



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

233433

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 23/06

(22) Prihlášené 28 06 83
(21) (PV 4788-83)

(40) Zverejnené 18 06 84

(45) Vydané 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

CITOVICKÝ PAVOL ing. CSc., CHRÁSTOVÁ VIERA ing. CSc., BRATISLAVA,
MEJZLÍK JIRÍ ing. CSc., LESNÁ MARIE RNDr., SEDLÁK JIRÍ ing. CSc.,
BRNO, RATTAY VLADIMÍR ing., KIZLINK JURAJ ing. CSc., BRATISLAVA,
BRENNER RUDOLF ing., ŽÁK KÁROL ing., BENČ GABRIEL ing., NITRA

(54) Stabilizovaný polyetylén

Stabilizovaný polyetylén obsahujúci 97 až 99 % hmot. polyetylénu s obsahom 0,1 až 0,2 % hmot. antioxidantov ako 2,6-di-tercbutyl-4-metylphenolu alebo fenyl-etyl-fenyl-fosfitu a 1 až 3 % hmot. očkovaného polyetylénu obsahujúceho naviazaný UV stabilizátor zo skupiny látok zahrnujúcich sekundárne alicyklické amíny so stericky bráneným atómom dusíka ako je 1,7-bis-(3,3,5,5-tetrametyl-4-aza-cyklohexyl)-2-oxo-1,7-diazaheptán alebo dispiro(5,1,5,3)-7,15-diazaheptadekán v množstve 0,20 až 0,36 % hmot. vzťahnuté na celú hmotnosť materiálu.

Stabilizovaný polyetylén môže nájsť uplatnenie v poľnohospodárstve, zdravotníctve, potravinárstve a všade tam, kde treba obmedzovať extrakciu chemikálií z polymérov.

Vynález sa týka spôsobu stabilizácie polyetylénu.

Pri doterajších spôsoboch stabilizácie polyetylénu sa používajú zväčša nízkomolekulové látky, alebo polymérne látky, obsahujúce v makromolekule zabudovaný stabilizátor. Nízkomolekulové látky bývajú často opatrené kvôli zníženiu prchavosti objemnými skupinami v molekule, alebo sa spájajú viaceré molekuly do jedného celku. Polymérne stabilizátory sa pripravujú polymerizáciou, kopolymerizáciou, polykondenzáciou, polyadíciou alebo polyméranalogickou premenou na hotovom polyméri. Nízkomolekulové látky majú nevýhodu v tom, že z polyméru môžu uniknúť jednak pri jeho spracovaní, jednak pri jeho používaní (migráciou sa dostávajú na povrch, odkiaľ ich možno vyprať, alebo ináč vyextrahovať). Makromolekulové stabilizátory sa síce z polyméru neustrácajú, avšak vplyvom zníženej pohyblivosti v polyméri sa ich aktivita zväčša značne zníži. Príčinou uvedeného býva i skutočnosť, že takéto materiály bývajú často nedostatočne znášateľné s polymérom, do ktorého sa zamiešavajú.

Uvedené nevýhody možno odstrániť stabilizovaným polyetylénom podľa vynálezu, ktorého podstata je v tom, že obsahuje 97 až 99 % hmot. polyetylénu s obsahom 0,1 až 0,2 % hmot. antioxidantov ako 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol alebo fenyl-etyl-fenyl-fosfit a 1 až 3 % hmot. očkovaného polyetylénu obsahujúceho naviazaný UV stabilizátor zo skupiny látok zahrnujúcich sekundárne alicyklické amíny so stericky bráneným atómom dusíka ako je 1,7-bis-(3,3,5,5-tetrametyl-4-aza-cyklohexyl)-2-oxo-1,7-diazaheptán alebo dispiro(5,1,5,3)-7,15-diazahexadekán v množstve 0,20 až 0,36 % hmot. vztiahnuté na celú hmotnosť materiálu.

Polymérny materiál ako koncentrát fixovaného stabilizátora sa pripravuje viazaním nízkomolekulových stabilizátorov na očkovaný polyetylén obsahujúci epoxidové, príp. chlórhydrínové skupiny (viď AO 218 602 a AO 222 090). Prostredníctvom nich možno na polymér viazať látky s pohyblivým atómom vodíka, ako sú amíny alebo kyseliny. Tu uvádzané látky typu HALS boli viazané buď prostredníctvom dusíka v alicyklickom kruhu (piperazínový typ) alebo dusíka mimo kruhu (4-amino-piperidínový typ). Reakcia prebieha v heterogénnych podmienkach pri teplotách 95 až 120 °C, pričom sa na fixáciu môže využiť i viac než 90 % reaktívnych skupín polyetylénového nosiča.

Najväčší význam má najmä práškový polymérny materiál s fixovaným stabilizátorom; môže sa pridávať ako koncentrát fixovanej látky do polyméru pred spracovaním. Pri zamiešavaní koncentráta do polyetylénu je potrebné pracovať v optimálnych podmienkach, aby nedošlo k mechanickej deštrukcii polyméru, najmä naočkovaného na polyetylén. Doporučujú sa vyššie pracovné teploty a kratšie časy miešania. Naviazaný stabilizátor sa z polyméru neodštiepuje ani pri teplotách vyšších ako sú spracovateľské pre polyetylén. Stabilizátor sa nedá z polyméru vyprať vo vode s emulgátorom ani pri pH = 11 pri 90 °C počas 50 hodín.

Spôsob stabilizácie polyetylénu podľa vynálezu je bližšie uvedený v nasledujúcich príkladoch, pričom sa len na tieto príklady neobmedzuje.

P r í k l a d 1

V plastografe Brabender sa zamiešala pri 180 °C počas 5 minút zmes 0,49 hm. d. kopolyméru polyetylénu obsahujúceho 0,07 hm. d. naviazaného dispiro(5,1,5,3)-7,15-diazahexadekánu, 0,04 hm. d. 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu a 36,47 hm. d. polyetylénu. Pripravená zmes sa v ďalšom lisovala pri teplote 180 °C na fólie hrúbky 0,15 mm. Pásky fólie boli umiestnené do Xenotestu 1 200 a v určitých časových intervaloch podrobené IČ analýze. Z grafického záznamu bola vyhodnotená indukčná perióda v hodinách, počas ktorej došlo k prírastku absorbancie karbonylových skupín polyetylénu rovnom 0,2. Súčasne sa merali 3 paralelné vzorky a určil sa aritmetický stred indukčnej periódy. Za rovnakých podmienok sa v Xenoteste podrobili skúške i referenčné vzorky neobsahujúce UV stabilizátor.

Príklady UV stabilizácie polyetylénu zhrnuje tabuľka 1 pri zachovaní postupu v príklade 1.

T a b u l k a 1

Príklady UV stabilizácie polyetylénu fixovanými látkami podľa vynálezu

Príklad č.	Fixovaný stabilizátor ^a		Termostabilizátor		Indukčná perióda ^b h
	Látka	hmot. %	Látka	hmot. %	
1	Dispiro (5,1,5,3)-7,15-diaza- hexadekán	0,20	2,6-diterc- -butyl-4-metyl- fenol (AO-4)	0,1	900
2	1,7-bis(3,3,5,5-tetra- metyl-4-aza-cyklohexyl)- -2-oxo-1,7-diazaheptán	0,36	↓	0,1	1 000
3	↓	0,36	Fenyl-etyl-fenyl- -fosfit (AO-6)	0,2	1 000

^a Látka so stabilizačným účinkom bola fixovaná na polyetylén, ktorý obsahoval 1,2 hmot. % epoxidického kyslíka, a to prostredníctvom epoxidových skupín. Takýto koncentrát stabilizátora sa miešal do polyetylénu v množstve, potrebnom pre vytvorenie danej koncentrácie v polyetyléne.

^b Indukčná perióda bola vyhodnotená počas pobytu skúšobných vzoriek v Xenoteste 1 200, a to IČ analýzou na zmenu koncentrácie karbonylových skupín polyetylénu. Udáva sa ako čas, za ktorý sa absorbanca vzorky zmenila o 0,2. Vzorka bez UV stabilizátora mala indukčnú periódu 500 hodín.

Ako vyplýva z údajov tab. 1 získané indukčné periódy za prítomnosti použitých fixovaných stabilizátorov na polyetylén sú málo ovplyvnené ako typom použitej látky, tak i zložením termostabilizačného systému. Dôvody pre to nie sú známe; samotný mechanizmus funkcie skúmaných látok i v nízkomolekulovej forme nie je jednoduchý. V tab. 1 sa uvádzajú len tie príklady, kde sa dosiahla dlhšia indukčná perióda ako za prítomnosti 0,2 hm. % komerčného nízkomolekulového stabilizátora 2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenon (Cyasorb UV 531). Za jeho prítomnosti mala hodnotu 800 hodín a slúžila na posúdenie stabilizačnej úrovne.

Ďalším faktorom, ktorý je dôležitý pre funkciu fixovanej látky je jej dobrá miešateľnosť s polyetylénom, čo má umožniť jej dobré rozptýlenie. Je to dôležité pre to, že fixovaná látka nemá možnosť dostatočnej migrácie a v polyméri vytvára lokálne koncentrácie. Možno predpokladať, že ak je látka viazaná na kopolymér, ktorého jedna časť je polyetylén, ako je to v tu popisovanom vynáleze, jej zamiešanie do polyetylénu bude uľahčené.

Zamiešaním fixovaného stabilizátora do polyméru v množstve potrebnom pre jeho predpokladanú životnosť z hľadiska svetelnej stability sa pripraví hodnotný polymér, ktorý vyhovuje navyše z ekologického hľadiska. Stabilizátor z neho neuniká ani pri jeho spracovaní, ani pri používaní. Polyméry takéhoto druhu sú vhodné o. i. i pre použitie v zdravotníctve, poľnohospodárstve, potravinárstve a všade tam, kde treba stále viac obmedzovať extrakciu chemikálií z polymérov. Preto tendencie, riešiť všetky ingrediendy polymérov vo fixovanej forme, sú naneajvyššie aktuálne. Ku komplexnému riešeniu by dopomohla syntéza látok s kombinovaným špeciálnym účinkom, ktorých aktivita by nepoklesla pod určitú hranicu ani vo fixovanej forme.

Spôsobom stabilizácie polyetylénu podľa vynálezu sa predlžia indukčné periódy tvorby karbonylových skupín polyetylénu v Xenoteste 1 200 z 500 na 1 000 hodín.

So zavedením vynálezu nie sú vo výrobnom sektore spojené nákladné investície a nevyžaduje sa ani podstatnejšia zmena v oblasti výrobných režimov používaných pri výrobe komerčných polymérov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Stabilizovaný polyetylén vyznačujúci sa tým, že obsahuje 97 až 99 % hmot. polyetylénu s obsahom 0,1 až 0,2 % hmot. antioxidantov ako je 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol alebo fenyl-etyl-fenyl-fosfit a 1 až 3 % hmot. očkovaného polyetylénu obsahujúceho naviazaný UV stabilizátor zo skupiny látok zahrnujúcich sekundárne alicyklické amíny so stericky bráneným atómom dusíka ako je 1,7-bis(3,3,5,5-tetrametyl-4-aza-cyklohexyl)-2-oxo-1,7-diazaheptán alebo dispiro(5,1,5,3)-7,15-diazaheptadekán v množstve 0,20 až 0,36 % hmot. vzťahnuté na celú hmotnosť materiálu.