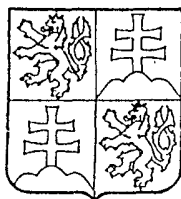


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 938

(21) PV 8187-88.V
(22) Přihlášeno 12 12 88

(40) Zveřejněno 14 03 90
(45) Vydáno 24 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 L 23/10,
C 08 K 3/04

(75) Autor vynálezu BALABÁN LUBOŠ ing. CSc., LELEKOVICE,
KLIMEŠOVÁ JITKA ing., MOST,
KRATOCHVÍL FRANTIŠEK ing.,
RYŠAVÝ DRAHOMÍR ing. CSc., BRNO

(54) Směsi polypropylenu s kaučukem

(57) Směsi 65 až 96 % hmotnostních polypropylenu a 4 až 35 % hmotnostních kaučuku/butadienstyrenového EPM, nebo EPDM případně s příměsí polyolefinů/ a 0,1 až 10 % hmotnostních sazí měrného povrchu 20 až 1100 m²/g upravených 0,5 až 6 % hmotnostními, vztaženo na saze, sušiny sulfitových výluhů z výroby buničiny, nentralizovaných kysličníkem nebo hydroxidem vápenatým a nebo alkalickým hydroxidem jsou stabilizovány synergicky 0,01 až 1 % hmotnostních fenolických antioxidantů, obsahujících v orto poloze k hydroxylu alespoň jednu terc. butylovou skupinu.

Vynález se týká směsí polypropylenu s kaučuky a saze. Polypropylen se vyznačuje řadou cenných mechanických vlastností, pro které našel široké uplatnění jak v technické praxi, tak v širokém sortimentu spotřebního zboží. U některých aplikací se však vyžaduje relativně vysoká houževnatost, kterou výrobky z čistého polypropylenu nikdy nedosahují. Týká se to např. automobilových nárazníků a dalších dílů v automobilech nebo výrobků, které musí vykazovat uspokojivou pevnost i při nízkých teplotách. V takových případech se místo samotného polypropylenu používají směsi polypropylenu a kaučuky. Tyto směsi se však zpravidla vyznačují nižší odolností vůči oxidační degradaci, jak při zpracování, tak v průběhu praktické aplikace. Proto je nutno směsi polypropylenu s kaučuky silněji stabilizovat než samotný polypropylen, a to zejména v případech, kdy se k polymerní směsi přidávají saze, které zpravidla snižují termooxidační stabilitu polymerů.

Používání relativně vysokých koncentrací stabilizačních přísad přináší však vedle pozitivních výsledků rovněž negativní jevy.

Jsou to:

- 1) Zvýšený únik nízkomolekulárních produktů, ať již přímo použitých stabilizačních přísad nebo jejich oxidačních produktů. Tyto látky se často usazují na hubicích vytlačovacích strojů.
- 2) Vznik nepříjemných pachů.
- 3) Zvýšené náklady na stabilizaci.

Z těchto důvodů jsou stále hledány nové receptury, které by umožnily vyšší stabilizační účinnost při eventuelním snížení nákladů. Jednou z cest ke použití synergetických přísad sorbovaných na nosičích.

Proto byly prováděny experimenty, kdy jednotlivé komponenty byly nejprve sorbovány na příslušném anorganickém 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 zcela blokovány. Takovéto negativní jevy byly zjištěny při použití řady anorganických plniv, jako jsou uhličitán vápenatý, mastek, silika a jiné. Naproti tomu se jako dobré vysoce účinné sorbenty se ukázaly saze, a to zvláště v případech, kdy sorbovaný stabilizátor obsahoval ve své molekule síru. Bylo rovněž zjištěno, že není třeba u dvoukomponentních stabilizačních systémů provádět sorpci obou komponent. Z hlediska účinnosti se ukázalo, že optimálních výsledků se dosahuje tehdy, když synergetické sloučeniny jsou sorbovány na povrchu sazí, zatím co druhá složka - fenolický antioxidant - je dávkována 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 vznikající při výrobě celulózy. Tyto výluhy se zahustí na koncentraci 500 až 700 g sušiny na 1 litr roztoku a potom se provede neutralizace kysličníkem vápenatým nebo roztokem hydroxidu vápenatého do pH 5 a v dalším stupni se neutralizace dokončí přidávkou hydroxidu sodného na výsledné pH 5,5 až 8,5. Pro impregnaci sazí roztokem sulfitových louhů se ukázal vhodný postup vypracovaný podle autorského osvědčení 232519 pro způsob mokré granulace sazí. K mokrým sazím se přidávají upravené sulfitové louhy v množství 2 až 5 % hmotnostních na množství granulovaných sazí. Potom se saze vysuší za nepřetržitého pohybu částic.

Jako fenolické antioxidanty se ukázaly velmi účinné některé fenoly substituované v orto poloze terc. butylovými skupinami, použité buď jako jediné stabilizační přísada nebo v kombinaci s fosfity nebo estery kyseliny thiodipropionové.

Předmětem vynálezu jsou směsi polypropylenu s kaučukem a saze obsahující polypropylen, kaučuk, saze, stabilizátory, mazadla, pigmenty a případně další přísady, vyznačené tím, že obsahují 65 až 96 % hmotnostních polypropylenu, 4 až 35 % hmotnostních butadiensty-

renového kaučuku nebo etylenpropylen kaučuku nebo etylen-propylen-ethylidennorbornen kaučuku s příměsí nebo bez příměsí polyetylenu nebo polypropylen. 0,1 až 10 % hmotnostních sazí měrného povrchu 20 až 1100 m²/g upravených 0,5 až 6 % hmotnostními, vztaženo na saze, sušiny sulfitových výluhů z výroby buničiny, neutralizovaných kysličníkem nebo hydroxidem vápenatým a/nebo alkalickým hydroxidem a 0,01 až 1 % hmotnostních fenolických antioxidantů, obsahujících v orto poloze k hydroxylu alespoň jednu terciární butylovou skupinu.

Směsi dle vynálezu je možno připravit následujícím způsobem:

Do mixeru pro přípravu práškového koncentrátu se nadávkuje polypropylen a odvážená množství přísad s výjimkou sazí. Hlavní složku přísad tvoří stabilizátory. Jsou to zpravidla různě substituované jednojaderné nebo vícejaderné fenoly, dále fosfity, např. alkylarylfosfity, estery kyseliny thiodipropionové a deriváty piperidinu. Vedle stabilizačních přísad se přidávají také mazadla, jako např. monoglycerolstearat nebo Ca-stearat, který slouží nejen jako mazadlo, ale také současně neutralizuje zbytky polymeračních katalyzátorů. Jinou přísadou bývá jemný kysličník křemičitý, který tvoří krystalizační centra polymerní směsi. V případě, že je požadována vysoká tekutost výsledné hmoty při jejím zpracování lisostřikem, přidává se současně s ostatními přísadami k práškovému polymeru vhodný typ organického peroxidu, např. 2,5-dimetyl-2,5 bis(terciární butylperoxyhexen). Pro získání žádaného barevného odstínu je nutno přidávat pigmenty, pro antistatickou povrchovou úpravu antistatické přísady jako např. oxyetylované alkylamíny.

Směs se rozmíchá a převede do zásobníků koncentrátů. Odkud se koncentrát dává do dvoušnekového mísiče, do kterého se současně dává práškový polypropylen bez přísad. Tento intenzivní mixér homogenizuje všechny komponenty směsi a roztaví směs působením střížných sil a tepla na taveninu, která teče přepadem do jednošnekového extruderu, na jehož hlavě se polymer granuluje.

Na dalším zařízení se proud stabilizovaného polypropylenového granulátu smísí s proudem kaučuku nebo kaučukového koncentrátu a s povrchově upravenými sazemi a zgranuluje na extruderu. Po granulaci je tento finální produkt určen pro zpracovatele. Vynález osvětlí následující příklady. % uvedené v příkladech jsou hmotnostní.

Použité polymery:

- A Práškový polypropylen vyrobený technologií Amoco o indexu toku 5
- B Granulovaný polypropylen vyrobený technologií Amoco o indexu toku 7, připravený odbouráním práškového polypropylen o indexu toku 4 pomocí 2,5 dimetyl-2,5 bis (terc. butylperoxyhexanu)
- C Práškový polypropylen vyrobený technologií Amoco o indexu toku 0,8
- D Směs etylen-propylen-ethylidennorbornen kaučuku obsahujícího 5 % ethylidennorbornenu s lineárním polyetylenem v poměru 3:2
- E Butadien-styrenový kaučuk o viskozitě 52 Moony/100 °C, obsahující 47 % vázaného styrenu
- F Etylen-propylen kaučuk s obsahem 55 % etylenu, o viskozitě 75 Moony/100 °C

Použité stabilizátory a mazadla:

- 1. 2,6-diterciární butyl - 4 metylfenol
- 2. tetrakis/metyleen-3(3,5-diterciární butyl-4-hydroxyfenylpropionát)/metan
- 3. etylenglykolbis/3,3-bis(3-terciární butyl-4-hydroxyfenyl)butyrát/
- 4. tris/2,4-(1'-fenyletyl) fenylfosfit/
- 5. tris (2,4-diterciární butylfenyl)fosfit
- 6. distearylthiodipropionát
- 7. Ca-stearat

Použité saze a anorganické přísady:

- I. saze Sterling R o specifickém povrchu 25 m²/g upravené 0,5 % sušiny sulfitových výluhů neutralizovaných kysličníkem vápenatým a hydroxidem sodným na pH 7,1

- II. saze Katjenblack E o specifickém povrchu $1100 \text{ m}^2/\text{g}$ upravené 4 % sušiny, sulfitových výluhů neutralizovaných kysličníkem vápenatým a hydroxidem sodným na pH 7,6
- III. saze Nigros I o specifickém povrchu $115 \text{ m}^2/\text{g}$ upravený 2,6 % sušiny sulfitových výluhů neutralizovaných kysličníkem vápenatým a hydroxidem sodným na pH 7,5
- IV. saze ISAF o specifickém povrchu $115 \text{ m}^2/\text{g}$ bez sorbovaných přísad
- V. saze ISAF o specifickém povrchu $115 \text{ m}^2/\text{g}$ upravené 1,5 % sušiny sulfitových výluhů bez další neutralizace
- VI. mikromletý vápenec o velikosti částic $20 \mu\text{m}$, o povrchu $3 \text{ m}^2/\text{g}$, upravený 0,5 % sušiny sulfitových výluhů
- VII. mikromletý mastek o velikosti částic $40 \mu\text{m}$, o povrchu $4 \text{ m}^2/\text{g}$, upravený 0,8 % sušiny neutralizovaných sulfitových výluhů
- VIII. sílika o specifickém povrchu $340 \text{ m}^2/\text{g}$ upravená 5,2 % sušiny neutralizovaných sulfitových výluhů.

Příklady 1 - 12

Z polymerů a editiv byly připraveny směsi, které byly zhomogenizovány v hnětači Buss a granulovány. Část granulátu byla odebrána pro stabilizační test a hlavní část granulátu byla potom pětkrát za sebou zgranulována na extruderu Brabender. Potom byl opět proveden stabilizační test, který spočíval v určení doby /ve dnech/, během které došlo ke vzniku povrchových trhlinek na zkušebních tláskách umístěných v otevřených zkumavkách v hliníkovém bloku vyhřívaném na teplotu 140°C . Čím delší je tato doba, označená v tab. 1 jako IP_{140} , tím vyšší je stabilita směsi.

Tabulka 1. Příklady 1 - 12

V příkladech 1 až 8 bylo použito jako mazadla 0,15 % Ca-stearanu, v příkladech 9 až 12 bylo použito 0,2 % glycerolmonostearátu

Příklad	Směs polymerů	Stabilizační přísady	Saze a plniva druh	%	IP 140 dny
1	73,25%A+25%D	0,15% 2+0,1% 5	III	1,5	16
2	73,25%A+25%D	0,15% 2+0,1% 5	IV	1,5	8
3	72,6%B+18%E	0,05% 1+0,05% 2+0,15% 6	II	9,0	8
4	72,6%B+18%E	0,05% 1+0,05% 2+0,15% 6	V	9,0	2
5	86,75%A+10%F	0,1% 3+0,05% 1+0,1% 5	I	3,0	12
6	86,75%A+10%F	0,1% 3+0,05% 1+0,1% 5	IV	3,0	7
7	79,1%C+20%E	0,1% 2+0,1% 6+0,1% 5	III	0,6	23
8	79,1%C+20%E	0,1% 2+0,1% 6+0,1% 5	VI	0,6	10
9	30%A+68,9%D	0,15% 3+0,15% 4	II	0,8	11
10	30%A+68,9%D	0,15% 3+0,15% 4	VII	0,8	5
11	83,8%B+15%F	0,05% 1+0,05% 3+0,1% 6	I	1,0	14
12	83,8%B+15%F	0,05% 1+0,05% 3+0,1% 6	VIII	1,0	6

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Směsi polypropylenu a kaučukem a sazeami obsahující polypropylen, kaučuk, saze, stabilizátory, mazadla, pigmenty a případně další přísady, vyznačené tím, že obsahují 65 až

96 % hmotnostních polypropylenu, 4 až 35 % hmotnostních butadienstyrenového kaučuku nebo etylen-propylen kaučuku nebo etylen-propylen-ethylidenbornorbornen kaučuku s příměsí nebo bez příměsí polyetylenu nebo polypropylenu. 0,1 až 10 % hmotnostních sazí měrného povrchu 20 až 1100 m²/g upravených 0,5 až 6 % hmotnostními, vztaženo na saze, sušiny sulfitových výluhů z výroby buničiny, neutralizovaných kyselinou nebo hydroxidem vápenatým a/nebo alkalickým hydroxidem a 0,01 až 1 % hmotnostních fenolických antioxidantů obsahujících v orto poloze k hydroxylu alespoň jednu terciární butylovou skupinu.