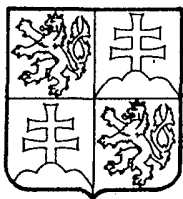


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 087 ✓

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 23/06

(21) PV 6355-88F

(22) Přihlášeno 26 09 88

(40) Zveřejněno 13 10 89

(45) Vydáno 27 02 91

(75) Autor vynálezu

FILÍPEK EVŽEN ing., TEPLICE,
PEŠTA PAVEL ing.,
LEGEZA VASIL ing., LITVÍNOV,
ŘÍHA MILAN ing., MOST,
BALABÁN LUBOŠ ing. CSc., LELEKOVICE,
KRIVÁNEK JOSEF RNDr. CSc., BRNO

(54)

Polyetylén pro tvarované výrobky

(57)

Polyetylén obsahující 0,1 až 5% hmotnostních sazí s měrným povrchem 50 až 950 m²/g, upravených 0,01 až 5% hmotnostních sulfitových výluhů z výroby buničiny neutralizovaných oxidem vápenatým a/nebo alkalickým hydroxidem a 0,01 až 1% hmotnostních fenolických antioxidantů je synergicky stabilizován proti oxidační degradaci.

Vynález se týká polyetylénu pro tvarované výrobky, vhodné i pro styk s pitnou vodou a potravinami.

Pro zlepšení zpracovatelských a užitných vlastností se k polyetylénu přidávají nej-různější přísady a plniva. Jednou z často používaných přísad jsou saze, které zlepšují zpracovatelské i užitné vlastnosti polyetylénu, zejména při vytlačování trub používaných stále častěji místo kovového potrubí pro zřizování vodovodů. Saze jsou také velmi dobrým pigmentem, který chrání spolehlivě výrobky proti účinkům slunečního záření.

Pro aditivaci polyetylénu se obvykle používají vedle sazí také antioxidanty a synergetické přísady, které chrání polymerní systém proti účinkům kyslíku za zvýšených zpracovatelských teplot. Vhodnými stabilizátory jsou zejména různě substituované arylaminy, fenoly, deriváty kyseliny thiodipropionové, diarylsulfidy, dialkylsulfidy a deriváty piperidinu.

Aby se dosáhlo dostatečné termooxidační stability saze pigmentovaného polyetylénu, je třeba používat citované látky ve značně vysokých koncentracích, které zaručují, že během granulace, popřípadě zpracování granulátu na finální výrobek nedochází ke zhoubnému síťování polymerního systému, což je doprovázeno snižováním indexu toku taveniny a zhoršováním mechanických vlastností výrobků.

Používání vysokých koncentrací stabilizačních přísad přináší však vedle pozitivních výsledků také negativní jevy. Jsou to:

- 1) Zvýšený únik nízkomolekulárních produktů ať již přímo použitých stabilizačních přísad, popřípadě jejich oxidačních produktů. Tyto produkty se často usazují na hubicích vytlačovaných strojů.
- 2) Vznik nepříjemných pachů, které jsou zvláště nežádoucí u materiálů určených pro trubky na pitnou vodu.
- 3) Zvýšené náklady na stabilizaci.

Z uvedených důvodů byla snaha používat pro stabilizační účely synergetické soustavy, které umožňují při vhodně zvolených koncentracích stabilizaci polyetylénu na značně vysoké úrovni. Přesto však koncentrace těchto složek zůstávají vysoké a proto jsou stále hledány nové receptury, které by umožnily zvýšit stabilizační účinnost systémů při eventuální redukci ceny stabilizačního systému. Jednou z cest je použití synergetických přísad sorbovaných na nosičích.

Proto byly provedeny experimenty, kdy jednotlivé komponenty byly nejprve sorbovány na příslušném anorganickém nebo organickém nosiči a v další fázi zpracovatelského procesu zamíchány do polymerního systému. Pro fixaci stabilizačních přísad má velký význam povrch použitého nosiče, jeho struktura a pH. V této oblasti byla získána řada negativních výsledků, kdy sledované látky byly sice dokonale sorbovány na povrchu nosiče, avšak jejich funkční skupiny byly tím zcela blokovány. Takovéto negativní jevy byly zjištěny při sorbci derivátů piperidinu, benzotriionolu, arylaminů na povrchu řady anorganických plniv, jako jsou uhličitany vápenatý, mastek, kysličník titaničitý aj.

Z použitých nosičů se ukázaly jako vysoce účinné sorbenty saze, a to zvláště v případě, kdy sorbovaný antioxidant obsahoval ve své molekule síru. Bylo také ukázáno, že není třeba u dvoukomponentových stabilizačních systémů provádět sorbci obou komponent. Z hlediska účinnosti se ukázalo, že optimálních výsledků se dosahuje tehdy, když synergetické sloučeniny jsou sorbovány na povrchu sazí, zatímco 2. složka - fenolický antioxidant je dávkován v práškové nebo kapalně formě přímo do polymerní směsi.

Mezi zkoušenými látkami zvláště vynikly ligninsulfonáty a technické produkty obsahující tyto funkční skupiny, které jsou známy jako sulfitové výluhy, ovšem po úpravě pH z původní kyselé oblasti na pH 6 až 8,5. Jako fenolické antioxidanty se ukázaly v těchto systémech velmi účinné některé fenoly, substituované v poloze butylovými skupinami.

Předmětem vynálezu je polyetylén pro tvarované výrobky, obsahující vysokohustotní nebo středohustotní polyetylén, saze, stabilizátory, popřípadě další zpracovatelské přísady, vyznačený tím, že obsahuje 95 až 99,8 hmot. polyetylénu, 0,1 až 10% hmot. sazí měrného povrchu 20 až 1 100 m²/g upravených 0,01 až 5% hmot. sulfitových výluhů z výroby buničiny neutralizovaných oxidem vápenatým a/nebo alkalickým hydroxidem, 0,01 až 1% hmot. fenolických antioxidantů obsahujících v orto poloze k hydroxylu alespoň 1 terc. butylovou skupinu.

Technologie výroby uvedeného typu polymerní směsi se provádí tak, že saze s nasorbovanou synergetickou přísadou jsou vypravovány například šnekovým podávčem do práškového polymeru stabilizovaného cestou premixu jedním z uvedených fenolických antioxidantů.

Směs přichází nejprve do mixéru, dále potom do extruderu, kde dochází za zvýšených teplot k synergetickému působení sorbovaných lignosulfonátů s fenolickým antioxidantem. Při výstupu z extruderu se tavenina polymerní směsi granuluje. Vyrobený granulát se dále používá pro výrobu profilů, rour, popřípadě fittingů extrusí nebo lisostřikem.

Vynález osvětlí následující příklady. % uvedené v příkladech jsou hmotnostní.

Použité polymery:

- A Vysokohustotní polyetylén v práškovém stavu indexu toku 0,15 g/10 min.
- B Středohustotní polyetylén v práškovém stavu indexu toku 0,16 g/10 min.

Použitá aditiva:

1. tetrakis(metylen-3(3',5'),-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl-propionát)metan
2. 4,4'-thio bis (6-terc.butyl-3-metyl fenol)
3. 2,6-diterc.butyl-4-metylfenol
4. glycerinmonostearát
5. polydimetylsiloxan s koncovou stearylou skupinou
6. sulfitový výluh z výroby buničiny upravený kysličníkem vápenatým a hydroxidem sodným na pH 6,9
7. tris nonyl fenyl fosfit
8. distearylthio dipropionát
9. fenyl β-naftylamin

Použitá plniva:

- I. saze Sterling R o specifickém povrchu 25 m²/g, upravené 0,2% hmot. sulfitových výluhů neutralizovaných kysličníkem vápenatým a hydroxidem sodným na pH 7,1
- II. saze Ketjenblack E o specifickém povrchu 1 100 m²/g, upravené 1,2% hmot. sulfitových výluhů neutralizovaných kysličníkem vápenatým a hydroxidem sodným na pH 7,6
- III. saze Nigros o specifickém povrchu 115 m²/g, upravené 1,5% hmot. sulfitových výluhů neutralizovaných kysličníkem vápenatým a hydroxidem sodným na pH 7,5
- IV. saze ISAF o specifickém povrchu 115 m²/g bez sorbovaných přísad
- V. saze ISAF o specifickém povrchu 115 m²/g, upravené 1,5% hmot. sulfitových výluhů bez další neutralizace
- VI. mikromletý vápenec o velikosti částic < 20 μ, povrchu 3 m²/g, upravený neutralizovanými sulfitovými výluhy
- VII. mikromletý mastek - velikosti částic < 40 μ, povrchu 4 m²/g, upravený neutralizovanými sulfitovými výluhy
- VIII. silika o specifickém povrchu 280 m²/g, upravená neutralizovanými sulfitovými výluhy.

Příklady 1 až 16

Z příslušných práškových polyetylénů, aditiv a plniv byly připraveny směsi, které byly zhomogenizovány extruderem Brabender a granulovány. Z granulátů byly vylišovány fólie o tloušťce 0,5 mm, z kterých byla část o hmotnosti 0,2 mm použita pro měření termo-oxidační stability při teplotě 180°C v prostředí čistého kyslíku. Naměřené hodnoty in-

dukčních period představují čas v minutách potřebný k náběhu měřitelné absorpce kyslíku vzorkem. Výsledky experimentů jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad	Polymer	Additiva	Saze/Plnivo	Indukční perioda 180 (min)
1	A	0,1% A1	2,5% III.	580
2	B	0,1% A2	2,5% III.	630
3	A	0,1% A2, 0,1% A4	2,5% III.	580
4	A	0,3% A2, 0,1% A4	2,5% III.	2 800
5	A	0,05% A2, 0,08% A4	2,5% III.	565
6	B	0,05% A3, 0,01% A5	2,5% III.	540
7	B	0,1% A7, 0,1% A5	2,5% III.	90
8	A	0,1% A8	2,5% III.	95
9	A	0,1% A9	2,5% III.	115
10	A	0,1% A2	2,5% I.	818
11	A	0,1% A2	2,5% II.	605
12	A	0,1% A2, 1,5% A6	2,5% IV.	76
13	A	0,1% A2	2,5% V.	44
14	A	0,1% A2	2,5% VI.	45
15	A	0,1% A2	2,5% VII.	55
16	A	0,1% A2	2,5% VIII.	48

Z výsledků uvedených v tabulce 1 vyplývá, že saze s nasorbovanými sulfitovými výluhy v kombinaci s fenolickými antioxidanty obsahujícími alespoň 1 terc.butylovou skupinu v orto poloze k hydroxylu vykazují v polyetylenu vynikající stabilizační účinek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polyetylén pro tvarované výrobky, obsahující vysokohustotní nebo středohustotní polyetylén, saze, stabilizátory, popřípadě další zpracovatelské přísady, vyznačující se tím, že obsahuje 90 až 99,8% hmot. polyetylenu, 0,1 až 10% hmot. sazí měrného povrchu 20 až 1 100 m²/g, upravených 0,01 až 5% hmot. sulfitových výluhů z výroby buničiny neutralizovaných kysličníkem vápenatým a nebo alkalickým hydroxidem, a 0,01 až 1% hmot. fenolických antioxidantů, obsahujících v orto poloze k hydroxylu alespoň 1 terciální butylovou skupinu.