



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204552

(11) (B₁)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 02 79
(21) (PV 1186-79)

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

(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 29 10 82

(75)

Autor vynálezu

ERBEN FRANTIŠEK dipl. tech., LÍPA, VESELÝ RUDOLF ing. CSc.,
GOTTWALDOV, HRDÝ MILOSLAV ing., UHERSKÉ HRADIŠTĚ,
FREUND LUBOMÍR ing., BŘEZOVÁ, AMBRUŠOVÁ MARTA ing.,
BRATISLAVA, POKORNÁ JARMILA ing., ZÁHORSKÁ BYSTRICA
a BAHULA ZDENĚK ing., MORAVSKÝ BEROUN

(54)

Způsob úpravy polyolefinů

Předmětem vynálezu je způsob úpravy polyolefinů a jejich směsí ke zlepšení odolnosti proti povětrnostním vlivům se současnou antistatickou úpravou.

Polyolefiny nemají dostatečnou stabilitu vlastností během používání, protože při působení zvýšených teplot podléhají tepelnému stárnutí a při dlouhodobém účinku klimatických faktorů zase stárnutí povětrnostnímu.

Proti účinkům povětrnosti bývají proto chráněny přidávkou různých stabilizačních přísad. Mezi nejúčinnější způsoby stabilizace patří přísada kombinací světelných stabilizátorů a antioxidantů, schopná potlačit příčinu stárnutí, oxidační degradaci, vyvolávanou iniciačním účinkem ultrafialové složky slunečního záření.

Patentová literatura zahrnuje velkou řadu způsobů ochrany polyolefinů proti účinkům povětrnosti vhodnými způsoby stabilizace. V mnohých případech se při tom jedná o použití stabilizačních systémů, skládajících se z benzofenonových uv-absorbérů a antioxidantů. Mezi účinné antioxidanty pro tyto polymery se řadí též organické fosfity.

Řada patentů chrání též použití organických sloučenin fosforu ke stabilizaci polyolefinů. Patří k nim jako aplikace derivátů samotných taktéž kombinace různých fosfitů. Dále jsou chráněny postupy stabilizace založené na použití fosfitů

pentaerytritolu a jeho derivátů, a to samotných nebo též jejich kombinací.

Nyní bylo nalezeno, že mimořádně vysokého ochranného účinku proti povětrnosti při stabilizaci olefinových polymerů, kopolymerů a směsí těchto polymerů s kopolymery se dá dosáhnout kombinací benzofenonových uv-absorbérů s fosfity pentaerytritolových derivátů, přičemž jejich účinek v polyolefinových polymerech se dále zvýší zajištěním rychlé a dokonalé dispergace v těchto polymerech přísadou potřebného množství vhodného surfaktantu — povrchově aktivního činidla. Tím se dosáhne velmi homogenní disperse stabilizačních přísad, a to i v průběhu krátkých zpracovatelských postupů jako např. vstřikování nebo vytlačování. Výsledkem této dispergace je zvýšení stability a tím i životnosti stabilizovaných výrobků, a to také v případech, jedná-li se o výrobky o malé tloušťce jak je tomu u fólií nebo vláken.

Dalším přínosem nového způsobu stabilizace je skutečnost, že vhodnou volbou dispergačního činidla se dosáhne současně s dispergací též antistatické úpravy polymerního materiálu, která po dlouhou dobu zabraňuje např. špinivosti povrchu výrobků.

Je uvedeno několik příkladů provedení nového způsobu stabilizace polyolefinů proti vlivům povětrnosti, které samozřejmě nemohou vyčerpávat všechny z něj vyplývající možnosti, dokazují však

vynikající účinek systému na prodloužení životnosti výrobků i vliv na potlačení vzniku povrchového elektrostatického náboje.

Při dlouhodobých expozicích výrobků stabilizovaných navrženým způsobem nebyly mimo to nikdy pozorovány místní defekty degradativní povahy např. změny barevného odstínu a vznik prasklin, které zvláště u výrobků většího povrchu, jako jsou fólie a desky, obvykle vykazují okem viditelné vnější projevy stárnutí a nepřímo dokazují nedostatečně homogenní dispergaci stabilizačních přísad v polymerním materiálu.

Hlavní degradativní proces u polyolefinů je oxidace, vyvolávající též změny mechanických vlastností výrobků. Pro objektivní posouzení stability daného polymerního vzorku se proto většinou používá hodnocení vývoje obsahu hlavního produktu oxidace —CO skupin stanovovaných obvykle IR-analýzou, z vývoje absorpce absorpčního pásu těchto skupin při 1715 cm^{-1} , přičemž praktickou mírou zestárnutí bývá zase především tažnost, která se nejrychleji vyvíjí při postupném tvrdnutí a křehnutí výrobků.

Pro hodnocení účinků vypracovaného stabilizačního systému byl proto zvolen tzv. karbonylový index $\Delta A/d$, kde Δ = změna absorpce absorpčního pásu CO—skupin, d = tloušťka měřeného vzorku v mm a pokles hodnoty tažnosti, vyjádřený v % její původní výše. Porovnává se při tom vždy stabilizovaný vzorek s nestabilizovaným, exponovaným za stejných podmínek, přičemž trvání expozice zkoušky přirozeného povětrnostního stárnutí se vyjadřuje v množství globální zářivé energie slunečního světla, přijatého jednotkou povrchu vzorků v $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Objektivní pohled na úroveň antistatické úpravy dává měření vzniku a zániku elektrostatického náboje. Elektrizačním přístrojem (např. EP 70) je možno měřit max. intenzitu elektrického pole ve vzdálenosti 1 cm nad povrchem měřené fólie (E_{max} v $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) a poločas zániku náboje ($\tau_{1/2}$ v s), t. j. čas, kdy dojde ke snížení E_{max} na polovinu.

Jako doklad účinnosti navrženého způsobu je uvedeno několik příkladů:

Příklad 1

Standartní typ tuzemského rozvětveného polyetyleny Bralen RA 2-19 byl stabilizován přísadou 0,1 hm. % distearyl-pentaerytritol-difosfitu a 0,4 hm. % 2-hydroxy-4n-oktoxybenzofenonu za současného přidavku povrchově aktivních látek, 0,1 hm. % směsi mono-di a tri-etanolamidů olejové kyseliny a 0,2 hm. % substituovaného aminu.

Z takto získané polymerní směsi byly připraveny fólie tloušťky 0,12 mm vyfukováním při běžných podmínkách. Tyto fólie současně s fóliemi nestabilizovaného rozvětveného polyetyleny byly podrobeny zkoušce přirozeného povětrnostního stárnutí v našem klimatu. Po uplynutí letního období odpovídajícího $225\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ globální zářivé energie byly sledované hodnoty stabilizovaných a nestabilizovaných fólií následující:

Vlastnost:	stabilizovaná fólie	nestabilizovaná fólie:
karbonylový index	0,40	1,62
tažnost (% pův. hodnoty)	100	49,2
pevnost v tahu (% v. h.)	96	65,8
E_{max} ($\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)	0,8	4,0
$\tau_{1/2}$ (s)	5	600

Tyto výsledky jasně potvrzují velmi dobrý stabilizační účinek a podstatné zvýšení odolnosti proti povětrnostnímu stárnutí a současně též antistatický účinek použité kombinace povrchově aktivních látek.

Příklad 2

100 g práškovitého rozvětveného polyetyleny resp. práškovitého polypropyleny bylo stabilizováno přísadou 0,2 g distearyl-pentaerytritol-difosfitu a 0,4 g 2-hydroxy-4n-oktoxybenzofenonu za současného přidavku 0,1 směsi mono-di a tri-etanolamidů olejové kyseliny a homogenizováno po dobu 2 min. v mixeru při 300 ot./min. Ze získaných polymerních směsí byly připraveny fólie lisováním o tloušťce okolo 0,1 mm a podrobeny zkoušce přirozeného i umělého povětrnostního stárnutí v přístroji Xenotest 150. K porovnání byly připraveny ze stejných výchozích polymerů fólie obsahující jenom stabilizační přísady a též bez jakýchkoliv přísad. V průběhu expozice byly získány následující hodnoty sledovaných vlastností:

fólie polyetylen doba expozice do dosažení $\Delta A/d = 3,0$ v h

bez přísad	930
+ stabilizátory	3030
+ stabilizátory + povrchově aktivní látka	3125

fólie polypropylen	
bez přísad	350
+ stabilizátory	1710
+ stabilizátory + povrchově aktivní látka	1920

Přirozené povětrnostní stárnutí

fólie polyetylen	množství glob. zář. energ. do dosažení 20 % pův. hodnoty tažn.	$\Delta A/d = 3,0$
bez přísad	235 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	220 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$
+ stabilizátory	730 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	720 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$
+ stabilizátory + povrchově aktiv. látka	760 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	770 $\text{kJ}\cdot\text{cm}^{-2}$

Z těchto výsledků je zřejmý vysoký stabilizační účinek u obou polymerů, který je ještě dále zvýšen přítomností povrchově aktivních přísad.

Příklad 3

Směs rozvětveného polyetyleny a kopolymeru etylenvinylacetát o obsahu 12 % VAc, v poměru 1:1 byla stabilizována přísadou 0,2 hm. % distearyl-pentaerytritoldifosfitu nebo diisooktyl-pentaerytritoldifosfitu a 0,4 % 2-hydroxy-4n-oktoxybenzofenonu. Vylisované fólie o tloušťce okolo 0,1 mm byly podrobeny zkoušce přirozené-

ho povětrnostního stárnutí, v jejímž průběhu byly získány následující hodnoty sledovaných vlastností:

Doba dosažení karbonylového indexu $\Delta A/d = 3,0$ u samotného rozvětveného polyetyleny odpovídala 320 kJ.cm^{-2} a do poklesu tažnosti na 20 % původní hodnoty pak 350 kJ.cm^{-2} .

Oproti tomu u stabilizované směsi obou polymerů poklesly tahové vlastnosti po expozici 1,5 roku při 600 kJ.cm^{-2} následovně:

- pevnost v tahu na 72 % výchozí hodnoty
- tažnost na 25,2 % výchozí hodnoty.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob úpravy polyolefinů jako rozvětveného polyetyleny, lineárního polyetyleny nebo polypropyleny, jejich kopolymerů nebo jejich směsí, obsahujících kopolymer etylenvinylacetátu s 0,1—10 % vinylacetátové složky, ke zlepšení odolnosti proti povětrnostním vlivům se současnou antistatickou úpravou, vyznačený tím, že se k nim přimíchá stabilizační systém, sestávající z benzofenonového uv absorbéru v množství 0,1—1 hm. % jako světelný stabilizátor a fosfit

pentaerytritolu nebo jeho derivát v množství 0,01—0,3 hm. % nebo kombinace dialkylthiodipropionát se sféricky stíněným fenolem v množství 0,01—0,3 hm. % jako antioxidanty a alkylolamid mastných kyselin, alkyl-bis-alkoxyamin, ethylenoxidovaný amid mastných kyselin, alkylpolyglykoléter, nebo jejich kombinace v množství 0,01—0,5 hm. % na polymerní složku jako povrchově aktivní činidlo.