



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

225 255

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 02 82
(21) PV 745-82

(51) Int. Cl.³ C 08 L 23/06

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 01 07 85

(75)

Autor vynálezu

BALABÁN LUBOŠ ing., LEBEKOVICE

JELÍNEK JAROMÍR ing., LITVÍNOV

NEČESANÝ FRANTIŠEK ing., MOST

(54)

Polyetylen pro tvarované výrobky

1

Vynález se týká polyetylenu pro tvarované výrobky vhodné i pro styk s pitnou vodou a potravinami.

Pro zlepšení zpracovatelských i užitných vlastností se k polyetylenu přidávají nejrozličnější přísady a plniva. Jednou z často používaných přísad jsou saze, které zlepšují zpracovatelské vlastnosti polyetylenu zejména při vytlačování hadic používaných stále častěji místo kovového potrubí pro zřizování vodovodů. Saze jsou i účinným pigmentem, který chrání spolehlivě výrobky proti slunečnímu světlu.

Dále zvyšuje přísada sazí vodivost polyetylenu a tím zmenšuje případné nebezpečí vznikající z vytváření elektrostatických nábojů. To se týká zejména sazí s vysokým měrným povrchem dosahujícím řádově 1 000 m²/g. Tyto saze se získávají katalytickým krakováním uhlovodíků. V některých případech jsou odpadním produktem při výrobě vodíku a proto jsou v porovnání s dříve používanými typy sazí levnější a jejich použití přináší značné ekonomické úspory. Nevýhoda tohoto typu sazí s vysokým specifickým povrchem je jejich destabilizační účinek na polyolefiny. Saze obsahují stopy přechodných kovů ze surového mazutu a zbytky krakovacích katalyzátorů, které urychlují oxidační degradaci polyolefinů. U směsi polyolefinů s tímto druhem sazí je potlačena schopnost polymeru síťovat a je zvýrazněna schopnost krácení polymerních řetězců a snižování molekulové hmotnosti.

Je známa celá řada pokusů blokovat tento nepříznivý účinek sazí s vysokým měrným povrchem pomocí přísady stabilizátorů vybraných ze skupiny aromatických aminů. Typickým příkladem může být použití derivátů p-fenylendiaminu, jako stabilizátorů. Tyto stabilizátory však nelze používat ve směsích určených pro styk s potravinami a pitnou vodou.

Nyní se podařilo nalézt synergické směsi zdravotně nezávadných stabilizátorů, které stabilizují účinně i polyetylenové směsi obsahující saze s velkým měrným povrchem a vysokým obsahem transičních kovů. Směsi polyetylenu s obsahem těchto typů sazí (obsahující značné množství kovů s proměnnou valencí) vykazují zcela specifické vlastnosti. U těchto směsí je potlačena schopnost polymeru síťovat, naopak je zvýrazněna schopnost krácení polymerních řetězců a snižování molekulové hmotnosti. Použijí-li se vhodné stabilizační přísady je celý technologický proces výroby granulátu do té míry zvládnut, že výsledný materiál při finálním zpracování vykazuje optimální užité vlastnosti.

Předmětem vynálezu je polyetylenová směs pro tvarované výrobky obsahující vysoko-hustotní polyetylen, saze, stabilizátory, a případně další zpracovatelské přísady, obsahující 97 až 99 % hmotnostních polyetylenu, 0,1 až 3 % hmotnostních sazí s měrným povrchem 500 až 1200 m²/g (obsahujících 0,1 až 1,5 % hmotnostních popele ve složení 5 až 60 hmotnostních dílů kysličníku vanadičného, 11 až 32 hmotnostních dílů kysličníku nikelnatého a 1,2 až 32,5 hmotnostních dílů kysličníku železitého), a 0,1 až 1 hmotnostních % stabilizační směsi, sestávající z esteru karboxylové kyseliny obsahujícího alespoň 4 aromatická jádra a majícího alespoň jednu terc-butyl skupinu v orto poloze k volnému fenolickému hydroxylu, jehož karbonylová skupina je v α nebo β poloze vzhledem k aromatickým jádrům a synergické sloučeniny, kterou jsou substituované trifenylofosfity nebo fosfonity a v případě, že karbonylová skupina esteru je v α poloze k aromatickému jádru estery kyseliny thiopropionové nebo thiodipropionové, přičemž hmotnostní poměr fenolické složky k synergické činí 1:1 až 2,5. Jako estery karboxylové kyseliny obsahující alespoň 4 aromatická jádra a majícího alespoň jednu terc-butyl-skupinu v ortopoloze k volnému fenolickému hydroxylu, jejichž karbonylová skupina je v α nebo v β poloze vzhledem k aromatickým jádrům a mohou být použity známé fenolické stabilizátory jako 2,2'-metylen bis /4-metyl-6-tercbutylfenol/tereftalát, který obsahuje aromatická jádra jak v kyselině tak v esterové skupině, nebo estery pentaerytritolu jako je tetrakis /metylenbis-3-/3,5'-ditercbutyl-4-hydroxyfenyl propionát/ metan nebo podobný etylenglykol-bis-3,3-bisterc.butyl hydroxyfenylbutyrát.

Synergické substituované trifenylofosfity a fosfonity obvykle obsahují alkylfenoly, například tris /nonylfenylofosfit nebo tris [4-/1'-fenyl/etylfenyl] fosfit nebo tetrakis /2,4-diterc.butyl/-4,4-bisfenylofosfonit.

V případě, že karbonylová skupina je v α poloze k aromatickému kruhu, mohou být jako synergické sloučeniny vedle fosfitů a fosfonitů použity též estery kyseliny propionové jako pentaerytritol-tetrakis-dodecylthiopropionát nebo kyseliny thiodipropionové jako je distearylthiodipropionát.

Fenolické stabilizátory, tím že obsahují ve své molekule nejméně 4 aromatické kruhy vykazují vedle relativně nízkých migračních rychlostí i schopnost částečně vázat π elektrony svých konjugovaných vazeb kovy s přechodnou valencí. Umístění alespoň jedné terc. butylové skupiny v ortopoloze k hydroxylu vytváří příznivé podmínky pro radikálové štěpení OH vazby, čímž se zvyšuje stabilizační účinnost tohoto antioxidantu. Umístění karbonylové skupiny v α nebo γ poloze k aromatickým kruhům napomáhá ke shora uvedeným interakcím kov - π elektrony konjugovaného systému. Fosfity a fosfonity uvedené v příkladech zesilují svou komplexotvornou schopností pasivaci kovů s přechodnou valencí. K analogickému výsledku i když poněkud jiným mechanismem působení dochází při použití kombinace fenolický antioxidant s C=O skupinou v poloze α s estery kyseliny thiodipropionové, kdy síra v těchto sloučeninách účinně spolupůsobí svými volnými elektronovými páry k tvorbě komplexu a tím k pasivaci kovů s přechodnou valencí.

V poslední době se většina granulátů určených pro tvarované výrobky exponované slunečnímu záření připravovala ze směsi lineárního polyetyleny, retortových sazí a fenolického antioxidantu. Tyto směsi však vyžadují dokonalé zbavení polymeru zbytků katalyzátorů. Tam kde v technologii výroby lineárního polyetylénu není začleněno vypírání polymeračních katalyzátorů, zvláště pak v údobí, kdy polymerace monomeru probíhá při snížené aktivitě a proto při zvýšené koncentraci katalyzátorů, přechází do finálního produktu takové koncentrace polymeračních katalyzátorů, které způsobují síťování polymeru, tvorbu mikro a makrogelů, v důsledku čehož dochází ke snižování pevnosti výrobků.

Použijeme-li k editivaci takovýchto polymerů saze připravené pyrolyzou mazutu, jehož popel obsahuje vysoké koncentrace vanadu, niklu a železa, dochází při přípravě granulátů za přítomnosti fenolického antioxidantu k snižování molekulové hmotnosti na úkor síťování, tvorby mikro a makrogelů do té míry, že z vysokomolekulárních produktů vznikají polymery analogické vstřikovacím typům. Aby se potlačil tento nežádoucí jev, je třeba snížit aktivitu těchto kovových nečistot prostřednictvím tvorby komplexů nebo sloučeninami, které jako synergické substance snižují koncentrace peroxidů na polymerních řetězcích.

Fenolické antioxidanty nejsou schopny za těchto okolností zachovat primární strukturu polymerních řetězců, teprve jejich směsi s příslušnými synergickými substracemi umožní, aby polymerní směs si zachovala svou původní strukturu jak po granulaci tak i při zpracování na finální výrobek (trubky).

Prakticky se připraví polyetylen podle tohoto vynálezu tak, že do proudu práškového polymeru je dávkovacím zařízením pro sypké hmoty dávkován některý z uvedených antioxidantů, případně směs fenolického antioxidantu a práškové synergické substance a dávkovacím čerpadlem kapalně synergické substance. V další části linky se potom dávkuje práškové nebo granulované saze. Zhomogenizovaná polymerní směs se vytlačuje a granuluje.

Tuto stabilizaci můžeme provádět rovněž tak, že jedna nebo obě komponenty jsou dávkovány do proudu práškového polymeru a tato polymerní směs je přechovávána v silu,

odkud je dále transportována k aditivaci saze a granulaci.

Jedním z velmi účinných způsobů stabilizace je dávkování jedné nebo obou komponent v roztaveném stavu pomocí vstřikovacího zařízení. Tím se dosáhne rovnoměrného rozptýlení obou přísad na povrchu polymerních částic a dobré homogenity ve finálním výrobku.

Perspektivním způsobem dávkování je příprava směsi saze, fenolický antioxidant, synergická přísada samostatně nebo v podobě premixu s polymerem a dávkování této směsi se provádí do proudu čistého práškového polymeru.

Vynález osvětluje následující příklady. Díly a % v příkladech uváděné jsou hmotnostní.

Jako polymery v příkladech byly použité práškové vysokohustotní polyetyleny vyráběné polymerací ve fluidním loži na nosičových katalyzátorech.

Typ A o indexu toku 0,05 až 0,12 g/10 min, který byl definován pomocí gelové permeační chromatografie (GPC) těmito parametry: průměrná molekulová hmotnost $MZ = 920\ 000$, hmotnostní střed molekulové hmotnosti $MW = 191\ 000$, číselný střed molekulové hmotnosti $MN = 5\ 000$.

Typ B o indexu toku 0,1 až 0,18 g/10 min definován pomocí GPC těmito parametry: průměrná molekulová hmotnost $MZ = 1\ 133\ 000$, hmotnostní střed molekulové hmotnosti $MW = 178\ 000$, číselný střed molekulové hmotnosti $MN = 16\ 000$.

V příkladech byly použity saze definované těmito parametry:

Č. vzorku sazí	Povrch BET $\frac{m^2}{g}$	Obsah popele %	% V_2O_5 v pop.	% NiO v pop.	% F_2O_3 v pop.
1	910	0,65	32,1	14,3	21,6
2	778	0,29	19,1	22,1	17,7
3	805	0,36	18,0	16,1	12,2
4	510	0,31	19,8	20,4	16,1
5	121	0,30	22,1	21,1	19,8

Jako stabilizační přísady byly zkoušeny fenolické antioxidanty typu tetrakis(metylen-3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenylpropionát)metanu (I); bis/2,2'-metylenbis(4-metylen-6-terc.butylfenol) /tereftalátu (II); etylenglykol-bis-/3,3-bis-(3-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)butyrátu (III). Jako synergické přísady bylo použito tris(nonylfenyl)fosfitu (IV), tris/4-(1-fenyl) etylfenyl/fosfitu (V), pentaerythritoltetrakis (dodecylthiopropionátu) (VI), tetrakis-(2,4 diterc.butylfenyl)-4,4'-bifenylylenfosfonitu (VII), distedrylthiodi-propionátu (VIII)

Příklad 1

V míchacím stroji Papenmeier byla smíchána směs 97,2 dílů polyetyleny typu A, 2,5 dílů sazí připravených pyrolyzou mazutu číslo 2, 0,1 dílů antioxidantu I a 0,2 dílů synergické přísady IV. Směs byla v tavenině homogenizována a vytlačována dvojitým

šnekovým vytlačovacím strojem Werner Pfleiderer, zgranulována a z granulátu připraveny vytlačováním trubky o vnějším průměru 25 mm. Trubky byly podrobeny tlakovým zkouškám při teplotě 80 °C. Průměrná doba protržení trubky činila 420 h.

Příklad 2

V míchacím stroji Papeňmeier byla smíchána směs 98,7 dílů polyetyleny typu A, 1 díl sazí číslo 1 připravených pyrolýzou mazutu a 0,1 hmot. dílu antioxidantu III a 0,2 dílů synergické přísady V. Směs byla v tavenině homogenizována a vytlačována dvojitým šnekovým vytlačovacím strojem Werner - Pfleiderer, zgranulována a z granulátu připraveny vytlačováním trubky o vnějším průměru 25 mm. Trubky byly podrobeny tlakovým zkouškám při teplotě 80 °C. Průměrná doba do protržení trubky činila 485 h.

Příklad 3

V míchacím stroji Papeňmeier byla smíchána směs 98,7 dílů polyetyleny typu B, 1 díl sazí č. 4 připravených pyrolýzou mazutu, jako stabilizační soustavy bylo použito 0,1 dílu fenolického antioxidantu II a 0,2 dílů synergické přísady VI. Směs byla v tavenině homogenizována a vytlačována dvojitým šnekovým vytlačovacím strojem Werner - Pfleiderer, zhomogenizována a z granulátu připraveny vytlačováním trubky o vnějším průměru 25 mm. Trubky byly podrobeny tlakovým zkouškám při teplotě 80 °C. Průměrná doba do protržení trubky činila 515 h.

Příklad 4

V míchacím stroji Papeňmeier byla smíchána směs 97,2 hmot. dílů polyetylenu A, 2,5 hmot. dílů retortových sazí č. 5, 0,1 dílu fenolického antioxidantu I a 0,2 dílů synergické přísady IV. Směs byla v tavenině homogenizována a vytlačována dvojitým šnekovým vytlačovacím strojem Werner - Pfleiderer, zgranulována a z granulátu připraveny vytlačováním trubky o vnějším průměru 25 mm. Trubky byly podrobeny tlakovým zkouškám při teplotě 80 °C. Průměrná doba do protržení trubky činila 216 h.

Příklad 5

V míchacím stroji Papeňmeier byla smíchána směs 98,7 dílů polyetylenu typu A, 1 díl sazí č. 2, 0,1 dílu antioxidantu I a 0,2 dílů synergické přísady VII. Směs byla v tavenině homogenizována a vytlačována dvojitým šnekovým vytlačovacím strojem Werner - Pfleiderer, zgranulována a z granulí připraveny vytlačováním trubky o vnějším průměru 25 mm. Trubky byly podrobeny tlakovým zkouškám při teplotě 80 °C. Průměrná doba do protržení trubky činila 512 h.

Příklad 6

V míchacím stroji Papenmeier byla smíchána směs 98,7 dílů polyetylenu typu B, 1 díl sazí č. 4 připravených pyrolýzou mazutu, jako stabilizační soustavy bylo použito 0,1 dílů antioxidantu II a 0,2 dílů synergické přísady VIII. Směs byla v tavenině homogenizována a vytlačována dvojitým šnekovým vytlačovacím strojem Werner - Pfeleiderer, granulována a z granulátu připraveny vytlačováním trubky o vnějším průměru 25 mm. Trubky byly podrobeny tlakovým zkouškám při teplotě 80 °C. Průměrná doba do protržení trubky činila 515 h.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polyetylen pro tvarované výrobky obsahující vysokohustotní polyetylen, seze, stabilizátory a případně další zpracovatelské přísady, vyznačený tím, že obsahuje 97 až 99 hmotnostních % polyetylenu, 0,5 až 3 hmotnostní % sazí s měrným povrchem 505 až 1200 m²/g, obsahujících 0,1 až 1,5 hmotnostních % popele o složení 5 až 60 hmotnostních dílů kysličníku vanadičitého, 11 až 32 hmotnostních dílů kysličníku nikelnatého a 1,2 až 32,5 hmotnostních dílů kysličníku železitého a 0,1 až 1 hmotnostních % stabilizační směsi sestávající z esteru karboxylové kyseliny obsahujícího alespoň 4 aromatická jádra a majícího alespoň jednu terc.butylovou skupinu v orto poloze k volné fenolické hydroxylové skupině, jehož karbonylová skupina je v α nebo μ poloze vzhledem k aromatickým jádrům a synergické sloučeniny, kterou jsou substituované trifenylfosfity nebo fosfonity a v případě, že karbonylová skupina esteru je v α poloze k aromatickému jádru, estery kyseliny thiopropionové nebo thiodipropionové, přičemž hmotnostní poměr fenolické složky k synergetické činí 1:1 až 2,5.