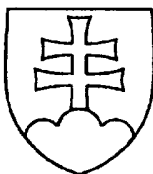


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

277 920

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 10/06,
C 08 K 5/3437

(21) Číslo prihlášky: 7292-85

(22) Dátum podania: 11.10.85

(31) Číslo prioritnej prihlášky: A 3229/84

(32) Dátum priority: 11.10.84

(33) Krajina priority: AT

(43) Dátum zverejnenia: 18.11.92

(45) Dátum oznámenia o udelení vo Vestníku: 09.08.95

(86) Číslo PCT:

(73) Majiteľ patentu: PCD Polymere Gesellschaft m. b. H., Schwechat-Mannswörth, AT;

(72) Pôvodca vynálezu: Kathan Wolfgang Dr. Dipl.-Ing., Linz, AT;

(54) Názov vynálezu: Polypropylén, kryštalické kopolyméry a spôsob ich výroby

(57) Anotácia:

Je opísaný polypropylén, kryštalické kopolyméry polypropylénu alebo zmesi polypropylénu s inými polyolefinmi s prevažným podielom polypropylénu s vysokou rázovou húževnatosťou a vysokou pevnosťou v ťahu, ktorý obsahuje kryštalickú fázu v hexagonálnej alebo pseudo-hexagonálnej forme v množstve vyššom než 65 % hmotnostných pri meraní diferenciálnym kalorimetrom so špecifickou hmotnosťou podľa DIN 53479 nižšou než 0,905 g/cm³. Uvedené materiály sa pripravujú tak, že sa polypropylén v pevnej fáze intenzívne mieša so stabilizátormi a/alebo ochrannými látkami proti pôsobeniu svetla a/alebo ďalšími prísadami a s 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostnými dielmi zmesných kryštálov chino-(2,3-b)akridín-7,14-di-ón-5,12-dihydro s chino-(2,3-b)akridín-6,7,13,14(5H, 12H)tetrónu a potom sa roztaví, tvárí a nechá ochladiť.

Oblasť techniky

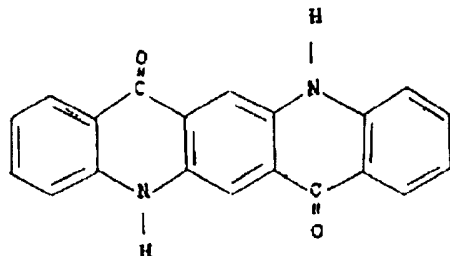
Vynález sa týka polypropylénu, najmä kryštalických kopolymérov a zmesi s inými polyolefinmi s prevažujúcim množstvom polypropylénu. Tieto látky sa vyznačujú vysokou rázovou húževnatosťou a pevnosťou v ťahu, takže sú vhodné na výrobu rôznych veľmi odolných výrobkov. Vynález sa taktiež týka spôsobu výroby týchto látok.

Doterajší stav techniky

Pri spracovaní polypropylénu tvarovaním v roztavenom stave s následným stuhnutím pri chladení, a to vytlačovaním alebo odlieváním, je žiaduce podporovať kryštalizáciu tak, aby už pri vyšších teplotách došlo k rýchlejšej a rovnomernej tvorbe kryštálov. Táto skutočnosť potom podporuje rýchle tuhnutie výrobku, a tým skrátenie doby jeho výroby.

Zvyčajným prostriedkom na dosiahnutie tohto účinku je pridávanie takzvaného heterogénneho nukleačného činidla, t.j. látky, ktorá je v polymérnej tavenine nerozpustná a predstavuje zárodky na tvorbu kryštálov tak, ako bolo opísané napríklad v publikácii F. L. Binsbergena, Polymer 11 (1979, č. 5, str. 253 až 267). Týmto činidlom môže byť napríklad soľ hliníka alebo sodné soli rôznych organických kyselín, soli dvojsýtnych kovov a rôzne organické pigmenty, napríklad ftalocyaníny medzi a pigmenty typu antrachinónu a chinakridónu.

Z nemeckého patentového spisu č. 1 188 279 vyplýva, že v prípade, že sa pridá 0,005 až 0,0005 percent hmotnostných gama-fázy lineárneho trans-chinakridónu vzorca



k polypropylénu alebo k zmesi tejto látky s etylénpropylénovým alebo etylénbutylénovým zmesným polymérom, zvýši sa húževnatosť výsledného materiálu aspoň o 30 %, pričom v prípade, že sa pridá viac než 0,005 % hmotnostných, t.j. 5×10^{-5} hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov zmesi, nedosiahne sa už ďalšie zlepšenie.

Ďalej je známe, že izotaktický polypropylén môže kryštalizovať v rôznych modifikáciách. Zvyčajne dochádza pri kryštalizácii polypropylénovej taveniny k tvorbe jednoklinickej modifikácie α , môže tiež vzniknúť hexagonálna alebo pseudohexagonálna modifikácia β , trojklinická modifikácia gama a takzvaná smektická modifikácia, ktorá vzniká predovšetkým pri rýchlom ochladení.

Hexagonálna alebo pseudohexagonálna modifikácia β sa tvorí len za určitých podmienok a v určitom množstve, a to najmä za nasledujúcich podmienok:

- kryštalizácia taveniny pri teplote 100 až 130 °C,
- kryštalizácia orientovanej taveniny,
- kryštalizácia taveniny za prítomnosti určitých nukleačných činidiel.

Tento spôsob bol opísaný v publikácii K. H. Moos a B. Tilger, Angewandte Makromolekulare Chemie 94 (1981), str. 213 až 255.

Nukleačným činidlom môže byť napríklad vyššie zmienená gama-fáza lineárneho trans-chinakridónu tak, ako bolo opísané v publikácii H. J. Leugering, Makromolekulare Chemie 109 (1967), 204 ff a K. H. Moos a B. Tilger, Angewandte Makromolekulare Chemie 94 (1981), strany 213 až 255).

Priame sledovanie ukázalo, že polypropylén, ktorý obsahuje gama-fázu z lineárneho trans-chinakridónu v množstve 1×10^{-5} až 3×10^{-3} hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov polypropylénu obsahuje β -kryštalickú fázu v množstve 40 až 60 %. Tento podiel β -fázy bol potvrdený aj sledovaním v diferenciálnom kalorimetri a porovnaním plôch jednotlivých vrcholov, a to pomeru plochy β -formy k súhrnnej ploche α - a β -formy.

β -modifikácia polypropylénu má rôzne zaujímavé vlastnosti, z ktorých zvlášť významné je zlepšenie húževnatosti polypropylénu pri náraze. Podľa publikácie J. Brandrup a E. H. Immergut, Polymer Handbook 2. vydanie, (1975), III-10 ide o hustotu 0,922 g/cm³ pri porovnaní s hustotou α -formy, ktorá je 0,938 g/cm³, pričom β -forma má približne o 30 % vyššiu tvorbu sférolitov než modifikácia α .

Vynález si kladie za úlohu navrhnúť spôsob výroby polypropylénu v technickom meradle tak, aby po vykryštalizovaní z taveniny tento polypropylén obsahoval čo najvyšší podiel modifikácie β , výhodne viac než 70 % a mal nízku špecifickú hmotnosť, napríklad nižšiu než 0,905 g/cm³, pretože je možné očakávať, že tieto produkty budú mať veľmi dobré fyzikálne vlastnosti a veľmi dobré vlastnosti pri spracovaní.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvorí polypropylén, kryštalické kopolyméry alebo zmesi tejto látky s inými polyolefinmi s prevažným podielom polypropylénu s vysokou rázovou húževnatosťou a vysokou pevnosťou v ťahu. Polypropylén obsahuje kryštalickú fázu v hexagonálnej alebo pseudohexagonálnej forme v množstve vyššom než 65 % hmotnostných pri meraní diferenciálnym kalorimetrom, pri špecifickej hmotnosti týchto látok podľa DIN 53479 nižšej než 0,905 g/cm³, materiál obsahuje 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostných dielov zmesných kryštálov chino-(2,3-b)-akridín-7,14-di-5,12-dihydro- s chino-(2,3-b)-akridín-6,7,13,14-(5H,12H)-tetrónom na 100 hmotnostných dielov zmesi a okrem toho stabilizátor, ochranné látky proti pôsobeniu svetla a/alebo ďalšie bežné prísady.

Schopnosť použitých zmesných kryštálov podporovať kryštalizáciu polypropylénu vo forme β je prekvapujúca, pretože také vysoké podiely formy β za súčasnej prítomnosti gama-fázy nebolo možné nikdy dosiahnuť za použitia lineárneho trans-chinakridónu, pretože fáza α aj fáza β lineárneho trans-chinakridónu je tiež používaná ako nukleačné činidlo, avšak podporuje kryštalizáciu polypropylénu v kryštalickej forme α .

Vynález sa taktiež týka spôsobu výroby týchto látok, ktorý spočíva v tom, že sa polypropylén v pevnej fáze intenzívne mieša so stabilizátormi a/alebo ochrannými látkami proti pôsobeniu svetla a/alebo ďalšími prísadami a s 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostnými dielmi zmesných kryštálov chino-(2,3-b)akridín-7,14-di-5,

12-dihydro s chino-(2,3-b)-akridín-6,7,13,14-(5H,12H)-tetrónu a potom sa roztaví, tvaruje a nechá ochladiť.

Zmesné kryštály lineárneho trans-chinakridónu s chinakridónchinónom, ktoré sa používajú pri uskutočňovaní spôsobu podľa vynálezu, sa odlišujú v difraktogramе rrtg-žiarenia od fázy gama lineárneho trans-chinakridónu tým, že nemajú silné čiary v odstupoch kryštalickej mriežky 13,58, 6,41, 4,33 a $3,37 \cdot 10^{-8}$ cm a tiež stredne silné čiary pri 6,70, 5,24 a $3,74 \cdot 10^{-8}$ cm.

Zvlášť výhodné je pridávanie zmesných kryštálov v množstve, pri ktorom sa dosiahne obsah $5 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^{-7}$ hmotnostných dielov na 100 hmotnostných dielov polypropylénovej zmesi.

Pri tomto pridávaní je možné zaistiť obsah kryštalickej formy β vyšší než 70 % a často vyšší než 80 % pri poklese špecifickej hmotnosti až na hodnotu 0,904 g/cm³.

Vysoký podiel modifikácie β v polypropylénovom materiáli má vplyv na fyzikálne vlastnosti tohto materiálu, napríklad na doštičkách tohto materiálu, na ktorých je možné pozorovať zvýšenie odolnosti pri meraní podľa normy DIN 53455, najmä zvýšenie pevnosti v ťahu pri zníženom predĺžení pri pretrhnutí, ďalej podľa normy DIN 53452 je možné pozorovať zníženie ohybu pri použití rovnakej sily o 3,5 % a podľa noriem DIN 53453 a DIN 53753 je možné dokázať zvýšenie rázovej húževnatosti pri teplote 23 °C aj pri teplote -20 °C.

Polypropylén, ktorý obsahuje rovnaké množstvo fázy gama lineárneho trans-chinakridónu má vyššie predĺženie pri pretrhnutí a jeho rázová húževnatosť a pevnosť v ťahu má hodnoty, ktoré ležia medzi polypropylénom bez nukleačného činidla a medzi materiálom podľa vynálezu. Znamená to, že materiál, vyrobený spôsobom podľa vynálezu, má vysokú pevnosť pri zvýšenej ťažnosti.

Zmesné kryštály, používané pri vykonávaní spôsobu podľa vynálezu, sa bežne obchodne dodávajú ako chinakridónové pigmenty.

Polypropylénové zmesi podľa vynálezu je možné získať intenzívnym zmiešaním jednotlivých zložiek, pričom zmesné kryštály je možné pridávať samotné alebo vo forme materskej zmesi s následným spracovaním tavnením, napríklad odlievaním vstrekomím alebo vytlačovaním. Je možné previesť výsledný materiál na granulát, ktorý je možné ďalej spracovať ľubovoľným spôsobom. Teplota pri tvarovaní a pri granulácii sa pohybuje v bežnom rozmedzí, spracovanie sa vykonáva pri teplote 200 až 220 °C.

Polypropylénové zmesi, vyrobené spôsobom podľa vynálezu, majú malý únik, vysokú rázovú húževnatosť a pevnosť v ťahu. Teplota topenia je nižšia než pri bežných polypropylénoch, približne 145 až 150 °C. Tvorba sferolitov je rýchlejšia než pri bežných typoch polypropylénov, ktoré kryštalizujú v modifikácii α , čo je výhodné pre následné spracovanie.

Prechod do modifikácie α nastáva v prípade, že sa materiál udržuje na teplote 150 °C.

Výsledný podiel modifikácie β má za následok zakaľenie polypropylénu. Pri následnom prechode do modifikácie α je možné dosiahnuť opätovné vyčerenie materiálu.

Materiál, vyrobený spôsobom podľa vynálezu, je vzhľadom na svoje mechanické výhody a výhody pri spracovaní, vhodný pre celý rad spôsobov spracovania, najmä na vytlačovanie na fólie, pásy a vlákna, pričom výsledné výrobky majú zvýšenú mechanickú pevnosť. Zvlášť výhodné je tiež spracovanie na duté predmety a odlievanie vstrekomím, rovnako ako odlievanie veľmi

veľkých predmetov. Pri výrobe týchto výrobkov dochádza pri materiáloch, ktoré sú vyrobené z dosiaľ známych materiálov, ku vzniku trhlin, takže výroba je obťažná.

Zmesi môžu obsahovať aj bežné stabilizačné prísady bez toho, aby účinok nukleačného činidla bol porušený.

Vynález bude vysvetlený nasledujúcimi príkladmi. Pri všetkých pokusoch boli zmesi získavané rovnako, porovnávacie vzorky obsahovali namiesto zmesných kryštálov fázu gama lineárneho trans-chinakridónu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Polypropylénový prášok s indexom toku (230 °C/2,16 kg) 0,2 g/10 minút s obsahom 0,1 % hmotnostných stearanu vápenatého, 0,05 % hmotnostných tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenylendifosfonitu, 0,1 % hmotnostných pentaeritryltetrakis-3-(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxyfenyl)-propionátu a 0,2 % hmotnostných esteru kyseliny tiodipropiónovej sa zmieša s 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostnými dielmi zmesných kryštálov lineárneho trans-chinakridónu a chinakridónchinónu na 100 hmotnostných dielov zmesi a výsledná zmes sa dôkladne premieša. Potom sa zmes vytlačí pri teplote 210 °C za použitia závitovky a granuluje sa. Zmesi s veľmi malým obsahom zmesných kryštálov je možné získať aj riedením koncentrovanejších zmesí s obsahom rovnakého polypropylénu.

Boli pridané dva typy zmesných kryštálov s nasledujúcimi hodnotami difraktogramu v rrtg-žiarení:

	zmesný kryštál 1		zmesný kryštál 2	
	d (10 ⁻⁸ cm)		d (10 ⁻⁸ cm)	
	10,46 (S)		10,16 (S)	
	6,28		6,24	
	4,80		5,04	
	4,13		4,72	
	3,98		4,58	
	3,65 (S)		4,13	
	3,48 (S)		4,00	
	3,30 (S)		3,63 (S)	
	2,88		3,47 (S)	
	2,11		3,28 (S)	
	2,09		2,84	
			2,17	
			2,11	
			2,09	
			2,08	
			2,06	

(S) - silné pásy

Z takto získaných zmesí boli vyrobené roztavením s lisovaním pri teplote 220 °C doštičky s rozmermi 20 x 20 x 0,25 mm. Tieto doštičky boli rozrezané na kotúčky s priemerom 5 mm na stanovenie podielu kryštalickej formy β v diferenciálnom kalorimetri.

Pre každú vzorku bola stanovená po prvom zahriatí na 220 °C krivka pri ochladení a potom bolo uskutočnené druhé zohriatie na teplotu 23 až 220 °C v zariadení DSC-2C (Perkin Elmer). Zohrievanie a ochladzovanie bolo vykonávané rýchlosťou 20 K/minútu. Podiely formy β boli vypočítané z pomeru plôch pre podiel β a pre podiel $\alpha + \beta$.

Hodnoty sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 1, ako kontrola bola použitá vzorka s obsahom fázy gama lineárneho trans-chinakridónu.

Tabuľka 1

hmotnostný po- diel na 100 dielov zmesi	nukleárné čínidlo	kryštalizovaná teplota °C	pomer plochy pre β formu v %
5×10^{-4}	zmesný kryštál 1	118,1	83,2
	zmesný kryštál 2	120,3	80,4
	kontrola	119,3	41,7
5×10^{-5}	zmesný kryštál 1	117,0	84,5
	zmesný kryštál 2	118,9	82,3
	kontrola	117,1	54,5
5×10^{-6}	zmesný kryštál 1	115,7	80,9
	zmesný kryštál 2	116,8	83,2
	kontrola	114,8	69,8
5×10^{-7}	zmesný kryštál 1	113,9	79,6
	zmesný kryštál 2	114,7	77,8
	kontrola	111,3	68,5
5×10^{-8}	zmesný kryštál 1	111,5	73,1
	zmesný kryštál 2	112,1	69,6
	kontrola	107,5	56,7

Potom boli vyrobené doštičky s rozmermi 136 x 136 x 2 mm. Materiál bol roztavený na teplotu 200 °C, dve minúty bol lisovaný a potom bol ochladený rýchlosťou približne 10 K/minútu na teplotu miestnosti. Z takto získaných doštičiek s rozmermi 30 x 30 x 2 mm bola stanovená špecifická hmotnosť spôsobom podľa DIN 53479. Hodnoty pre hmotnostný podiel 5×10^{-4} boli korigované na obsah pigmentu.

Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 2.

Tabuľka 2

hmotnostný podiel	nukleárné čínidlo	špecifická hmotnosť g/cm ³
5×10^{-4}	zmesný kryštál 1	0,9038
	zmesný kryštál 2	0,9046
	kontrola	0,9118
5×10^{-5}	zmesný kryštál 1	0,9039
	zmesný kryštál 2	0,9043
	kontrola	0,9103
5×10^{-6}	zmesný kryštál 1	0,9037
	zmesný kryštál 2	0,9041
	kontrola	0,9065
5×10^{-7}	zmesný kryštál 1	0,9036
	zmesný kryštál 2	0,9039
	kontrola	0,9039
5×10^{-8}	zmesný kryštál 1	0,9038
	zmesný kryštál 2	0,9039
	kontrola	0,9053

Z tabuľky je zrejmé, že pri kontrolných vzorkách nebola dokázaná špecifická hmotnosť nižšia než 0,9050 ani pri podieloch formy β 68 alebo 69 % (5×10^{-7}).

V prípade zmesi, ktoré obsahovali 5×10^{-4} hmotnostných dielov nukleárného čínidla na 100 hmotnostných dielov zmesi boli stanovené aj mechanické vlastnosti. Na tento účel boli vyrobené lisovaním doštičky s veľkosťou 240 x 240 x 3 alebo 240 x 240 x 4 mm a takto získané doštičky boli podrobené rovnakým skúškam ako vyššie uvedené skúšobné telieska.

Získané výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 3:

Tabuľka 3

propylén	rozměr jednotky	O nukleárné čínidlo	kontrola	zmesný kryštál 1	norma
IT (230/2,16)	g/10 min	0,30	0,29	0,29	
špecifická hmotnosť doštičky 240 x 240 x 4 mm	g/cm ³	0,9059	0,9081	0,9009	DIN 53479
prieťahové napätie	N/mm ²	31,0±0,2	32,1±0,3	27,5±0,6	DIN 53455
pomerne predĺženie	%	11,5±0,7	9,0±0,7	8,5±0,6	DIN 53455
pevnosť v ťahu	N/mm ²	39,8±2,5	43,5±1,9	46,1±0,7	DIN 53455
predĺženie pri pretrhnutí	%	744,4±37,6	761,7±39,2	652,7±12,9	DIN 53455
ohybové napätie 3,5 %	N/mm ²	30,7±0,7	34,3±0,6	29,8±0,7	DIN 53452
pevnosť v ohybe	N/mm ²	37,7±0,4	41,7±0,3	36,1±0,6	DIN 53452
vrúbková húževnatosť + 23° 2)	mJ/mm ²	5,7±0,3	8,3±0,7	13,4±1,8	DIN 53453
vrúbková húževnatosť + 20° 2)	mJ/mm ²	1,5±0,2	1,6±0,2	2,1±0,2	DIN 53453
rázová húževnatosť + 23°	mJ/mm ²	14,6±0,6	21,0±1,4	23,6±1,75 ¹⁾	DIN 53753
rázová húževnatosť + 20° 2)	mJ/mm ²	2,6±0,2	2,5±0,4	3,5±0,4	DIN 53753
pevnosť v ťahu prepočítaná z tvrdosti podľa Binella	N/mm ²	69,6±0,8	77,0±3	63,9±2,2	DIN 53456
H ₂ O Vicat B	°C	90	100	92	DIN 53460

1) kladivo IJ

2) kladivo 0.5 J

Príklad 2

Postupuje sa spôsobom podľa príkladu 1, získajú sa zmesi polypropylénu s indexom toku (230 °C/2,16 kg) a 5 g/10 minút a 18 g/10 minút, ako stabilizátor obsahujú tieto zmesi 0,1 % hmotnostných stearanu vápenatého, 0,05 % hmotnostných 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenolu a 0,05 % hmotnostných pentaeritryltetrakis-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu. Vzorky boli zmiešané s 5×10^{-4} hmotnými dielmi zmesného kryštálu podľa príkladu 1 na 100 hmotnostných dielov zmesi a rovnakým spôsobom ako v príklade 1 bol stanovený podiel formy β . Tiež v tomto prípade bolo vykonané porovnanie s rovnakou zmesou, ktorá však obsahovala to isté množstvo fázy lineárneho gama trans-chinakridónu.

Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke 4:

Tabuľka 4

nukleačné činidlo 5×10^{-4} hmotn. dielu/ 100 hmotn. dielov	polypropylén	podiel β -formy percenta plochy
zmesný kryštál	5 g/10 min	84,5
kontrola	5 g/10 min	48,3
zmesný kryštál 1	18 g/10 min	80,2
kontrola	18 g/10 min	38,2

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Polypropylén, kryštalické kopolyméry alebo zmesi tejto látky s inými polyolefinmi s prevažným podielom polypropylénov s vysokou rázovou húževnatosťou a vysokou pevnosťou v ťahu, vyznačujúci sa tým, že obsahuje kryštalickú fázu v hexagonálnej alebo pseudohexagonálnej forme v množstve vyššom než 65 % hmotnostných pri meraní diferenciálnym kalorimetrom, pri špecifickej hmotnosti týchto látok podľa DIN 53479 nižšej než 0,905 g/cm³, materiál obsahuje 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostných dielov zmesných kryštálov chino-(2,3-b)-akridín-7,14-dión-5,12-dihydro s chino-(2,3-b)-akridín-6,7,13,14-(5H,12H)tetrónom na 100 hmotnostných dielov zmesi a okrem toho stabilizátor, ochranné látky proti pôsobeniu svetla a/alebo ďalšie bežné prísady.

2. Polypropylén podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že obsahuje 5×10^{-4} až 5×10^{-7} hmotnostných dielov zmesných kryštálov na 100 hmotnostných dielov zmesi a podiel hexagonálnej alebo pseudohexagonálnej kryštalickej formy je vyšší než 70 %.

3. Spôsob výroby polypropylénu podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúci sa tým, že sa polypropylén v pevnej fáze intenzívne mieša so stabilizátormi a/alebo ochrannými látkami proti pôsobeniu svetla a/alebo ďalšími prísadami a s 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostnými dielmi zmesných kryštálov chino-(2,3-b)-akridín-7,14-dión-5,12-dihydro s chino-(2,3-b)-akridín-6,7,13,14-(5H,12H)tetrónu a potom sa roztaví, tvárni a nechá ochladiť.

Koniec dokumentu