



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210193

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 05 06 80
(21) (PV 3963-80)

(40) Zveřejněno 30 04 81

(45) Vydáno 15 06 83

(51) Int. Cl.³
C 08 L 23/12

(75)

Autor vynálezu

RYŠAVÝ DRAHOMÍR ing. CSc., KUNZ MILAN ing., BRNO,
REZEK VĚNEK ing., MOST, JELÍNEK JAROMÍR ing., CHLÁDEK JAROMÍR ing.,
LITVÍN OV a KLIMEŠOVÁ JITKA ing., MOST

(54) Polypropylen odolný proti teplé vodě

Polypropylen odolný proti tepelné vodě, stabilizovaný synergickou směsí fenolických antioxidantů, fosfitů a esterů kyseliny thiodipropionové. Použití těchto stabilizátorů v hmotnostním poměru 3:1:4 snižuje vypírání stabilizátorů z polymeru a umožňuje dlouhodobou účinnost synergické kombinace.

Vynález se týká polypropylenů odolných proti teplé vodě. Polypropylen se svou vysokou tvarovou stálostí při teplotách okolo 100 °C může být použit pro výrobu nádrží a potrubí na vroucí vodu. U předmětů dlouhodobé spotřeby se však nepříznivě projevuje degradace polyolefinických řetězců dlouhodobým působením tepla a kyslíku. Známé stabilizační systémy nejsou dostatečně účinné, protože působením horké vody dochází k extrakci stabilizátorů z polymeru.

Z toho důvodu se pro stabilizaci polypropylenů určeného pro výrobky přicházející ve styk s horkou vodou navrhuje speciální stabilizátory se sníženou vypírátelností.

Tak v japonském patentu č. 7 333 632 je navrženo použití metyléndisalicilové kyseliny a jejích solí, v japonském patentu č. 7 318 098 a belgickém patentu č. 847 034 derivátů triazinu, v americkém patentu č. 3 878 266 kombinace tetrabismetylenfenolpropionátu a dialkylcínmaleátu a belgickém patentu č. 874 419 substituovaných alkylhydrochinonkarbonátů.

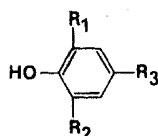
Společnou nevýhodou všech těchto řešení je použití speciálních, těžko dostupných a drahých stabilizátorů, které navíc nejsou v některých případech zdravotně nezávadné a nevyhovují pro výrobky, které přicházejí ve styk s potravinami.

Při studiu faktorů, které ovlivňují difúzi stabilizátorů uvnitř polymerní matrice a jejich extrakci vodou a popřípadě jinými rozpouštědly, se překvapivě ukázalo, že tuto difúzi a tím rychlost vypírání ovlivňuje nejen struktura stabilizátorů a jejich zakotvení v polymerní matici, ale též přítomnost dalších látek v soustavě.

Těmito látkami mohou být i další stabilizátory používané v synergických směsích. Tyto stabilizátory se mohou, jsou-li přítomny v nevhodných poměrech, vzájemně vytěsňovat z polymerní matrice. Z tohoto důvodu obvyklé synergické směsi selhávají, protože přídavek druhého, popřípadě třetího stabilizátoru v nevhodném poměru místo očekávaného zvýšení stability působí vytěsnění prvního stabilizátoru z polymerní matrice a tím snižuje celkovou stabilitu.

Ukázalo se také, že v určitých vzájemných poměrech se stabilizátory z polymeru nevytěsňují, ale naopak snižuje se extrahovatelnost jednotlivých složek směsi, takže lze stabilizovat polypropylen proti účinku horké vody i kombinacemi běžných komerčních stabilizátorů.

Předmětem vynálezu je polypropylen odolný proti teplé vodě, stabilizovaný synergickou směsí fenolických antioxidantů, fosfitů a esterů kyseliny thiodipropionové, který obsahuje 0,7 až 0,9 hmotnostního % směsi tvořené 0,27 až 0,34 hmotnostního % fenolického stabilizátoru, jako je ester 2-(3,5 diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s pentaerytritolem, bis[2-terc.butyl-4-metyl-6-(3-terc.butyl-5-metyl-2-hydroxybenzyl)fenyl]tereftalát nebo substituované fenoly obecného vzorce



kde R_1 a R_2 je metyl nebo terc.butyl,

R_3 je vodík nebo oligomer propylenů, 0,09 až 0,12 hmotnostního % tris(nonylfenyl)fosfitu nebo tris(1-fenyleter)fosfitu a 0,36 až 0,45 hmotnostního % distearylthiodipropionové nebo dilaurylthiodipropionové kyseliny a 0,1 až 0,3 hmotnostního % stearátu vápenatého na 100 hmotnostních % polypropylenů.

Synergická směs obsahující fenolické antioxidanty, fosfity a estery kyseliny thiodipropionové v hmotnostním poměru 3:1:4 má minimální extrahovatelnost, zvýšení obsahu fosfitu

nebo esteru thiodipropionové směsi vede k prudkému zvýšení extrahovatelnosti stabilizátorů z polymerní matrice. Případné zvýšení podílu fenolických antioxidantů není účelné, protože cena fenolických antioxidantů převyšuje cenu fosfitů i esterů thiodipropionové kyseliny a případné snížení extrahovatelnosti by nebylo úměrné vynaloženým nákladům.

Cílem vynálezu bylo připravit polypropylen odolný proti teplé vodě obsahující jen komerčně dostupné a vyzkoušené stabilizátory. Přitom byla sledována možnost jejich vzájemné náhrady. Tak bylo zjištěno, že jsou ekvivalentní fenolické antioxidanty ester 2(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s pentaerytritolem, bis(2-terc.butyl-4-metyl-6-(3-terc.butyl-5-metyl-2-hydroxybenzyl)fenyl)tereftalát a substituované fenoly, jako je 2,6-diterc.butyl-4-oligopropylfenol nebo 2,6 dimetyl-4-oligopropylfenol, fosfity tris(nonylfenyl)fosfit a bis(1-fenyletyl)fosfit, dilauryl a distearylester kyseliny thiodipropionové.

Polypropylen odolný proti teplé vodě podle tohoto vynálezu se připraví obvyklým způsobem, který lze charakterizovat například tímto postupem:

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

Masterbatch se ze zásobníku 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 masterbatchem, jednak s kapalnými stabilizačními přísadami, které se dávkuje čerpadlem přímo ze zásobníků do mísiče. Intenzivní mixér homogenizuje všechny komponenty směsi a roztaví směs působením střížných sil i vnějšího tepla pláště mixéru na taveninu, která teče přepadem do jednošnekového extrudéru, ve kterém dosáhne teploty 200 až 280 °C. Tavenina je šnekem přetlačena přes řadu sít, vstupuje do hubice extrudéru a jejími otvory prochází pod vodu. Tuhnoucí polymer je těsně pod hlavou extrudéru sekán 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 svažují.

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

Použité zkratky:

FS 1 ester 2(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s pentaerytritolem,
 FS 2 bis[2-terc.butyl-4-metyl-6(3-terc.butyl-5-metyl-2-hydroxybenzyl)fenyl]tereftalát,
 FS 3 je 2,6-diterc.butyl-4-oligopropylfenol,
 FS 4 je 2,6-dimetyl-4-oligopropylfenol,
 Fosfit 1 je tris(nonylfenyl)fosfit,
 Fosfit 2 je tris(1-fenyletyl)fosfit,
 DSTDP je distearylthiodipropionát,
 DLTPD je dilaurylthiodipropionát.

P ř í k l a d 1

Z polypropylenu, ke kterému bylo při zpracování přidáno 0,8 % stabilizační směsi a 0,25 % stearátu vápenatého jako mazadla, byly vylišovány pásy o tloušťce 0,5 mm. Extrahova-

telnost stabilizátorů se sledovala v destilované vodě při teplotě 95 °C po dobu 140 dnů obvyklými analytickými metodami. Termooxidační stabilita byla určena dobou vzniku prvních trhlinek na zkušebních vzorcích, které byly zasunuty do otevřených zkumavek, vyhřívaných trvale v hliníkovém bloku na 150 °C. Doba extrakce DE ve dnech je doba extrakce vodou teplotou 95 °C, po které došlo k poklesu termooxidační stability na čtyři pětiny původní hodnoty.

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulkách 2 až 3.

T a b u l k a 1:

Extrahovatelnost jednotlivých stabilizátorů v závislosti na složení stabilizační směsi

FS 1		DSTDP		fosfit 1		celkem		%	DE dnů
A %	B %	A %	B %	A %	B %	A %	B %		
0,3	0,28	0,4	0,35	0,1	0,08	0,8	0,71	11,2	164
0,2	0,11	0,4	0,2	0,2	0,13	0,8	0,44	45,0	112
0,2	0,12	0,5	0,25	0,1	0,08	0,8	0,45	43,8	108
0,1	0,07	0,4	0,2	0,3	0,17	0,8	0,45	43,5	104

A - koncentrace stabilizátoru před extrakcí,

B - koncentrace stabilizátoru po extrakci při 95 °C po době 140 dnů,

% - procentní úbytek souhrnné koncentrace stabilizační směsi.

T a b u l k a 2:

Extrahovatelnost jednotlivých stabilizátorů v závislosti na složení stabilizační směsi

fenol stab. 3		DSTDP		fosfit 2		celkem		%	DE dnů
A %	B %	A %	B %	A %	B %	A %	B %		
0,3	0,27	0,4	0,34	0,1	0,08	0,8	0,69	13,7	172
0,2	0,12	0,4	0,21	0,2	0,12	0,8	0,45	43,7	117
0,2	0,14	0,5	0,24	0,1	0,07	0,8	0,45	43,7	114

T a b u l k a 3:

Extrahovatelnost jednotlivých stabilizátorů v závislosti na složení stabilizační směsi

FS 3		DSTDP		fosfit 2		celkem		%	DE dnů
A %	B %	A %	B %	A %	B %	A %	B %		
0,3	0,28	0,4	0,35	0,1	0,08	0,8	0,71	11,2	161
0,2	0,12	0,5	0,22	0,1	0,08	0,8	0,42	47,5	123
0,1	0,08	0,4	0,19	0,3	0,16	0,8	0,43	46,2	107

P ř í k l a d 2

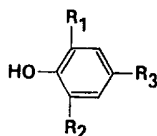
Byla ověřována možnost vzájemné zaměnitelnosti stabilizátorů stanovením doby extrakce různých stabilizačních směsí, obsahujících 0,3 % fenolického stabilizátoru, 0,1 % fosfitu a 0,4 % diesteru kyseliny dithiopropionové. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

T a b u l k a 4: Doba extrakce různých stabilizačních směsí

0,4 %	0,1 %	0,3 %	DE dnů
FS 2	DSTDP	fosfit 1	157
FS 4	DSTDP	fosfit 2	175
FS 1	DLTDP	fosfit 2	169
FS 4	DLTDP	fosfit 1	171

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Polypropylen odolný proti teplé vodě, stabilizovaný synergickou směsí fenolických antioxidantů, fosfitů a esterů kyseliny thiodipropionové, vyznačený tím, že obsahuje 0,7 až 0,9 hmotnostního % stabilizační směsí tvořené 0,27 až 0,34 hmotnostního % fenolického stabilizátoru, jako je ester 2-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s pentaerythritolem, bis/2-terc.butyl-4-metyl-6-(3-terc.butyl-5-metyl-2-hydroxybenzyl)fenyl/tereftalát nebo substituované fenoly obecného vzorce



kde R_1 a R_2 je metyl nebo terc.butyl,

R_3 je vodík nebo oligomer propylenu, 0,09 až 0,12 hmotnostního % tris(nonylfenyl)fosfitu nebo tris(1-fenyletyl)fosfitu a 0,36 až 0,45 hmotnostního % distearylthiodipropionátu nebo dilaurylthiodipropionátu, 0,1 až 0,3 hmotnostního % stearátu vápenatého na 100 hmotnostních % polypropylenu.