

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ **OPIS PATENTOWY**

Nr 45908

Kl. 39 ^{67,27/00} ~~e, 25/01~~

Montecatini Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica*)

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim — Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób stabilizowania krystalicznych poliolefin

Patent trwa od dnia 9 maja 1960 r.

Pierwszeństwo: 13 maja 1959 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu stabilizowania krystalicznych polimerów olefinowych, wytworzonych za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i wyrobów takich jak włókno i błony otrzymanych z nich.

Wiadomo, że włókno, błony i tym podobne wyroby oparte na krystalicznych poliolefinach są w pewnej mierze wrażliwe na działanie ciepła w obecności tlenu atmosferycznego i wskutek tego potrzebne jest dodawanie do polimeru odpowiednich substancji, które chronią go (zwłaszcza w trakcie wytwarzania wyrobów) przed rozkładającym działaniem tlenu w temperaturze obróbki.

W tym celu stosowano mały procent związków

fenolowych, aminowych lub siarkowych, aminofenoli, merkaptanów, związków organicznych cyny i fosforynów, np. 2,6 — drugorzęd. butylo - p - krezol, β - naftyloaminę, p - fenylendwuaminę, styrenowane fenole, 2,5 — dwu - drugorzęd. butylohydrochinon, 2 - oktylo - 4 - metoksybenzofenon, 4,4' - tio - bis - metylo - 6 - trzeciorzęd. butylofenol, 2,2 - metyleno - bis - etylo - 6 - trzeciorzęd. butylofenol, 4,4' — izopropylidenofenol, fenylo - α - naftyloaminę, fenylo - β - naftyloaminę, politriójmetylodwuhydrochinolinę, oksymetyloetytoketonu, oksymcykloheksanonu, dwuoksym p - chinonu, N, N' - dwufenyloetylenodwuaminę, dwufenylo - p - fenylendwuaminę, zasadowy dwutiofosforan dwualkilu, trójnonylofenylofosforyn i butylo dwutiokarbaminian niklu i inne związki.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Alfredo Bariosco.

Stwierdzono, że silikony, o wzorze ogólnym 1,

w którym, R, oznacza grupę alkilową, arylową, alkiłowyliową, aroliową lub alkoilową, przy czym część grup R, oznacza grupy hydroksylowe, wykazują wyraźnie stabilizujące działanie wobec ciepła, starzenia się i światła, jeżeli są zmieszane w ilościach 0,02 — 2% z krystalicznymi polimerami olefinowymi, takimi jak polietylen, polipropylen, polibuten, wytworzonymi za pomocą stereospecyficzych katalizatorów.

Ponadto działają one jako stabilizatory na mieszaniny takich polimerów jak np. polipropylen i polibuten lub ich mieszaniny np. propylen ze związkami zasadowymi takimi jak poli-alkilencimina; takie mieszaniny mogą stanowić podstawę włókna tekstylnego, mającego ulepszone właściwości jeśli chodzi o barwienie.

Silikony można dodawać zarówno w stanie stałym, ciekłym albo w postaci kauczuku.

Można także stosować silikony o niskim stopniu kondensacji, które później polimeryzują się podczas operacji takich jak przedzenie lub tłoczenie w obecności odpowiednich czynników katalitycznych, takich jak sole cynku lub kobaltu.

W sposobie według wynalazku silikony można dodawać do polimeru w trakcie mieszania, jednakże można stosować inne metody, takie jak mieszanie polimeru z roztworem silikonu w odpowiednim rozpuszczalniku i następnie odparowanie tego rozpuszczalnika lub przez dodanie pochodnej silikonu do poliolefiny na końcu polimeryzacji.

Silikon można również stosować do wykonania już wyrobu np. przez zanurzenie wyrobu

w roztworze silikonu lub w zawiesinie i odparowanie rozpuszczalnika.

Silikony wykazują dobrą zdolność jednorodnego mieszania się z poliolefinami w stanie stopionym i nie tworzą plam.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. W mieszalniku typu Wernera, w temperaturze pokojowej wytwarza się jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu, wytworzonego za pomocą stereospecyficzych katalizatorów (mającego lepkość istotną 1,40, oznaczoną w tetrahydronaftalenie w temperaturze 135°C, pozostałość po ekstrakcji heptanem 94%, i zawartość popiołu 0,05%) i 0,1 kg silikonu, typu o wzorze 2.

Stabilizowany polimer, stopiony w próbówce w termostatycznej kąpieli w temperaturze 250°C w ciągu 10 minut, daje prawie bezbarwną cieklą masę.

Stopiony stabilizowany polimer przedzie się w następujących warunkach:

temperatura śruby	270°C
„ głowicy	250°C
„ dyszy	240°C
rodzaj dyszy	60/0,8×16
najwyższe ciśnienie	30 kg/cm ²
szybkość nawijania	240 m/minutę

Włókno rozciąga się w stosunku 1:5,3 w temperaturze 150°C.

Otrzymane włókno zwinięte w motki poddaje się działaniu ciepła w piecu, z cyrkulacją powietrza, o temperaturze 130°C.

Zachodzą następujące zmiany wytrzymałości: początkowe wartości:

	wytrzymałość na	zerwanie 5,52g/den	wydłużenie 16,7%
po 1 godzinie	„ „	5,39 „	23,4%
po 3 godzinach	„ „	4,73 „	19,1%
po 5 godzinach	„ „	4,3 „	17,5%
po 7 godzinach	„ „	3,38 „	11,2%
po 9 godzinach	„ „	2,07 „	8,0%

Włókno otrzymane z takiego samego polimeru lecz nie stabilizowanego, miało następujące właściwości:

	wytrzymałość na	zerwanie 4,58g/den	wydłużenie 20%
początkowe wartości:			
po 1 godzinie	„ „	4,70 „	23%
po 3 godzinach	„ „	4,3 „	22,7%
po 5 godzinach	„ „	1,5 „	6,7%

Przykład II. W mieszalniku typu Wernera, w temperaturze pokojowej, wytwarza się jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu wytworzonego za pomocą stereospecyficzych

katalizatorów (mającego lepkość istotną 1,58, pozostałość po ekstrakcji heptanem 97,9% i zawartość popiołu 0,12%) i 0,1 kg silikonu typu o wzorze 3.

Stabilizowany polimer po stopieniu w pró-
bówce w termostatycznej łaźni w temperaturze
250°C w ciągu 10 minut daje prawie bezbarwną
ciekłą masę.

Stopiony stabilizowany polimer przedzie się
w następujących warunkach:

temperatura śruby	260°C
„ głowicy	250°C
„ dyszy	250°C

wartości początkowe:	wytrzymałość na
po 9 godzinach	„ „

Przędza otrzymana z tego samego polimeru,
nie stabilizowanego, staje się łamiwa po umie-
szczeniu na przeciąg 5 godzin w piecu z cyrku-
lacją powietrza, w temperaturze 130°C.

Przykład III. W mieszalniku typu Wer-
nera, w temperaturze pokojowej wytwarza się
jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu,
wytworzonego za pomocą stereospecyficznych
katalizatorów (mającego lepkość istotną 1,21, po-
zostałość po ekstrakcji heptanem 93,7% i za-
wartość popiołu 0,08%) i 0,1 kg silikonu typu
o wzorze 4.

Stabilizowany polimer po stopieniu w pro-
bówce w termostatycznej łaźni w temperaturze
250°C, w ciągu 10 minut, daje prawie bezbarw-
ną ciekłą masę.

początkowe wartości:	wytrzymałość na
po 9 godzinach	„ „

Włókno otrzymano z takiego samego polime-
ru lecz nie stabilizowanego staje się łamiwe po
5 godzinach pozostawiania w piecu z cyrkulacją
powietrza, w temperaturze 130°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania krystalicznych poliole-
fin przeciwko ciepłu, starzeniu i światłu
otrzymanych za pomocą stereospecyficznych
katalizatorów lub mieszanin zasadniczo na
podstawie co najmniej jednej poliolefiny, zna-
mienny tym, że do poliolefiny dodaje się w
ilości 0,02–2% silikon, o wzorze ogólnym 1,
w którym R oznacza grupę alkilową, arylo-
wą, alkiloarylową, alkoilową lub aroilową
przy czym część grup R oznacza grupy hy-
droksylowe.

rodzaj dyszy	60/0,8×16
najwyższe ciśnienie	45 kg/cm ²
szybkość nawijania	300 m/minutę

Włókno rozciąga się w stosunku 1:5,3 w tem-
peraturze 150°C. Otrzymane włókno zwinięte w
motki ogrzewa się w piecu z cyrkulacją powie-
trza w temperaturze 130°C. Stwierdzono nastę-
pujące zmiany wytrzymałości:

zerwanie 4,21 g/den	wydłużenie 29,1%
„ 2,27 „	„ 11%

Stopiony polimer przedzie się w następują-
cych warunkach:

temperatura śruby	250°C
„ głowicy	240°C
„ dyszy	230°C
rodzaj dyszy	60/0,8×16
najwyższe ciśnienie	25 kg/cm ²
szybkość nawijania	280 m/minutę

Włókno rozciąga się w stosunku 1:5,3 w tem-
peraturze 140°C.

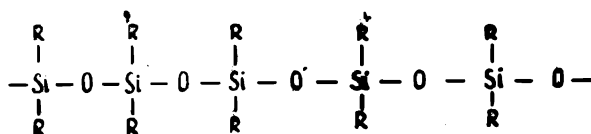
Otrzymane włókno zwinięte w motki ogrzewa
się w piecu z cyrkulacją powietrza, w tempera-
turze 130°C. Zachodzą następujące zmiany wy-
trzymałości:

zerwanie 5,12 g/den	wydłużenie 27%
„ 2,31 „	„ 15%

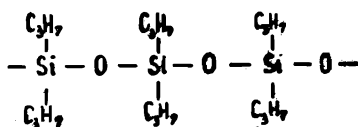
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że
silikon dodaje się do polimeru lub mieszaniny
polimerów z dodatkiem związku zasado-
wego.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że
jako związek zasadowy stosuje się polialki-
lenoiminę.
4. Odmiana sposobu według zastrz. 1–3, zna-
mienna tym, że polimer lub mieszaninę po-
limerów kształtuje się w wyrób przed doda-
niem silikonu.

Montecatini Società
Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica
Karl Ziegler

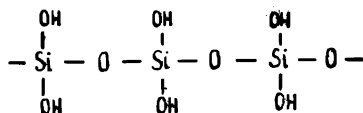
Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy



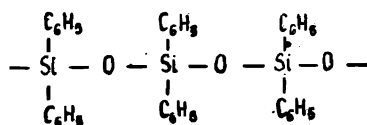
Wzór 1.



Wzór 2.



Wzór 3.



Wzór 4.

