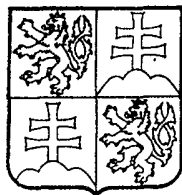


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 937

(11)

(13) B1

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

(21) PV 8182-88.K
(22) Přihlášeno 12 12 88

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

(75) Autor vynálezu

BALABÁN LUBOŠ ing. CSc., LELEKOVICE,
KLIMEŠOVÁ JITKA ing., MOST,
RYŠAVÝ DRAHOMÍR ing. CSc., BRNO,
ŠULC ZDENĚK ing., JANOVI

(54)

Směsi polypropylenu a kopolymery propylenu
s ethylenem se sazemi

(57) Polypropylen a kopolymery polypropylenu s ethylenem, obsahující 0,1 až 10 % hmotnostních sazeí s měrným povrchem 20 až 1100 m²/g upravených 0,5 až 6 % hmotnostních, vztaženo na saze, sušiny sulfitových louhů z výroby buničiny, neutralizovaných kyselinou nebo hydroxidem vápenatým a nebo hydroxidem sodným a 0,01 až 1 % hmotnostní fenolických antioxidantů obsahujících v orto poloze k hydroxylu alespoň jednu terc. butylovou skupinu, jsou synergicky stabilizovány proti termooxidační degradaci.

Vynález se týká směsí polypropylenu a kopolymerů propylenu se saze. Pro zlepšení zpracovatelských a užitných vlastností se k polypropylenu a kopolymerům propylenu a etylenem přidává řada různých přísad. Jedním z často používaných aditiv jsou saze, které zlepšují zpracovatelské i užitné vlastnosti výrobků. Významná je ochranná funkce sazí vůči škodlivému působení slunečního záření na polymer. Pro aditivaci uvedených polyolefinů se obvykle používají vedle sazí rovněž antioxidanty a synergetické přísady, které chrání polymerní systém proti účinku kyslíku za zvýšených teplot. Vhodnými stabilizátory jsou zejména různě substituované fenoly, deriváty kyseliny thiodipropionové, diarylsulfidy a fosfity.

Aby se dosáhlo dostatečné termooxidační stability saze pigmentovaného polypropylenu a kopolymerů propylenu a etylenem, je třeba používat citované látky ve vysoké koncentraci, která zaručuje, že během granulace, případně zpracování granulátu na finální výrobek, nedochází k nežádoucímu odbourání polymerního systému, což je doprovázeno zhoršením mechanických vlastností výrobků. 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, které jsou zvláště nežádoucí u materiálů určených pro výrobky, přicházejícími do styku s potravinami.
- 3) Zvýšené náklady na stabilizaci.

Z těchto důvodů jsou stále hledány nové receptury, které by umožnily vyšší stabilizační účinnost při stejných nebo při nižších nákladech. Jednou z cest je 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 aj. Naproti tomu se jako dobré, vysoce účinné sorbenty 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, zatímco 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 kyslíčnickem 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 č. 232519 pro způsob mokré granulace sazí. K mokřým 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.butylowymi skupinami, použité buď jako jediná stabilizační přísada nebo v kombinaci s fosfity nebo estery kyseliny thiodipropionové.

Předmětem vynálezu jsou směsi polypropylenu a kopolymerů propylenu s etylenem se

sazemi, obsahující stabilizátory, mazadla a případně další přísady, které obsahují 88 až 99,8 % hmotnostních polypropylenů anebo kopolymerů propylenů s etylenem, 0,1 až 10 % hmotnostních sazí měrného povrchu 20 až 1100 m²/g upravených 0,5 až 6 % hmotnostních, vztaženo na saze, sušiny sulfitových výluhů, neutralizovaných kysličníkem nebo hydroxidem vápenatým a nebo hydroxidem sodným a 0,1 až 1 % hmotnostních fenolických antioxidantů, obsahujících v orto poloze k hydroxylu alespoň jednu terc. butylovou skupinu.

Technologie výroby uvedeného typu polymerní směsi se provádí tak, že saze s upravenou synergetickou přísadou jsou vpracovány např. šnekovým podavačem do práškového polymeru stabilizovaného cestou premixu jedním z uvedených fenolických antioxidantů. Směs přichází nejprve do mixéru, dále pak 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 a dalších výrobků extruzí nebo lisostřikem.

Vynález osvětlí následující příklady. % uvedená v příkladech jsou hmotnostní, s výjimkou % indexu stability, kde jsou poměrná.

Použité polymery:

A Polypropylen vyrobený technologií Amoco o indexu toku 0,6

B Kopolymer propylen-etylen (2,5 %), vyrobený technologií Amoco o indexu toku 0,7

C Kopolymer propylen-etylen (1,8 %), vyrobený technologií Amoco o indexu toku 5

Použité stabilizátory a mazadla:

1. 2,6-diterc.butyl-4-metylfenol
2. tetrakis/metylen-3(3'-5'-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionát)/metan
3. etylenglykolbis/3,3-bis(3'-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)butyrát/
4. tris/2,4-(1'-fenyletyl)fenyl/fosfit
5. tris(2,4-di-terc.butylfenyl)fosfit
6. distearylthiodipropionát
7. Ca-stearát

Použité saze a plniva:

- 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 Ketjenblack E o specifickém povrchu 1100 m²/g upravené 4 % sušiny sulfitových výluhů neutralizovaných kysličníkem vápenatým a hydroxidem sodným na pH 7,6
- III. saze Nigros I o specifickém povrchu 115 m²/g upravené 2,6 % sušiny 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 % sušiny sulfitových výluhů bez další neutralizace
- VI. mikromletý vápenec o velikosti částic 20 μm o povrchu 3 m²/g, upravený o 0,5 % sušiny sulfitových výluhů
- VII. mikromletý mastek o velikosti částic 40 μm, o povrchu 4 m²/g, upravený 0,8 % sušiny neutralizovaných sulfitových výluhů
- VIII. sílika o specifickém povrchu 340 m²/g, upravená 5,2 % sušiny neutralizovaných sulfitových výluhů

Příklady 1 - 12

Z polymerů, aditiv a plniv byly připraveny směsi, které byly zhomogenizovány v hnětači Buss a granulovány. Část granulátu byla odebrána pro stanovení indexu toku a hlavní část granulátu byla potom pětkrát za sebou zgranulována na extruderu Brabender. Potom byl opět stanoven index toku (230 °C, 21 N).

Degradace polymeru se projevuje nárůstem indexu toku. Čím větší je nárůst, tím menší je stabilita polymeru. V níže uvedené tabulce je uveden přírůstek indexu toku po pěti-

násobné extruzi, vyjádřený v procentech (vztaženo na základní hodnotu po homogenizaci v hnětači Buss). Tuto hodnotu označujeme IS (index stability).

Tabulka 1: Složení směsí a index stability IS

příklad	polymer druh	%	stabilizační přísady a mazadla	saze a plniva druh	%	IS %
1	A	97,15	0,1% 1+0,1% 4+0,15% 7	III	2,5	60
2	A	97,15	0,1% 1+0,1% 4+0,15% 7	IV	2,5	110
3	B	90,65	0,1% 3+0,1% 4+0,15% 7	II	9,0	80
4	B	90,65	0,1% 3+0,1% 4+0,15% 7	V	9,0	150
5	A	98,25	0,1% 2+0,1% 5+0,15% 7	III	1,4	40
6	A	98,25	0,1% 2+0,1% 5+0,15% 7	IV	1,4	95
7	C	94,65	0,1% 1+0,1% 5+0,15% 7	I	5,0	75
8	C	94,65	0,1% 1+0,1% 5+0,15% 7	VI	5,0	120
9	A	92,65	0,1% 2+0,1% 5+0,15% 7	III	7,0	70
10	A	92,65	0,1% 2+0,1% 5+0,15% 7	VII	7,0	145
11	B	99,15	0,1% 3+0,1% 6+0,15% 7	II	0,5	65
12	B	99,15	0,1% 3+0,1% 6+0,15% 7	VIII	0,5	130

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Směsi polypropylenu a kopolymery propylenu s etylenem se saze, obsahující stabilizátory, mazadla a případně další přísady, vyznačené tím, že obsahují 88 až 99,8 % hmotnostních polypropylenu anebo kopolymeru propylenu s etylenem, 0,1 až 10 % hmotnostních sazí měrného povrchu 20 až 1100 m²/g upravených 0,5 až 6 % hmotnostními, vztaženo na saze, sušiny z sulfitových louhů z výroby buničiny, neutralizovaných kysličníkem nebo hydroxidem vápenatým a/nebo hydroxidem sodným, a 0,01 až 1 % hmotnostních antioxydantů, obsahujících v orto poloze k hydroxylu alespoň jednu terc. butylovou skupinu.