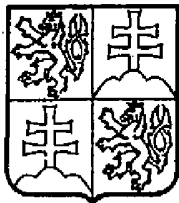


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 07292-85

(13) A3

(51) C 03 F 10/06
C 03 K 34/7

(22) 11.10.85

(32) 11.10.84

(31) 84/3229

(33) AT

(40) 18.11.92

(71) PETROCHEMIE DANUBIA GESELLSCHAFT m.b.H., Schwechat-Manswörth, AT

(72) Kathan Wolfgang dipl., ing. dr., Linz, AT

(54) Polopropylen a způsob jeho výroby

(57)

Způsob výroby polypropylenu, krystalických kopolymerů nebo směsí této látky s jinými polyolefiny s převážným podílem polypropylenů s vysokou rázovou houževnatostí a vysokou pevností v tahu, s obsahem krystalických materiálů v hexagonální nebo pseudohexagonální formě v množství vyšším než 65 % při měření diferenciálním kalorimetrem, při specifické hmotnosti těchto látek podle DIN 53479 nižší než 0,905 g/cm³ a při obsahu 5 x 10⁻² až 5 x 10⁻¹ hmotnostních dílů směsných krystalů chino-(2,3-b)akridin-7,14-dion-5,12-dihydro s chino(2,3-b)-akridin-6,7,13,14(5H,12H)tetronem na 100 hmotnostních dílů směsi s obsahem stabilizátorů, ochranných látek proti působení světla a/nebo dalších přísad, tím, že se polypropylen v pevné fázi intenzivně ničí se stabilizátory a/nebo ochrannými látkami proti působení světla a/nebo dalšími přísadami a s 5 x 10⁻⁴ až 5 x 10⁻⁸ hmotnostními díly směsných krystalů chino(2,3-b)akridin-7,14-dion-5,12-dihydro s chino(2,3-b)-akridin-6,7,13,14(5H,12H)tetronem a pak se roztaví, tváří a nechá zchladnout.

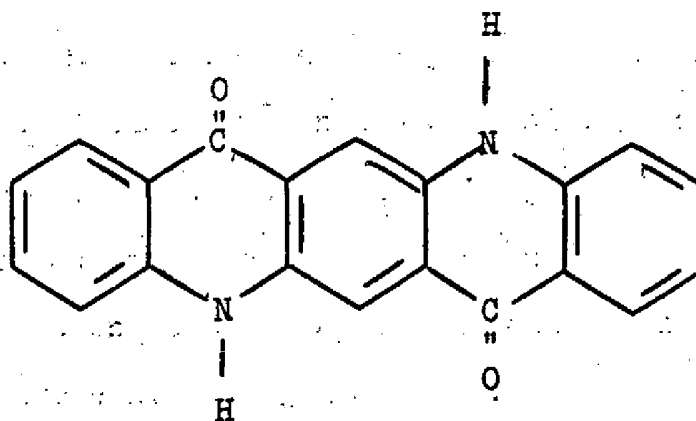
Vynález se týká polypropylenu a polypropylenových derivátů, zejména krystalických kopolymerů těchto látek a směsí s jinými polyolefiny s obsahem převážného množství polypropylenu. Tyto látky se vyznačují vysokou rázovou houževnatostí a pevností v tahu, takže jsou vhodné pro výrobu různých velmi odolných výrobků. Vynález se rovněž týká způsobu výroby těchto látek.

Při zpracování polypropylenu tvářením v roztaveném stavu s následným ztuhnutím při chlazení, a tduvytlačováním nebo odléváním, je žádoucí podporovat krystalizaci, tak aby již při vyšších teplotách došlo k rychlé a rovnoměrné tvorbě krystalů. Tato skutečnost pak podporuje rychlé tuhnutí výrobku, a tím zkrácení doby jeho výroby.

Obvyklým prostředkem pro dosažení tohoto účinku je přidávání tak zvaného heterogenního nukleačního ^{činitela} tj. látky, která je v polymerní tavenině nerozpustná a představuje zárodky pro tvorbu krystalů, tak jak bylo popsáno například v publikaci F. L. Binsbergena, Polymer 11 (1970), č. 5, str. 253 - 267. Tímto činidlem může být například sůl hliníku nebo sodné soli různých organických kyselin, soli dvoj-

moených kovů a různé organické pigmenty, například
řt. alocyaniny mědi a pigmenty typu anthrachinonu a
chinakridonu.

Z NSR patentového spisu č. 1 188X 279
vyplyvá, že v případě, že se přidá ~~žádná~~ 0,005 až
0,0005 procent hmotnostních gamma-fáze lineárního
trans-chinakridonu vzorce



k polypropylenu nebo ke směsi této látky s ethylen-
-propylenovým nebo ethylenbutylenovým směsným poly-
merem, zvýší se houževnatost výsledného materiálu
alespoň o 30 %, přičemž v případě, že se přidá více
než 0,005 % hmotnostních, t.j. 5×10^{-5} hmotnost-
ních dílů nad 100 hmotnostních dílů směsi, nedosáh-
ne se již žádného dalšího zlepšení.

Dále je známo, že isotaktický polypropylen může krystalizovat v různých modifikacích, Obvykle dochází při krystalizaci polypropylenové taveniny ke tvorbě jednoklonné modifikace α , může také vzniknout hexagonální nebo pseudohexagonální modifikace β , trojklonná modifikace γ a t. zv. smektická modifikace, která vzniká především při rychlém zchlazení.

Hexagonální nebo pseudohexagonální modifikace β se tvoří pouze za určitých podmínek a v určitém množství, a to zejména za následujících podmínek:

- a) krystalizace taveniny při teplotě 100 až 130 °C,
- b) krystalizace orientované taveniny,
- c) krystalizace taveniny za přítomnosti určitých nukleačních činidel.

Tento způsob byl popsán v publikaci K. H. Moos a B. Tilger, *Angewandte Makromolekulare Chemie* 94 (1981), str. 213 - 255.

Nukleačním činidlem může být například svrchu zmíněná γ -fáze lineárního trans-chinakridonu, jak bylo popsáno v publikaci 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).

Přímé sledování ukázalo, že polypropylen, který obsahuje gamma-fázi z lineárního trans-chinakridonu v množství 3×10^{-3} až 1×10^{-6} hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů polypropylenu, obsahuje β -krystalickou fázi v množství 40 až 60 %. Tento podíl β -fáze byl potvrzen také sledováním v diferenciálním kalorimetru a srovnáváním ploch jednotlivých vrcholů, a to poměru plochy β -formy k souhrnné ploše α - a β -formy.

β -modifikace polypropylenu má různé zajímavé vlastnosti, z nichž zvláště významné je zlepšení houževnatosti polypropylenu při nárazu. Podle publikace J. Brandrup a E. H. Immergut, Polymer Handbook 2. vydání, (1975), III-10 jde o hustotu $0,922 \text{ g/cm}^3$ při srovnání s hustotou α -formy, která je $0,938 \text{ g/cm}^2$, přičemž β -forma má přibližně o 30 % vyšší tvorbu sferolitů než modifikace α .

Vynález si klade za úkol navrhnout způsob výroby polypropylenu v technickém měřítku tak, aby

po vykrytalizování z taveniny tento polypropylen obsahoval co nejvyšší podíl modifikace beta, s výhodou více než 70 %, a měl nízkou specifickou hmotnost, například nižší než $0,905 \text{ g/cm}^3$, protože je možno očekávat, že tyto produkty budou mít velmi dobré fyzikální vlastnosti a velmi dobré vlastnosti při zpracování.

Předmětem vynálezu je polypropylen, krystalické kopoly-mery nebo směsi této látky s jinými polyolefiny s převážným podílem polypropylenů s vysokou rázovou houževnatostí a vysokou pevností v tahu, přičemž obsahují krystalický materiál v hexagonální nebo pseudohexagonální formě v množství vyšším než 65 % hmotnostních při měření diferenciálním kalorimetrem, při specifické hmotnosti těchto látek podle DIN 53479 nižší než $0,905 \text{ g/cm}^3$, materiál obsahuje 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostních dílů směsných krystalů chino-(2,3-b)-akridin-7,14-dion-5,12-dihydro- s chino-(2,3-b)-akridin-6,7,13,14-(5H,12H)-tetronem na 100 hmotnostních dílů směsi a mimoto stabilizátor, ochranné látky proti působení světla a/nebo další běžné přísady.

Vynález se rovněž týká způsobu výroby těchto látek, který spočívá v tom, že se polypropylen v pevné fázi intenzivně míchá se stabilizátory a/nebo ochrannými látkami proti působení světla a/nebo dalšími přísadami a s 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostními díly směsných krystalů chino(2,3-b)-akridin-7,14-dion-5,12-dihydro s chino-(2,3-b)akridin-6,7,13,14-(5H,12H)tetronem a pak se roztaví, tváří a nechá zchladnout.

Schopnost použitých směsných krystalů podporovat krystalizaci polypropylenu ve formě beta je překvapující, protože tak vysokých podílů formy beta za současné přítomnosti fáze gamma nebylo nikdy možno dosáhnout při použití lineárního trans-chinakridonu, přestože fáze alfa i fáze beta lineárního trans-chinakridonu je také užívána jako nukleační činidlo, avšak podporuje krystalizaci polypropylenu v krystalické formě alfa.

Směsné krystaly lineárního transchinakridonu s chinakridonchinonem, které se užívají při provádění způsobu podle vynálezu, se odlišují v difraktogramu v rtg-záření od fáze gamma lineárního trans-chinakridonu tím, že nemají silné čáry v odstupech krystalické mřížky 13,58, 6,41, 4,33 a 3,37 $\cdot 10^{-8}$ cm a také středně silné čáry při 6,70, 5,24

a $3,74 \cdot 10^{-8}$ cm. Silné čáry v difraktogramu se nacházejí v oblasti odstupu mřížky 10,1 až 10,5, 3,5 až 3,6, 3,45 až 3,5 a $3,3 \cdot 10^{-8}$ cm.

Zvláště výhodné je přidávání směsných krystalů v množství, při němž se dosáhne obsahu $5 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^{-7}$ hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů polypropylenové směsi.

Při tomto přidávání je možno zajistit obsah krystalické formy β vyšší než 70 % a často vyšší než 80 % při poklesu specifické hmotnosti až na hodnotu $0,904 \text{ g/cm}^3$.

Vysoký podíl modifikace β v polypropylenovém materiálu má vliv na fyzikální vlastnosti tohoto materiálu, například na destičkách tohoto materiálu, na nichž je možno pozorovat zvýšení odolnosti při měření podle normy DIN 53455, zejména zvýšení pevnosti v tahu při sníženém prodloužení při přetržení, dále podle normy DIN 53452 je možno pozorovat snížení ~~síly~~ ohybu při použití stejné síly o 3,5 % a podle norem DIN 53453 a DIN 53753 je možno prokázat zvýšení rázové houževnatosti při teplotě 23°C i

při teplotě -20°C . Polypropylen, který obsahuje stejné množství fáze gamma lineárního trans-chinakridonu, má vyšší prodloužení při přetržení a jeho rázová houževnatost a pevnost v tahu má hodnoty, které leží mezi polypropylenem bez nukleačního činidla a mezi materiálem podle vynálezu. Znamená to, že materiál, vyrobený způsobem podle vynálezu, má vysokou pevnost při zvýšené tažnosti.

Směsné krystaly, používané při provádění způsobu podle vynálezu, se běžně obchodně dodávají jako chinakridonové pigmenty.

Polypropylenové směsi podle vynálezu je možno získat intenzivním smísením jednotlivých složek, přičemž směsné krystaly je možno přidávat jako takové nebo ve formě matečné směsi s následným zpracováním taveniny, například odléváním, vstřikováním nebo vytlačováním. Je možno převést výsledný materiál také na granulát, který je možno dále zpracovávat libovolným způsobem. Teplota při tváření a při granulaci se pohybuje v běžném rozmezí, zpracování se provádí například při teplotě 200 až 220°C .

Polypropylenové směsi, vyrobené způsobem podle vynálezu, mají malou ^{smršlivost} (vysokou rázovou houževnatost a pevnost v tahu. Teplota tání je nižší než běžných polypropylenů, přibližně 145 až 150 °C. Tvorba sferolitů je rychlejší než u běžných typů polypropylenů, které krystalizují v modifikaci α , což je výhodné pro následné zpracování.

Přechod do modifikace α nastává v případě, že se materiál udržuje na teplotě 150 °C.

Vysoký podíl modifikace β má za následek zakalení polypropylenu. Při následném přechodu do modifikace α je možno dosáhnout opětového vyčeření materiálu.

Materiál, vyrobený způsobem podle vynálezu, je vzhledem ke svým mechanickým výhodám a výhodám při zpracování vhodný pro celou řadu způsobů zpracování, zejména k vytlačování na fólie, pásy a vlákna, přičemž výsledné výrobky mají zvýšenou mechanickou pevnost. Zvláště výhodné je také zpracování na duté předměty a odlévání vstřikováním, stejně jako odlévání velmi velkých předmětů. Při výrobě těchto výrobků dochází u materiálů, které

jsou vyrobeny z dosud známých materiálů ke vzniku třhlin, takže výroba je obtížná.

Směsi mohou obsahovat také běžné stabilizační přísady, aniž by účinek nukleačního činidla byl porušen.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady. Při všech pokusech byly směsi získávány stejně, srovnávací vzorky obsahovaly místo směsných krystalů fázi gamma lineárního trans-chinakridonu.

P ř í k l a d 1

Polypropylenový prášek s indexem tání (230 °C/2;16 kg) při 0,2 g/10 minut s obsahem 0,1 % hmotnostních stearanu vápenatého, 0,05 % hmotnostních tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenylylendifosfonitu, 0,1 % hmotnostního pentaerithryltetrakis-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu a 0,2 % hmotnostních esteru kyseliny thiodipro-

pionové se smísí s 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostními díly směsných krystalů lineárního trans-chinakridonu a chinakridonchinonu na 100 hmotnostních dílů směsi a výsledná směs se důkladně promísí. Pak se směs vytlačuje při teplotě 210°C při použití šneku a granuluje se. Směsi s velmi malým obsahem směsných krystalů je možno získat také ředěním koncentrovanějších směsí s obsahem stejného polypropylenu.

Byly přidány dva typy směsných krystalů s následujícími hodnotami difraktogramu v rtg-záření:

směsný krystal 1 d (10^{-8} cm)	směsný krystal 2 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 směsí byly vyrobeny roztavením a lisováním při teplotě 220 °C destičky o rozměrech 20 . 20 . 0,25 mm. Tyto destičky byly rozřezány na kotoučky o průměru 5 mm pro stanovení podílu krystalické formy β v diferenciálním kalorimetru.

Pro každý vzorek byla stanovena po prvním zahřátí na 220 °C křivka při zchlazení a pak bylo uskutečněno druhé zahřátí na teplotu 23 až 220 °C v zařízení DSC-2C. (Perkin Elmer). Zahřívání i zchlazování bylo prováděno rychlostí 20 K/minuta. Podíly formy β byly vypočítány z poměru ploch pro podíl β a pro podíl $\alpha + \beta$.

Hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce 1, jako kontrola byl užit vzorek s obsahem fáze gamma lineárního trans-chinakridonu.

T a b u l k a 1

hmotnostní podíl na 100 dílů směsi	nukleační činidlo	krytalizační teplota °C	poměr plochy pro β-formu v %
5×10^{-4}	směsný krystal 1	118,1	83,2
	směsný krystal 2	120,3	80,4
	kontrola	119,3	41,7
5×10^{-5}	směsný krystal 1	117,0	84,5
	směsný krystal 2	118,9	82,3
	kontrola	117,1	54,5
5×10^{-6}	směsný krystal 1	115,7	80,9
	směsný krystal 2	116,8	83,2
	kontrola	114,8	69,8

pokračování tabulky 1

hmotnostní podíl
na 100 dílů směsi

nukleační činidlo

krystalizační
teplota °C

poměr plochy pro
β-formu v %

5×10^{-7}

směsný krystal 1
směsný krystal 2
kontrola

113,9
114,7
111,3

79,6
77,8
68,5

5×10^{-8}

směsný krystal 1
směsný krystal 2
kontrola

111,5
112,1
107,5

73,1
69,6
56,7

Pak byly vyrobeny destičky o rozměrech 136 x 136 x 2 mm. Materiál byl roztaven na teplotu 200 °C, dvě minuty byl lisován a pak byl chlazen rychlostí přibližně 10K/min na teplotu místnosti. Z takto získaných destiček o rozměrech ~~30xxx30~~ 30 x 30 x 2 mm byla stanovena specifická hmotnost způsobem podle DIN 53479. Hodnoty pro hmotnostní podíl 5×10^{-4} byly korigovány na obsah pigmentu.

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 2:

T a b u l k a 2

hmotnostní podíl	nukleační činidlo	specifická hmotnost g/cm ³
5×10^{-4}	směsný krystal 1	0,9038
	směsný krystal 2	0,9046
	kontrola	0,9118

hmotnostní podíl	nukleační činidlo	specifická hmotnost g/cm ³
5 x 10 ⁻⁵	směsný krystal 1	0,9039
	směsný krystal 2	0,9043
	kontrola	0,9103
5 x 10 ⁻⁶	směsný krystal 1	0,9037
	směsný krystal 2	0,9041
	kontrola	0,9065
5 x 10 ⁻⁷	směsný krystal 1	0,9036
	směsný krystal 2	0,9039
	kontrola	0,9039
5 x 10 ⁻⁸	směsný krystal 1	0,9038
	směsný krystal 2	0,9039
	kontrola	0,9053

Z tabulky je zřejmé, že u kontrolních vzorků nebyla nikdy prokázána specifická hmotnost nižší než 0,9050 ani při podílech formy β 68 nebo 69 % (5 x 10⁻⁷).

V případě směsí, které obsahovaly

10^{-5} 5×10^{-4} hmotnostních dílů nukleačního činidla na 100 hmotnostních dílů směsi byly stanoveny také mechanické vlastnosti. K tomuto účelu byly vyrobeny lisováním destičky o velikosti 240x240x3 nebo 240x240x4 mm a takto získané destičky byly podrobeny stejným zkouškám jako svrchu uvedená zkušební tělíska.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 3:

T a b u l k a 3

propylen	rozměr jednotky	bez nukleárního štíhla	kontrola	směsný krystal 1	norma
MFI (230/2,16)	g/10 min	0,30	0,29	0,29	
specifická hmotnost destičky 240 x 240 x 4 mm	g/cm ³	0,9059	0,9081	0,9009	DIN 53479
průtahové napětí	N/mm ²	31,0 ± 0,2	32,1 ± 0,3	27,5 ± 0,6	DIN 53455
poměrné prodloužení	%	11,5 ± 0,7	9,0 ± 0,7	8,5 ± 0,6	DIN 53455
pevnost v tahu	N/mm ²	39,8 ± 2,5	43,5 ± 1,9	46,1 ± 0,7	DIN 53455
prodloužení při pře-					
tržení	%	744,4 ± 37,6	761,7 ± 39,2	652,7 ± 12,9	DIN 53455
ohybové napětí 3,5 %	N/mm ²	30,7 ± 0,7	34,3 ± 0,6	29,8 ± 0,7	DIN 53452

pokračování tabulky 3

propylen	rozměr jednotky	bez nukleárního řinidla	kontrola	směsný krystal 1	norma
pevnost v ohybu	N/mm ²	37,7 [±] 0,4	41,7 [±] 0,3	36,1 [±] 0,6	DIN 53452
vrubová houževnatost + 23° 2)	mJ/mm ²	5,7 [±] 0,3	8,3 [±] 0,7	13,4 [±] 1,8	DIN 53453
vrubová houževnatost - 20° 2)	mJ/mm ²	1,5 [±] 0,2	1,6 [±] 0,2	2,1 [±] 0,2	DIN 53453
rázová houževnatost-DV + 23°	mJ/mm ²	14,6 [±] 0,6	21,0 [±] 1,4	23,6 [±] 1,75 ¹⁾	DIN 53753
rázová houževnatost-DV - 20° 2)	mJ/mm ²	2,6 [±] 0,2	2,5 [±] 0,4	3,5 [±] 0,4	DIN 53753
pevnost v tahu přepočte- ná z tvrdosti podle Binella N/mm ²		69,6 [±] 0,8	77,0 [±] 3	63,9 [±] 2,2	DIN 53456
H ₃₀ Vicat B	°C	90	100	92	DIN 53460

1) kladivo 1J 2) kladivo 0,5 J

P ř í k l a d 2

Postupuje se způsobem podle příkladu 1, získají se směsi polypropylenu s indexem tání (230 °C/2,16 kg) a 5 g/10 minut a 18 g/10 minut, jako stabilizátor obsahují tyto směsi 0,1 % hmotnostních stearanu vápenatého, 0,05 % hmotnostních 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenolu a 0,05 % hmotnostních pentaerythryltetrakis-3-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu. Vzorčky byly smíseny s 5×10^{-4} hmotnostními díly směsného krystalu podle příkladu 1 na 100 hmotnostních dílů směsi a stejným způsobem jako v příkladu 1 byl stanoven podíl formy β . Také v tomto případě bylo provedeno srovnání se stejnou směsí, která však obsahovala totéž množství fáze gamma lineárního trans-chinakridonu.

Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 4:

T a b u l k a 4

nukleační činidlo 5×10^{-4} hmotn.dílu/ /100 hmotn. dílů	polypropylen	podíl β -formy procenta plochy
směsný krystal	5 g/10 min	84,5
kontrola	5 g/10 min	48,3
směsný krystal 1	18 g/10 min	80,2
kontrola	18 g/10 min	38,2

21560	25. IV. 91	ÚŘAD RO VYNÁLEZY A OBJEVY	ŘIL.
-------	------------	---------------------------------	------

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Polypropylen, krystalické kopolymery nebo směsi této látky s jinými polyolefiny s převážným podílem polypropylenů s vysokou rázovou houževnatostí a vysokou pevností v tahu, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že obsahují krystalický materiál v hexagonální nebo pseudohexagonální formě v množství vyším než 65 % hmotnostních při měření diferenciálním kalorimetrem, při specifické hmotnosti těchto látek podle DIN 53479 nižší než $0,905 \text{ g/cm}^3$, materiál obsahuje 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostních dílů směsných krystalů chino-(2,3-b)-akridin-7,14-dion-5,12-dihydro- s chino-(2,3-b)-akridin-6,7,13,14-(5H,12H)tetronem na 100 hmotnostních dílů směsi a mimoto stabilizátor, ochranné látky proti působení světla a/nebo další přísady.

2. Polypropylen podle nároku 1, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že obsahuje 5×10^{-4} až 5×10^{-7} hmotnostních dílů směsných krystalů na 100 hmotnostních dílů směsi a podíl hexagonální nebo pseudohexagonální krystalické formy je vyšší než 70 %.

3. Způsob výroby polypropylenů podle nároku 1 nebo 2, v y z n a ě u j í c í s e t í m , že se polypropylen v pevné fázi intenzivně míchá se stabilizátory a/nebo ochrannými látkami proti působení světla a/nebo dalšími přísadami a s 5×10^{-4} až 5×10^{-8} hmotnostními díly směsných krystalů chino-(2,3-b)akridin-7,14-dion-5,12-dihydro s chino-(2,3-b)akridin-6,7,13,14(5H,12H)tetron^{em} a pak se roztaví, tváří a nechá zchladnout.