



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238 531

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 02 84
(21) PV 1050-84

(51) Int. Cl.
C 08 L 23/06

(40) Zveřejněno 16 04 85
(45) Vydáno 01 11 87

(75)
Autor vynálezu

BALABÁN LUBOŠ ing.CSc., LELEKOVICE,
GROSS PETR ing., VRBNO POD PRADĚDEM,
VLÁČIL JAN ing., LIBEREC,
LEGEZA VASIL ing., LITVÍNŮV

(54)

Barevný polyetylen

Světelně stabilizovaný polyetylen pro vstřikované výrobky, obsahující stabilizátory, barviva, popřípadě další zpracovatelské přísady, které kromě základní polymerní složky obsahuje 0,015 až 0,1 % hmot. fenolického antioxidantu, který má terciální butylové skupiny v obou ortopolohách k hydroxylu a v para-poloze skupinu CH_3 nebo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OR}$, kde R je hexadecyl nebo oktadecyl nebo symetrický pentaerythrityl), 0,05 až 0,3 hmot. % fosfitu typu $\text{P}-[\text{O}-\text{Ar}]_3$ kde Ar je fenyl substituovaný v para nebo meta-poloze skupinou hexyl až decyl, s výhodou nonyl, nebo skupinu styryl a 0,1 - 2 % tris (natrium aluminium silikát) natrium sulfidu, popřípadě technického ultramarínu, přičemž poměr koncentrací fenolického antioxidantu: fosfitu: ultramarínu činí 1:4:4 až 1:4:12.

Vynález se týká barevného polyetylenu na vstřikované výrobky stabilizovaného proti vlivům slunečního záření.

Lineární vysokohustotní nebo středohustotní polyetylén, vyráběný polymerací ve fluidním loži na nosičových katalyzátorech, vystavený účinkům slunečního záření a zvýšeným teplotám velmi rychle síťuje a ztrácí tak své původní dobré mechanické vlastnosti.

Aby se těmto nežádoucím jevům zabránilo, přidávají se před granulací do práškového polymeru stabilizační přísady, které chrání polymer buď při vysokých zpracovatelských teplotách, a nebo při expozici slunečnímu záření. Z běžných látek, které jsou používány pro inhibici termooxidační degradace jsou fenoly, fosfity, dialkylsulfidy, aminy, estery kyseliny thiodipropionové. Pro stabilizaci polyetylénu proti účinkům slunečního záření jsou používány deriváty benzofenonu, benzotriazolu, estery kyseliny salicylové a benzoové a některé deriváty piperidinu. Rovněž některé pigmenty vykazují stabilizační účinnost proti účinkům slunečního záření. Z nich nejvýznamnější jsou saze a některé kysličníky kovů s přechodnou valencí, u nichž je jako barevný pigment i stabilizátor použit ultramarin. Nyní se podařilo nalézt novou kombinaci 3 typů stabilizátorů, z nichž jednou složkou je ultramarin, které ve svém účinku nahrazují funkci absorbérů ultrafialového záření.

Předmětem vynálezu je barevný polyetylen obsahující stabilizátory, pigmenty a případně další zpracovatelské přísady, který obsahuje 0,015 až 0,1 % hmotnostních fenolického antioxidantu s terciálními butyly v obou orto-polohách a s metylem nebo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOR}$ skupinou v para-poloze, kde R je hexadecyl nebo oktadecyl nebo symetricky substituovaný pentaerytrityl, 0,03 až 0,3 % hmotnostních trifenylfosfitu, jehož fenylové skupiny mohou být substituovány alkylem s 6 až 10 uhlíkovými atomy nebo styrylem a 0,1 až 5 % hmotnostních tris (natriumaluminiumortosilikátu) natrium sulfidu

příčemž poměr koncentrací fenolického antioxidantu: fosfitu: ultramarinu je s výhodou 1:4:4 až 1:4:12.

Vysokého synergetického účinku při inhibici urychlené foto-oxidační degradace a při přirozeném atmosférickém stárnutí se dosahuje díky rozdílnému mechanismu působení těchto tří látek. Při sledování inhibičního účinku těchto ternárních systémů bylo zjištěno, že optimálních účinků se dosahuje u těch fosfitů, které jsou za normální teploty kapalné a které vykazují strukturu $P-[-OAr]_3$, kde Ar je fenylová skupina substituovaná v para nebo meta poloze alkyl nebo styryl skupinou. Fenylfosfity nesubstituované nebo substituované v jiných polohách včetně pevných fosfitů se ukázaly v těchto ternárních systémech jako neúčinné. Toto je důsledkem nejen struktury ale i pohyblivosti těchto sloučenin za normálních teplot.

Druhou složkou tohoto ternárního systému je tris(natriumaluminiumortosilikát) natrium sulfid, známý též v podobě technického produktu, jakým je anorganický pigment ultramarin. Dá se předpokládat, že vhodně substituované fenylfosfity tvoří se silikátem typu $3 Na Al Si O_4 \cdot Na_2S$ nové adiční sloučeniny zatím neznámé konstituce, které vykazují při fotooxidační degradaci polyolefinů nečekané synergetické účinky. Byly zkoušeny rovněž natrium-aluminium silikáty, které ve své molekule neobsahovaly sulfidicky vázanou síru. Tyto látky se však ukázaly v těchto systémech jako neúčinné.

Poslední složkou ternárního systému je vhodně substituovaný fenol, který slouží pro inhibici termooxidační degradace, jejíž dokonalá inhibice podmiňuje nízkou koncentrací fotosensitivních center v polymeru. Nízkou koncentrací těchto defektních míst se snižuje tedy rychlost primární iniciace, která je navíc potlačována adiční sloučeninou fosfit-silikátsulfid.

Dále bylo zjištěno, že synergický efekt tohoto ternárního systému není potlačen ani ve složitějších polymerních směsích, do kterých jsou přidávány další přísady buď za účelem zlepšování zpracovatelských vlastností, nebo s cílem dosáhnout prostřednictvím jiných pigmentů odlišných barevných odstínů. Těmito přísadami mohou být změkčující nebo dispergační činidla nebo jiné barevné pigmenty jako žlutí, červeně, černě, běloby a podobné látky.

Pro ujasnění technologie výroby finálních výrobků vstřikováním podle nového vynálezu uvádíme následující alternativní popis výroby.

- a) U výrobce lineárního polyetylénu se vyrobí granulát, který obsahuje některý z uvedených fenolických antioxidantů, fosfit ultramarin, případně některé další barevné pigmenty a jiná aditiva. Z tohoto granulátu, který obsahuje předepsaná aditiva v synergeticky působící koncentraci a vzájemném poměru se vyrobí na vstřikovacím stroji výlisky.
- b) Jiným alternativním řešením výroby je příprava běžného granulátu lineárního polyetylénu o indexu toku 5 až 18 g/10 min při 190° C s obsahem fenolického antioxidantu. Tento granulát se u zpracovatele mísí s granulovaným koncentrátem (na bázi lineárního nebo rozvětveného polyetylénu), který obsahuje v předepsaném poměru a koncentraci všechny tři rozhodující aditivační složky t.j. fenol, fosfit, ultramarin. Vedle těchto tří synergicky působících složek může koncentrát obsahovat ještě další pigmenty a aditiva. Ze směsi lineárního polyetylénu a koncentrátu se vyrobí na vstřikovacím stroji výlisky.
- c) Technologicky schůdným způsobem je příprava granulovaného lineárního polyetylénu vhodného pro vstřikování (to je IT 5 až 18 g/10 min při teplotě 190° C), který se stabilizuje u výrobce fenolickým antioxidantem a fosfitem v předepsaném koncentračním poměru. K tomuto granulátu se u výrobce přimíchává předepsané množství koncentrátu, obsahujícího jako aditivační a barvicí složku ultramarin případně i jiná barviva a aditiva za účelem dosažení požadovaných barevných odstínů (např. žlutozelený, zelený, modrozelený, fialový). Z této směsi granulátů se vyrábějí výlisky.

Vynález osvětlí následující příklady. Díly a % v příkladech jsou hmotnostní.

Polymery použité v příkladech byly vysokohustotní lineární polyolefiny.

Typ A - o indexu toku 6,1 g/10 min - 190° C,

Typ B - o indexu toku 17,9 g/10 min - 190° C.

Použité stabilizační přísady:

238 531

- I. tetrakis - (metylen-3-(3',5' - diterc.butyl - 4 hydroxy - fenyl-propionát) metan
- II. oktadecylester kyseliny β -(3,5 diterc.butyl - 4 hydroxyfenyl)-propionové
- III. diterc.butyl p. kresol
- IV. tris [nonyl-fenyl] fosfit
- V. tris [styryl-fenyl] fosfit

Příklad 1

Granulát typu A, obsahující 0,05 % stabilizační přísady II. a 0,2 % stabilizační přísady IV. byl smíchán s 1,5 % stabilizačního koncentrátu obsahujícího 40 % ultramarinu. Směs granulátů byla použita pro výrobu přepravek. Část přepravek byla přelísována na fólie o tloušťce 0,5 mm a exponována v přístroji Xenotest 450 do ztráty původní tažnosti na polovinu. Tento čas činil 2 380 h.

Příklad 2

Granulát typu A, obsahující 0,05 % stabilizační přísady I., 0,2 % stabilizační přísady IV. a 0,6 % ultramarinu byl použit pro výrobu přepravek. Část přepravek byla přelísována na fólie o tloušťce 0,5 mm a exponována v přístroji Xenotest 450 do ztráty původní tažnosti na polovinu. Tento čas činil 2 380 h.

Příklad 3

Granulát typu A obsahující 0,05 % stabilizační přísady II. a 0,2 % stabilizační přísady IV. byl smíchán s 1 % barevného koncentrátu obsahujícího 20 % tris (natriumaluminium ortosilikát) natrium sulfidu, 15 % žlutého barviva ve formě vápenatého laku monoazopigmentu vzniklého kopulací 2 - nitroanilinu - 4 sulfokyseliny s acetoacetanilidem (PV žluť GL), 5 % kysličníku titaničitého a 0,1 % sazí na nosiči kterým byl rozvětvený polyetylén. Směs granulovaného polyetylénu a barevného koncentrátu byla použita pro výrobu přepravek. Část přepravky byla přelísována na fólii o tloušťce 0,5 mm a exponována v přístroji Xenotest 450 do ztráty původní tažnosti na polovinu. Tento čas činil 2 385 h.

Příklad 4

238 531

Granulát typu B, obsahující 0,05 % stabilizační přísady I. a 0,2 % stabilizační přísady IV. byl smíchán s 1 % barevného koncentrátu obsahujícího 20 % tris (natriumaluminium ortosilikát) natrium sulfidu, 15 % žlutého barviva ve formě vápenatého laku monoazopigmentu vzniklého kopulací 2 - nitroanilinu - 4 sulfokyseliny s ^{aceto}acetanilidem, 5 % kysličníku titaničitého a 0,1 % sazí na nosiči, kterým byl rozvětvený polyetylén. Směs granulovaného polyetylénu a barevného koncentrátu byla použita pro výrobu přepravek. Část přepravky byla přelísována na fólii o tloušťce 0,5 mm a exponována v přístroji Xenotest 450 do ztráty původní tažnosti na polovinu. Tento expoziční čas činil 2 405 h.

Příklad 5

Granulát typu A, obsahující 0,05 % stabilizační přísady III. a 0,2 % stabilizační přísady V. byl smíchán s 1 % barevného koncentrátu obsahujícího 20 % tris (natriumaluminium ortosilikát) natrium sulfidu 15 % žlutého barviva ve formě vápenatého laku monoazopigmentu vzniklého kopulací 2 - nitroanilinu - 4 sulfokyseliny s ^{aceto}acetanilidem, 5 % kysličníku titaničitého a 0,1 % sazí na nosiči, kterým byl rozvětvený polyetylén. Směs granulovaného lineárního polyetylénu a barevného koncentrátu byla použita pro výrobu přepravek. Část vyrobené přepravky byla přelísována na fólii o tloušťce 0,5 mm a ozařována v přístroji Xenotest 450 do ztráty tažnosti na polovinu původní hodnoty. Tento čas činil 2 220 h.

Příklad 6

Granulát lineárního polyetylénu obsahující 0,015 % stabilizační přísady I. byl smíchán s 1 % stabilizačního koncentrátu obsahujícího 20 % ultramarinu 15 % žlutého barviva ve formě vápenatého laku monoazopigmentu vzniklého kopulací 2 - nitroanilinu - 4 sulfokyseliny s ^{aceto}acetanilidem, 5 % kysličníku titaničitého, 20 % stabilizační přísady IV. 4 % stabilizační přísady II. a 0,1 % sazí. Směs granulátů byla použita pro výrobu přepravek. Část přepravek byla přelísována na fólie o tloušťce 0,5 mm a exponována v přístroji Xenotest 450 do ztráty původní tažnosti na polovinu. Tento expoziční čas činil 2 530 h.

Příklad 7

238 531

Granulát typu A obsahující 0,05 % stabilizační přísady II. byl smíchán s 1,5 % modrého granulovaného koncentrátu obsahujícího 40 % tris (natriumaluminium ortosilikátu) natrium sulfidu ve formě technického produktu (ultramarin). Směs granulátů byla použita pro výrobu přepravek. Část přepravky byla přelísována na fólii o tloušťce 0,5 mm a exponována v přístroji Xenotest 450 do ztráty původní tažnosti na polovinu. Tento expoziční čas činil v tomto případě 455 h.

Příklad 8

K směsi granulátů uvedených v příkladu 7 bylo přidáno 0,2 % UV absorbéru 2 hydroxy - 4-oktyloxybenzofenonu a z ní vylisovány přepravky. Z části byly připraveny fólie o tloušťce 0,5 mm které byly exponovány v přístroji Xenotest 450 do ztráty původní tažnosti na polovinu. Expoziční čas činil 1 685 h.

Příklad 9

Granulát typu A obsahující 0,05 % stabilizační přísady II. byl smíchán s 1 % zeleného granulovaného koncentrátu obsahujícího 20 % tris (natriumaluminium silikát) natrium sulfidu, 15 % žlutého barviva ve formě vápenatého laku monoazopigmentu vzniklého kopulací 2 - nitroanilinu - 4 - sulfokyseliny s ^{aceto}acetanilidem, 5 % kysličníku titaničitého a 0,1 % sazí. Směs granulátů byla použita pro výrobu přepravek. Část přepravky byla přelísována na fólii o tloušťce 0,5 mm a exponována v přístroji Xenotest 450 do ztráty původní tažnosti na polovinu. Expoziční čas činil v tomto případě pouze 518 h.

Příklad 10

K směsi granulátů uvedených v příkladu 9 bylo přidáno 0,2 % UV absorbéru 2 hydroxy - 4-oktyloxybenzofenonu a z ní vylisovány přepravky. Z části byly připraveny fólie o tloušťce 0,5 mm, které byly exponovány v přístroji Xenotest 450 do ztráty původní tažnosti na polovinu. Expoziční čas činil 1 585 h.

Barevný polyetylén dle vynálezu je stabilizován proti účinkům UV záření lépe než se dosahuje přísadou poměrně drahých UV absorbérů, které jsou navíc škodlivé zdraví a proto by neměly být obsaženy ve výliscích, které přicházejí do styku s potravinami, jako jsou na příklad přepravky na ovoce a zeleninu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

238 531

Barevný polyetylén pro vstřikované výrobky obsahující stabilizátory, pigmenty případně další zpracovatelské přísady, vyznačený tím, že obsahuje

0,015 až 0,1 % hmotnostních fenolického antioxidantu s terciárními butyly v obou orto-polohách a s metylem nebo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OR}$ skupinou v para poloze, kde R je hexadecyl nebo oktadecyl nebo symetricky substituovaný pentaerytrityl, 0,05 až 0,3 % hmotnostních trifenylfosfitu jehož fenylové skupiny mohou být substituovány alkylem s 6 až 10 uhlíkovými atomy nebo styrylem a 0,1 až 5 % hmotnostních tris/natrium aluminium silikát/ natrium sulfidu, tj. ultramarinu, přičemž poměr koncentrací fenolického antioxidantu: fosfitu: ultramarinu činí 1:4:4 až 1:4:12.