



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

245816
(11) (B1)

{51} Int. Cl.⁴
C 08 L 23/12
D 01 F 6/06

(22) Prihlášené 05 11 84

(21) (PV 8372-84)

(40) Zverejnené 13 11 85

(45) Vydané 15 12 87

[75]

Autor vynálezu

RZYMAN TADEÁŠ ing. CSc., POPRAD; JAVOREK MIROSLAV ing.,
MENGUSOVCE; ŠANDOVÁ KATARÍNA ing., POPRAD;
SAMUHELOVÁ ZUZANA ing., TATRANSKÁ LOMNICA;
ŠIMKO KAROL RNDr. ing.; KAŠŠOVIC VRATKO ing.; ČAUČÍK PAVOL ing.,
POVAŽANCOVÁ MARTA ing., BRATISLAVA

{54} Termostabilný izotaktický polypropylén pre výrobu vláken

1

2

Riešenie sa týka termostabilného izotaktického vláknotvorného polypropylénu so zníženým obsahom stabilizátora, ktorý tvorí nevláknotvornú súčasť polyméru. Nevláknotvorné podiely v polyméri nepriaznivo ovplyvňujú spracovateľnosť polyméru, priebeh a stabilitu procesu tvorby vlákna a kvalitu vlákna. Synergická stabilizačná zmes, ktorá je súčasťou polypropylénu podľa predmetu vynálezu, zaručuje vyššiu dlhodobú termostabilitu polyméru, vyššiu spracovateľskú stabilitu pri nižšej úrovni celkového obsahu aditív ako v dnešných polyméroch. Synergická zmes je tvorená 0,05 až 0,20 % hmot. 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu, 0,10 až 0,30 % hmot. distearyltiodipropionátu, 0,20 až 0,40 % hmot. 2-hydroxy-4n-oktyloxybenzofenónu, 0,05 až 0,15 % hmot. stearanu vápenatého a 0,05 až 0,25 % hmot. 2,6-dimetyl-4-dodekan(propen)yl fenolu.

Vynález sa týka termostabilného izotaktického polypropylénu, pripraveného stereospecifickou polymerizáciou, pre výrobu polypropylénových vlákien.

Polypropylénové vlákna sa pripravujú zvlákňovaním izotaktického polypropylénu z jeho taveniny pri teplotách zaručujúcich dosiahnutie požadovanej viskozity taveniny pre daný typ vlákna. Polymér sa taví vo zvlákňovacích strojoch a podáva čerpadlom ku jednotlivým zvlákňovacím miestam. Súčasne sa injekčným spôsobom pridáva tavenina koncentráta farebných pigmentov pre farbenie vlákien v hmote.

Pre zaručenie dostatočnej spracovateľskej stability, termostability a svetelnej stability vlákien, pridáva sa ku základnému izotaktickému polypropylénu stabilizačný systém. Pre prípravu vlákien sa používa izotaktický polypropylén pripravený priamou polymerizáciou, charakterizovaný hodnotou indexu toku IT (stanovené podľa ČSN 64 0861) = 4 až 12 g/10 min. Teploty potrebné pre dosiahnutie požadovanej viskozity polyméru vedú ku termooxidačnej degradácii, ktorej hĺbka je okrem úrovne teploty daná obsahom a zložením stabilizačného systému. Z hľadiska stability procesu tvorby vlákna je žiadúce, aby polymér obsahoval čo najnižšie množstvo nevláknovitých prísad — zložiek stabilizačného systému, pri zaručení optimálneho stabilizačného účinku.

Polypropylénové vlákna sa v súčasnej dobe vyrábajú z izotaktického polypropylénu stabilizovaného systémom obsahujúcim stéricky bránený fenolický antioxidant 2,6-diterc.butyl-4-metylphenol, ester kyseliny tiodipropiónovej, napríklad distearyltiodipropionát DSTDP, svetelný stabilizátor a spracovateľskú prísadu — stearán vápenatý. Celkový obsah stabilizátorov nevláknovitých látok potrebný pre zaručenie dostatočnej úrovne termostability a spracovateľskej stability dosahuje úroveň 1,1 hmotnostných %. Podstatnú časť systému tvorí DSTDP s koncentráciou v rozmedzí 0,4 až 0,7 % hmot. Systém zaručuje priemernú spracovateľskú stabilitu, charakterizuje ho nízka dlhodobá termostabilita a úroveň svetelnej stability vlákien vyjadrená polčasom poklesu pevností u tvarovaných, rezných polypropylénových vlákien jemnosti 6,7 dtex v Xenoteste pri podmienkach mierneho pásma dosahuje hodnôt 700 až 800 hodín. Hlavným nedostatkom dnes používaných typov polypropylénu pre výrobu vlákien je vysoký obsah aditív a nízka úroveň dlhodobej termostability vyjadrená časom potrebným na rozpadnutie 0,5 mm fólie pri 140 °C v sušiarňi s nútenou cirkuláciou vzduchu.

Vysoký obsah stabilizátorov vedie pri vysokých spracovateľských teplotách ku uvoľňovaniu značného množstva splodín kondenzujúcich na zvlákňovacej tryske a spôsobujúcich pretrhy vlákien a znečisťovanie odsávacieho potrubia spod trysiek. Vysoký obsah látky obsahujúcej síru — DSTDP vedie

ku korodovaniu niektorých častí zvlákňovacích strojov.

Uvedené nedostatky sa podarilo odstrániť pomocou modifikovaného stabilizačného systému podľa predmetu vynálezu.

Predmetom vynálezu je termostabilný izotaktický polypropylén pre výrobu polypropylénových vlákien, pripravený priamou polymerizáciou a obsahujúci

- A) 2,6-diterc.butyl-4-metylphenol,
- B) distearyltiodipropionát,
- C) svetelný stabilizátor 2-hydroxy-4n-oktyloxybenzofenón a
- D) stearan vápenatý,

vyznačujúci sa tým, že obsahuje ďalej

- E) 2,6-dimetyl-4-dodekan(propen)ylfenol,

pričom celkový obsah synergickej stabilizačnej zmesi zloženej zo zložiek A) až E) v polypropyléne je 0,50 až 1,2 % hmot. obsah zložky A) je 0,05 až 0,20 % hmot., zložky B) 0,10 až 0,30 % hmot., zložky C) 0,20 až 0,40 % hmot. zložky D) 0,05 až 0,15 % hmot. a zložky E) 0,05 až 0,30 % hmot.

Použitie neprchavého, nebráneného fenolického antioxidantu (E) umožňuje vďaka jeho synergickým účinkom značne znížiť obsah esteru kyseliny tiodipropiónovej a tým aj celkové množstvo stabilizačnej zmesi pri dodržaní pôvodnej úrovne spracovateľskej stability polyméru, ako to je uvedené v príkladoch. Náhradou DSTDP antioxidantom (E) sa podstatne zvýši dlhodobá termostabilita vlákien, hodnotená v sušiarňi pri 140 stupňoch Celsia.

Stéricky bránený fenolický antioxidant zaručuje dobrú spracovateľskú stabilitu polyméru pri zvlákňovaní. Táto sa vďaka synergickému účinku sa stéricky nebráneným fenolom podstatne zvýši. Synergický účinok obidvoch fenolických antioxidantov je podporovaný prítomnosťou sírneho kostabilizátora a v kombinácii so svetelnými stabilizátormi, napríklad (C) požadovanú úroveň svetelnej stability rezných vlákien 6,7 dtex hodnotenú v Xenoteste — min. 800 hodín. Synergismus antioxidantov umožňuje znížiť celkovú koncentráciu aditív o min. 0,3 % hmot., najmä v dôsledku zníženia obsahu DSTDP.

Príprava polyméru pre výrobu vlákien podľa predmetu vynálezu môže byť realizovaná na bežných jedno- i dvojzávitkových zvlákňovacích strojoch. Východiskovou surovinou je izotaktický práškový polypropylén, charakterizovaný hodnotou IT = 3,5 až 15 g/10 min., ku ktorému sa pridávajú požadované aditíva v čistej forme, prípadne vo forme koncentrátov v práškovom polypropyléne. Teploty vo vytlačovacom stroji sa pohybujú v intervale 200 až 250 °C. Uvádzané príklady ilustrujú postup prípravy polypropylénu s modifikovaným stabilizačným

systémom, zvýšenú spracovateľskú i dlhodobú stabilitu a použitie pri príprave polypropylénových vlákien.

Príklad 1

Do fluidnej miešačky sa vloží 99,20 % hmot. práškoveho izotaktického polypropylénu s hodnotou $IT = 9,4$ g/10 min. Súčasne sa pridá 0,1 % hmot. 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu, 0,1 % hmot. 2,6-dimetyl-4-dodeka(propen)yl fenolu, 0,2 % hmot. distearyl tiodipropionátu DSTDP, 0,3 % hmot. svetelného stabilizátora 2-hydroxy-4n-oktyloxybenzofenónu a 0,07 % hmot. stearanu vápenatého. Zmes sa premieša min. 3 minúty a zgranuluje v dvojzávitkovom vytlačovacom stroji so súbežne rotujúcimi vretenami 35 mm, pri teplotách jednotlivých ohrievaných zón 230, 230, 230 °C. Polymér mal po vytlačení hodnotu $IT = 10,13$ g/10 min. Z takto pripraveného polyméru sa vylisovala fólia hrúbky 0,5 mm, ktorá sa podrobila skúške dlhodobej termostability pri 140 °C v sušiarňi s nútenou cirkuláciou vzduchu. Ku rozpadu vzorky došlo po 3 520 hodinách pôsobenia teploty.

V polypropyléne obsahujúcom doterajší stabilizačný systém zložený s: 0,1 % hmot. 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu, 0,55 % hmot. distearyl tiodipropionátu, 0,30 % hmot. 2-hydroxy-4n-oktyloxybenzofenónu a 0,15 % hmot. stearanu vápenatého, a pripravenom identickým postupom ako v prvej časti príkladu 1, sa dosiahla dlhodobá termostabilita úrovne 759 hodín.

Príklad 2

Postupom uvedeným v príklade 1 sa pripravil granulovaný polypropylén s obsahom 0,15 % hmot. 2,6-(dimetyl)ditercbutyl-4-metylfenolu, 0,20 % hmot. 2,6-dimetyl-4-dodeka(propen)ylfenolu, 0,30 % hmot. distearyl tiodipropionátu, 0,20 % hmot. 2-hydroxy-4n-oktyloxybenzofenónu, 0,15 % hmot. stearanu vápenatého. Polymér mal po vytlačení hodnotu $IT = 0,32$ g/10 min. Z takto pripraveného polyméru a s polyméru s dnešným stabilizačným systémom sa stanovili hodnoty indexov degradability ID (ČSN 643015), definované podielom IT polyméru po jeho 15minútovej degradácii pri 280 °C vo valci vytlačného plastometra (IT_{deg}) a pôvodného IT polyméru (IT_0).

$$ID = IT_{deg}/IT_0$$

(1)

Hodnota pre polymér podľa predmetu vynálezu:

$$ID = 1,41.$$

Hodnota pre polymér s dnešným stabilizačným systémom:

$$ID = 1,66.$$

Dlhodobá termostabilita hodnotená ako v príklade 1 dosiahla u polyméru podľa predmetu vynálezu hodnotu 4 770 hodín oproti 759 hodinám u polyméru s dnešným stabilizačným systémom.

Príklad 3

Z práškoveho polypropylénu s hodnotou $IT = 8,17$ g/10 min. sa pripravila zmes s obsahom 0,1 % hmot. 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu, 0,15 % hmot. 2,6-dimetyl-4-dodekan(propen)yl fenolu, 0,15 % hmot. distearyl tiodipropionátu, 0,30 % hmot. 2-hydroxy-4n-oktyloxybenzofenónu a 0,07 % hmot. stearanu vápenatého. Zmes sa premiešala 5 minút v miešačke typu Henschel a granulovala na vytlačovacom stroji pri teplote 230 °C. Získaný granulát mal hodnotu $IT = 10,56$ g/10 min. Identickým spôsobom sa pripravil granulovaný polymér so stabilizačným systémom dnešných polymérov, špecifikovanom v príklade 1.

Takto pripravené polyméry sa použili na prípravu polypropylénových vlákien jemnosti 3,9 dtex, rezných, mechanicky tvarovaných. Polyméry sa tavili v jednozávitkovom zvlákňovacom stroji s priemerom závitovky 90 mm. Pri príprave vlákien sa použili podmienky:

Teplota ohrevného média zvlákňovacieho stroja 316 °C

Teplota rozvodnej vetvy 290 °C

Za uvedených podmienok sa stanovovali hodnoty IT vytlačovaného polyméru, charakterizujúce hĺbku odbúrania polyméru pri zvlákňovaní. Hodnoty sú uvedené v tabuľke pre 4 zvlákňovacie miesta.

Tabulka č. 1

Hodnoty IT vytlačenej taveniny (g/10 min)

	Zvlákňovacie miesto			
	1	2	3	4
Polymér podľa predm. vynálezu	18,6	15,6	18,4	16,3
Polymér s dnešným stab. systémom	40,1	39,9	33,0	37,3

Hodnoty dokumentujú vyššiu spracovateľskú stabilitu polyméru podľa predmetu vynálezu. Vyššia stabilizačná účinnosť sa dosiahla pri znížení celkového množstva aditív o 0,40 % hmot.

Svetelná stabilita takto pripravených vlákien hodnotená v urýchlenom starnutí v Xenoteste pri podmienkach mierneho pásma:

vlákno z polyméru podľa predmetu vynálezu: 740 hodín,
vlákno z polyméru s dnešným stab. systémom: 730 hodín.

Svetelné stability sú hodnotené ako pokles pevnosti vlákna na 50 % pôvodnej za dané časové obdobie.

PREDMET VYNÁLEZU

Termostabilný izotaktický polypropylén pre výrobu polypropylénových vlákien, pripravený priamou polymerizáciou a obsahujúci

- A) 2,6-diterc.butyl-4-metylphenol
- B) distearylthiodipropionát
- C) svetelný stabilizátor 2-hydroxy-4n-oktyloxybenzofenón a
- D) stearan vápenatý,

vyznačujúci sa tým, že obsahuje ďalej

E) 2,6-dimetyl-4-dodekan(propen)yl fenol,

pričom celkový obsah synergickej stabilizačnej zmesi zloženej zo zložiek A) až E) v polypropyléne je 0,50 až 1,2 % hmot., obsah zložky A) je 0,05 až 0,20 % hmot., zložky B) 0,10 až 0,30 % hmot., zložky C) 0,20 až 0,40 % hmot., zložky D) 0,05 až 0,15 % hmot. a zložky E) 0,05 až 0,30 % hmot.