



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254545

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 13 05 86

(21) PV 3430-86.Q

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 09 88

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 23/04,
C 08 K 5/13,
C 08 K 5/52

(75)

Autor vynálezu

BALABÁN LUBOŠ ing. CSC., LELEKOVICE,
ČAPKA OLDŘICH dr., MORAVSKÝ BEROUN, PEŠTA PAVEL ing., LITVÍNOV,
VAŠÁTKOVÁ JIŘINA RNDr., BRNO

(54) Lineární polyetylén

Lineární polyetylen vhodný pro výrobu fólií a vyfukovaných výrobků, vyrobený na nosičových katalyzátorech s indexem toku 0,01 až 0,50 g/10 min je stabilizován 0,05 až 0,2 % hmotnostními 2,6-diterc.butyl-4-metylfenolu, 0,05 až 0,12 % hmotnostními tetrakis metylen-3-(3,5 diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionát)metanu a/nebo oktadecylesteru kyseliny beta-fenylpropionové a 0,1 až 0,3 % hmotnostních tris(nonylfenyl)-fosfitu.

Vynález se týká lineárního polyetylénu určeného pro výrobu fólií a případně jiných vyfukovaných výrobků.

Polyetylén, stejně jako ostatní typy polyolefinů, inklinuje během zpracování na finální výrobky a při jejich aplikaci za zvýšených teplot, za přítomnosti kyslíku a slunečního záření k termooxidační a fotooxidační degradaci. Čím výšemolekulárnější je polymer, tím větší jsou nároky na jeho stabilitu a obtížnější je jeho zpracování. Proto je třeba zvláště důkladně stabilizovat vysokomolekulární typy lineárního polyetylénu určené pro výrobu tenkých fólií a vyfukování velkoobjemových dutých předmětů.

Až doposud se vyrábějí granuláty určené pro tyto náročné technologie tak, že práškový lineární polyetylén se stabilizuje binární směsí fenolického netěkavého antioxidantu, sirné sloučeniny případně fosfitu v poměru koncentrací asi 1:1. Granulát připravený extruzí práškové směsi se v další fázi zpracovává na mikroténovou fólii. Granuláty, které neodpovídají fóliové kvalitě, jsou zpracovávány např. na velkoobjemové nádoby, a to tak, že před vstupem do extrudéru jsou míchány se stabilizačními koncentráty, obsahujícími složky chránící finální výrobek proti účinkům slunečního záření.

Fenolické antioxidanty používané pro přípravu těchto binárních směsí s fosfity jsou například 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxybenzyl)benzen, 1,1,3-tris-(2'-metyl-4'-hydroxy-5'-terc.butylfenyl)butan, tetrakis-[metylen-3-(3',5'-diterc.butyl)-4'-hydroxyfenylpropionát]metan, bis(3,3-bis(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)butyl)sukcinát, bis[2,2'-metylen-bis(4-metyl-6-terc.butylfenyl)]tereftalát. Tyto vysokomolekulární fenolické antioxidanty, jejichž syntéza je velmi náročná, jsou látky velmi drahé a tím zvyšují stabilizační náklady při granulaci.

Vzhledem k tomu, že pro výrobu fólií i dutých předmětů lze použít pouze vysokomolekulární typy polyetylénu, které často inklinují k síťovacím reakcím, je výroba těchto granulátů i jejich zpracování spojeno vždy se značným stupněm rizika. Při malém zvýšení koncentrace polymeračních katalyzátorů nestačí stabilizační soustava blokovat jejich katalytický účinek při termooxidaci. Tím se umožňují síťovací reakce, které se v makroměřítku projevují rapidním snižováním indexu toku granulátu. Největší potíže vznikají při tom při samotné výrobě fólie, kdy síťování se často projeví v takové míře, že tavenina polymeru je prostoupěna nerozpracovatelnými makrogely, na kterých dochází při vyfukování fólie k perforacím, úniku vzduchu z vyfukovaného rukávu, případně až k jeho přetržení. Proto se používají dražší speciální fóliové typy polyetylénu.

Předmětem vynálezu je lineární polyetylén vyrobený na nosičových katalyzátorech a stabilizovaný fosfitovými a fenolickými stabilizátory, který má index toku 0,01 až 0,50 g/10 min a obsahuje 0,05 až 0,2 % hmotnostních 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, 0,05 až 0,12 % hmotnostních tetrakis[metylen-3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenylpropionát)]metanu a/nebo oktadecyl esteru kyseliny beta-fenylpropionové a 0,1 až 0,3 % hmotnostních tris(nonylphenyl)fosfitu.

Při systematickém průzkumu stabilizačních systémů bylo zjištěno, že některé binární směsi složené z vysokomolekulárního, ze strukturního hlediska složitého fenolického antioxidantu a fosfitu je možné nahradit trojčlenným stabilizačním systémem, který je složen ze dvou fenolických antioxidantů a fosfitu. Mechanismus stabilizace těchto ternárních systémů spočívá na synergismu aduktů typu -OH ... P₃, tedy látek, které vytvářejí intermolekulární vodíkové můstky mezi fenolickou a fosfitovou složkou stabilizačního systému.

Tyto adukty jsou schopny vytvářet za zvýšených zpracovatelských teplot synergické efekty, které jsou svou intenzitou tak významné, že mohou konkurovat v účinnosti binárním stabilizačním soustavám tvořeným z vysokomolekulárního fenolu a fosfitu.

Takovými kombinacemi jsou např. adukt 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu s tris(nonylphenyl)fosfitem, který tvoří 1 složku stabilizačního systému, zatímco 2. složka je tvořena aduktem vysokomolekulárního substituovaného fenolu s tris(nonylphenyl)fosfitem.

Dobrého stabilizačního účinku se překvapivě dosáhne při podstatně nižších nákladech zachováním následujícího technologického postupu:

Z práškového polyetylenu a 2 typů fenolických antioxidantů se připraví nejprve práškový stabilizační koncentrát, který se dává v předepsaném poměru do práškového lineárního polyetylenu. Do této směsi se v poslední fázi před hnětičem nastříkuje kapalný trisnonylfenylfosfit, výsledná směs se podrobí extruzi a granuluje. Vyrobený granulát obsahuje potom 2 typy aduktů, volné fenoly, fosfit a oxidační produkty všech 3 primárních komponent.

Při experimentech prováděných s různými koncentračními poměry těchto 3 složek se ukázalo, že optimálních výsledků se dosahuje, pohybují-li se koncentrace primárních produktů 2,6-ditercbutylfenol : vysokomolekulární fenol : fosfit v rozmezí koncentračních poměrů (1 až 4) : (1 až 2,5) : (2 až 6) hmotnostně.

Vyrobený granulát se v další fázi zpracovává např. vyfukováním na mikrotenové fólie o tloušťce 0,005 mm, na fólie tloušťky 0,030 až 0,050 mm, které se v další fázi zpracování řežou na pásy, které se tkají na tryskových stavech. Vedle zpracování na fólie je velmi rozšířená výroba velkoobjemových nádob vyfukováním a to tak, že vyrobený granulát se mísí s různými zpracovatelskými přísadami a např. na lince Voith-Fischer je zpracováván na kanistry, sudy, konve a jiné duté předměty.

Při experimentech prováděných s různými koncentračními poměry citovaného ternárního systému se ukázalo, že optimálních výsledků z technologického i ekonomického hlediska se dosahuje, pohybují-li se koncentrace primárních produktů 2,6-ditercbutylfenol : vysokomolekulární fenol : fosfit v rozmezí koncentračních poměrů (1 až 4) : (1 až 2,5) : (2 až 6).

Vynález osvětlí následující příklady. Procenta uvedená v příkladech jsou hmotnostní.

Použité typy polyetylenu

Polyetylen A

Práškový lineární polyetylen připravený na nosičových katalyzátorech vykazující index toku 0,18 g/10 min.

Polyetylen B

Práškový lineární polyetylen připravený na nosičových katalyzátorech indexu toku 0,39 g/10 min.

Polyetylen C

Práškový lineární polyetylen připravený pomocí katalyzátorů Ziegler-Natta vykazující index toku 0,35 g/10 min.

Použitá aditiva

1. 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol
2. tetrakis[metylen-3(3',5'-ditercbutyl)-4-hydroxyfenylpropionát]metan
3. oktaedecylester kyseliny β -(3',5'-ditercbutylfenyl)propionové
4. tris(nonylfenyl)fosfit.

Příklady

P ř í k l a d 1

Z práškového polyetylenu A a aditiv 1 a 2 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového polymeru A a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového polymeru A dávkovacím

čerpádlem stabilizátor 4. Obsah aditiv ve finální směsi práškového polymeru A před granulací činil 0,1 % aditiva 1, 0,05 % aditiva 2 a 0,2 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován v zařízení Viskosystem fy Davo na fólii tloušťky 0,015 mm. V průběhu l hodinového testu se neobjevily makrogely, nedošlo k perforaci fólie, příčná pevnost fólie činila 38,8 MPa, podélná pevnost 47,2 MPa, rázová pevnost 51,2 g.

P ř í k l a d 2

Z práškového polyetylenu A a aditiva 2 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového polymeru A a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového polymeru A dávkovacím čerpádlem stabilizátor 4. Obsah aditiv ve finální práškové směsi polymeru A před granulací činil 0,2 % aditiva 2 a 0,2 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován v zařízení Viskosystem fy Davo na fólii tloušťky 0,015 mm. V průběhu l hodinového testu se objevil větší počet makrogelů, došlo 2krát k perforaci fólie, příčná pevnost fólie činila 31,3 MPa, podélná pevnost 38,1 MPa, rázová pevnost 33,7 g.

P ř í k l a d 3

Z práškového polyetylenu B a aditiv 1 a 3 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového polymeru B a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového polymeru B dávkovacím čerpádlem stabilizátor 4. Obsah aditiv ve finální směsi práškového polymeru B před granulací činil 0,1 % aditiva 1, 0,05 % aditiva 2 a 0,2 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován vyfukováním na dlouženou fólii tloušťky 0,040 mm v zařízení fy Lenzing. V průběhu 5 hodinového testu nedošlo k přetržení fólie.

P ř í k l a d 4

Z práškového polyetylenu A a aditiv 1 a 2 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového polymeru a a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového polymeru A dávkovacím čerpádlem stabilizátor 4. Obsah aditiv ve finální směsi práškového polymeru A před granulací činil 0,15 % antioxidantu 1, 0,05 % antioxidantu 3 a 0,3 % antioxidantu 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován vyfukováním na 50litrové sudy na lince Voith-Fischer. Výroba nečinila potíže, v průřezu 50litrového sudu byla zjištěna homogenní tloušťka, sud vykazoval předepsanou hmotnost, pádová zkouška prokázala dobré mechanické vlastnosti výrobku.

P ř í k l a d 5

V míchacím stroji Papenmeier byla připravena směs práškového polyetylenu typu C s 0,1 % aditiva 1 a 0,1 % aditiva 2. Po důkladném promíchání bylo přidáno 0,2 % aditiva 4. Směs byla zgranulována na dvojšneku Werner-Pfeiderer a dále zpracována vyfukováním v zařízení Viskosystem fy Davo na fólii tloušťky 0,015 mm. V průběhu několikahodinového testu došlo několikrát k přetržení vyfukovaného rukávu. Fólie vykazovala rovněž snížené parametry mechanických vlastností.

P ř í k l a d 6

Z práškového polyetylenu A a aditiva 1 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového polymeru A a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového polymeru A dávkovacím čerpádlem stabilizátor 4. Koncentrace aditiv před granulací činila 0,1 % antioxidantu 1 a 0,2 % antioxidantu 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován v zařízení Viskosystem fy Davo. V průběhu l hodinového testu bylo možné vyrobit minimální tloušťku fólie 0,050 mm, došlo ke 4 přetrhům fólie a 15 perforacím. Fólie vykazovala mléčný zákal a značnou křehkost.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Lineární polyetylén vyrobený na nosičových katalyzátorech a stabilizovaný fosfitovými a fenolickými stabilizátory vyznačený tím, že má index toku 0,01 až 0,50 g/10 min a obsahuje 0,05 až 0,2 % hmotnostních 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, 0,05 až 0,12 % hmotnostních tetra-kis[metylen-3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenylpropionát)]metanu a/nebo oktadecylesteru kyseliny beta-fenylpropionové a 0,1 až 0,3 % hmotnostních tris(nonylphenyl)fosfitu.