



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

259375

(11)

(B1)

(22) Prihlásené 10 02 86
(21) (PV 917-86.D)

(40) Zverejnené 15 03 88

(45) Vydané 15 03 89

[51] Int. Cl.⁴
C 08 L 23/12
C 08 K 5/13
C 08 K 5/34
D 01 F 1/10

[75]
Autor vynálezu

RZYMAN TADEÁŠ ing. CSc., POPRAD, JAVOREK MIROSLAV ing.,
MENGUSOVCE, SAMUHELOVÁ ZUZANA ing., TATRANSKÁ LOMNICA,
BENOVIČ BOHUMIL ing., SVIT, ŠANDOVÁ KATARÍNA ing., POPRAD,
ŠIMKO KAROL ing. RNDr., KAŠŠOVIC VRATKO ing. CSc.,
VRBA DUŠAN ing., JAMBRICH PAVOL ing., BRATISLAVA

[54] **Izotaktický polypropylén pre výrobu vláken so zvýšenou odolnosťou voči fotooxidácii**

1

2

Izotaktický polypropylén pre výrobu vláken so zvýšenou odolnosťou voči fotooxidácii, jehož odolnosť je zabezpečovaná kombináciou dvoch fenolických antioxidantov odlišujúcich sa teplotou topenia a prchavosťou a svetelným stabilizátorom polymérneho piperidínového typu. Stabilizačná zmes používaná pri výrobe polypropylénu pozostáva z 0,02 až 0,15 hmot. % nízkomolekulového, prchavého fenolického antioxidantu 2,6-diterc.butyl-4-metylfenolu, 0,02 až 0,15 hmot. % vysokomolekulového, neprchavého fenolicko izokyanurátového antioxidantu, ktorým je 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát a 0,10 až 0,50 hmot. % svetelného stabilizátora so stericky tienenou aminoskupinou polymérneho piperidínového typu. Vhodnou kombináciou obsahov jednotlivých zložiek v rozsahu sumárnej koncentrácie 0,14 až 0,80 hmot. % možno pripraviť polypropylén pre výrobu vláken určených pre interiérové až exteriérové aplikácie, nefarbené a farbené v hmoty, tvarované a hladké.

Vynález sa týka izotaktického polypropylénu s normálnym rozdelením molekulových hmotností ($Q = 4-8$), s hodnotou indexu toku (IT, ČSN 64 0861) 3,0 až 15,0 g/10 min. ktorý je charakterizovaný zvýšenou odolnosťou voči termooxidácii a fotooxidácii, dosiahnuteľnej vďaka vhodne kombinovanej zmesi aditív na báze dvoch fenolických antioxidantov a svetelného stabilizátora zo skupiny stericky tienených amínov, ktorá sa pridáva ku základnému nestabilizovanému práškovému polypropylénu pred jeho granuláciou. V rámci tohto stabilizačného systému zmenou koncentrácie zložiek možno polyméry použiť pre výrobu vlákien so značne diferencovanými nárokmi na svetelnú stabilitu. Polyméry podľa predmetu vynálezu môžu byť s výhodou použité pre výrobu polypropylénových vlákien farbených organickými a anorganickými farebnými pigmentami.

Pre výrobu polypropylénových vlákien sa používa granulovaný izotaktický polypropylén s normálnym rozdelením molekulových hmotností ($Q = 4-8$), stabilizovaný proti pôsobeniu ultrafialového svetla zlúčeninami typu 2-hydroxybenzofenónov a 2-(2-hydroxyfenyl benzotriazolov), ktoré najmä za prítomnosti farebných pigmentov nezaručujú dostatočnú úroveň svetelnej stability vlákien. U takto stabilizovaných farbených, tvarovaných vlákien sa dosahuje svetelná stabilita hodnotená meraním poklesu pevnosti vlákna na $\frac{1}{2}$ pôvodnej hodnoty pri ožiarovaní xenónovou výbojkou v Xenoteste 200–500 hodín. Mierne zvýšenie tejto hladiny je možné dosiahnuť len neúmerným zvýšením koncentrácie stabilizátorov, ale na úkor ekonomiky procesu. Podstatnejšie zvýšenie svetelnej stability vlákien je možné dosiahnuť použitím účinnejších svetelných stabilizátorov a vhodnou kombináciou všetkých zložiek aditívneho systému. Stabilizačná zmes esterov piperidínu a antioxidantov fenolicko izokyanurátového typu je popísaná v CS AO 233 506. Identické estery sa používajú pre stabilizáciu polypropylénu degradovaného organickými peroxidmi za prítomnosti stericky bráneného a nebráneného fenolického antioxidantu podľa CS AO 229 766. V tomto prípade ide o nízkomolekulový polypropylén, ktorý sa pri spracovávaní na vlákno nepodrobuje termickému degradačnému procesu. Podobne je kombinácia fenolicko izokyanurátového antioxidantu so svetelným stabilizátorom piperidínového typu predmetom japonskej prihlášky vynálezu 81 62 834, pričom samotný antioxidant je predmetom JP 80 66 568. Sekundárne a terciárne amíny piperidínu v kombinácii s fenolicko izokyanurátovými antioxidantmi sú predmetom GB 886 428. Nevýhodou uvádzaných riešení je nedostatočná spracovateľská termostabilita polyméru pri jeho granulácii, nakoľko samotný fenolicko izokyanurátový antioxidant má teplotu topenia 230 °C, čo nie je zárukou jeho roz-

tavenia pri podmienkach granulácie a všeobecne sa pozoruje jeho nízka účinnosť. Polymér sa takto pri granulácii môže čiastočne naoxidovať a tepelná energia dodávaná v procese prípravy vlákien oxidáciu prehľbi. Uvedený fakt sa pozoruje pri spracovávaní polymérov s normálnym rozdelením molekulových hmotností, kde je nutné používať teploty podstatne vyššie ako u polymérov pripravených riadenou degradáciou.

Podstatné zvýšenie svetelnej stability polypropylénových vlákien, najmä farbených v hmote, je možné dosiahnuť použitím izotaktického polypropylénu podľa predmetu vynálezu, na základe popísanej špeciálnej kombinácii fenolických antioxidantov so svetelným stabilizátorom piperidínového typu, ktorá sa do polypropylénu pridáva pred procesom granulácie. Pre výrobu sa používa nestabilizovaný prášok izotaktického polypropylénu s hodnotou IT = 3,0 až 15,0 g na 10 min., ku ktorému sa pridá 0,30 až 0,60 % hmot. špeciálnej stabilizačnej zmesi pozostávajúcej z:

A) 0,02 až 0,15 hmot. % nízkomolekulového fenolického antioxidantu 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, ktorý zaručuje požadovanú termostabilitu polyméru pri jeho granulácii, zabráňuje tvorbe oxidovaných štruktúr pri granulácii a v dôsledku vysokej prchavosti pri spracovávaní polyméru na vlákno chráni povrch vznikajúceho vlákna pred prístupom kyslíka.

B) 0,02 až 0,15 hmot. % fenolicko izokyanurátového antioxidantu, ktorým je 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)-izokyanurát (obchodný názov Goodrite 3114, Irganox 3114) s teplotou topenia 230 °C, charakterizovaného veľmi nízkou antioxidačnou účinnosťou pro granuláciu polypropylénu a vysokou spracovateľskou termostabilitačnou účinnosťou pri spracovávaní na vlákno, najmä pri teplotách značne prevyšujúcich jeho bod topenia. Vysoký bod topenia a objemnosť molekuly zaručujú minimálnu prchavosť antioxidantu z polypropylénu pri spracovaní. Dokázalo sa, že uvedený antioxidant má oproti iným najvyšší príspevok ku aktivite svetelných stabilizátorov pri ochrane vlákien voči fotooxidácii (CS AO 229 766).

C) 0,10 až 0,40 hmot. % svetelného stabilizátora so stericky tienenou amínoskupinou polymérneho piperidínového typu (obchodný názov Chimassorb 944).

Navrhovaná stabilizačná zmes zaručuje:

- stabilitu granulačného procesu z hľadiska dodržania požadovanej molekulovej hmotnosti granulátu,
- ochranu polyméru pri granulácii pred jeho miestnym naoxidovaním,
- dostatočnú termickú stabilitu polyméru pri zvlákňovaní, navyše regulovateľnú zastúpením jednotlivých zložiek v zmesi,

— svetelnú stabilitu vlákien vyhovujúcu pre vnútorné a vonkajšie aplikácie v závislosti na zložení aditívnej zmesi, vyššiu až podstatne vyššiu ako u dnešných systémov s aplikáciou klasických UV absorbérov a bez vhodnej kombinácie fenolických antioxidantov,

— podstatne nižší obsah aditív v polypropyléne pri súčasnom zlepšení svetelnej stability vlákien,

— univerzálnosť použitia pre vlákna s požadovanými strednými, vysokými a veľmi vysokými hodnotami svetelnej stability.

Pre vlákna určené pre interiérove aplikácie s požadovanou strednou hodnotou úrovňou svetelnej stability (600 až 800 hodín) je výhodné jednotlivé zložky aditívnej zmesi dávkovať v nasledovných množstvách:

antioxidant 2,6-diterc.butyl-4-	
-metylfenol	0,05 až 0,075 % hmot.
antioxidant Goodrite 3114	0,05 % hmot.
svetelný stabilizátor	
Chimassorb 944	0,15 % hmot.

Pre vlákna do vonkajších aplikácií s požadovanou vysokou úrovňou svetelnej stability (nad 800 hodín) je výhodné jednotlivé zložky systému dávkovať v nasledovných množstvách:

antioxidant 2,6-diterc.butyl-4-	
-metylfenol	0,05 až 0,075 % hmot.
Goodrite 3114	0,1 % hmot.
Chimassorb 944	0,3 až 0,5 % hmot.

V zrovnaní s doteraz používaným polypropylénom poklesne celkové množstvo aditív z 1,05 % hmot. na cca 0,4 % hmot., pre stredne stabilizované vlákno a na 0,5 až 0,7 % hmot. pre vysokostabilizované. Zníženie celkového obsahu aditív sa okrem zníženia tvorby plynných exhalátov pri zvlákňovaní kladne prejaví aj na ekonomike výrobného procesu. Ďalšou prednosťou polyméru pripraveného podľa predmetu vynálezu je fakt, že vhodnou voľbou koncentrácií jednotlivých zložiek, je možné zabezpečiť prakticky všetky požiadavky odberateľov na svetelnú stabilitu vlákien.

Uvádzané príklady dokumentujú výhodnosť použitia kombinácie dvoch fenolických antioxidantov s rozdielnymi teplotami topenia a rozdielnou prchavosťou oproti systémom s 1 antioxidantom, v kombinácii so svetelným stabilizátorom piperidínového typu.

Vlastnosti pripravených polymérov a z nich vyrobených vlákien sú uvedené v spoločnej tabuľke, spolu s požadovanými hodnotami.

Príklad 1

Zmiešaním 99,48 % hmot. práškoveho i-

zotaktického polypropylénu s hodnotou IT rovná sa 9,7 g/10 min. s 0,025 % hmot. 2,6-diterc.butyl-4-metylfenolu, 0,1 % hmot. antioxidantu Goodrite 3114 a 0,30 % hmot. svetelného stabilizátora Chimassorb 944 a pretavením v taviacom stroji sa získal granulovaný polymér, ktorého vlastnosti sú uvedené v priloženej tabuľke.

Takto pripravený polypropylén sa použil na prípravu strižového polypropylénového vlákna jedničnej dĺžkovej jemnosti 17 dtex, modrého farebného odtieňa (0,08 % hmot. pigmentu Graphotblau 2GLS), dĺžneného a mechanicky tvarovaného. Svetelná stabilita sa hodnotila v Xenoteste 150 pri teplote čierneho panelového teplomeru 45 °C poklesom pôvodnej pevnosti vlákna na 1/2 pôvodnej hodnoty. Hodnoty takto získanej svetelnej stability sú uvedené v priloženej tabuľke. Súčasne je uvedená zmena IT granulátu po procese zvlákňovania meraním IT z hotového vlákna po odpratí preparácie.

Príklad 2

Použitím rovnakého práškoveho polypropylénu a rovnakým postupom sa pripravil granulovaný polypropylén s obsahom 0,075 perc. hmot. 2,6-diterc.butyl-4-metylfenolu, 0,1 % hmot. antioxidantu Goodrite 3114, 0,30 perc. hmot. svetelného stabilizátora Chimassorb 944. Vlastnosti takto pripraveného granulátu spolu s vlastnosťami polypropylénového vlákna sú uvedené v priloženej tabuľke.

Príklad 3

Použitím práškoveho polypropylénu a postupu ako v príklade 1 sa pripravil granulovaný polypropylén s obsahom 0,1 % hmot. antioxidantu Goodrite 3114, 0,30 % svetelného stabilizátora Chimassorb 944. Vlastnosti takto pripraveného granulátu spolu s vlastnosťami polypropylénového vlákna sú uvedené v priloženej tabuľke.

Príklad 4

Postupom ako v príklade 1 sa pripravil polypropylénový granulát s obsahom 0,10 % hmot. antioxidantu 2,6-diterc.butyl-4-metylfenol, 0,1 % hmot. antioxidantu Goodrite 3114, 0,30 % hmot. svetelného stabilizátora Chimassorb 944. Vlastnosti takto pripraveného granulátu sú uvedené v priloženej tabuľke.

Granulát sa použil na prípravu strižového polypropylénového vlákna, tvarovaného mechanicky, farebného v hmote na červený farebný odtieň (1,3 % hmot. pigmentu Cromophtalrot BR a 0,23 % hmot. pigmentu Cromophtalrot A3B). Svetelná stabilita takto pripraveného vlákna bola hodnotená spôsobom uvedeným v príklade 1 a je uvedená v priloženej tabuľke.

Príklad 5

Postupom uvedeným v príklade 1 sa pripraví polypropylénový granulát s obsahom 0,10 % hmot. 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, 0,30 % svetelného stabilizátora Chimassorb 944. Postupom podľa príkladu 4 sa pripraví z granulátu polypropylénové strižové vlákna. Vlastnosti polypropylénového granulátu a vlákna sú uvedené v priloženej tabuľke.

Príklad 6

Postupom uvedeným v príklade 1 sa pripraví polypropylénový granulát s obsahom 0,10 % hmot. antioxidantu Goodrite 3114, 0,30 % hmot. svetelného stabilizátora Chimassorb 944. Postupom podľa príkladu 4 sa pripraví z granulátu polypropylénové strižové vlákno. Vlastnosti polypropylénového granulátu a vlákna sú uvedené v priloženej tabuľke.

Príklad 7

Zmiešaním 99,62 % hmot. práškoveho izotaktického polypropylénu s hodnotou $IT = 10,4$ g/10 min., s 0,08 hmot. % 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, 0,05 hmot. % antioxidantu Goodrite 3114, 0,15 hmot. % svetelného stabilizátora Chimassorb 944. Pretavením v taviacom stroji pri 230°C sa získal polypropylénový granulát, ktorého vlastnosti sú uvedené v priloženej tabuľke.

Takto pripravený polypropylén sa použil na prípravu strižového, mechanicky tvarovaného vlákna, farbeného v hmote na pomarančový farebný odtieň (0,72 hmot. % pigmentu Cromophtalgelb GR 0,1 hmot. % pigmentu Nylofilschwarz, 0,024 hmot. % pigmentu Cromophtalrot BR).

Svetelná stabilita takto pripraveného vlákna hodnotila spôsobom uvedeným v príklade 1 a je uvedená v priloženej tabuľke.

Príklad 8

Zmiešaním 99,30 hmot. % práškoveho izotaktického polypropylénu s hodnotou $IT = 10,4$ g/min. s 0,10 hmot. % 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, 0,15 hmot. % antioxidantu Goodrite 3114 a 0,45 hmot. % svetelného stabilizátora Chimassorb 944 a pretavením zmesi v taviacom stroji pri 230°C sa pripravil polypropylénový granulát, ktorého vlastnosti sú uvedené v priloženej tabuľke.

Takto pripravený polypropylén sa použil na prípravu nekonečného vlákna jedničnej dĺžkovej hmotnosti 6,7 dtex, mechanicky tvarovaného, farbeného v hmote pigmentom

Cromophtalrot BR (1,0 hmot. %). Svetelná stabilita takto pripraveného vlákna sa hodnotila spôsobom uvedeným v príklade 1 a je uvedená v priloženej tabuľke.

Príklad 9

Zmiešaním 99,725 hmot. % práškoveho polypropylénu s hodnotou $IT = 10,4$ g/10 minút s 0,075 hmot. % 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, 0,05 hmot. % antioxidantu Goodrite a 0,15 hmot. % svetelného stabilizátora Chimassorb 944 a pretavením zmesi v taviacom stroji pri 230°C sa pripravil polypropylénový granulát, ktorého vlastnosti sú uvedené v priloženej tabuľke.

Z takto pripraveného granulátu sa pripraví nefarbený, hladký polypropylénový hodváb s dĺžkovou hmotnosťou 170/33 dtex. Svetelná stabilita takto pripraveného vlákna sa hodnotila spôsobom uvedeným v príklade 1 a je uvedená v priloženej tabuľke.

Príklad 10

Postupom uvedeným v príklade 9 sa pripraví polypropylénový granulát s obsahom 0,075 hmot. % 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, 0,15 hmot. % svetelného stabilizátora, a hladké polypropylénové vlákno. Vlastnosti granulátu a vlákna sú uvedené v priloženej tabuľke.

Príklad 11

Postupom uvedeným v príklade 9 sa pripraví polypropylénový granulát s obsahom 0,05 hmot. % antioxidantu Goodrite 3114, 0,15 hmot. % svetelného stabilizátora Chimassorb 944 a hladké polypropylénové vlákno. Vlastnosti granulátu a vlákna sú uvedené v priloženej tabuľke.

Príklad 12

Zmiešaním 98,92 hmot. % práškoveho polypropylénu s hodnotou $IT = 10,4$ g/10 min. s 0,1 hmot. % 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, 0,55 hmot. % distearyltiodipropionátu a 0,28 hmot. % svetelného stabilizátora benzofenónového typu Cyasorb UV-531 a pretavením zmesi pri 230°C sa pripraví polypropylénový granulát, ktorý odpovedá bežne používanému typu a slúži pre porovnanie s granulátmi a vláknami uvádzanými v jednotlivých príkladoch.

Hodnoty svetelnej stability vlákien z takto pripraveného granulátu sú uvádzané v zátvorkách pod hodnotou svetelnej stability vlákna pripraveného z granulátu podľa jednotlivých príkladov.

Tabuľka 1

Vlastnosti polypropylénových granulátov a polypropylénových vlákien pripravených podľa príkladov 1 až 12

Príklad č.	IT g/10 min	ID	T _{zvl} °C	IT g/10 min	½ h
1	12,6	1,35	280	4,2	1 300 (400)
2	9,4	1,32	280	3,9	1 650 (400)
3	12,4	1,37	280	4,6	1 070 (270)
4	9,6	1,34	280	5,2	1 400 (270)
5	9,2	2 36	280	10,6	770 (270)
6	14,4	1,35	280	3,6	1 210 (280)
7	9,6	1,62	280	6,7	430 (220)
8	9,1	1,29	290	2,6	1 270 (300)
9	10,3	1,42	300	6,1	3 100 (900)
10	10,1	2,26	300	11,2	2 100 (900)
11	15,6	1,47	300	8,6	2 860 (900)
12	10,6	1,78	280, 290, 300	8,6, 10,3, 12,8	viď hodnoty v zátv.

ID . . . index degradability (ČSN 64 30 50)

IT . . . rozdiel IT polyméru a vlákna

½ . . . počet hodín ožiarovania v Xenoteste na dosiahnutie ½ pôvodnej pevnosti vlákna

PREDMET VYNÁLEZU

Izotaktický polypropylén pre výrobu vlákien so zvýšenou odolnosťou voči fotooxidácii, pozostávajúci z izotaktického polypropylénu s normálnym rozdelením molekulových hmotností a hodnotou IT 3,0 až 15,0 g na 10 minút, vyznačený tým, že obsahuje 0,14 až 0,80 hmot. % synergickej zmesi fenolických antioxidantov a svetelného stabilizátora o zložení

0,02 až 0,15 hmot. % fenolického antioxidantu 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu,

0,02 až 0,15 fenolicko izokyanurátového antioxidantu 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurátu

0,1 až 0,5 hmot. % svetelného vysokomolekulového stabilizátora so stericky tiennou amínoskupinou polymérneho piperidínového typu.