



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261169

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 K 5/07
C 08 K 5/34

(22) Přihlášeno 05 03 87
(21) PV 1455-87.D

(M) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

BALABÁN LUBOŠ ing. CSc., LELEKOVICE, HUPKA LADISLAV ing.,
KNOR ZDENĚK ing., NITRA

(54) Způsob stabilizace lineárního polyetylenu a kopolymerů etylenu s vyššími 1-olefiny

Polymery a kopolymery etylenu s indexem toku 0,01 až 0,70 g/10 minut, určené pro výrobu vyfukovaných předmětů s vysokou pevností se stabilizují proti UV záření pomocí práškového koncentrátu, připraveného sorpcí 1 až 18 % hmotnostních stabilizátorů benzofenonového nebo piperidinového typu, které mají acylové nebo alkoxylové skupiny s minimálně 6 uhlíkovými atomy na práškový polymer daného typu. Tak se nevnaší do polymeru nízkomolekulární podíly jako při použití dosud známých stabilizačních koncentrátů, které snižují pevnost výrobků.

Vynález se týká způsobu stabilizace lineárního polyetylenu a kopolymerů etylenu s vyššími 1-olefiny pomocí stabilizačních koncentrátů.

Výrobky z polyolefinických polymerů jako například polyetylenu, polypropylenu a jejich kopolymerů vykazují velmi nízkou oxidační stabilitu. Proto je třeba je chránit při jejich zpracování na granulát, při zpracování na finální výrobky, stejně tak jako pro jejich budoucí aplikaci. Pro tento účel jsou používány látky:

- a) které reagují s volnými radikály vzniklými na polymerních řetězcích. Do této skupiny stabilizátorů patří například různé substituované fenoly a aminy.
- b) které reagují s hydroperoxydy v polymerním systému. Jsou to například substituované fosfity, estery kyseliny thiodipropionové.
- c) které snižují rychlost iniciace u fotooxidačních reakcí cestou filtrace záření. Jsou to například UV absorbéry typu různě substituovaných benzofenonů, benzotriazolů, popřípadě esterů kyseliny salicylové.
- d) které zhasí excitované stavy molekul (charakteristickými sloučeninami používanými v polymerních systémech jsou nikelnaté sloučeniny).
- e) které inhibují fotooxidační reakce mechanismem uvedeným ad a), b), mezi ně patří sloučeniny typu HALS.

Aditivace těmito sloučeninami se provádí:

- 1) u výrobce polymeru tak, že práškový polymer nebo kopolymer se cestou premixu homogenizuje s příslušnými práškovými stabilizačními přísadami (v případě kapalného aditiva se toto dávkuje přímo do hlavního proudu prášku) a směs se zgranuluje.
- 2) U finálního zpracovatele tak, že granulát se míchá s granulovaným speciálním stabilizačním koncentrátem a vyrábí se finální výrobek.

Výroba speciálních stabilizačních koncentrátů se většinou provádí tak, že lineární nebo rozvětvený polyetylen nebo polypropylen se míchá s příslušnou stabilizační přísadou v množství do 30 % hmot. a granuluje se. Pro tento účel se většinou používají polymerní nosiče o vysokém indexu toku, které zaručují velmi dobrou dispergovatelnost stabilizační přísady ve finálním produktu.

Z některých stabilizačních přísad lze však připravit granulovaný stabilizační koncentrát s obsahem účinné látky řádově pouze několika hmotnostních procent. Je to způsobeno tím, že stabilizační přísada při vyšších koncentracích vykvétá na povrchu granulí stabilizačního koncentrátu a v důsledku toho se stává granulát lepivým, dochází k dodatečné aglomeraci vyrobených granulí, což způsobuje potíže při jejich dávkování.

Snižování koncentrace účinné látky v granulovaném koncentrátu však vede k tomu, že během výroby finálního výrobku je třeba dávkovat několikrát vyšší množství stabilizačního koncentrátu, čímž se zanáší zvláště při zpracování vysokomolekulárních typů polymerů do polymerního systému velké množství nízkomolekulárních polymerů, které nepříznivě ovlivňují mechanické vlastnosti výrobku.

Použití vysokomolekulárních polymerních matic pro výrobu stabilizačních koncentrátů však není řešením, protože granulovaný koncentrát připravený na vysokomolekulárním nosiči se špatně disperguje.

Potřeba vysokomolekulárních typů polyetylenu a kopolymerů stabilizovaných proti vlivu slunečního záření je relativně malá. Stává se proto téměř pravidlem, že výrobce základního granulátu produkuje pouze typ, který obsahuje stabilizační přísady proti vlivu termooxidační degradace a finální zpracovatel, který potřebuje u svých výrobků zvýšenou fotooxidační stabilitu ji zajišťuje cestou stabilizačních koncentrátů přísad určených pro ochranu proti fotodegradaci.

Ukázalo se, že tato cesta je z technického i ekonomického hlediska nejvýhodnější,

protože stabilizační koncentrát je možné dávkovat kontinuálně do proudu základní suroviny, čímž je zaručena i homogenita rozptýlení stabilizátoru ve finálním produktu.

Předmětem vynálezu je způsob stabilizace lineárního polyetylenu a kopolymerů etylenu s 1-olefiny a jejich směsí s ostatními polyolefinickými polymery pomocí stabilizačních koncentrátů obsahujících stabilizátory benzofenonového a piperidinového typu, při kterém se stabilizační přísady mající acylové nebo alkoxylové skupiny s minimálně 6 uhlíkovými atomy, na benzofenonovém nebo piperidinovém jádře, nasorbují v koncentraci 1 až 18 % hmot. na povrch práškového lineárního polyetylenu nebo kopolymeru etylenu s 1-olefiny s indexem toku 0,01 až 0,70 g/10 minut, připraveného na nosičových katalyzátorech, a takto připraveným koncentrátem se stabilizuje v koncentraci 0,5 až 15 % hmot. práškový nebo granulovaný polymer nebo kopolymer etylenu s indexem toku 0,01 až 0,70 g/10 minut, popřípadě jejich směsí s ostatními polyolefinickými polymery, modifikátory, organickými, anorganickými barvivy a jinými zpracovatelskými přísadami, přičemž koncentrace stabilizační přísady ve finálním produktu je v rozmezí 0,04 až 0,5 % hmot.

Výroba finálních produktů podle našeho nového pracovního postupu může být organizována několika alternativními pracovními postupy:

1. Výroba finálního produktu z práškové suroviny a práškového koncentrátu
 - 1.1 U výrobce polymeru se připraví polymerací ve fluidním loži na nosičových katalyzátorech lineární polyetylen nebo kopolymery etylenu s vyššími 1-olefiny v práškovém stavu, do kterých se zamíchají přísady proti termooxidační degradaci. Tato prášková směs se transportuje k finálnímu zpracovateli.
 - 1.2 Část této práškové směsi se vpraví do míchačky (planetové, fluidní aj.) přidá se příslušná stabilizační přísada, v případě potřeby se směs ohřeje a zhomogenizuje.
 - 1.3 K hlavní části práškové směsi uvedené v odstavci 1.1 obsahující stabilizátory proti termooxidační degradaci se přidá práškový stabilizační koncentrát, jehož výroba je uvedena v odst. 1.2, popřípadě se přidají granulovaná nebo prášková barviva, modifikátory a jiné zpracovatelské přísady a ze směsi se na zpracovatelské lince vyfukují duté předměty.
2. Výroba finálního produktu z granulované suroviny a práškového koncentrátu
 - 2.1 Prášková směs uvedená v odst. 1.1 obsahující lineární polyetylen nebo kopolymery etylenu s vyššími 1-olefiny a stabilizační přísady proti termooxidační degradaci se granuluje a transportuje k finálnímu zpracovateli.
 - 2.2 Lineární polyetylen nebo kopolymery etylenu s 1-olefiny v práškovém stavu se vpraví do míchačky, přidá se příslušná stabilizační přísada, v případě potřeby se směs ohřeje a zhomogenizuje.
 - 2.3 K hlavní granulované směsi uvedené v odst. 2.1 obsahující stabilizátory proti termooxidační degradaci se přidá práškový stabilizační koncentrát, jehož výroba je uvedena v odst. 2.2, popřípadě se přidají granulovaná nebo prášková barviva, modifikátory a jiné zpracovatelské přísady a ze směsi se na zpracovatelské lince vyfukují duté předměty.
3. Výroba finálního výrobku ze směsi granulovaných surovin a práškového stabilizačního koncentrátu
 - 3.1 Jako základní suroviny se použije granulované směsi lineárního polyetylenu nebo kopolymerů etylenu s vyššími 1-olefiny, které se smíchají s granulovanými ostatními polyolefinickými polymery, popřípadě s dalšími modifikátory, organickými a anorganickými barvivy a jinými zpracovatelskými přísadami.
 - 3.2 Způsobem uvedeným v odst. 1.2 nebo 2.2 se připraví práškový stabilizační koncentrát.
 - 3.3 Směs granulovaných surovin uvedená v odstavci 3.1 se míchá pomocí dávkovacího zařízení s práškovým stabilizačním koncentrátem uvedeným v odst. 3.2 a na zpracovatelské lince se vyfukují duté předměty.

4. Výroba finálního výrobku ze směsi práškového lineárního polyetylenu, popřípadě práškových kopolymerů etylenu s vyššími 1-olefiny a granulovaných ostatních surovin
- 4.1 Jako základní suroviny je možné použít směsi práškového lineárního polyetylenu, popřípadě kopolymerů etylenu s vyššími 1-olefiny s granulovanými ostatními složkami jako jsou například nízkohustotní polyetylen, barviva, modifikátory a jiné zpracovatelské přísady.
- 4.2 Způsobem uvedeným v odstavcích 1.2 nebo 2.2 nebo 3.2 se připraví práškový stabilizační koncentrát.
- 4.3 Směs práškových a granulovaných surovin uvedených v odst. 4.1 se smíchá pomocí dávkovacího zařízení s práškovým stabilizačním koncentrátem uvedeným v odst. 4.2 a ze směsi se vyfukují duté předměty.

Pracovní postupy uvedené v předcházejících kapitolách je možné s úspěchem realizovat použijeme-li deriváty benzofenonu nebo piperidinu, které obsahují substituent s alespoň 4 lineárně uspořádanými $-CH_2-$ skupinami, a to u derivátů benzofenonu v alkoxy-substituentu, u derivátů piperidinu v acylové skupině. Tyto sloučeniny jsou za normální teploty kapalné nebo vykazují relativně nízké teploty tání, což spolu s částečně nebo zcela lineárně uspořádanými $-CH_2-$ skupinami vysvětluje jejich dobré sorpční vlastnosti na povrchu práškových polyetylenů.

Deriváty benzofenonu a piperidinu, které mají teplotu tání maximálně 120 °C je možné sorbovat na povrchu některých vysokomolekulárních typů práškových polymerů, popřípadě kopolymerů etylenu s propylenem nebo buténem, vyrobených na nosičových katalyzátorech. Takto připravené práškové koncentráty mají oproti granulovaným koncentrátům určité výhody, které lze takto specifikovat:

- a) Koncentráty připravené sorpcí na práškovém vysokomolekulárním polyetylenu nebo jeho kopolymerech lze aplikovat ve vysokomolekulárních lineárních a rozvětvených polyetylenech, kopolymerech a směsích s jinými polymery v libovolných koncentracích, protože polymerní matrice práškového koncentrátu neovlivňuje negativně mechanické vlastnosti finálního výrobku protože je buď identická nebo velmi málo se liší od základního zpracovávaného materiálu.
- b) Polymerní matrice koncentrátu není 2x tepelně namáhána (v případě granulovaného koncentrátu nejprve při jeho výrobě, potom při jeho aplikaci).
- c) Zvláště významná je kombinace zpracovávaných vysokomolekulárních práškových typů vysokohustotních kopolymerů etylenu o velmi nízkých indexech toku řádově v setinách g/10 min, s dodatečnou UV stabilizací práškovým stabilizačním koncentrátem vyrobeným pomocí vysokomolekulárního polymerního nosiče a derivátů benzofenonu nebo piperidinu. Dostáváme materiál vysokých pevností. Tato technologie dovoluje potom snižovat například u vyfukovaných dutých předmětů podstatně tloušťku stěny, což vede k významné úspoře materiálu.
- d) Příprava koncentrátu sorpcí na práškovém polymerním nosiči je méně nákladná než příprava granulovaného koncentrátu extrusí směsi.
- e) Lze je aplikovat do práškových i granulovaných polymerů etylenu a jeho kopolymerů.
- f) Homogenní rozptýlení stabilizační přísady u finálního zpracovatele do celého zpracovávaného objemu granulátu, například ve fluidní míchačce je z technologického hlediska nevýhodné a málo ekonomické.
- g) Homogenní rozptýlení stabilizační přísady u finálního zpracovatele do celého zpracovávaného objemu práškového kopolymeru nebo kopolymeru etylenu ve fluidní míchačce může být sice velmi dokonalé, avšak ekonomicky neúnosné. Zatímco sypná hmotnost granulátů lineárního polyetylenu a jeho kopolymerů se pohybuje od 0,50 do 0,60 g/cm³ u práškových materiálů se snižuje na 0,37 až 0,52 g/cm³. Touto technologií homogenizace by neúměrně narostly homogenizační kapacity u zpracovatelů.

Vynález osvětlí následující příklady. Polymery a kopolymery použité v příkladech jsou polymery a kopolymery etylenu vyráběné ve fluidním loži na nosičových katalyzátorech, s výjimkou polymeru I. & uváděná v příkladech jsou hmotnostní.

Použité stabilizační přísady

- 1 - 2 hydroxy-4-isooktyloxybenzofenon (Lankromark LE 230)
 2 - stearylester-2,2,6,6 tetrametylpiperidinolu
 3 - 2 hydroxy-4-oktyloxybenzofenon (Chimasorb 81)
 4- 2,4 dihydroxy benzofenon

Použité polymery a kopolymery

- Polymer A: Práškový lineární polyetylén připravený na nosičových katalyzátorech o indexu toku 0,02 g/10 min
 Polymer B: Práškový lineární polyetylén připravený na nosičových katalyzátorech o indexu toku 0,62 g/10 min
 Polymer C: Granulovaný lineární polyetylén připravený na nosičových katalyzátorech o indexu toku 0,01 g/10 min
 Polymer D: Granulovaný lineární polyetylén připravený na nosičových katalyzátorech o indexu toku 0,57 g/10 min
 Kopolymer E: Práškový lineární kopolymer etylénu s buténem, obsahující 0,001 % molární buténové složky o indexu toku 0,02 g/10 min
 Kopolymer F: Práškový lineární kopolymer etylénu s buténem, obsahující 4,1 % molární buténové složky o indexu toku 0,61 g/10 min
 Kopolymer G: Granulovaný lineární kopolymer etylénu s propylénem obsahující 0,01 % molární propylénové složky o indexu toku 0,01 g/10 min
 Kopolymer H: Granulovaný lineární kopolymer etylénu s propylénem obsahující 3,95 % molární propylénové složky o indexu toku 0,57 g/10 min
 Polymer I: Rozvětvený polyetylén o indexu toku 0,30 g/10 min, hustoty 921 kg/m³ (Brálen RB 03-23)
 Polymer J: Práškový lineární polyetylén připravený na nosičových katalyzátorech o indexu toku 6 g/10 min

P ř í k l a d 1

Pro vyfukování 50litrových sudů byl použit na lince Voith - Fischer polymer A, který byl stabilizován 3 % práškového stabilizačního koncentrátu připraveného ve fluidní míchačce za použití polymeru A jako polymerního nosiče a 5 % stabilizační přísady 1. Při pádové zkoušce sudy vyhověly. Část vyrobeného sudu byla rozlisována na desku o tloušťce 1 mm a exponována v Xenotestu 450 do prasknutí při ohybu. Životnost desky činila 2 980 hodin.

P ř í k l a d 2

Pro vyfukování 50litrových sudů byl použit na lince Voith - Fischer polymer B, který byl stabilizován 1 % práškového stabilizačního koncentrátu připraveného v míchačce za použití polymeru B jako polymerního nosiče a 7 % roztavené stabilizační přísady 2. Při pádové zkoušce sudy vyhověly. Část vyrobeného sudu byla rozlisována na desku o tloušťce 1 mm a exponována v Xenotestu 450 do prasknutí při ohybu. Životnost desky činila 3 020 hodin.

P ř í k l a d 3

Po vyfukování 10litrových kanystrů byla použita směs polymerů obsahující 49 % typu C, 49 % typu I, která byla stabilizována 2 % práškového stabilizačního koncentrátu, připraveného ve fluidní míchačce za použití polymeru B jako polymerního nosiče a 10 % roztavené stabilizační přísady 3. Část vyrobeného kanystru byla rozlisována na desku o tloušťce 1 mm a exponována v Xenotestu 450 do prasknutí při ohybu. Životnost desky činila 3 100 hodin.

P ř í k l a d 4

Pro vyfukování otevřené 80litrové nádoby byla použita směs polymerů obsahující 49 % typu

D a 49 % typu I a 1 % barvicího koncentráту. Směs byla stabilizována 1 % práškového stabilizačního koncentrátu připraveného v míchačce za použití polymeru B jako polymerního nosiče a 15 % roztavené stabilizační přísady 3. Část vyrobené nádoby byla rozlisována na desku o tloušťce 1 mm a exponována v Xenotestu 450 do prasknutí při ohybu. Životnost desky činila 2 990 hodin.

P ř í k l a d 5

Pro vyfukování 50litrových sudů byl použit na lince Voith - Fischer kopolymer E, který byl stabilizován 5 % práškového stabilizačního koncentrátu připraveného v míchačce za použití kopolymeru E, jako polymerního nosiče a 3 % stabilizační přísady 1. Přesto, že tloušťka stěny sudů byla o 20 % nižší oproti tloušťce při běžné technologii, při pádové zkoušce sudy vyhověly. Část vyrobeného sudu byla rozlisována na desku o tloušťce 1 mm a exponována v Xenotestu 450 do prasknutí při ohybu. Životnost desky činila 3 090 hodin.

P ř í k l a d 6

Pro vyfukování 50litrových sudů byl použit na lince Voith - Fischer kopolymer F, který byl automaticky stabilizován dávkovačem 5 % práškového stabilizačního koncentrátu připraveného ve fluidní míchačce za použití kopolymeru F jako nosiče a 2 % roztavené stabilizační přísady 2. Při pádové zkoušce sudy vyhověly. Část vyrobeného sudu byla rozlisována na desku o tloušťce 1 mm a exponována v Xenotestu 450 do prasknutí při ohybu. Životnost desky činila 2 115 hodin.

P ř í k l a d 7

Pro vyfukování 10litrových kanystrů byla použita směs obsahující 35 % typu G a 50 % typu I, která byla automaticky stabilizována 15 % práškového stabilizačního koncentrátu, připraveného ve fluidní míchačce za použití kopolymeru F jako nosiče a 1 % roztavené stabilizační přísady 3. Část vyrobeného kanystru byla rozlisována na desku o tloušťce 1 mm a exponována v Xenotestu 450 do prasknutí při ohybu. Životnost desky činila 2 965 hodin.

P ř í k l a d 8

Pro vyfukování otevřené 80litrové nádoby byla použita směs obsahující 47 % typu H, 39 % typu I a 10 % EPDM kaučuku a 1 % barvicího koncentrátu. Směs byla automaticky stabilizována dávkovacím zařízením 3 % stabilizačního koncentrátu, připraveného za použití kopolymeru F jako nosiče a 5 % stabilizační přísady 1. Část vyrobené nádoby byla rozlisována na desku o tloušťce 1 mm a exponována v Xenotestu 450 do prasknutí při ohybu. Životnost desky činila 3 515 hodin.

P ř í k l a d 9

Pro vyfukování 50litrových sudů byl použit kopolymer H, který byl automaticky stabilizován dávkovačem 5 % práškového stabilizačního koncentrátu, připraveného ve fluidní míchačce za použití polymeru J jako nosiče a 3 % stabilizační přísady 1. Při pádové zkoušce sudy nevyhověly. Část vyrobeného sudu byla rozlisována na desku o tloušťce 1 mm a v Xenotestu 450 byla exponována do prasknutí při ohybu. Životnost desky se velmi lišila v závislosti na stupni dispergace použité stabilizační přísady.

P ř í k l a d 10

Pro vyfukování 50litrových sudů byl použit kopolymer H, který byl automaticky stabilizován dávkovačem 3 % práškového stabilizačního koncentrátu, připraveného ve fluidní míchačce za použití kopolymeru F jako nosiče a 5 % stabilizační přísady 4. Srovnání stabilizátoru na povrchu práškového nosiče byla nedokonalá, při dávkování vyrobeného koncentrátu docházelo k separaci polymerního nosiče od stabilizační přísady 4. Zkouška musela být předčasně zastavena.

P ř í k l a d 11

Pro vyfukování 50litrových sudů byl použit na lince Voith - Fischer kopolymer G, který byl v celém množství stabilizován ve fluidní míchačce 0,15 % stabilizační přísady 3. Části vyrobeného sudu byly rozlisovány na fólie a měřeny koncentrace stabilizátoru UV spektroskopii. Ukázalo se, že doby potřebné k dokonalému rozmíchání stabilizátoru při takto organizované výrobě jsou ekonomicky neefektivní.

P ř í k l a d 12

Pro vyfukování otevřené 80litrové nádoby byla použita směs polymerů obsahující 49 % typu F a 49 % typu I, 1 % barvicího koncentráту a 1 % práškového stabilizačního koncentráту připraveného za použití kopolymeru F jako nosiče a 5 % přísady 3. Část vyrobené nádoby byla rozlisována na desku tloušťky 1 mm a exponována v Xenotestu 450 do prasknutí při ohybu. Životnost desky činila 3 110 hodin.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob stabilizace lineárního polyetylenu a kopolymerů etylenu s vyššími 1-olefiny a jejich směsí s ostatními polyolefinickými polymery pomocí stabilizačních koncentrátů, obsahujících stabilizátory benzofenonového a piperidinového typu, vyznačený tím, že stabilizační přísady mající acylové nebo alkoxylové skupiny s minimálně 6 uhlíkovými atomy na benzofenonovém nebo piperidinovém jádře se nasorbují v koncentraci 1 až 18 % hmot. na povrch práškového lineárního polyetylenu nebo kopolymeru etylenu s 1-olefiny s indexem toku 0,01 až 0,70 g/10 minut, připraveného na nosičových katalyzátorech a takto připraveným koncentrátem se stabilizuje v koncentraci 0,5 až 15 % hmot. práškový nebo granulovaný polymer nebo kopolymer etylenu s indexem toku 0,01 až 0,70 g/10 minut, popřípadě jejich směsí s ostatními polyolefinickými polymery, modifikátory, organickými, anorganickými barvivy a jinými zpracovatelskými přísadami, přičemž koncentrace stabilizační přísady ve finálním výrobku je v rozmezí 0,04 až 0,5 % hmot.