ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241659
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 24 05 84
(21) (PV 3891-84)

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(51) Int. Cl.[4]
C 08 K 5/10
C 08 K 5/13
C 08 L 23/10

(75)
Autor vynálezu RYŠAVÝ DRAHOMÍR ing. CSc.; KUNZ MILAN ing., BRNO;
JELÍNEK JAROMÍR ing., LITVÍNOV; KLIMEŠOVÁ JITKA ing., MOST

(54) Polypropylen a kopolymery propylenu s etylénem odolné proti teplé vodě

1

Řešení se týká stabilizace polypropylenu a kopolymerů propylenu s ethylenem, který má být vystaven dlouhodovým účinkům teplé vody.

Polypropyle obsahuje 0,1 až 0,25 % hmotnostních ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.-butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrátu] a 0,05 až 0,20 % hmotnostních 4 pentadekakis (propenyl-3,5-dimethylfenolu v hmotnostním poměru 5 : 1 až 1 : 2, 0,2 až 0,5 % hmotnostních esterů kyseliny thiodipropionové a případně do 0,1 % hmotnostních trisubstituovaných fosfitů anebo do 0,15 % hmotnostních 2,6-diterc.butyl-2-methylfenolu.

2

Vynález se týká polypropylenu odolného proti teplé vodě.

Polypropylen a kopolymery propylenu s ethylenem mají velmi dobrou tvarovou stálost při teplotě varu vody. Poroto se z něj vyrábějí trubky a armatury pro rozvod teplé vody. Vzhledem k tomu, že tyto výrobky jsou určeny pro dlouhodové použití, musí být velmi dobře stabilizovány. Technickým problémem stabilizace je vypírání stabilizátorů z polymeru teplou vodou. Jsou známy receptury zabezpečující stabilizaci polypropylenu vůči teplé vodě, popsané např. ČS č. 210 193. Je rovněž známo, že velmi účinným stabilizátorem polypropylenu vůči teplé vodě je ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.-butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrát].

Jeho nevýhodou je, že optimální účinnosti se dosahuje až při koncentracích vyšších než 0,25 % hmotnostních, které nejsou povoleny hygienickými předpisy pro styk s potravinami a pitnou vodou.

Nyní byly nalezeny synergické směsi, ve kterých ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.-butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrát] v kombinaci s 4-pentadekakis (propenyl)-2,6-dimethylfenolem, sirnými sloučeninami a fosfity účinně stabilizuje polypropylen vůči teplé vodě.

Předmětem vynálezu je polypropylen a kopolymery propylenu s ethylenem odolné proti teplé vodě, stabilizované fenolickými, sirnými a fosfitovými stabilizátory a obsahující případně mazadla, pigmenty a další zpracovatelské přísady charakterizované tím, že polypropylen anebo kopolymery propylenu s ethylenem obsahují 0,1 až 0,25 % hmotnostních ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.-butyl-4'-hydroxyfenyl)-butyrátu] a 0,05 až 0,20 % hmotnostních 4-pentadekakis (propenyl) -2,6-dimethylfenolu, v hmotnostním poměru 5 : 1 až 1 : 2, 0,2 až 0,4 hmotnostních esterů kyseliny thiodipropionové a případně do 0,1 % hmotnostních a trisubstituovaných fosfitů anebo do 0,15 % hmotnostních 2,6-diterc.butyl-4-methyl-fenolu, vztaženo na obsah polypropylenu nebo kopolymeru propylenu s ethylenem. Kopolymery propylenu s ethylenem obsahují zpravidla 1 až 7 % hmotnostních ethylenu.

Směs ethylenglykol-bis[3,3-bis(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)butyrátu] s 4-pentadekakis (propenyl) 2,6-dimethylfenolem, v hmotnostním poměru 5 : 1 až 1 : 2 se vypírá vodou hůře než samotné fenolické stabilizátory. Nezbytnou složkou synergické směsi jsou estery kyseliny thiodipropionové, jako je lauryl nebo stearylester. Stabilizační směs může případně obsahovat trisubstituované fosfity, jako je tris[1-fenylethyl]fosfit nebo tris[nonylfenyl]fosfit, a/nebo další fenolický stabilizátor 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol. Tyto stabilizátory však nejsou nezbytné a jsou určeny především pro zabezpečení stability směsi během zpracování.

Polypropylen a kopolymery propylenu s ethylenem odolné proti teplé vodě podle vynálezu se připraví obvyklým způsobem, který lze charakterizovat například tímto postupem:

Nejdříve se připraví práškovitý stabilizační koncentrát. Přitom se použije ten typ polymeru, do kterého má být koncentrát přidáván. Do mixéru se nadávkuje polymer a práškové stabilizační přísady v poměru 60 až 70 hmotnostních dílů polymeru na 30 až 40 hmotnostních dílů stabilizačních přísad. Směs se zamíchá a vyprázdní do transportních nádob, které se pak vyprazdňují do zásobníků koncentrátu nad dvou-šnekovými mísiči.

Koncentrát stabilizátorů ze zásobníku se dávkuje kontinuálně do dvoušnekového mísiče. Zároveň se dávkuje do mísiče i nestabilizovaný práškový polymer. Ve dvoušnekovém mísiči se nestabilizovaný polymer důkladně promíchá jednak s práškovým koncentrátem, jednak s kapalnými stabilizačními přísadami, které se dávkují čerpadlem přímo ze zásobníků do mísiče. Intenzívní mixér homogenizuje všechny komponenty směsi a roztaví směs působením střižných sil i vnějšího tepla pláště mixéru na taveninu, která teče přepadem do jednošnekového extrudéru, ve kterém dosáhne teplotu 200 až 280 °C. Tavenina je šnekem přetlačena přes řadu sít, vstupuje do hubice extrudéru a jejími otvory extrudéru a jejími otvory prochází pod vodou. Tuhnoucí polymer je těsně pod hlavou extrudéru usekán na granule. Granulát jde do sušiče granulí, kde se vlastním teplem a proudem vzduchu vysuší.

Z granulátu se konečné výrobky připravují buď vytlačováním při použití polypropylenu o tavném indexu 0,5 až 1, nebo vstřikováním polymeru o tavném indexu 2,5 až 6,5. V případě, že konečné výrobky mají složitější tvar, vyrobí se vytlačováním nebo vstřikováním jednotlivé díly, které se potom svařují.

Vynález osvětlí následující příklady. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Příklady 1 až 17

Z polypropylenu, ke kterému bylo při zpracování přidáno 0,8 % stabilizační směsi a 0,25 % stearátu vápenatého jako mazadla, byly vylisovány pásky o tloušťce 0,5 mm. Extrahovatelnost stabilizátorů se sledovala v destilované vodě při teplotě 95 °C po dobu 140 dnů obvyklými analytickými metodami. Termooxidační stabilita byla určena dobou vzniku prvých trhlinek na zkušebních vzorcích, které byly zasunuty do otevřených zkumavek, vyhřívaných trvale v hliníkovém bloku na 150 °C. Doba extrakce DEV ve dnech je doba extrakce vodou teplotu 95 °C, po které došlo k poklesu termooxidační stability na čtyři pětiny původní hodnoty.

Analogicky doba extrakce DEE ve dnech je doba extrakce roztokem emulgátoru teplým 95 °C, po které došlo k poklesu termo-

oxidační stability na čtyři pětiny původní hodnoty.

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Z naměřených hodnot vyplývá:

Ve všech případech, kdy bylo použito kombinace ethylenglykolbis-[3,3-bis-(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-butyrátu] s 4-pentadekakis (propenyl) -2,6-dimethylfenolem (směsi 5 až 12 v tabulce 1, a 16 a 17 v tabulce 2) byla naměřena podstatně vyšší odolnost vůči extrakci, než při použití jednotlivých fenolických stabilizátorů. Tyto zvýšené hodnoty jsou jen v malé míře ovlivněny přítomností a druhem použitého fosfitového stabilizátoru. Fosfitový stabilizátor je možno také nahradit 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolem (směs 11 v tabulce 1), a/nebo vynechat ze stabilizační směsi bez náhrady (směs 9), což přichází v úvahu zejména u vstřikovaných typů s vyšším indexem toku, kdy je polymer vystaven při zpracování nižším teplotám než vysokomolekulární typy.

Tabulka 1

Odolnost stabilizační směsi vůči extrakci horkou vodou a roztokem emulgátorů při 95 stupňů Celsia. Polymer: polypropylen

Čís. směsi	St	Ko %	St	Ko %	St	Ko %	St	Ko %	DEV dny	DEE dny
1	F1	0,30	—	—	S	0,4	FOS 2	0,1	164	33
2	F2	0,30	—	—	S	0,4	FOS 2	0,1	185	48
3	F3	0,30	—	—	S	0,4	FOS 2	0,1	161	32
4	F2	0,40	—	—	S	0,4	FOS 2	0,1	195	54
5	F2	0,20	F3	0,10	S	0,4	FOS 2	0,1	232	71
6	F2	0,20	F3	0,10	S	0,4	FOS 1	0,1	229	69
7	F2	0,25	F3	0,05	S	0,4	FOS 2	0,1	226	67
8	F2	0,10	F3	0,20	S	0,4	FOS 2	0,1	221	64
9	F2	0,20	F3	0,20	S	0,4	—	—	217	63
10	F2	0,20	F3	0,20	S	0,3	FOS 1	0,1	227	65
11	F2	0,20	F3	0,10	F4	0,1	S	0,4	215	63
12	F2	0,15	F3	0,05	S	0,4	FOS 2	0,1	207	60

St stabilizátor
Ko koncentrace
F fenolické stabilizátory
S sirné stabilizátory

FOS fosfitové stabilizátory
DEV je doba extrakce vodou, po které došlo k poklesu termooxidační stability na čtyři pětiny původní hodnoty
DEE je doba extrakce roztokem emulgátoru, po které došlo k poklesu termooxidační stability na čtyři pětiny původní hodnoty

Chemické složení stabilizátorů je uvedeno v tabulce 3

Tabulka 2

Odolnost stabilizační směsi vůči extrakci horkou vodou a roztokem emulgátorů při 95 stupňů Celsia.

Polymer: Kopolymer propylen — ethylen s obsahem ethylenu 4 %.

Směs	St	Ko %	St	Ko %	St	Ko %	St	Ko %	DEV	DEE
13	F1	0,30	—	—	S	0,4	FOS 2	0,1	148	30
14	F2	0,30	—	—	S	0,4	FOS 2	0,1	167	43
15	F3	0,30	—	—	S	0,4	FOS 2	0,1	145	29
16	F2	0,20	F3	0,10	S	0,4	FOS 2	0,1	209	64
17	F2	0,25	F3	0,05	S	0,4	FOS 2	0,1	208	60

St — stabilizátor
Ko — koncentrace
F — fenolické stabilizátory
S — sirný stabilizátor
FOS — fosfitový stabilizátor

Chemické složení stabilizátorů je uvedeno v tabulce 3.

DEV je doba extrakce vodou, po které došlo k poklesu termooxidační stability na čtyři pětiny původní hodnoty

DEE je doba extrakce roztokem emulgátoru, po které došlo k poklesu termooxidační stability na čtyři pětiny původní hodnoty.

Tabulka 3

Chemické složení použitých stabilizačních přísad

F1 ester 2(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s pentaerytritolem
F2 ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-butyrát]
F3 4- pentadekakis (propenyl)2,6-dimethylfenol
F4 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol
S distearylthiodipropionát
FOS 1 tris-(nonylfenyl)fosfit
FOS 2 tris-(1-fenylethyl)fosfit

Výhodou polypropylenu a kopolymerů propylenu s ethylenem dle tohoto vynálezu je vysoká stálost i při dlouhodobém účinku teplé vody a emulgátorů. Stabilizátory z polymerní matrice se nevyplavují a koncentrace jednotlivých stabilizátorů nepřekročí povolené koncentrace, takže polypropylen může přicházet ve styk s potravinami a pitnou vodou.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polypropylen a kopolymery propylenu s ethylenem odolné proti teplé vodě, stabilizované fenolickými, sirnými a fosfitovými stabilizátory a obsahující případně mazadla, pigmenty a další zpracovatelské přísady, vyznačené tím, že polypropylen anebo kopolymery propylenu s ethylenem obsahují 0,1 až 0,25 % hmotnostních ethylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-butyrátu] a 0,05 až 0,20 % hmotnostních 4-pentadekakis (propenyl)-3,5-dimethylfenolu v hmotnostním poměru 5 : 1 až 1 : 2, 0,2 až 0,4 % hmotnostních esterů kyseliny thiodipropionové, případně do 0,1 % hmotnostních trisubstituovaných fosfitů anebo do 0,15 procenta hmotnostních 2,6-diterc.butyl-2-methylfenolu, vztaženo na obsah polypropylenu nebo kopolymeru propylenu s ethylenem.

Severografia, n. p., závod 7, Most

Cena 2,40 Kčs