



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239716

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 26 01 84
(21) PV 595-84

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 8/50

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

POSPÍŠIL LADISLAV RNDr.; PÁČ JIRÍ ing., CSc.; PETRÁJ JAROSLAV RNDr. CSc.,
BRNO; ŠULÁ KAREL ing., VELKÉ MEZIRŘÍČI; OTTIS JIRÍ ing., MOST;
ŠULC ZDENEK ing., JÁNŮV U LITVÍNOVA

(54) Způsob výroby vysokotekutého kopolymeru propylenu s etylenem

Vynález se týká výroby vysokotekutých kopolymerů propylenu s etylenem připraveného degradací iniciovanou organickým peroxidem za přítomnosti stabilizačního systému obsahujícího fenolické antioxidanty nebo jejich kombinaci s estery kyseliny thiodipropionové nebo s estery kyseliny fosforité.

Pro odbourání se vychází z kopolymeru propylenu s etylenem terminálně blokového typu obsahující alespon 1 % hmotnostní ethylenu a alespon 20 % hmotnostních materiálů s indexem toku nižším než 0,5 g/10 minut, přičemž z celkového množství fenolických antioxidantů tvoří alespon 1/3 stabilizátory na bázi stericky nebráněného fenolu, například 2,6-dimethyl-4-dodekakis (propenyl) fenolu.

Vynález se týká kopolymerů propylenu s etylenem se zvýšenou tekutostí, zvláště vhodných pro vstřikování složitých a rozměrných dílů s dlouhou dráhou toku taveniny.

Pro některé aplikace, jejichž typickým příkladem jsou tenkostěnné velkoplošné výrobky, je potřeba použít typy polypropylenu (dle označování PP) s vysokou tekutostí, jejíž mírou může být index toku taveniny (dále bude používáno zkrácené označení IT).

Obvykle jsou používány typy s IT v rozmezí 10 až 50 g/10 minut (nebude-li uvedeno jinak, jedná se o hodnoty změřené podle ČSN 64 0861, podmínka 12). Tyto jsou připravovány jak přímou syntézou, čímž ovšem není dostupná horní hranice IT, tak řízeným snižováním molekulové hmotnosti.

Toto snižování molekulové lze iniciovat jak termicky, což je popsáno např. v japonském patentu JA 5 1135 996 nebo za přítomnosti degradantů, např. trilauryltrithiofosfitu (JA 4 9038 960), při teplotách 350 až 400 °C.

Další možnost představuje použití organických peroxidů ve funkci iniciátoru degradace. Takový postup je popsán např. v belgickém patentu BE 606 669. Teploty, při nichž dochází k odbourávání PP, je pak oproti předchozím postupům možno snížit až o 100 °C.

Zvláště výhodné je pak použití organických peroxidů při odbourávání vysokomolekulárních typů, kde by jinak bylo nutno použít extrémního tepelného namáhání.

Vzhledem k vysoké iniciační účinnosti organických peroxidů je jejich účinek zpravidla moderován stabilizačním systémem. Tento se obvykle skládá ze stericky bráněných fenolů, často i sulfidů a fosfitů.

Kromě moderujícího účinku pochopitelně tyto složky zabezpečují i termooxidační stabilitu výsledného výrobku.

Proces odbourávání PP iniciačním systémem organický peroxid - stabilizační systém probíhá v krátkém časovém interálu. Pro dosažení produktu s rovnoměrným IT je třeba, aby proces degradace probíhal homogenně v celém objemu zpracovávaného materiálu.

Toho lze docílit buď vhodnou volbou organického peroxidu, jak je například uvedeno v německém patentu DR 311 882, či použitím stabilizátorů majících výbornou mísitelnost s polymerem. Takové stabilizátory jsou popsány v čs. AO 185 959 a jsou založeny na 2,6 dimetyl-4-dodekakis(propenyl) fenolu (I).

Jak již bylo dříve zjištěno a popsáno v popise vynálezu k čs. AO č. 229 766 je možno stabilizační složku (I) s výhodou použít při přípravě řízeně degradovaných typů PP pro vlákna.

Další složky příslušných stabilizačních systémů a jejich synergické směsi, to jest sulfidy, fosfity a světelné stabilizátory jsou podrobně popsány v již zmíněném dokumentu.

Při vhodné volbě výchozích surovin a technologie přípravy lze řízenou degradací získat takové typy PP, které se vyznačují nejen vysokou tekutostí, ale i dobrými mechanickými vlastnostmi.

Takové typy PP jsou pak zvláště vhodné pro vstřikování dílů složitých tvarů a dlouhé dráty toku roztaveného materiálu. Byly popsány v popise vynálezu k čs. AO č. 233 523, včetně způsobu jejich přípravy.

Pro řadu aplikací, vyžadujících zvýšenou odolnost vůči šokové působícímu namáhání,

však nejsou homopolymery propylenu vhodné. Je pak nutno aplikovat kopolymery propylenu s jinými olefinickými monomery, z nichž nejobvyklejší je etylen. Kopolymery propylenu a etylenu, aplikovatelné pro vstřikování, mají obvykle strukturu označovanou jako terminální blok.

Způsob přípravy materiálu s nízkou teplotou křehnutí založený na dvojestupňové syntéze tak zvaných terminálně blokových kopolymerů (zkráceně TBC) je popsán v US 365045. V přímé syntéze se připraví v prvním stupni homopolymerní blok polypropylenu a pak následuje druhý stupeň, ve kterém je připraven statistický kopolymer propylen-etylen. Koncentrace vodíku v polymeračním reaktoru je regulován tak, aby vznikající výsledný polymer měl požadovaný index toku.

Vlastní polymerace může být provedena diskontinuálním i kontinuálním způsobem. V tomto případě je komonomer zabudován na konci základního polypropylenového řetězce, kde pak jsou metylenové jednotky ($-\text{CH}_2-$) jako triády ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) či delší bloky.

Komonomer obvykle používaný v množstvích menších než 10 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů kopolymeru, podstatným způsobem mění fyzikální vlastnosti (ve srovnání s homopolymerací o stejném IT).

Mez kluzu a modul pružnosti v ohybu jsou u kopolymeru podstatně sníženy. Houževnatost, a to jak rázová, tak vrubová i rázová v tahu jsou naopak podstatně zvýšeny. Nyní bylo zjištěno, že i kopolymery propylenu s dalšími olefinickými monomery, především etylenem, mohou sloužit jako výchozí materiál pro přípravu odbouraných polymerů, které při podstatném zvýšení tekutosti taveniny do značné míry zachovávají úroveň mechanických vlastností kopolymerů připravených přímo polymerací, jestliže vhodná volba jak polymerní suroviny, tak celého aditivačního systému dávají předpoklad k vytvoření materiálu vhodných užitných vlastností.

Mechanické vlastnosti produktu jsou ovšem dány nejen výsledným indexem toku materiálu ale jsou významně ovlivněny i charakteristikami (obvykle obsahem komonomeru a indexem toku) vstupního materiálu.

Příprava odbouraných typů kopolymerů propylenu, bez respektování vlivu výchozí suroviny, byla popsána již dříve v americkém patentu US 4 061 694. V tomto dokumentu bylo rovněž konstatováno, že odbouraný materiál má (při stejném obsahu komonomeru) vyšší houževnatost než typ připravený polymerací o totéž indexu toku.

V japonském patentu JA 5 8076-444 je popsána příprava odbouraného kopolymeru propylenu s etylenem, kde surovinou je směs blokového a střídavého kopolymeru. Řízená degradace (odbourávání) je používána i při dvojestupňové výrobě kopolymerů propylenu připravených polymerací v kapalném monomeru, jak popsáno v patentovém spise EP-74-194. Tento postup připravuje v prvním stupni střídavý kopolymer propylenu s etylenem.

Předmětem vynálezu je způsob výroby vysokotekutého kopolymeru propylenu s etylenem řízenou degradací iniciovanou organickým peroxidem za přítomnosti stabilizačního systému obsahujícího fenolické antioxidanty nebo jejich kombinaci s estery kyseliny thiodipropionové nebo s estery kyseliny fosforité, při kterém se peroxidicky odbourává terminálně blokový polymer propylenu obsahující alespoň 1 hmotnostní díl etylenu a alespoň 20 hmotnostních dílů materiálu s indexem toku menším než 0,5 g/10 min. za přítomnosti fenolických antioxidantů z nichž alespoň jednu třetinu tvoří stabilizátory na bázi stericky nebráněných fenolů, jako je například 2,6 dimethyldodekakis (propenyl) fenol.

K přípravě vysokotekutých kopolymerů propylenu je nutno použít surovin (ve formě prášku či granulí), jejichž IT je menší než 0,5 g/10 min., případně směs surovin, v níž materiál s IT menším než 0,5 g/10 min. činí alespoň 20 hmotnostních dílů vstupní suroviny

(celý materiál je 100 hmotnostních dílů), v nichž obsah komonomeru je alespoň 1 hmotnostní díl.

Přípravu uvedeného typu odbouraného kopolymeru propylenů lze provádět na jednošnekových či vícešnekových vytlačovacích strojích, konstruovaných tak, aby zaručovaly potřebnou homogenitu zpracovávaného materiálu.

Výchozí surovina, jde-li o granulát, může obsahovat buď celý, nebo jen část stabilizačního systému, přičemž zbývající složky stabilizačního systému jsou dávkovány do stroje společně s koncentrátem peroxidu.

V případě použití výchozí suroviny ve formě prášku jsou aditiva dávkována buď jako separátní proud, nebo společně s proudem koncentrátu peroxidu. Teploty ve vytlačovacím stroji se pohybují v rozmezí 180 až 280 °C.

Organický peroxid použitý jako zdroj volných radikálů iniciující řízenou degradaci musí splňovat podmínky přiměřené těkavosti a přiměřeného poločasu rozpadu, což je podrobně popsáno v DE 2311 882.

Tyto požadavky splňuje například 2,5-dimetyl-2,5-di-terc.butylperoxyhexan (II) či 2,5-dimetyl-2,5-di-terc.butylperoxyhexin (III) nebo kumylperoxid (IV). Organický peroxid je použit v množství 0,01 až 0,2 hmotnostních dílů v závislosti na výchozím materiálu a požadovaných tokových vlastnostech produktu.

Dále uvedené příklady blíže ilustrují konkrétní postupy přípravy a pracovní podmínky. Díly iniciátoru, stabilizátorů a zpracovatelských přísad jsou uvedeny relativně vůči kopolymeru propylenů (kopolymer propylenů = 100 dílů) a jsou hmotnostní.

P ř í k l a d 1

Na fluidním míšiči byla připravena směs skládající se ze 100 dílů kopolymeru propylenů (IT = 0,2 g/10 min, obsah etylenů 1,4 dílů), 0,14 dílu fenolického stabilizátoru II (2,6-di-terc-butyl-4-metylfenol), 0,07 dílu fenolického stabilizátoru I (2,6-dimetyl-4-dodekakis(propenyl)fenol), 0,1 dílu sekundárního sirného antioxidantu (distearylthiodipropionát) a 0,09 dílu organického peroxidu (2,5-dimetyl-2,6-(di-terc-butylperoxy)hexan).

Vzniklá směs byla dávkována do jednošnekového extruderu s průměrem válce 19,1 mm a poměrem délky (L) k průměru (D) rovnému 20. Kompresní poměr šneku byl 4/1. Ve třech regulačních pásmech stroje byly teploty 220 °C, 250 °C a 200 °C. Otáčky šneku činily 45 otáček za minutu. Výsledný produkt měl IT = 15,2 g/10 min. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 2

Bylo zpracováno za podmínek jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že vstupní surovina (kopolymer propylenů s etylenem; 1,4 dílů etylenů) měl IT = 3,2 g/10 minut a koncentrace iniciátoru činila 0,032 dílu. Výsledný produkt měl IT = 17,4 g/10 min. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í k l a d 3

Bylo pracováno za podmínek jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že bylo použito 0,116 dílu iniciátoru. Výsledný produkt měl IT = 24,8 g/10 min. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tab. č. 1.

Příklad 4

Bylo pracováno za podmínek jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že bylo použito 0,07 dílu iniciátoru. Výsledný produkt měl IT = 10,2 g/min. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tab. č. 1.

Příklad 5

Bylo pracováno za podmínek jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že teplota v 2. zóně extruderu byla 280 °C. Výsledný produkt měl IT = 16,9 g/10 min. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tab. č. 1.

Příklad 6

Bylo pracováno za podmínek jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že teplota v 1. zóně extruderu byla 180 °C. Výsledný produkt měl IT = 14,8 g/10 min. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tab. č. 1.

Příklad 7

Byla připravena směs obsahující 80 dílů směsi použité v příkladu 1 a 20 dílů použité v příkladu 2. Extruze byla provedena za podmínek uvedených v příkladu 1. Výsledný produkt měl IT = 14,9 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tab. č. 1.

Příklad 8

Byla připravena směs obsahující 20 dílů směsi použité v příkladu 1 a 80 dílů směsi použité v příkladu 2. Extruze byla provedena za podmínek uvedených v příkladu 1. Výsledný produkt měl IT = 15,7 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tab. č. 1.

Příklad 9

Bylo pracováno za podmínek jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že byl použit stabilizační systém skládající se z 0,1 dílu fenolického stabilizátoru I, 0,05 dílu pentaerytrityl-tetrakis-3-(3,5 diterc.butyl-4-hydroxyfenyl(propionátu a 0,1 dílu fosfitového stabilizátoru (tris-4-(1'-fenyl)ethylfenylester kyseliny fosforité). Výsledný produkt měl IT = 15,5 g/10 min. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tab. č. 1.

Příklad 10

Bylo pracováno za podmínek jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že byl použit stabilizační systém skládající se z 0,1 dílu fenolického stabilizátoru I, 0,1 dílu fosfitového stabilizátoru (tris-4-(1'-fenyl)ethylfenylester kyseliny fosforité) a 0,1 dílu sekundárního sirného antioxidantu (distearylthiodipropionát). Výsledný produkt měl IT = 15,7 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce č. 1.

Příklad 11

Bylo postupováno jako v příkladu 2, ovšem s tím rozdílem, že do systému nebyl vložen iniciátor. Výsledný materiál měl IT = 3,4 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti jsou uvedeny v tab. č. 1.

Z materiálů připravených podle postupů uvedených v příkladech 1 - 11 byla připravena tělesa pro měření mechanických vlastností. Tělesa byla připravena lisováním za teploty 230 °C a před měřením byla kondicionována 14 dnů při teplotě 21 ± 1 °C. Měření byla prováděna podle následujících československých norem:

ČSN 64 0605 - Zkouška tahem plastů.

Upřesnění: lisované těleso, rychlost zkoušení 50 mm/min., typ zkušebního tělesa č. 2 (zmenšení 1/5, tloušťka 1 mm).

ČSN 64 0612 - Stanovení rázové a vrubové houževnatosti plastů metodou Charpy.

Upřesnění: zkušební těleso č. 3, vrub typu A, rychlost kyvadla v okamžiku nárazu 2,9 m/s.

Rázová houževnatost v tahu RHT - zkouška je prováděna podle normy DIN 53 448 - Schlagzugversuch modifikované takto:

- 1) Zkušební těleso jako pro zkoušku tahem plastů (viz výše);
- 2) zkušební přístroj Dinstat (upravený), zdvih kladiva 90 °C.

Tabulka č. 1

Příklad číslo	Mez kluzu MPa	Pevnost v tahu MPa	Tažnost %	RHT kJm ⁻²	Vrubová houževnatost kJm ⁻²	Index toku g/10 minut
1	22,4	32,5	1 013	180	7,7	15,2
2	23,1	32,9	890	80	5,9	17,4
3	24,2	28,2	760	110	6,1	24,8
4	22,6	34,0	1 020	192	8,8	10,2
5	22,9	32,0	880	162	7,4	16,9
6	23,0	32,7	920	185	7,7	13,8
7	23,2	32,5	870	150	7,5	14,9
8	23,3	32,2	860	115	6,2	15,7
9	22,9	32,4	980	175	7,6	15,5
10	22,7	32,0	970	170	7,6	15,7
11	25,7	34,5	860	120	9,6	3,4

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby vysokotekutého kopolymeru propylenu s etylenem řízenou degradací iniciovanou organickým peroxidem za přítomnosti stabilizačního systému obsahujícího fenolické antioxidanty nebo jejich kombinací s estery kyseliny thiodipropinové nebo s estery kyseliny fosforité, vyznačené tím, že se peroxidicky odbourává terminálně blokovaný kopolymer propylenu obsahující alespoň 1 hmotnostní díl etylenu a alespoň 20 hmotnostních dílů materiálu s indexem toku menším než 0,5 g/10 min. za přítomnosti fenolických antioxidantů z níž alespoň jednu třetinu tvoří stabilizátory na bázi stericky nebráněného 2,6 dimethyldodekakis (propenyl)fenolu.