotovených podle vynálezu. Při výrobě nebo těsně po výrobě, např. fólií, dochází k rychlejší migraci kapalně složky antistatického činidla na povrch fólie; časem se toto činidlo vymývá, v té době však už dostatečně účinkuje druhá složka antistatického činidla, která migruje k povrchu výrobku pomaleji a působí dlouhodobě. To zajišťuje dlouhodobě nulový elektrostatický náboj na povrchu fólií, což znamená, že např. obaly vyrobené způsobem podle vynálezu po dlouhou dobu používání nepřitahují z ovzduší nečistoty, prach a popílek a fólie se nepřehřívá v důsledku znečištění. Dále byl u fólií vyrobených způsobem podle vynálezu, použitých pro folníky, pozorován efekt snižování povrchového napětí vodní páry kondenzující na vnitřních stěnách folníků. Vytvořený vodní film vytváří příznivé podmínky pro rozptýl slunečního světla, takže nedochází k teplotním defektům poškozujícím rostliny.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady.

Příklad 1

Rozvětvený polyetylen byl stabilizován běžnou kombinací stabilizátorů o složení 0,1 % hmot. distearyl-pentaerytritol-difosfitu (Weston 618) a 0,3 % 2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenonu (Gyasorb 531). Stabilizovaná směs byla modifikována přidávkou dvousložkového antistatického činidla. Kapalně složka činidla obsahovala 25 % hmot. monoetanolamidu kyseliny olejové, 70 % hmot. dietanolamidu kyseliny olejové a 5 % hmot. trietanolaminového mýdla kyseliny olejové v množství 0,15 % hmot. a 0,25 % hmot. vztaženo na směs, substituované sloučeniny vzorce



Ze směsi byly vyrobeny fólie, které byly exponovány 2,5 roku na folnicích různého typu. U pravidelně odebíraných vzorků byly hodnoceny základní mechanicko-fyzikální hodnoty, přírůstek absorpce karbonylových skupin (v grafech a tabulce jsou uváděny hodnoty vztažené na tloušťku vzorku), a orientační popelovou zkouškou byla hodnocena i úroveň antistatické úpravy fólií.

Pro srovnání jsou uvedeny také hodnoty zjišťované u vzorku nestabilizovaného, bez obsahu antistatického činidla, dále vzorek pouze s obsahem stabilizátoru, a vzorek obsahující stabilizátor a pouze kapalnou složku antistatického činidla - alkylolamidy mastných kyselin.

Tabulka udává hodnoty zářivé energie při $A/d = 3$ (kde A = absorpce, d = tloušťka fólie) a relativní prodloužení životnosti vzhledem k vzorku neobsahujícímu ani stabilizátor, ani antistatické činidlo.

Tabulka

číslo vzorku	složení směsi	zářivá energie při $A/d=3$ (kJ/cm ²)	relativ. prodlouž. životnosti (%)
0	polyetylen	260	
1	polyetylen + stabilizátor	720	0
2	polyetylen + stabilizátor + směs alkylolamidů mastných kyselin	810	112,5
3	polyetylen + stabilizátor + dvousložkové antistatické činidlo	1 080	150

Pro hodnocení účinků stabilizačního systému byl zvolen tzv. karboxylový index $\Delta A/d$, kde Δ = změna absorbance absorpčního pásu CO - skupin, d = tloušťka měřeného vzorku v mm a pokles hodnoty tažnosti, vyjádřený v % její původní výše. Porovnává se přitom vždy stabilizovaný vzorek s nestabilizovaným, exponovaným za stejných podmínek, přičemž trvání expozice zkoušky přirozeného povětrnostního stárnutí se vyjadřuje v množství globální zářivé energie slunečního světla, přijatého jednotkou povrchu vzorků v kJ.cm^{-2} .

Porovnání expozice fólií vyrobených z uvedených vzorků je na obr. 1. Příznivý účinek kapalných antistatických činidel na bázi alkylolamidů mastných kyselin je sice pozorovatelný (vzorek č. 2), ale prodloužení indukční periody degradace je zvláště výrazné u vzorku č. 3, obsahujícího dvousložkové antistatické činidlo.

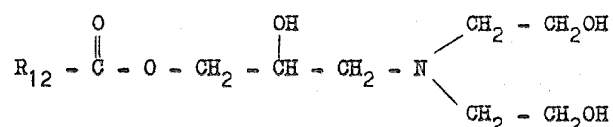
Závislost změny tažnosti na době expozice je uvedena na obr. 2. Vzorek č. 3 si udržel vysokou hodnotu tažnosti i po 1 000 kJ.cm^{-2} expozice.

Obr. 3 znázorňuje změnu aktivity UV-stabilizátoru na době expozice. U vzorku č. 3 se projevilo prodloužení doby aktivity UV-stabilizátoru, což má vliv na prodloužení doby využívání těchto fólií, resp. lze snížit množství UV-stabilizátorů a tím zlepšit ekonomiku výroby fólií.

Průběh antistatických vlastností vzorků je ukázán na obr. 4. Při hodnocení vzorků ihned po výrobě fólií působilo antistatické činidlo - směs alkylolamidů kyseliny olejové - vzorek č. 2, v průběhu 2,5 roku však docházelo k jeho migraci na povrch a vzhledem k částečné rozpustnosti k vymývání a tím snížení antistatického účinku. U vzorku č. 3 lze konstatovat dobrý antistatický účinek po celou dobu aplikace. Patrný je pomalejší vliv antistatického činidla v první fázi expozice, což je způsobeno pomalejším vykvétáním činidla na povrch plastu.

Příklad 2

Směs sestávající z 99,1 % hmot. polyetylenu, 0,2 % hmot. 2-(2'-hydroxy-3'-tercetyl - 5 metylfenyl) - 5 - chlorbenzothiazolu (Tinuvín 326), 0,2 % oktadecylesteru (3,5 di-tercetyl-4 - hydroxyfenylpropionové kyseliny (Irganox 1076), 0,1 % hmot. Ni-bis (etyl-3,5-ditercetyl-4-hydroxybenzylfosfonátu (Irgastab 2002), a dále obsahující dvousložkové antistatické činidlo o složení 0,2 % hmot. alkylolamidů kyseliny olejové a 0,2 % hmot. sloučeniny vzorce



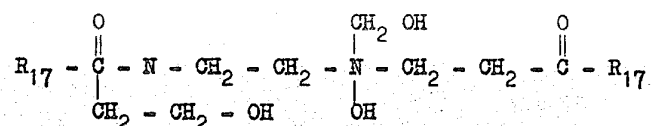
byla zpracována na dvouválci a z ní byly dále připraveny fólie o tloušťce 0,15 mm.

Proti standardu bez antistatických činidel se u vzorku projevily následující výhody: výborná zpracovatelnost směsi na fólie bez průvodních jevů elektrostatického nabíjení, nižší špinivost a dlouhodobě vysoká propustnost světla a prodloužení životnosti fólií.

Příklad 3

Ze směsi o složení

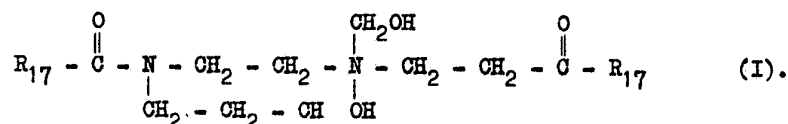
- 90 % hmot. rozvětveného polyetylenu o indexu toku 0,3 g/10 min
- 9,2 % hmot. rozvětveného polyetylenu o indexu toku 2 g/10 min
- 0,1 % hmot. distearyl-pentaerytriol difosfitu
- 0,3 % hmot. 2-hydroxy-4-n-oktooxybenzofenonu
- 0,2 % hmot. směsi mono- a dietanolamidů kyselin olejového tuku a
- 0,2 % hmot. substituované sloučeniny vzorce



byly na provozním zařízení s vytlačovacím strojem o průměru šneku 120 mm vyrobeny fólie pro paletizační pytle. Výsledná směs vznikala během procesu vyfukování fólií mícháním základního materiálu s koncentrátem obsahujícím stabilizátory a antistatická činidla.

Příklad 4

Podobně jako v příkladu 1 byl rozvětvený polyetylen stabilizován běžnou kombinací stabilizátorů o složení 0,1 % hmot. distearyl-pentaerytritoldifosfitu (Weston 618) a 0,3 % 2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenonu (Cyasorb 531). Stabilizovaná směs byla modifikována 0,25 % hmot. substituované sloučeniny vzorce



Fólie vyrobené na provozním zařízení byly exponovány na folnicích po dobu 2,5 roku.

V tabulce jsou pro porovnání uvedeny hodnoty zářivé energie při $A/d=3$ a relativní prodloužené životnosti (viz příklad 1).

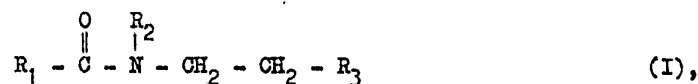
Tabulka 2

složení směsi	zářivá energie při $A/d=3$ (kJ/cm ²)	relat. prodloužení životnosti (%)
rozvětvený polyetylen	260	
rozvětvený polyetylen + stabilizátor	720	0
rozvětvený polyetylen + stabilizátor + subst. sloučenina (I)	850	118
rozvětvený polyetylen + stabilizátor + směs alkylolamidů mastných kyselin	810	112,5
rozvětvený polyetylen + stabilizátor + dvou- složkové antistatické činidlo	1 080	150

Uplatnění systému stabilizátor-dvousložkové antistatické činidlo zajišťuje dlouhodobou odolnost povětrnosti (ve střední Evropě minimálně 2 sezóny). Synergický efekt systému stabilizátor - antistatické činidlo se projevuje prodloužením doby účinnosti stabilizačního systému a ve svých důsledcích dovoluje snížit dávkování stabilizátorů na 2/3 množství ve vzorku bez antistatických činidel. Přítomnost antistatického činidla zabezpečuje okamžitě i dlouhodobé odstraňování elektrostatického náboje, což zajišťuje dlouhodobě čistý povrch obalů. Srovnáním teplot uvnitř uzavřených palet byla ve znečištěné fólii zjištěna zvýšená teplota v průměru o 3 až 5 °C. Tím trpí jednak balené zboží, jednak se toto přehřívání projevuje ve zhoršení mechanicko-fyzikálních vlastností obalu a jeho degradaci. Všechny tyto vlastnosti jsou velmi důležité právě pro aplikaci fólií na obaly palet, které slouží k zabezpečení nákladu během dopravy a také k dlouhodobému skladování.

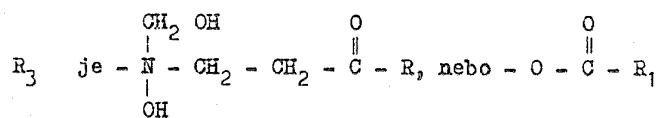
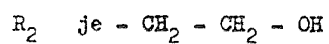
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob úpravy polyetylenu, obsahujícího stabilizační systém, ke zlepšení odolnosti proti povětrnostním vlivům s okamžitou i dlouhodobou antistatickou úpravou, vyznačující se tím, že se k nim přimíchá dvousložkové antistatické činidlo obsahující jako jednu složku alkylolamidy, alkylolaminy nebo diaminy mastných kyselin s počtem uhlíků v řetězci 12 až 22 nebo směsi těchto látek a jako druhou složku sloučeninu obecného vzorce I



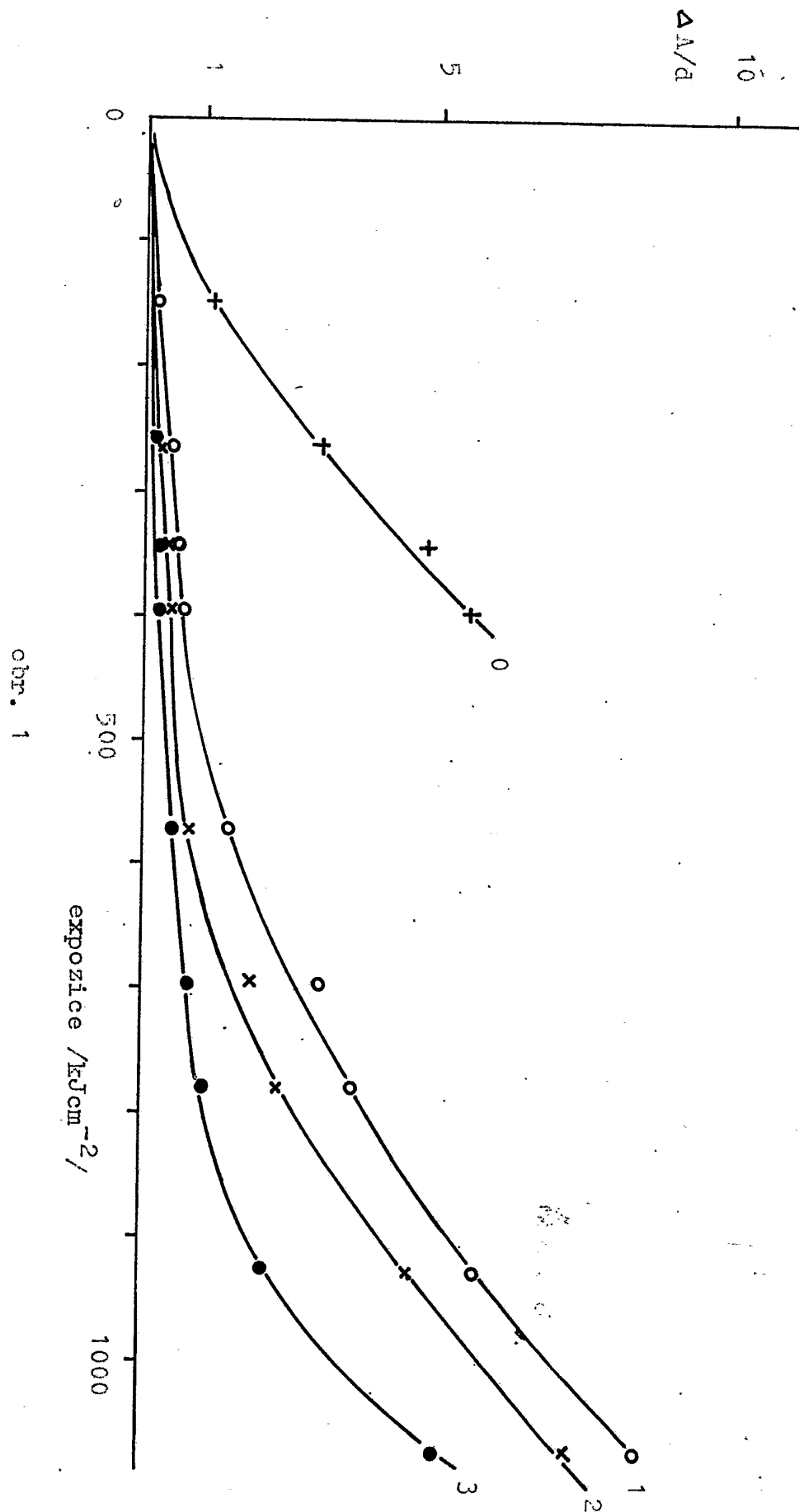
kde

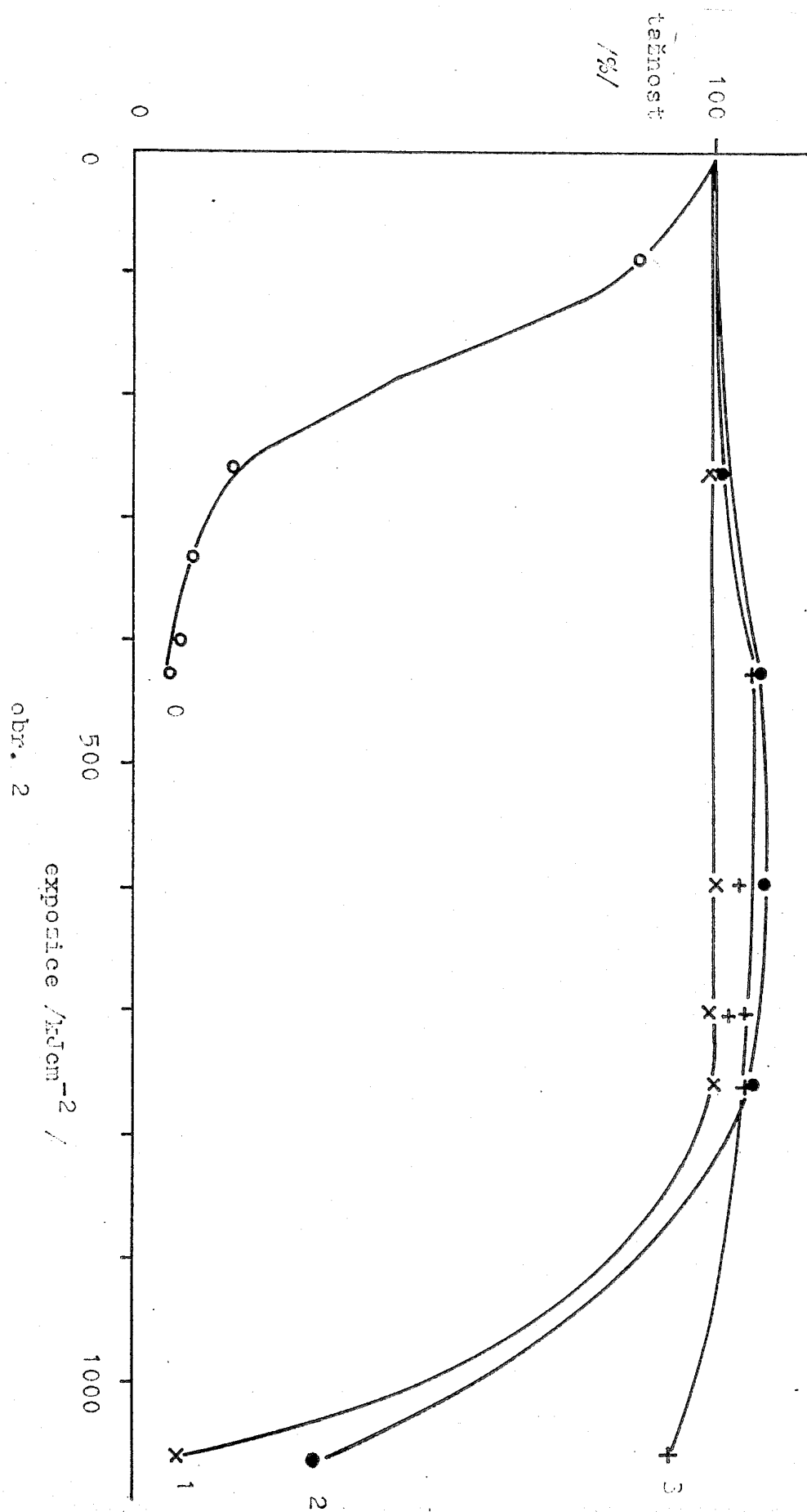
R_1 je alkyl C_{12} až C_{22}



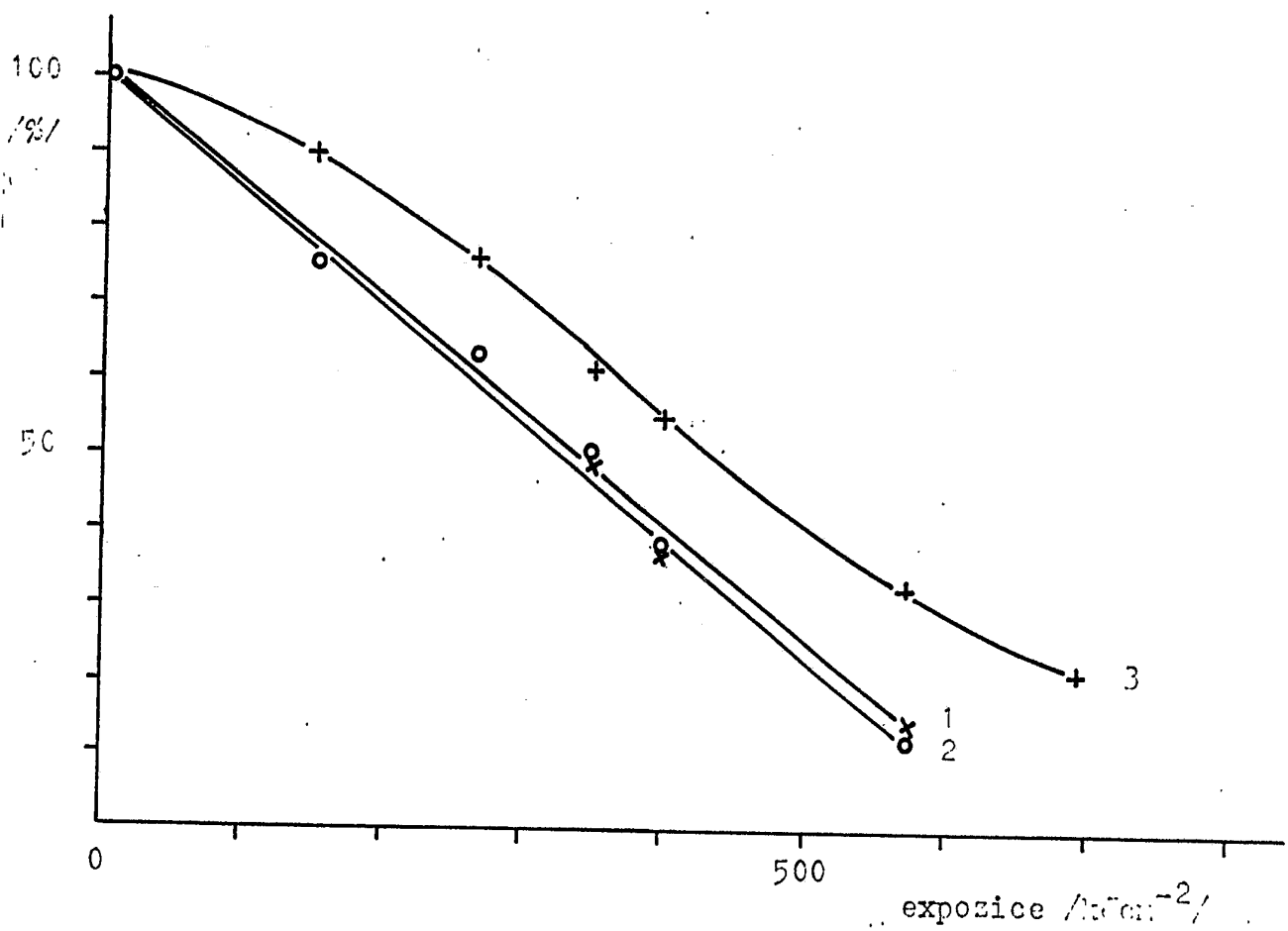
při celkovém množství antistatického činidla 0,05 až 1,00 % hmot. na 100 % hmot. směsi, přičemž vzájemný poměr obou složek antistatického činidla je 1 : 3 až 3 : 1.

4 výkresy

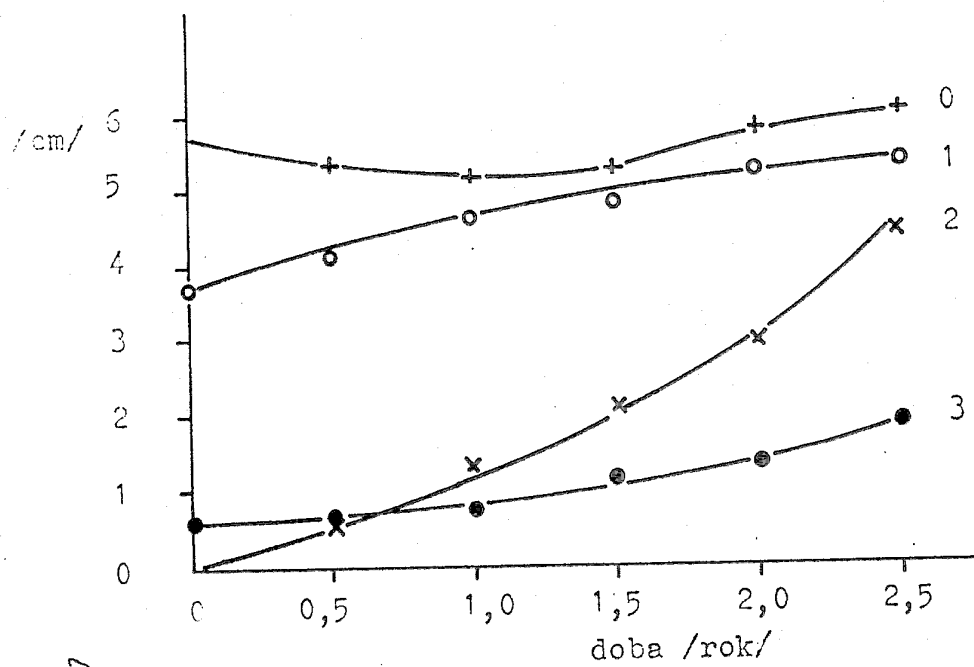




obr. 2



obr. 3



obr. 4