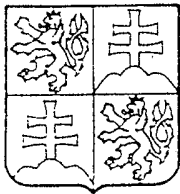


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 177

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 L 23/06
C 08 K 5/10
C 08 K 3/04

(21) PV 7965-88.L

(22) Přihlášeno 05 12 88

(40) Zveřejněno 12 01 90

(45) Vydáno 25 07 91

(75) Autor vynálezu

SEDLÁŘ JIŘÍ ing. CSc., BRNO
BALABÁN LUBOŠ ing. CSc., LELEKOVICE
TOCHÁČEK JIŘÍ RNDr. CSc., BRNO
LEGEZA VASIL ing.,
PEŠTA PAVEL ing., LITVÍNOV

(54)

Polyetylen obsahující saze

(57) Aby se zabránilo vzniku zápachajících látek, které se vyplavují do vody a znehodnocují ji, ve směsích polyethylenu se se saze, stabilizují se tyto směsi 0,02 až 0,5 % hmotnostními 4,4'-thio-bis (6-terc. butyl-3-metylfenolu) a 0,02 až 1 % hmotnostních monoesterů glycerolu s alifatickými monokarboxylovými kyselinami s 8 až 20 uhlíkovými atomy.

Vynález se týká lineárního polyetylénu obsahujícího saze pro tvarované výrobky určené pro styk s pitnou vodou a potravinami.

Pro zlepšení zpracovatelských a užitných vlastností se k polyetylénu přidávají nejrozličnější přísady a plniva. Jednou z často používaných přísad jsou saze, které zlepšují fotooxidační stabilitu polyetylénu, což je zvláště využíváno při výrobě granulátů určených pro vytlačování rour a vstřikování fitinků, které jsou stále častěji používány místo kovového potrubí pro zřizování vodovodů a plynovodů.

Vedle inhibičního účinku na fotooxidační degradaci polyetylénu vykazují saze současně katalytický účinek na termooxidační degradaci při teplotách kolem 200 °C, a to především proto, že na jejich povrchu, který dosahuje řádově 100 až 1 000 m²/g je sorbováno značné množství vzdušného kyslíku. Signály elektronové paramagnetické rezonance potvrzují, že saze obsahují rovněž značné množství nepárových elektronů, které jsou sice převážně delokalizovány po složitých konjugovaných systémech, avšak mohou současně iniciovat radikálové procesy. Z těchto důvodů je třeba při tvarování polyetylénu stabilizovat polymerní směsi obsahující saze a polyetylén antioxidanty. Pro tento účel jsou používány různě substituované fenoly, fosfity, arylaminy, dialkylsulfidy, diacylthiodipropionáty, jejichž cílem je zabránit degenerované větvené oxidační degradaci polyetylénu.

Tyto látky se dávkuje většinou v koncentracích řádově desetin % hmotnostních a při jakýchkoliv problémech vyplývajících z degračních reakcí bývá snaha zvyšovat koncentrace fenolických antioxidantů, případně synergetických přísad. Vysoké koncentrace nízkomolekulárních stabilizačních přísad nesou s sebou současně rizika zhoršování chuťových a pachových vlastností takto stabilizovaných polymerů. Tyto nežádoucí jevy se přenášejí na finální výrobky, jakými jsou roury, profily, vyfukované nádoby, výrobky získávané lisostříkem, vakuovým tvarováním apod.

Proto je důležité nalézt takové složení stabilizační směsi, která má vysokou inhibiční účinnost, dobře se disperguje v polymeru a příznivě ovlivňuje pachové a chuťové vlastnosti finálních výrobků.

Tyto vlastnosti splňují některé dvousložkové systémy složené z fenolického antioxidantu typu 4,4'-thio-bis (6-terc.butyl-3-metylfenolu) a řady monoesterů glycerolu s vyššími alifatickými monokarboxylovými kyselinami. Tato kombinace umožňuje dokonalou dispergaci stabilizátoru, způsobuje dokonalejší ochranu materiálu během primárního zpracování na granulát, jakož i během vlastního zpracování na finální výrobek. Estery glycerolu a příslušné vyšší alifatické monokarboxylové kyseliny působí dále jako mazadla taveniny během zpracovatelských operací. Obě tyto vlastnosti vedou k výraznému omezení degračních procesů a tím i k omezení tvorby degračních těkavých zplodin, které mají negativní vliv na organoleptické vlastnosti hotového výrobku. Při zkoušení účinnosti těchto látek bylo zjištěno, že účinnost velmi závisí na délce parafinického řetězce. Estery tvořené z glycerolu a karboxylových kyselin obsahujících méně než 6 uhlíkových atomů jsou pro tyto účely prakticky nepoužitelné vzhledem k převažující vysoké polaritě těchto esterů. Zlepšující vlastnosti vykazují estery a jejich směsi, které obsahují alespoň 7 uhlíkových atomů. Technicky nejvýznamnější jsou přitom takové estery a jejich směsi, které ve své molekule obsahují 10 až 20 uhlíků. Tyto látky lze velmi snadno dávkovat v práškovém stavu, což je velkou předností zvláště při přípravě stabilizačních předsměsí, které se připravují mícháním aditiv s práškovými polymery.

Předmětem vynálezu je polyetylén obsahující saze, stabilizátory a další zpracovatelské přísady, který obsahuje 93,5 až 99,8 % hmotnostních vysokohustotního nebo středohustotního polyetylénu, 0,1 až 5 % hmotnostních sazí, 0,02 až 0,5 % hmotnostního 4,4'-thio-bis (6-terc.butyl-3-metylfenolu), 0,02 až 1 % hmotnostních monoesterů glycerolu s alifatickými monokarboxylovými kyselinami s 8 až 20 uhlíkovými atomy.

Polyetylén obsahující saze bez jakéhokoliv zápachu se získá použitím stabilizační

směsi obsahující určitý typ fenolického stabilizátoru a určitý typ mazadla. Technologie výroby uvedeného typu polymerní směsi se provádí tak, že saze jsou vpravovány např. šnekovým podavačem do proudu práškového polymeru aditivovaného cestou premixu 4,4'-thio-bis (6-terc.butyl-3-methylfenolem) a monoestery glycerolu. Směs přichází nejprve do mixéru, dále do extruderu. Při výstupu z extruderu se tavenina polymerní směsi granuluje. Vyrobený granulát se dále používá pro výrobu profilů, rour, případně fittingů extrusí nebo lisostřikem.

Vynález vysvětlí následující příklady. Procenta uvedená v příkladech jsou hmotnostní.

Použité polymery

- A Práškový vysokohustotní polyetylen připravený polymerací ve fluidním loži indexu toku 0,15 g/10 minut
- B Práškový středohustotní polyetylen připravený polymerací ve fluidním loži indexu toku 0,15 g/10 minut

Použitá aditiva

- 1. 4,4'-thio-bis (6-terc.butyl-3-methylfenol)
- 2. 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol
- 3. glycerol monolaurát
- 4. glycerol monostearát
- 5. glycerol monobehenát
- 6. glycerol monoacetát
- 7. glycerol monopropionát
- 8. Technický produkt obsahující jako hlavní složku glycerolmonostearát (Polynol A - extra)
- 9. Stearan vápenatý

Použité saze

- I. Saze Vulcan P o specifickém povrchu 110 m²/g. Výrobek fy Cabot.
- II. Saze Elftex P o specifickém povrchu 115 m²/g. Výrobek fy Cabot.
- III. Saze Chezacarb o specifickém povrchu 1 050 m²/g. Výrobek CHZ Litvínov.
- IV. Saze Nigros I. o specifickém povrchu 115 m²/g upravené 1,5 % hmotnostními sulfidových výluhů z výroby buničiny neutralizovaných kysličníkem vápenatým a hydroxidem sodným na pH 7,5.

Příklady

Z příslušných práškových polyetylenů, aditiv a sazí byly připraveny v Papenmeierově míchačce směsi, které byly vytlačovány dvoušnekovým extruderem Werner - Pfeleiderer a granulovány. 400 g vzorky granulátu byly potom hodnoceny následujícím způsobem:

- 1) 10 g granulátu se navážilo do Erlenmeyerovy baňky objemu 100 cm³, přelilo 50 cm³ čerstvé destilované vody. Směs v baňce uzavřené skleněnou zátkou se míchala skleněným magnetickým míchadlem po dobu 2 hodin při laboratorní teplotě.
- 2) Druhá část granulátu (390 g) se nasypala do Erlenmeyerovy baňky o objemu 1 000 cm³ a uzavřela skleněnou zátkou.

Vlastní organoleptickou zkoušku prováděly nejméně 3 osoby, které ochutnávaly vzorek destilované vody, který byl v kontaktu s granulátem. Čichová zkouška se prováděla s větším vzorkem připraveným podle postupu 2, přičemž vzorek byl v uzavřené nádobě ponechán nejméně 12 hodin.

Výsledek zkoušky byl hodnocen stupněm 1 až 5, přičemž se počítá průměrná hodnota z údajů poskytnutých jednotlivci zúčastněnými na zkoušce.

Stupeň 1 - polymer chuťové i pachově neutrální

5 - nepříjemná chuť či zápach

Výsledky zkoušek uvádí tabulka 1.

Tabulka 1

Příklad	Složení polyetyleny polymer	aditiva	saze	Výsledek organolep- tické zkoušky
1	97,3 % A	0,1 % -1 0,1 % -3	2,5 % I.	1
2	97,4 % B	0,05% -1 0,05% -4	2,5 % II.	1
3	96,9 % A	0,30% -1 0,30% -5	2,5 % III.	1
4	97,3 % A	0,1 % -1 0,1 % -4	2,5 % IV.	1
5	97,3 % A	0,1 % -1 0,1 % -6	2,5 % I.	4 až 5
6	97,3 % B	0,1 % -1 0,1 % -7	2,5 % I.	5
7	97,4 % B	0,1 % -1	2,5 % I.	4
8	97,3 % A	0,1 % -2 0,1 % -4	2,5 % I.	4
9	97,3 % A	0,1 % -1 0,1 % -8	2,5 % IV.	1
10	97,3 % A	0,1 % -1 0,1 % -9	2,5 % I.	4 až 5

Z výsledků uvedených v tabulce 1 vyplývá, že optimálních vlastností granulátů se dosahuje v případě, že polyetyleny byly aditivovány 2 složkovým systémem tvořeným z antioxidantu 4,4'-thio-bis (6-terc.butyl-3-metylfenolu) a monoestery tvořenými z glycerolu a vyšší monokarboxylové kyseliny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polyetylen obsahující saze, stabilizátory a další zpracovatelské přísady, vyznačený tím, že obsahuje 93,5 až 99,8 % hmotnostních vysokohustotního nebo středohustotního polyetyleny, 0,1 až 5 % hmotnostních sazí, 0,02 až 0,5 % hmotnostního 4,4'-thio-bis (6-terc.butyl-3-metylfenolu), 0,02 až 1 % hmotnostní monoesterů glycerolu a alifatickými monokarboxylovými kyselinami s 8 až 20 uhlíkovými atomy.