



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262221

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 J 3/28

(22) Přihlášeno 08 06 87

(21) (PV 4153-87.C)

(40) Zveřejněno 15 07 88

(45) Vydáno 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

KŘEMENÁK LUBOMÍR ing., PEŠTA PAVEL ing., LITVÍNŮV

(54) Způsob stabilizace lineárního polyetylenu a jeho kopolymerů s propylenem a 1-butenem pevnými stabilizátory a zařízení k provádění tohoto způsobu

1

2

Způsob stabilizace lineárního polyetylenu a jeho kopolymerů s propylenem a 1-butenem pevnými stabilizátory spočívá v tom, že se v časovém úseku 1 až 20 minut připraví diskontinuálně předsměs práškového polyetylenu a pevného stabilizátoru o koncentraci 1 až 20 % hmot. stabilizátoru a tato předsměs se potom dávkuje před granulací do proudu práškového polyetylenu v hmotnostním poměru 1 : 2 až 1 : 100. Zařízení k provádění způsobu sestává z dávkovacích jednotek, přičemž na jednu z dávkovacích jednotek je napojena jednotka pro přípravu předsměsi polyetylenového prášku a stabilizátoru, která zahrnuje váhu s podavačem polyetylenového prášku a mísič pro přípravu uvedeného předsměsi a mísič je napojen na zásobník uvedeného předsměsi.

Vynález se týká způsobu stabilizace lineárního polyetylénu a jeho kopolymerů s propylenem a 1-butenem pevnými stabilizátory, který zajišťuje homogenní obsah stabilizační složky ve výsledném polymeru, a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Komerčně vyráběný polyetylén se dodává na trh většinou ve formě granulí, obsahujících vedle základního polymeru též určitá množství přísad, zejména stabilizátorů a případně dalších aditiv. Koncentrace stabilizátorů se obvykle pohybuje v rozmezí od přibližně 0,01 % hmot. do přibližně 0,2 % hmot. Stabilizátory jsou buď kapalné, nebo pevné sypké látky, které polymeru poskytují zpracovatelskou a dodatečnou stabilitu vůči oxidaci, případně proti UV záření. Pevné stabilizátory se do polymerního prášku přidávají zásadně předtím, než se polymer roztaví ve vyhřívaném mixéru nebo extrudéru granulační linky. Pro přidávání pevných stabilizátorů do práškového polymeru se používají v zásadě dva způsoby. První spočívá v kontinuálním dávkování daného stabilizátoru přímo do proudu polymeru nebo do násypky mixéru nebo extrudéru granulační linky v žádaném poměru k polymernímu prášku a druhý způsob spočívá v nanášení stabilizátoru na částečně natavené částice polymerního prášku ve vysokootáčkových mísičích. Nevýhodou prvního způsobu je nízká homogenita zpracování stabilizátoru do polymeru, která je daná malým hmotnostním poměrem stabilizátoru a polymerního prášku, pohybujícím se obvykle od přibližně 1 : 10 000 do přibližně 1 : 500. Nevýhodou druhého způsobu je vysoká energetická náročnost a vysoké pořizovací náklady.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se ze základního polymerního prášku a daného typu pevného stabilizátoru připraví v časovém intervalu 1 až 20 minut na diskontinuálním mísiči v podstatě homogenní předsměs o koncentraci 1 až 20 % hmot. stabilizátoru a tato předsměs se potom dávkuje oddělenou dávkovací jednotkou přímo do proudu polymerního prášku nebo do násypky mixéru nebo extrudéru granulační linky v hmotnostním poměru 1 : 2 až 1 : 100 vzhledem k polymernímu prášku, přičemž poměr dávkovaných množství předsměsi stabilizátoru a polymerního prášku závisí na koncentraci předsměsi a na požadovaném výsledném obsahu stabilizátoru v granulátu.

Podstata zařízení pro stabilizaci polyetylénu a jeho kopolymerů práškovými pevnými stabilizátory spočívá v tom, že sestává z dávkovacích jednotek, přičemž na jednu z dávkovacích jednotek je napojena jednotka pro přípravu předsměsi stabilizátoru s polymerním práškem, která zahrnuje váhu s podavačem polyetylénového prášku a mísič pro přípravu předsměsi polyetylénového prášku a pevného stabilizátoru a mísič je napojen na zásobník uvedené předsměsi. Zařízení

dále obsahuje příslušné armatury a ovládací a regulační členy. Nejvýhodnějším typem podavače je buď šnekový, nebo rotační podavač, nejvýhodnějším typem mísiče je pásový mísič se dvěma protiběžnými šroubovicemi, nejvýhodnějšími typy dávkovačů jsou kontinuální šnekové dávkovače s automatickou regulací dávkovaného množství.

Výhodou postupu a zařízení podle vynálezu je možnost dosažení v podstatě rovnoměrného obsahu pevných stabilizátorů ve výsledném granulátu lineárního polyetylénu a jeho kopolymerů s propylenem a 1-butenem. Dalšími výhodami jsou malá energetická náročnost, nízké investiční náklady, flexibilita a aplikovatelnost na v podstatě všechny postupy výroby polyetylénu, při kterých se poloprodukt lineárního polyetylénu získává ve formě prášku.

Vynález je ilustrován obrázkem 1. Obrázky 2 a 3 ilustrují zlepšenou termooxidací stabilitu polyetylénu stabilizovaného způsobem podle vynálezu; podrobně budou vysvětleny v příkladu 3.

Na obrázku 1 je popsáno zařízení k provádění způsobu podle vynálezu. Současně je šrafovaně vyznačeno zařízení podle dosavadního stavu techniky, sestávající z dávkovacích jednotek polymerního prášku 8, na které jsou napojeny zásobníky prášku 2 a z dávkovače stabilizátoru 11, přičemž separátní proudy prášku z dávkovacích jednotek 8 a stabilizátoru z dávkovací jednotky 11 jsou vedeny do násypky 9 vyhřívaného mixéru 10.

Zařízení podle vynálezu popsané na obrázku 1 sestává ze šnekového podavače 3, průtočné váhy 4, mísiče 5 se vstupním otvorem 12 a spodním výstupním zařízením 13, zásobníku předsměsi 6, dávkovacích jednotek předsměsi 7 a polymerního prášku 8 a příslušných armatur. Polymerní prášek se odebírá ze zásobníku 1 a šnekovým podavačem 3 se nadávkuje do průtočné váhy 4 požadované množství prášku. Navážené množství prášku se přepustí do diskontinuálního mísiče 5, do kterého se zároveň přidá vstupním otvorem 12 předem odvážené množství pevného stabilizátoru. Po promísení polymerního prášku se stabilizátorem se vzniklá předsměs přepustí otevřením spodní výpusti mísiče 13 do zásobníku předsměsi 6. Dávkovací jednotka 7 slouží pro dávkování předsměsi, dávkovací jednotky 8 dávkují polymerní prášek, případně reggranulát, ze zásobníků 2. Polymerní prášek z dávkovacích jednotek 8 a předsměs z dávkovací jednotky 7 jsou zaváděny v příslušném hmotnostním poměru do násypky 9 vyhřívaného mixéru 10, kde dochází k roztavení směsi a k následné granulaci v granulačním extrudéru.

Na obrázku 2 je zachycena závislost indexu toku na době zdržení v plastometru u polyetylénu stabilizovaného podle dosavadního stavu techniky a na obrázku 3 je za-

chycena stejná závislost pro polyetylén stabilizovaný způsobem podle vynálezu.

Příklad 1

V tomto příkladu je dokumentován rovnoměrnější obsah stabilizátoru v granulátu lineárního polyethylénu při použití způsobu a zařízení podle vynálezu oproti způsobu podle dosavadního stavu techniky. Jako práškový polyetylén byl použit kopolymer etylénu s 1-butenem o indexu toku (190 °C, 21,2 N), 0,16 g/10 min. a o hustotě 0,952 g . cm⁻³; jako pevný stabilizátor byl použit tetrakis[metylen-3-(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenylpropionát)]-metan.

Cílová koncentrace stabilizátoru ve výsledném granulátu byla 0,20 % hmot.

Výsledky jsou shrnuty v tabulce 1. Způsob

stabilizace A uvedený v této tabulce znamená způsob podle dosavadního stavu techniky spočívající v přímém dávkování stabilizátoru do proudu polymerního prášku v hmotnostním poměru 6 kg stabilizátoru/2 994 kilogramů prášku. Způsob stabilizace B znamená způsob podle vynálezu, kdy byla nejprve připravena předsměs polyetylenového prášku o koncentraci 2 % hmot. stabilizátoru a tato předsměs byla potom dávkována do proudu polyetylenového prášku v hmotnostním poměru 300 kg předsměsi/2 700 kg polymeru. V obou případech byla výsledná směs práškového polyethylénu a stabilizátoru granulovaná, přičemž byly odebrány v 1 hod. intervalech vzorky výsledného produktu a ve vzorcích byl stanovován obsah stabilizátoru IČ spektroskopii při 1 740 cm⁻¹.

Tabulka 1

Obsah stabilizátoru, % hmot.

Způsob stabilizace A	0,12	0,20	0,33	0,04	0,15	0,11
Způsob stabilizace B	0,22	0,18	0,19	0,20	0,18	0,21

Z výsledků vyplývá, že při použití způsobu stabilizace a zařízení podle vynálezu se dosahuje výrazně lepší homogenity obsahu stabilizátoru ve výsledném produktu.

Příklad 2

V tomto příkladu bylo postupováno stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že polymerem byl homopolymer etylénu o indexu

toku 6,0 g/10 min. a o hustotě 0,962 g . cm⁻³, ve způsobu stabilizace podle dosavadního stavu techniky byl poměr dávkování pevného stabilizátoru a polymerního prášku 0,45 kg/3 000 kg a ve způsobu stabilizace podle vynálezu byla připravena předsměs o koncentraci 1 % hmot. stabilizátoru, která byla dávkována v hmotnostním poměru 450 kilogramů předsměsi/2 550 kg polymerního prášku. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2

Obsah stabilizátoru, % hmot.

Způsob stabilizace A	0,005	0,30	stopy	0,012	0,001	0,025
Způsob stabilizace B	0,011	0,018	0,017	0,015	0,013	0,016

Z výsledků je opět zřejmé, že i v tomto koncentračním rozmezí, kdy cílový obsah stabilizátoru byl 0,015 % hmot., je homogenita obsahu pevného stabilizátoru ve výsledném produktu mnohem lepší při použití způsobu stabilizace podle vynálezu.

Příklad 3

V tomto příkladu se dokumentuje vyšší termooxidační stabilita granulátu lineárního polyethylénu stabilizovaného způsobem podle vynálezu. Pro účely srovnání byly vzaty dva vzorky polyethylénu připraveného podle příkladu 1. Vzorek A byl připraven způsobem A podle příkladu 1 a vzorek B byl připraven způsobem B podle příkladu 1. Oba vzorky navíc obsahovaly přibližně 0,20 proc. hmot. kapalného stabilizátoru trisnonylfenylfosfitu, který byl dávkován v pro-

vedení tohoto příkladu pomocí zubového čerpadla do vstupu vyhřívaného mixéru granulární linky.

Termooxidační stabilita obou vzorků byla stanovována na základě měření indexu toku při teplotách 190 °C a 230 °C v závislosti na době zdržení v plastometru. Byl použit standardní plastometr, postup stanovení byl v souladu s ČSN 640 861, přičemž doba zdržení se pohybovala od 3 do 30 minut. Výsledky jsou zachyceny v obrázcích 2 a 3. Obrázek 2 znázorňuje křivky závislosti indexu toku při teplotách 190 °C a 230 °C na době zdržení v plastometru pro granulát A stabilizovaný způsobem podle dosavadního stavu techniky (postup A v příkladu 1), zatímco obrázek 3 představuje stejnou závislost pro granulát B stabilizovaný způsobem podle vynálezu (postup B v příkladu 1).

Z obrázků 2 a 3 vyplývá, že při teplotě 190 °C je hodnota indexu toku u obou vzorků prakticky nezávislá na době zdržení v plastometru v daném časovém úseku. Naproti tomu při teplotě 230 °C, která zhruba odpovídá praktickým zpracovatelským teplotám např. při výrobě fólií, je u vzorku A pozorován silný pokles indexu toku s dobou zdržení až do zhruba 15 minut, daný síťováním polyetylenu vlivem oxidace, následovaný vzrůstem této hodnoty vlivem probíhajících destrukčních reakcí. U vzorku B, stabilizovaného způsobem podle vynálezu (obrázek 3) je křivka závislosti indexu toku 230 °C na době zdržení výrazně plošší, což znamená, že vliv síťovacích a destrukčních reakcí byl u tohoto vzorku eliminován díky lepšímu rozptýlení stabilizátoru ve hmotě.

Příklad 4

V tomto příkladu bude dokumentován příz-

nivý vliv lepšího rozptýlení pevného stabilizátoru při použití způsobu podle vynálezu na zpracovatelnost lineárního polyetylenu.

Granuláty A a B podle příkladu 3 byly zpracovány na vytlačovacím stroji pro výrobu tubulární rozfukované fólie (Ø šneku 30 mm, kruhová vytlačovací hlava 45 × 0,45 milimetru) při teplotě taveniny zhruba 230 stupňů Celsia a výkonu zhruba 5 kg/h. Při rozfukovacím poměru 1 : 2,5 a tloušťce fólie 30 mikrometrů byl vizuálně hodnocen vzhled fólie a při jednosměrné orientaci fólie na tloušťku 10 mikrometrů byl zaznamenán počet děr za jednu hodinu (postup používaný pro hodnocení fóliových materiálů). Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3

Vzorek	vizuální hodnocení fólie	počet děr/1 hod.
A	nehomogenní struktura	8
B	čistá fólie	0

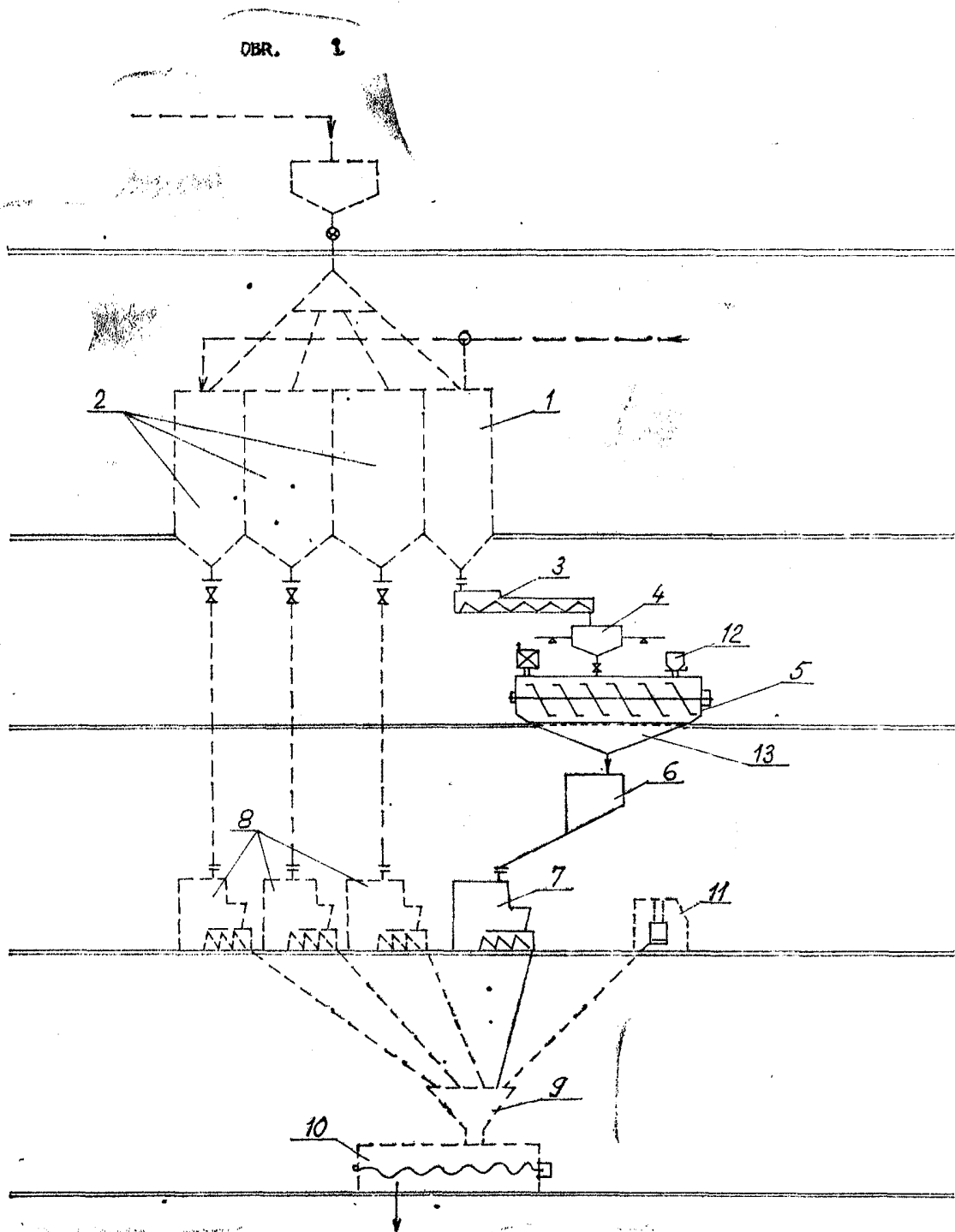
Z výsledků uvedených v tabulce vyplývá, že homogenní rozptýlení pevného stabilizátoru u vzorku B stabilizovaného podle vynálezu mělo pozitivní vliv jak na zpracova-

telnost, hodnocenou počtem děr při zkoušce orientovatelnosti, tak na vizuální vlastnosti fólie.

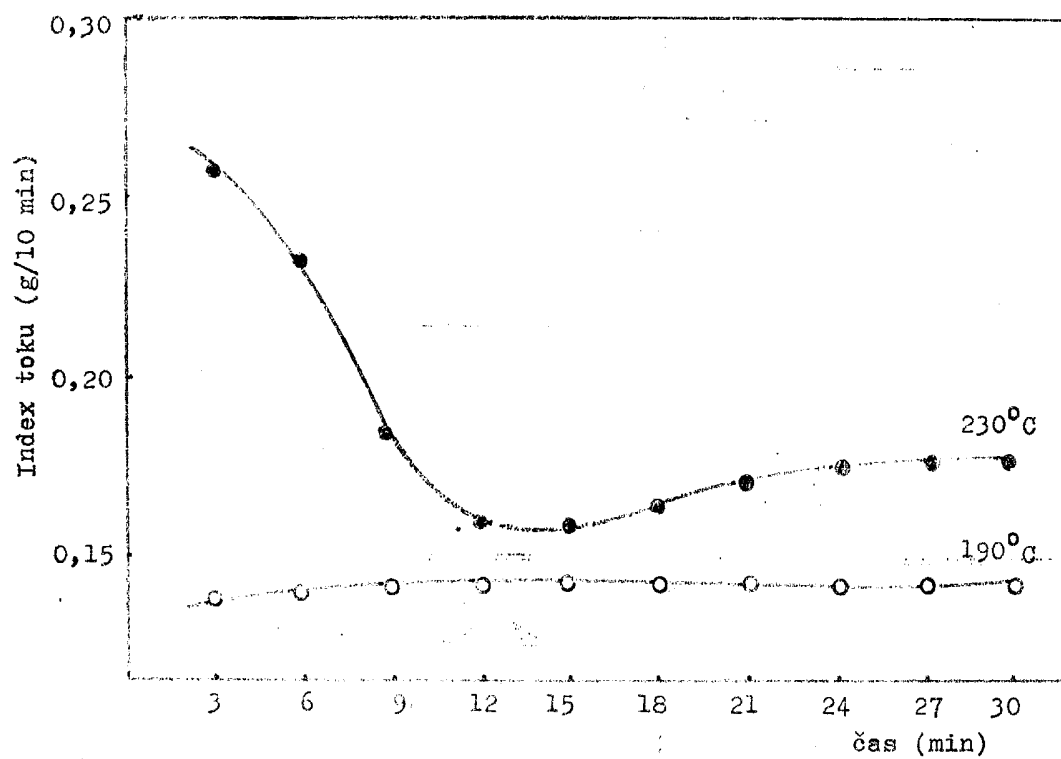
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob stabilizace lineárního polyetylenu a jeho kopolymerů s propylenem a 1-butenem pevnými stabilizátory vyznačující se tím, že se diskontinuálně připraví předsměs práškového polyetylenu s pevným stabilizátorem o koncentraci 1 až 20 % hmotnostních stabilizátoru v časovém intervalu 1 až 20 minut a tato předsměs se před granulací polyetylenu dávkuje do proudu práškového polyetylenu ve hmotnostním poměru 1 : 2 až 1 : 100.

2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1 vyznačující se tím, že sestává z dávkovacích jednotek (7, 8), přičemž na jednu z dávkovacích jednotek (7) je napojena jednotka pro přípravu předsměsi práškového polyetylenu a pevného stabilizátoru, která zahrnuje váhu (4) s podavačem polyetylenového prášku (3) a mísič (5), který je napojen na zásobník (6) uvedené předsměsi.



OBRÁZEK 2



OBRÁZEK 3

