



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231867

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 L 23/12

/22/ Přihlášeno 14 04 83

/21/ /PV 2678-83/

(41) Zveřejněno 14 05 84

(45) Vydáno 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

RYŠAVÝ DRAHOMÍR ing., KRATOCHVÍL FRANTIŠEK ing., BRNO,
CHLÁDEK JAROMÍR ing., JELÍNEK JAROMÍR ing., LITVÍNOV, ŠABAT RENÉ,
MOST, ŠULC ZDENĚK ing., ŽANOV

(54) Směs polypropylenu a EPDM kaučuku

Vynález se týká stabilizace směsí polypropylenu a elastomerního etylén - propylen-dienového kopolymeru.

Aby tyto směsi měly dobré mechanické vlastnosti, nesmí obsahovat více než 1 hmotnostní % sazí, které nezaručují dostatečnou světelnou stabilitu. Stabilizovaná směs obsahuje 0,15 až 0,30 hmotnostních % směsi fenolických stabilizátorů 2,6 diterc.butyl-4-metyl fenolu a pentaerythrityltetrakis /3,5 diterc.butyl-4-hydroxy-fenyl propionátu v hmotnostním poměru 1:0,6, do 0,25 hmotnostních % 2/2 hydroxy-3 tercbutyl 5 metyl fenyl/ 5 chlorbenzotriazolu nebo 4 hydroxy-4-oktoxybenzofenolu, 0,05 až 0,5 hmotnostních % stearátu vápenatého, 0,4 až 1,2 hmotnostních % dalších pigmentů.

Vynález se týká směsi polypropylenu a elastomerního etylen-propylen-dienového kopolymeru /EPDM kaučuku/.

Výrobky z polymerní směsi polypropylenu a EPDM kaučuku jsou často vystaveny při praktické aplikaci působení slunečního záření. Platí to zejména o automobilových náraznících, vzhledem k tomu, že automobily se nacházejí často po celý rok mimo kryté prostory.

Po všech výrobcích se požaduje, aby si po celou dobu používání zachovaly požadované vlastnosti, které zajišťují jejich správnou funkci. Avšak původní vlastnosti polymerní směsi se velmi rychle zhoršují působením slunečního světla.

Běžně známé postupy k zajištění dostatečné odolnosti plastů a elastomerů vůči škodlivému působení slunečního záření spočívají všude tam, kde výrobky mohou být černé, v přidávku asi 1 až 3 hmotnostních % sazí.

U směsi polypropylenu s EPDM kaučuky však s rostoucí koncentrací sazí prudce klesá termooxidační stabilita materiálu. Jestliže se zvolí taková koncentrace sazí, která nesníží termooxidační stabilitu pod únosnou mez, mají výrobky nedostatečnou odolnost vůči slunečnímu záření.

Tak například při koncentraci sazí 1,2 hmotnostních % mají směsi polypropylenu s EPDM kaučukem pouze jednorocní životnost v klimatických podmínkách střední Evropy. Z toho vyplývá, že je nutno používat vedle malé koncentrace sazí také speciální světelné stabilizační přísady.

Je známo, že nejúčinnější látky patří do skupiny derivátů tetramethylpiperidinu. Jsou označovány zkratkou HALS. Při praktických zkouškách se ukázalo, že tyto světelné stabilizátory, které jsou s polypropylenem velmi dobře snášitelné, účinkem světla nebo tepla migrují z polymerní směsi polypropylen-EPDM kaučuk na povrch výrobků a vzhledově jej tak znehodnocují. Migraci světelných stabilizátorů lze zabránit pouze použitím určitých kombinací termooxidačních a některých typů světelných stabilizátorů.

Předmětem vynálezu je směs polypropylenu a EPDM kaučuku, obsahující saze a případně jiné pigmenty, světelné a termooxidační stabilizátory a mazadla, která obsahují 0,15 až 0,35 hmotnostních % esterů 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidinolu, 0,15 až 0,30 hmotnostních % směsi fenolických stabilizátorů 2,6-diterc-butyl-4-metylfenolu a pentaerytriltetrakis/3,5-diterc-butyl-4-hydroxy-fenylpropionátu/ v hmotnostním poměru 1:0,6 až 1:3, do 0,25 hmotnostních % 2/2'-hydroxy-3'-terc.-butyl-5'-metylfenyl/5-chlorbenzotriazolu anebo 2-hydroxy-4-oktoxybenzofenonu, 0,05 až 0,25 hmotnostních % stearátu vápenatého, 0,4 až 1,2 hmotnostních % sazí a případně do 1 hmotnostního % dalších pigmentů jako je například kysličník titaničitý.

Estery 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidinolu mají mimořádně silný ochranný účinek vůči škodlivému působení slunečního záření. Jejich nevýhodou je vykvétání na povrch předmětů vyrobených ze směsi polypropylen-EPDM kaučuk působením tepla.

Vzhledem k tomu, že například černé nárazníky se v letních měsících vyhřívají na slunci až na teplotu 70 °C, může tato vlastnost ochranné přísady vést ke vzhledovému znehodnocení výrobku.

Proto je nutno volit nižší koncentrace těchto látek a dostatečnou odolnost vůči destrukčnímu účinku UV-složky slunečního záření zajistit kombinací esteru 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidinolu s UV-absorbéry typu 2/2'-hydroxy-3'-terc-butyl-5'-metylfenyl/5-chlorbenzotriazolu nebo 2-hydroxy-4-oktoxybenzofenonu.

Tyto UV-absorbéry samy o sobě nezajišťují požadovanou odolnost výrobků vůči škodlivému působení světla, ale v kombinaci s estery 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidinolu lze dosáhnout potřebné odolnosti.

V případě, že se jako světelný stabilizátor použije směs esterů připravených esterifikací 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidinolu se stearinem, není nutno tuto látku kombinovat s UV-absorbéry bezofenonového nebo benzotriazolového typu.

Aby nedocházelo k vykvétání složek na povrch, musí se vhodně volit také termooxidační složky stabilizační receptury. Této podmínce vyhovuje směs 2,6-di terc-butyl-4-metylfenolu s pentaerytritol-tetrakis /3,5-di terc butyl-4-hydroxy-fenyl propionátu/ v poměru 1:0,6 až 1:3.

Obvykle se používá kombinace fenolického stabilizátoru, například pentaerytrityl tetrakis /3,5-di terc - butyl-4-hydroxy-fenyl propionát/ s estery kyseliny thiodipropionové, a to zpravidla v poměru 1:2 až 3 při souhrnné koncentraci 0,2 až 0,3 hmotnostních %, protože tato směs vykazuje vysoký ochranný účinek vůči termooxidační degradaci.

Je však známo, že estery kyseliny thiodipropionové výrazně snižují fotostabilizační účinek esterů 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidinolu. Vedle toho bylo zjištěno, že při ozařování polymerní směsí polypropylen-EPDM kaučuk nastává vykvétání esterů kyseliny thiodipropionové na povrch výrobků.

Samotný fenolický stabilizátor pentaerytrityl tetrakis /3,5-di terc-butyl-4-hydroxy-fenyl propionát/ nezajišťuje dostatečnou ochranu polymerní směsi vůči termooxidační degradaci, avšak kombinace tohoto fenolického stabilizátoru s 2,6-diterc butyl-4-metylfenolem vykazuje vysokou účinnost jak při teplotách zpracování, tak při podmínkách praktické aplikace hotových výrobků, aniž by přitom docházelo k vykvétání některé ze složek stabilizační směsi na povrch výrobků.

Další složkou stabilizační kombinace je stearát vápenatý, který neutralizuje kyselé složky vznikající při rozkladu polymeračních katalyzátorů a slouží současně jako mazadlo usnadňující zpracování.

Saze dodávají výrobkům požadované černé zbarvení a do určité míry chrání polymerní směs před škodlivým působením slunečního světla. Velikost sazí může příznivě ovlivnit odolnost směsi vůči destruktivnímu působení světla, jak vyplývá z tabulky. Je proto výhodné používat saze o malém průměru částic.

Kysličník titaničitý umožňuje v kombinaci se sazemí a případně též s jinými barevnými pigmenty dosáhnout požadovaného šedočerného odstínu černi.

Směsi je možno připravit následujícím způsobem:

Do mixeru pro přípravu práškového koncentrátu se nadávkuje polypropylen a odvážená množství práškových přísad s výjimkou sazí. Směs se rozmíchá a převede do zásobníků koncentrátu.

Odtud se koncentrát dávkuje do dvoušnekového mísiče, do kterého se současně dávkuje práškový polypropylen bez přísad. Tento intenzivní mixer homogenizuje všechny komponenty směsi a roztaví směs působením střížných sil a tepla na taveninu, která teče přepadem do jednošnekového extruderu, na jehož hlavě se polymer granuluje.

Na dalším zařízení se proud stabilizovaného polypropylenového granulátu smísí s proudem EPDM-koncentrátu a se sazemí a zgranuluje na extruderu.

Vlastnosti jednotlivých přísad a jejich kombinací ukazují následující příklady. Díly a % v příkladech jsou hmotnostní, není-li uvedeno jinak.

Příklad 1

Ke 30 dílům práškového polypropylenu bylo přidáno 100 dílů acetonu, 0,48 dílů sazí o průměru částic 95 μ m, 4 díly jednocentního acetonového roztoku 2,6-ditercetyl-4-metyl fenolu, 4 díly jednocentního acetonového roztoku pentaerythritol tetrakis /3,5-ditercetyl-4-hydroxyfenyl propionátu/ a 6 dílů jednocentní acetonové suspenze Ca-stearátu. Suspenze byla promíchána do odpaření acetonu.

Suchá směs byla převedena do hnětací komory Brabenderova plastografu, do které bylo současně přidáno 10 dílů EPDM koncentrátu. Hnětací komora byla vyhřívána na teplotu 200 °C. Po pěti minutách bylo hnětení přerušeno a obsah hnětací komory převeden do lisu, ve kterém byla při teplotě 250 °C vylisována fólie o tloušťce 0,5 mm.

Z této fólie byly nastříhány pásy o rozměru 40 mm x 10 mm, které byly umístěny v Xenotestu 450 pro sledování průběhu urychleného povětrnostního stárnutí a v sušárně vyhřáté na 70 °C pro sledování vzniku výkvětu působením tepla.

Výsledky hodnocení jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 2 až 17

Směsi číslo 2 až 17 byly připraveny stejným způsobem jako směs číslo 1. V acetonu rozpustné stabilizační přísady byly přidávány ve formě jednocentních roztoků. Ca-stearát byl přidáván ve formě jednocentní acetonové suspenze.

Saze a kysličník titaničitý byly přidávány v odpovídajících počtech dílů přímo do acetonové suspenze práškového polypropylenu. Na 30 dílů práškového polypropylenu bylo přidáno takové množství přísad, aby ve výsledné polymerní směsi třiceti dílů polypropylenu s deseti díly EPDM koncentrátu byla požadovaná /v tab. 1 uvedená/ koncentrace příměsí.

Výsledky hodnocení jsou uvedeny v tabulce 1.

Z naměřených dat vyplývá:

1. Samotné saze, použité v koncentraci 1,2 hmotnostních %, bez přísady světelných stabilizátorů, nechrání dostatečně polymer /směs 1 až 3/.

2. Přítomnost termooxidačního stabilizátoru DSTDP /distearyl-thiodipropionátů/ v koncentraci 0,25 % hmotnostních % se projeví nežádoucím výkvětem na povrchu výrobků /směs 3 a 11/. Přítom se současně výrazně snižuje účinnost světelného stabilizátoru /směs 11 ve srovnání se směsí 7/. Složení termooxidační směsi tedy výrazně ovlivňuje životnost a jakost výrobků.

3. Světelné stabilizátory chrání účinně polymerní směs /směsi 4-17/, avšak pouze námi navržené typy a kombinace světelných stabilizátorů splňují všechny požadavky, kladené na polymerní směs jak z hlediska životnosti, tak z hlediska jakosti povrchu výrobků /směsi 7-10 a 12-17/.

Použitím sazí o malém průměru částí se dosáhne zvýšení stability /směs 8 ve srovnání s 7 a směs 13 ve srovnání se směsí 12/. Rovněž přítomnost kysličníku titaničitého kladně přispívá k odolnosti polymerní směsi vůči degradaci světlem /směs 10 ve srovnání se směsí 8/.

Tabulka 1

Přehled připravených směsí

číslo směsí	saze	TiO ₂	DSTDP	světelný stabilizátor	světelný stabilizátor	IP XEN	výkvět po				
	prům. μm	%	%	%	číslo	%	číslo	%	hodin	ozá- ření	při 70 °C
1	95	1,2	-	-	-	-	-	-	510	-	-
2	9	1,2	-	-	-	-	-	-	595	-	-
3	9	1,2	-	0,25	-	-	-	-	590	+++	-
4	95	0,4	-	-	1	0,3	-	-	2610	+++	-
5	9	0,4	-	-	1	0,2	4	0,2	3050	+++	-
6	95	0,4	-	-	2	0,3	-	-	3450	-	+
7	95	0,4	-	-	2	0,2	4	0,2	3490	-	-
8	9	0,4	-	-	2	0,2	4	0,2	3920	-	-
9	9	0,4	-	-	2	0,2	5	0,2	3510	-	-
10	9	0,4	0,5	-	2	0,2	4	0,2	4045	-	-
11	95	0,4	-	0,25	2	0,2	4	0,2	2680	+++	-
12	95	0,4	-	-	3	0,2	4	0,2	4110	-	-
13	20	0,4	-	-	3	0,2	4	0,2	4770	-	-
14	20	0,4	0,5	-	3	0,2	4	0,2	4850	-	-
15	20	0,4	0,5	-	3	0,3	-	-	4830	-	-
16	20	0,9	-	-	3	0,2	4	0,2	4960	-	-
17	20	0,9	-	-	2	0,2	5	0,2	3680	-	-

Výkvět: velký +++, střední ++, malý +, žádný -

IP_{XEN}: počet hodin ozáření vzorků v Xenotestu 450 do jejich zkřehnutí

Všechny směsi obsahovaly 0,1 % stabilizátoru 6 a 0,1 % stabilizátoru 7.

Specifikace stabilizátorů

číslo	chemický název
1	Polyester kyseliny jantarové s N-beta-hydroxyetyl-tetrametyl-4-hydroxypiperidinem
2	bis/2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidiny/ sebakát
3	Směs esterů připravených esterifikací 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidinolu se stearinem
4	2-/2'-hydroxy-3'-terc. butyl-5-metylfenyl/-5-chlorbenztriazol
5	2-hydroxy-4-oktoxybenzofenon
6	2,6-diterc.butyl-4-metylfenol
7	pentaerythrityl tetrakis /3,5-diterc.-butyl-4-hydroxy-fenyl propionát/

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Směs polypropylenu a EPDM kaučuku obsahující saze a případně jiné pigmenty, světelné a termooxidační stabilizátory a mazadla, vyznačená tím, že obsahuje 0,15 až 0,35 hmotnostních % esterů 2,2,6,6 tetrametyl-4-piperidinolu, 0,15 až 0,30 hmotnostních % směsi fenolických stabilizátorů 2,6-diterc. butyl-4-metylfenolu a pentaerythrityltetrakis/3,5 diterc.butyl-4-hydroxy-fenylpropionátu/ v hmotnostním poměru 1:0,6 až 1:3, do 0,25 hmotnostních % 2/2'-hydroxy-3'-tercbutyl-5'-metylfenyl/-5-chlorbenztriazolu anebo 2-hydroxy-4-oktoxybenzofenolu, 0,05 až 0,5 hmotnostních % stearátu vápenatého, 0,4 až 1,2 hmotnostních % sazí a případně do 1 hmotnostního % dalších pigmentů.