



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203516
(11) (B1)

(51) Int. Cl³
C 08 L 23/04

(22) Přihlášeno 27 10 78
(21) (PV 7000-78)

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 01 83

(75)

Autor vynálezu

PETRŮJ JAROSLAV RNDr. CSc., BRNO, PÁC JIŘÍ ing. CSc., IVANOVICE
U BRNA, VESELÝ KAREL prof. RNDr. DrSc., ROVNER JIŘÍ ing.,
KRATOCHVÍL FRANTIŠEK ing., BRNO a ANDRÁS FRANTIŠEK ing.,
PRAHA

(54) Polyetylén pro tvarované výrobky

1

Tvarování fólií a desek je třeba považovat za velmi produktivní i perspektivní technologii, která se uplatňuje jednak u obalových materiálů pro potravinářské i jiné výrobky, jednak u větších výrobků ve strojírenství a stavebnictví.

Výrobní náklady tvarovaných výrobků tvoří především:

cena polymeru,
náklady na výrobu fólie neboli desky a
náklady na tvarování.

Nejvíce se až dosud u tvarovaných výrobků uplatnil houževnatý polystyren respektive ABS, dále pak tvrdý PVC. I když je cena houževnatého polystyrenu oproti PVC vyšší, jsou u houževnatého polystyrenu nižší náklady na výrobu fólií neboli desek, protože je možno použít levnější vytlačování, zatímco PVC vyžaduje nákladnější kalendrování.

Jak houževnatý polystyren, tak PVC dobře splňují základní požadavky na materiály pro tvarování, které je možno formulovat takto:

dostatečná odolnost proti roztržení za horka,

2

malé smrštění při ochlazení výrobku a široký interval tvarovacích teplot.

Polyetylén se pro tvarované výrobky až dosud používá jen ve velmi malém rozsahu. Jeho tvarování je obtížné z těchto důvodů:

malá teplotní vodivost je příčinou pomalého obtížného prohřívání i pomalého chlazení hotových výrobků a po ochlazení dochází k velkému smrštění a ke snadnému borcení.

Tento nedostatek je možno jen zčásti omezit přesnou regulací teploty formy ($65 \pm 5^\circ\text{C}$).

Zjistili jsme, že přísadou vysokého podílu upraveného mikromletého uhličitanu vápenatého, jehož specifikaci uvádíme níže, je možno výše uvedené potíže odstranit, to je s nízkými výrobními náklady získat jak fólie či desky, tak tvarované výrobky, které mají ve srovnání s dosud používaným houževnatým polystyrenem a PVC tyto výhody:

nízkou cenu materiálu,
vysokou houževnatost při nízkých teplotách

tách umožňující mrazení potravinářských výrobků,
zdravotní nezávadnost a
snadné barvení, potiskování a lepení umožňující zavádění nových aplikací tvarovaných výrobků.

Předmětem vynálezu je polyetylén pro tvarované výrobky plněný uhličitanem vápenatým obsahující 30 až 70 hmotnostních dílů lineárního polyetylénu nebo jeho kopolymerů s maximálním obsahem 10 hmotnostních % komonomerů s indexem toku 0,01 až 0,2 g/10 min, 30 až 70 hmotnostních dílů uhličitanu vápenatého s velikostí částic do 15 μm a specifickým povrchem 6 až 10 m^2/g , mikromletého v přítomnosti 0,5 až 2 hmotnostních % organické sloučeniny s karboxylovou funkční skupinou s alespoň 10 uhlíkovými atomy a 0,01 až 0,5 hmotnostních dílů fenolického antioxidantu nebo jeho synergické směsi s estery kyseliny beta propionové.

Plněný polyetylén ve smyslu tohoto vynálezu obsahuje následující složky:

a) **Lineární polyetylén** nebo jeho kopolymer s maximálním obsahem komonomeru 10 % hmotnostních (propen, buten-1 apod.) specifikovaný hustotou 0,930 až 0,960 g/ml a indexem toku podle ČSN 64 0861 v rozsahu 0,01 až 2,0 g/10 min.

b) **Mikromletý uhličitan vápenatý** s rovnoměrnou distribucí velikostí částic, charakterizovanou integrální distribuční křivkou velikosti částic s lineárním průběhem v rozmezí 0 až 15 μm . Plnivo je povrchově upraveno organickou látkou obsahující karboxylové funkční skupiny s minimálním počtem 10 atomů uhlíku. Úprava se provádí přímo při mletí podle PS č. 200 863 přičemž množství této organické látky je účelné zvolit tak, aby povrchové atomy vápníku byly obsazeny ekvivalentním množstvím karboxylových funkčních skupin, které jsou na povrchu plniva vázány koordinacími vazbami, které pak nahradí původně přítomnou koordinačně vázanou vodu.

Vlastnosti polyetylénu pro tvarované výrobky závisí na použití tohoto druhu plniva. Při použití komerčního mikromletého uhličitanu vápenatého s dodatečnou úpravou stearovou kyselinou docházelo k praskání tvarovaných výrobků při jejich náhlém ochlazení.

c) **Vhodný fenolický antioxidant**, který musí na jedné straně chránit polyetylén před oxidační degradací při přípravě kom-

pozitního materiálu i při jeho dalším zpracování, jednak musí umožnit vytvoření hraniční vrstvy vznikající reakcí makroradikálů polyetylénu s povrchovým modifikačním činidlem, to je antioxidant nesmí tuto reakci inhibovat.

K příkladům vhodných antioxidantů patří:

- pentaerithritol-tetra[(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát]
- di[(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)thiodipropionát]
- synergická stabilizační směs fenolického antioxidantu s estery kyseliny β -thiodipropionové (fosfit)

Nutnou podmínkou dosažení žádaných vlastností kompozitního materiálu obsahujícího výše uvedené složky je vytvoření vhodné struktury, která neobsahuje nerozpracované agregáty plniva. Pro provozní výrobu takovýchto kompozitních materiálů se osvědčilo použití směšovačích extruderů s potřebným hnětacím účinkem.

Podstatu vynálezu blíže objasní následující příklady, které však vynález nevymezuje ani neomezuje. Díly a procenta uváděná v příkladech jsou hmotnostní.

Příklad 1

Do dvojšnekového extruderu o průměru 53 mm opatřeného dvěma hnětacími pásmy a granulací ze strun byla dávkována směs:

50 dílů práškového lineárního polyetylénu Liten 27.107 (index toku 0,10 g/10 min.), 50 dílů vápence specifického povrchu 8,0 m^2/g s velikostí částic do 12 μm mikromletého v přítomnosti 1 % kyseliny stearové, podle PS č. 200 863, 0,1 dílu pentaerithritol-tetra[(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu].

Z granulátu byla extruderem s plochou hubicí vytlačena fólie tloušťky 0,55 mm, která byla chlazená na válci vyhřívaných na 75 až 80 °C. Z fólie byly tvarováním vyrobeny kelímky na stroji BTK. Tvarované výrobky měly pravidelnou tloušťku stěny 0,3 až 0,35 mm i při maximální rychlosti tvarování (11 taktů/min).

Naopak, fólie z neplněného polyetylénu se za stejných podmínek prohřála nepravidelně, tvarované výrobky měly nepravidelnou tloušťku stěny a tvarované výrobky z polyetylénu plněného komerčním uhličitanem vápenatým upraveným 1 % kyseliny stearové praskaly při teplotě $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polyetylén pro tvarované výrobky plněný uhličitanem vápenatým, vyznačený tím, že obsahuje 30 až 70 hmotnostních dílů lineárního polyetylénu nebo jeho kopolymerů s maximálním obsahem 10 hmotnostních % komonomerů s indexem toku 0,01 až 0,2 g/10 min, 30 až 70 hmotnostních dílů uhličitanu vápenatého s velikostí čás-

tic do 15 μm a specifickým povrchem 6 až 10 m^2/g mikromletého v přítomnosti 0,5 až 2 hmotnostních % organické sloučeniny s karboxylovou funkční skupinou s alespoň 10 uhlíkovými atomy a 0,01 až 0,5 hmotnostních dílů fenolického antioxidantu nebo jeho synergické směsi s estery kyseliny beta-thiodipropionové.