



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

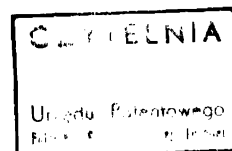
Zgłoszono: 29.01.81 (P. 229433)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.12.81

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1984

Int. Cl.³ C08L 23/06
C08K 3/10
C08K 5/31



Twórcy wynalazku: Jerzy Kapko, Tadeusz Czekaj, Jolanta Rusek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Krakowska,
Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania polietylenu ulegającego rozkładowi pod wpływem światła słonecznego

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polietylenu ulegającego rozkładowi pod wpływem światła słonecznego.

Trwałość większości tworzyw sztucznych stosowanych na opakowania staje się źródłem nowego zagrożenia naturalnego środowiska człowieka, porzucane masowo opakowania, w odróżnieniu od papieru czy metali, nie ulegają wpływom atmosferycznym i nie ulegają zniszczeniu. Szczególnie kłopotliwe stają się cienkościenne folie, z których fabrykuje się worki na nawozy i cement, opakowania po konfekcjonowanych artykułach spożywczych i przemysłowych oraz kubki jednorazowego użycia. Wszystkie te opakowania nie nadają się do zbiórki lub zbiórka taka jest nieopłacalna, więc przerób tych materiałów nie jest brany pod uwagę. Problem mogą rozwiązać jedynie tworzywa sztuczne ulegające naturalnemu zniszczeniu.

Tworzywa sztuczne są także zastosowane jako ściółka do pokrywania gleby w agrotechnicznych technologiach, na przykład w ogrodnictwie, sadownictwie. Usuwanie folii po zebraniu plonów jest kłopotliwe a folia zniszczalna może być pozostawiona aż do takiego rozkładu, by przy okazji dalszych prac polowych weszła w skład gleby.

Znane ze stanu techniki sposoby otrzymywania sztucznych tworzyw zniszczalnych to kopolimeryzacja monomerów winylowych z tlenkiem węgla oraz wprowadzanie do gotowych polimerów specjalnych sensybilizatorów.

Znany jest dotychczas szereg związków stosowanych jako sensybilizatory, na przykład pochodne benzoilowe lub benzotriazolowe (opis patentowy RFN nr 2332977), dwualkilodwutiosiarczki (opis patentowy belgijski nr 805053), związki naftowe (opis patentowy japoński nr 8103643), chlorki i acetylooctany metali (opis patentowy japoński nr 9013246), związki antronowe i karboksylany metali (opis patentowy RFN nr 2418834), czterofenyloetylen (opis patentowy RFN nr 2450359), fenantronochion (opis patentowy RFN nr 2209140), 1-benzamideantrachion (opis patentowy RFN nr 2209430), związki zawierające grupy -SX lub -NK, gdzie X jest chlorowcem na przykład N-bromoimid kwasu bursztynowego (opis patentowy St. Zjedn. Am. Płn. nr 3932352), chlorosiarczki 2,4 dwunitrobenzenu (opis patentowy St. Zjedn. Am. Płn. nr 3929723),

3,4-dwuchloroacetofenon (opis patentowy St. Zjedn. Am. Płn. nr 3932338). Zarówno kopolimery jak i polimery sensybilizowane z tlenkiem węgla absorbują światło słoneczne a wraz z nim odpowiednie ilości energii, co powoduje degradację polimerów, które w czystej postaci nie absorbują tych długości widma światła słonecznego, jakie są potrzebne do wywołania degradacji. W miarę postępującej degradacji właściwości polimeru zmieniają się, rośnie kruchość, maleje wytrzymałość a w ślad za tym rośnie podatność na wpływy czynników atmosferycznych, wodę, wiatr, erozję. Silnie zdegradowane polimery mogą ulegać działaniu drobnoustrojów i przemieniać się ostatecznie w dwutlenek węgla i wodę.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania polietylenu ulegającego rozkładowi pod wpływem światła słonecznego przez dodanie do niego sensybilizatorów, które nie wpływają na wygląd, zapach, właściwości fizjologiczne i przetwórcze polietylenu.

Istotą wynalazku jest to, że do polietylenu, na etapie poprzedzającym jego przerób na gotowe wyroby, wprowadza się trójfenyloguanidynę w ilości 0,05–0,5% oraz sól Cr^{3+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , lub Co^{2+} w ilości 1–2%. Anion soli stanowi anion kwasu laurynowego, palmitynowego lub sterynowego.

Przykład I. 1000 g polietylenu zmieszano z 0,5 g trójfenyloguanidyny i 10 g laurynianu cynawego a następnie wytłoczono na normalnych urządzeniach przetwórczych. Z granulatu wytłoczono folię o grubości 0,12 mm o początkowej wytrzymałości 25 MPa mierzonej naszyną wytrzymałościową systemu Instron przy szybkości rozciągania $0,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Po 100 godzinach naświetlania światłem słonecznym, odpowiadającym średniemu nasłonecznieniu w miesiącach maj–sierpień (godziny 10^{00} – 15^{00}), masa cząsteczkowa polietylenu spadła do połowy, wytrzymałość do 18 MPa. Sztywność folii wzrosła. Dalsze jej niszczenie zależy od pozostałych warunków klimatycznych (wiatr, ruch). Folia nie ulega degradacji bez naświetlania lub eksponowania na światło przez szybę ze zwykłego szkła sodowo-wapniowego.

Przykład II. 1000 g polietylenu zmieszano z 0,5 g trójfenyloguanidyny i 10 g laurynianu chromowego. Dalej postępowano jak w przykładzie I. Po 100 godzinach naświetlania światłem słonecznym masa cząsteczkowa polietylenu spadła do 1/3 jej wartości i wytrzymałość do 15 MPa.

Przykład III. 1000 g polietylenu zmieszano z 0,5 g trójfenyloguanidyny i 10 g palmitynianu manganawego. Dalej postępowano jak w przykładzie I. Po 25 godzinach naświetlania masa cząsteczkowa polietylenu spadła do 2/3 jej wartości a wytrzymałość do 21 MPa.

Przykład IV. 1000 g polietylenu zmieszano z 0,5 g trójfenyloguanidyny i 10 g stearynianu żelazawego. Dalej postępowano jak w przykładzie I. Po 200 godzinach naświetlania masa cząsteczkowa polietylenu spadła do połowy a wytrzymałość do 19 MPa.

Przykład V. 1000 g polietylenu zmieszano z 0,5 g trójfenyloguanidyny i 10 g stearynianu kobaltawego. Dalej postępowano jak w przykładzie I. Po 200 godzinach naświetlania masa cząsteczkowa polietylenu spadła do 2/3 jej wartości a wytrzymałość do 20 MPa.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania polietylenu ulegającego rozkładowi pod wpływem światła słonecznego, **znamienny tym**, że do polietylenu na etapie poprzedzającym jego przerób na gotowe wyroby wprowadza się trójfenyloguanidynę w ilości 0,05–0,5% oraz sól Cr^{3+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , lub Co^{2+} w ilości 1–2%, przy czym anion soli stanowi anion kwasu laurynowego, palmitynowego lub stearynowego.