



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259929

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 16 01 87

(21) PV 304-87.D

(40) Zveřejněno 15 03 88

(45) Vydáno 14 04 89

(51) Int. Cl.⁴

C 08 K 5/13,

C 08 K 5/52

(75)

Autor vynálezu

BALABÁN LUBOŠ ing. CSc., LELEKOVICE, ČAPKA OLDŘICH dr., MORAVSKÝ BEROUN,
PEŠTA PAVEL ing., LITVÍNOV, VAŠÁTKOVÁ JIŘINA RNDr., BRNO

(54) Kopolymery etylenu s propylenem nebo butylenem

Vynález se týká kopolymerů etylénu s propylenem nebo buténem, vyrobených na nosičových katalyzátorech, obsahujících 0,001 až 5 % molárních buténové nebo propylenové složky, indexu toku 0,01 až 0,60 g/10 min, stabilizovaných 0,05 až 0,02 % hmotnostní 2,6-diterc.butyl-4-metyl-fenolu, 0,05 až 0,12 % hmotnostních tetra-kis[metylen-3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenylpropionát)]metanu nebo okta-decyl-esteru kyseliny beta-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionové a 0,1 až 0,3 % hmotnostní trisnonylfenylfosfitu. Kopolymery mají velmi dobré zpracovatelské vlastnosti, zejména při vyfukování.

Vynález se týká kopolymerů etylenu určených pro výrobu fólií a případně jiných vyfukovaných výrobků.

Kopolymeru etylenu, stejně jako ostatní typy polyolefinů, inklinují během zpracování na finální výrobky a při aplikaci za zvýšených teplot, za přítomnosti kyslíku a slunečního záření k termooxidační a fotooxidační degradaci. Čím vyšemolekulárnější je polymer, tím větší nároky jsou na jeho stabilitu a tím obtížnější je jeho zpracování. Proto je třeba zvláště důkladně stabilizovat vysokomolekulární typy lineárních kopolymerů etylenu, určené pro výrobu tenkých fólií a vyfukování velkoobjemových dutých předmětů.

Až doposud se vyrábějí granuláty určené pro tyto náročné technologie tak, že práškové lineární kopolymeru etylenu se stabilizují binární směsí fenolického netěkavého antioxidantu, sirné sloučeniny, případně fosfitu v poměru koncentrací asi 1:1. Granulát připravený extrusí práškové směsi se v další fázi zpracovává na mikroténovou fólii. Granuláty, které neodpovídají fóliové kvalitě, jsou zpracovávány např. na velkoobjemové nádoby, a to tak, že před vstupem do extruderu jsou míchány se stabilizačními koncentráty, obsahujícími složky chránící finální výrobek proti účinkům slunečního záření.

Fenolické antioxidanty, používané pro přípravu těchto binárních směsí s fosfity, jsou např. 1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxybenzyl)benzen, 1,1,3-tris(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-terc.butylfenyl)butan, tetrakis[metylen-3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl-propionát)]metan, bis[3,3-bis-(3'-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)butyl]sukcinát, bis[2,2'-metylen-bis(4-methyl-6-terc.butylfenyl)]tereftalát.

Tyto vysokomolekulární fenolické antioxidanty, jejichž syntéza je velmi náročná, jsou látky velmi drahé a tím zvyšují stabilizační náklady na granulaci.

Vzhledem k tomu, že pro výrobu fólií i dutých předmětů lze použít pouze vysokomolekulární typy kopolymerů etylenu, které často inklinují k síťovacím reakcím, je výroba těchto granulátů i jejich zpracování spojeno vždy se značným stupněm rizika. Při malém zvýšení koncentrace polymeračních katalyzátorů nestačí stabilizační soustava blokovat jejich katalytický účinek při termooxidaci. Tím se umožňují síťovací reakce, které se v makroměřítku projevují rapidním snižováním indexu toku granulátu. Největší potíže vznikají přitom při samotné výrobě fólie, kdy se síťování často projeví v takové míře, že tavenina polymeru je prostoupěna nerozpracovatelnými makrogely, na kterých dochází při vyfukování fólie k perforacím, úniku vzduchu z vyfukovaného rukávu, případně až k jeho přetržení. Proto se používají dražší speciální fóliové typy kopolymerů etylenu.

Předmětem vynálezu jsou kopolymeru etylenu s propylenem nebo butenem, vyrobené na nosičových katalyzátorech, obsahující 0,001 až 5 % molárních butenové nebo propylenové složky a mající index toku 0,01 až 0,60 g/10 min, které obsahují 0,05 až 0,2 % hmotnostní 2,6-diterc.-butyl-4-metylfenolu, 0,05 až 0,12 % hmotnostní tetrakis[metylen-3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenylpropionát)]metanu nebo oktaedecylesteru kyseliny beta-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionové a 0,1 až 0,3 % hmotnostní tris-nonylfenyl-fosfitu.

Lineární homopolymeru etylenu jsou z hlediska zpracovatelských vlastností nevhodné materiály pro vyfukování fólií a velkoobjemových nádob. Zvláště při výrobě fólií zaručuje kopolymerizující složka lepší dloužitelnost a tím i vysoké odtahové rychlosti. Tyto pozitivní vlastnosti jsou zvláště vysoce hodnoceny při výrobě dloužitelných pásků a mikroténových fólií.

Vedle vhodné volby kopolymerující složky je důležitou hodnotou molekulová hmotnost kopolymeru, vyjádřená indexem toku taveniny. Čím nižší je index toku, tím lepší jsou mechanické vlastnosti finálních výrobků. Tato limitující hodnota se obvykle pohybuje kolem 0,01 g/10 min. Pod touto hodnotou jsou uvedené kopolymeru etylenu s butenem nebo s propylenem nezpracovatelné cestou vyfukování. S rostoucím indexem toku rostou výkony zpracovatelských linek, avšak obvykle na úkor dobrých mechanických vlastností výrobků. Tímto maximálním limitujícím indexem toku u uvedených kopolymerů je hodnota 0,60 g/10 min.

Při systematickém průzkumu stabilizačních systémů bylo zjištěno, že některé binární směsi, složené z vysokomolekulárního, ze strukturního hlediska složitého fenolického antioxidantu, a fosfitu, je možné nahradit trojčlenným stabilizačním systémem, který je složen ze dvou fenolických antioxidantů a fosfitu. Mechanismus stabilizace těchto ternárních systémů spočívá na synergismu adduktů typu $-OH \dots P \equiv$, tedy látek, které vytvářejí intermolekulární vodíkové můstky mezi fenolickou a fosfitovou složkou stabilizačního systému. Tyto addukty jsou schopny vytvářet za zvýšených zpracovatelských teplot synergetické efekty, které jsou svou intenzitou tak významné, že mohou konkurovat v účinnosti binárním stabilizačním soustavám, tvořeným z vysokomolekulárního fenolu a fosfitu.

Takovými kombinacemi jsou např. addukt 2,6-diterc.butyl-4-metylfenolu s tris-nonylfenylfosfitem, který tvoří jednu složku stabilizačního systému, zatímco druhá složka je tvořena adduktem vysokomolekulárního substituovaného fenolu a trisnonylfenylfosfitem.

Dobrého stabilizačního účinku se překvapivě dosáhne při podstatně nižších nákladech zachováním následujícího technologického postupu.

Z práškového lineárního kopolymeru etylenu s butylenem nebo propylenem a 2 typů fenolických antioxidantů se připraví nejprve práškový stabilizační koncentrát, který se dávákuje v předepsaném poměru do práškového lineárního kopolymeru etylenu s butylenem nebo propylenem. Do této směsi se v poslední fázi před hnětičem nastříkuje kapalný trisnonylfenylfosfit, výsledná směs se podrobí extruzi a granuluje, vyrobený granulát obsahuje potom 2 typy adduktů, volné fenoly, fosfit a oxidační produkty všech 3 primárních komponent. Při experimentech prováděných s různými koncentračními poměry těchto 3 složek se ukázalo, že optimálních výsledků se dosahuje, pohybují-li se koncentrace primárních produktů 2,6-diterc.butyl-4-metylfenol:vysokomolekulární fenol:fosfit v rozmezí koncentračních poměrů (1 až 4):(1 až 2,5):(2 až 6) hmotnostně. Vyrobený granulát se v další fázi zpracovává např. vyfukováním na mikroténové fólie v tloušťce 0,005 mm, na fólie tloušťky 0,030 až 0,050 mm, které se v další fázi zpracovávají řezou na pásy, které se tkají na tryskových stavech. Vedle zpracování na fólie je velmi rozšířená výroba velkoobjemových nádob vyfukováním a to tak, že vyrobený granulát se mísí s různými zpracovatelskými přísadami a např. na lince Voith-Fischer je zpracováván na kanystry, sudy, konve a jiné duté předměty.

Při experimentech prováděných s různými koncentračními poměry citovaného ternárního systému se ukázalo, že optimálních výsledků z technologického i ekonomického hlediska se dosahuje, pohybují-li se koncentrace primárních produktů 2,6-diterc.butyl-4-metylfenol:vysokomolekulární fenol:fosfit v rozmezí koncentračních poměrů (1 až 4):(1 až (2,5):(2 až 6).

Vynález osvětlí následující příklady. Procenta, uvedená v příkladech jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

Použitá aditiva

1. 2,6-diterc.butyl-4-metylfenol (ANTIOXIDANT 4K),
2. tetrakis [metylen-3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenylpropionát)]-metan (IRGANOX 1 010),
3. oktaedecylester kyseliny beta-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionové (IRGANOX 1 076),
4. trisnonylfenylfosfit (IRGAFOS TNPP).

Použitý kopolymer etylenu

Kopolymer A

Práškový lineární kopolymer etylenu s butenem, obsahující 4,4 % molární butenové složky, připravený na nosičových katalyzátorech o indexu toku 0,62 g/10 min.

Kopolymer B

Práškový lineární kopolymer etylenu s butenem, obsahující 0,2 % molární butenové složky, připravený na nosičových katalyzátorech o indexu toku 0,20 g/min.

Kopolymer C

Práškový lineární kopolymer etylenu s butenem, obsahující 0,001 % molární butenové složky, připravený na nosičových katalyzátorech, index toku 0,01 g/10 min.

Kopolymer D

Práškový lineární kopolymer etylenu s propylenem, obsahující 4,3 % molární propylenové složky, připravený na nosičových katalyzátorech, index toku 0,58 g/10 min.

Kopolymer E

Práškový lineární kopolymer etylenu s propylenem, obsahující 0,11 % molární propylenové složky, připravený na nosičových katalyzátorech, index toku 0,41 g/10 min.

Kopolymer F

Práškový lineární kopolymer etylenu s propylenem, obsahující 0,001 % molární propylenové složky, připravený na nosičových katalyzátorech, index toku 0,02 g/10 min.

Kopolymer G

Práškový lineární kopolymer etylenu s butenem, obsahující 0,2 % molárního butenové složky, připravený pomocí katalyzátorů Ziegler-Natta, vykazující index toku 0,31 g/10 min.

Kopolymer H

Práškový lineární kopolymer etylenu s propylenem, obsahující 0,1 % molární propylenové složky, připravený pomocí katalyzátorů Ziegler-Natta, vykazující index toku 0,48 g/10 min.

P ř í k l a d 1

Z práškového kopolymeru A a aditiv 1 a 2 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru A a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru A dávkovacím čerpadlem stabilizátor 4. Obsah aditiv ve finální směsi práškového kopolymeru A před granulací činil 0,1 % aditiva 1, 0,05 % aditiva 2 a 0,2 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován v zařízení Viskosystém firmy Davo na fólii tloušťky 0,015 mm. V průběhu jednohodinového testu se neobjevily makrogely, nedošlo k perforaci fólie, příčná pevnost fólie činila 38,8 MPa, podélná pevnost 47,2 MPa, rázová pevnost 51,2 g.

P ř í k l a d 2

Z práškového kopolymeru B a aditiv 1 a 2 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru B a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového polymeru A dávkovacím čerpadlem stabilizátor 4. Obsah aditiv ve finální směsi práškového kopolymeru A před granulací činil 0,1 % aditiva 1, 0,05 % aditiva 2 a 0,2 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován v zařízení Viskosystém firmy Davo na fólii tloušťky 0,015 mm. V průběhu jednohodinového testu se neobjevily makrogely, nedošlo k perforaci fólie, příčná pevnost fólie činila 39,1 MPa, podélná pevnost 46,1 MPa, rázová pevnost 50,08 g.

P ř í k l a d 3

Z práškového kopolymeru C a aditiv 1 a 3 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru C a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru C dávkovacím čerpadlem stabilizátor 4. Obsah aditiv ve finální směsi práškového kopolymeru C před granulací činil 0,15 % aditiva 1, 0,05 % aditiva 3 a 0,3 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován vyfukováním na 50litrové sudy na lince Voith-Fischer. Výroba nečinila potíže, v průřezu 50litrového sudu byla zjištěna homogenní tloušťka, sud vykazoval předepsanou hmotnost, pádová zkouška prokázala dobré mechanické vlastnosti výrobku.

P ř í k l a d 4

Z práškového kopolymeru D a aditiv 1 a 2 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru D a jako poslední přísada bylo kontinuálně dávkováno do hlavního proudu práškového kopolymeru D dávkovacím čerpadlem aditivum 4. Obsah aditiv ve finální směsi práškového kopolymeru D před granulací činil 0,2 % aditiva 1, 0,12 % aditiva 2 a 0,3 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován vyfukováním na dlouženou fólii tloušťky 0,40 mm v zařízení firmy Lenzing. V průběhu pětihodinového testu nedošlo k přetržení fólie.

P ř í k l a d 5

Z práškového kopolymeru E a aditiv 1 a 2 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru E a jako poslední přísada bylo kontinuálně dávkováno do hlavního proudu práškového kopolymeru E dávkovacím čerpadlem aditivum 4. Obsah aditiv ve finální směsi práškového kopolymeru E před granulací činil 0,1 % aditiva 1, 0,07 % aditiva 2 a 0,2 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován vyfukováním na dlouženou fólii tloušťky 0,041 mm v zařízení firmy Lenzing. V průběhu pětihodinového testu nedošlo k přetržení fólie.

P ř í k l a d 6

Z práškového kopolymeru F a aditiv 1 a 2 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru F a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru F dávkovacím čerpadlem stabilizátor 4. Obsah aditiv ve finální směsi práškového kopolymeru F před granulací činil 0,15 % aditiva 1, 0,05 % aditiva 2 a 0,2 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován vyfukováním na 50litrové sudy na lince Voith-Fischer. Výroba nečinila potíže, v průřezu 50litrového sudu byla zjištěna homogenní tloušťka, sud vykazoval předepsanou hmotnost, pádová zkouška prokázala dobré mechanické vlastnosti výrobku.

P ř í k l a d 7

Z práškového kopolymeru A a aditiva 1 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru A a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru A dávkovacím čerpadlem stabilizátor 4. Koncentrace aditiv v kopolymeru před granulací činila 0,2 % aditiva 1 a 0,2 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován v zařízení Visko-systém firmy Davo. V průběhu jednohodinového testu bylo možné vyrobit minimální tloušťku fólie 0,050 mm, došlo ke 4 přetrhům fólie a 15 perforacím. Fólie vykazovala mléčný zákal a značnou křehkost.

P ř í k l a d 8

Z práškového kopolymeru G a aditiva 1 a 2 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi zpracovatelského procesu dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru G a jako poslední přísada byl kontinuálně dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru G dávkovacím čerpadlem stabilizátor 4. Koncentrace aditiv v kopolymeru před granulací činila 0,1 % aditiva 1, 0,1 % aditiva 2 a 0,1 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován v zařízení Viskosystém firmy Davo. V průběhu jednohodinového testu bylo možné vyrobit minimální tloušťku fólie 0,045 mm, došlo ke 3 přetrhům a 12 perforacím fólie, která vykazovala velmi nízké parametry mechanických vlastností.

P ř í k l a d 9

Z práškového kopolymeru H a aditiv 1 a 2 byl připraven práškový koncentrát, který byl v další fázi technologického procesu dávkován do hlavního proudu práškového kopolymeru H a jako poslední přísada bylo kontinuálně dávkováno do hlavního proudu kopolymeru H dávkovacím čerpadlem aditivum 4. Obsah aditiv ve finální směsi před granulací kopolymeru H činil 0,1 % aditiva 1, 0,1 % aditiva 2 a 0,1 % aditiva 4. Po provedené extruzi a granulaci byl granulát zpracován vyfukováním na dlouženou fólii tloušťky 0,039 mm. V průběhu testu docházelo k praskání fólie při dloužení.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Kopolyмеры etylenu s propylenem nebo butylenem, vyrobené na nosičových katalyzátorech, obsahující 0,001 až 5 % molárních butylenové nebo propylenové složky, a mající index toku 0,01 až 0,60 g/10 min, vyznačené tím, že obsahují 0,05 až 0,2 % hmotnostní 2,6-diterc.butyl-4-metylfenolu, 0,05 až 0,12 % hmotnostní tetrakis[metylen-3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl-propionát)]metanu nebo oktadecylesteru kyseliny beta-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl)-propionové a 0,1 až 0,3 % hmotnostní trisnonylfenylfosfitu.