



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233523

(11)

(B1)

(61) Autorské osvědčení je závislé na AO 229766

(22) Přihlášeno 10 01 83

(21) (PV 142-83)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 110/06

C 08 F 8/50 //

B 29 F 1/00

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)

Autor vynálezu

POSPÍŠIL LADISLAV RNDr., PÁČ JIŘÍ ing. CSc.,
PETRŮJ JAROSLAV RNDr. CSc., BRNO, ŠULC KAREL ing., VELKÉ MEZIRŘÍČÍ,
OTTIS JIŘÍ ing., MOST, ŠULC ZDENĚK ing., JANOV u Litvínova

(54) Způsob výroby vysokotekutého polypropylénu se zvýšenou houževnatostí

Vynález se týká způsobu výroby vysokotekutého polypropylénu řízenou degradací polypropylénu iniciovanou organickým peroxidem za přítomnosti stabilizačního systému obsahujícího fenolické antioxidanty, z nichž alespon 1/3 tvoří stabilizátory na bázi stericky nebráněného fenolu nebo jejich kombinací s estery kyseliny thiodipropionové nebo s estery kyseliny fosforité. Když použitý výchozí polypropylén obsahuje alespon 20 % hmotnostních materiálu s indexem toku menším než 2 g/10 minut, získá se vysokotekutý polypropylén se zvýšenou houževnatostí vhodný pro vstřikování dílů složitých tvarů.

Vynález se týká výroby polypropylénu (dále používáno označení PP) se zvýšenou tekutostí podle základního vynálezu AO 229 766, zvláště vhodného pro vstřikování složitých a rozměrných dílů s dlouhou dráhou toku taveniny.

Pro některé aplikace, jejichž typickým příkladem jsou vlákná, je potřeba používat typy 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 je ovšem dostupná pouze spodní hranice IT, tak řízeným snižováním molekulové hmotnosti. Toto snižování molekulové lze iniciovat jak termicky, což je popsáno například v japonském patentu JA 5 1135 996 nebo za přítomnosti degradantů, např. tri-laurylthiofosfitu (japonský patent JA 4 9038 960), při teplotách 350 až 400 °C. Další možnost představuje použití organických peroxidů ve funkci iniciátoru degradace. Takový postup je popsán například v belgickém patentu BE 806 669. Teploty, při nichž dochází k odbourávání PP, je pak oproti předchozím postupům možno snížit až o 100 °C.

Zvláště vhodné 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 intervalu. 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 uváděno v německém patentu DE 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-dodekylis(propenyl)fenolu.

Jak již bylo dříve popsáno v československém AO 229 766, je možno stabilizační složku (I) s výhodou použít při přípravě řízeně degradovaných typů PP pro vlákná. Další složky příslušných stabilizačních systémů a jejich synergetické směsi, to jest sulfidy, fosfity a světelné stabilizátory jsou podrobně popsány v tomto AO 229 766.

S přetvopením bylo zjištěno, že 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 dráhy toku roztaveného materiálu.

K přípravě takových typů PP je nutno použít surovin (ve formě prášku či granulí), jejichž IT je menší než 2 g/10 minut, případně směs surovin, v níž materiál s IT menším než 2 g/10 minut činí alespoň 20 % hmotnostních vstupní suroviny.

Přípravu uvedeného typu odbouraného PP 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 editiva dávkována buď jako separátní proud, nebo společně s proudem koncentrátního 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-tercbutylperoxyhexan (II) či 2,5-dimetyl-2,5-di-tercbutylperoxyhexin (III) nebo kumylperoxid (IV). Organický peroxid je použit v množství 0,01 až 0,2 hmotnostních dílů v závislosti na výchozím materiálu a požadovaných takových vlastnostech produktu.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby vysokotekutého polypropylénu se zvýšenou houževnatostí řízenou degradací polypropylénu iniciovanou organickým peroxidem za přítomnosti stabilizačního systému obsahujícího afenolické antioxidanty z nichž alespoň 1/3 tvoří stabilizátory na bázi stericky nebráněného fenolu nebo jejich kombinací s estery kyseliny thiodipropionové nebo s estery kyseliny fosforité podle AO 229 766, při kterém použitý výchozí polypropylén obsahuje alespoň 20 % hmotnostních materiálu s indexem toku menším než 2 g/10 minut.

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

Příklad 1

Na fluidním míšiči byla připravena směs skládající se ze 100 dílů polypropylénového prášku (IT = 0,4 g/10 minut), 0,14 dílu fenolického stabilizátoru II (2,6-ditercbutyl-4-metylfenol), 0,07 dílu fenolického stabilizátoru I (2,6-dimetyl-4-dodekaprophenylfenol), 0,1 dílu sekundárního sirného antioxidantu (distearylthiodopropionát) a 0,065 dílu organického peroxidu /2,5-dimetyl-2,6-(ditercbutylperoxy)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 regulovatelných pásmech stroje byly teploty 220 °C a 200 °C. Otáčku šneku činily 45 otáček za minutu. Výsledný produkt měl IT = 15,4 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce č. 1.

Příklad 2

Bylo pracováno za podmínek jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že vstupní surovina (polypropylén) měl IT = 2,8 g/10 minut a koncentrace iniciátoru činila 0,032 dílů. Výsledný produkt měl IT = 16,6 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce č. 1.

Příklad 3

Bylo pracováno za podmínek jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že bylo použito 0,083 dílu iniciátoru. Výsledný produkt měl IT = 26,2 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce č. 1.

Příklad 4

Bylo pracováno za podmínek jako v příkladu 2, avšak s tím rozdílem, že bylo použito 0,01 dílu iniciátoru. Výsledný produkt měl IT = 10,1 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce 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 = 17,2 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í v l a d 6

Bylo pracováno za podmínek jako v přívladu 1, avšak s tím rozdílem, že teplota v 1. zóně extruderu byla 180 °C. Výsledný produkt měl IT = 14,7 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í v l a d 7

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

P ř í v l a d 8

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

P ř í v l a d 9

Bylo pracováno za podmínek jako v přívladu 1, avšak s tím rozdílem, že byl použit stabilizační systém skládající se z 0,1 dílu fenolického stabilizátoru I, 0,05 dílu pentaerythrityl-tetra-*vis*-3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionátu a 0,1 dílu fosfitového stabilizátoru (tris [4(1'-fenyl)ethylfenyl] ester kyseliny fosforité). Výsledný produkt měl IT = 14,8 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce č. 1.

P ř í v l a d 10

Bylo pracováno za podmínek jako v přívladu 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)ethylfenyl] ester kyseliny fosforité) a 0,1 dílu sekundárního sirného antioxidantu (distearylthiodipropionát). Výsledný produkt měl IT = 14,7 g/10 minut. Jeho mechanické vlastnosti budou uvedeny v tabulce č. 1.

Z materiálů připravených podle postupů uvedených v přívladech 1 až 10 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/minuta, 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 vyvedla v okamžiku nárazu 2,9 m/s.

Rázová houževnatost v tahu (RHT) - zkouška je prováděna podle normy DIN 53 448 - Schlagzugversuch modifikované tab. 10:

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

Tabulka 1

Příklad číslo	Mez vluzu [MPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	RHT [kJm ⁻²]	Vrbová houževnatost [kJm ⁻²]	Index toku [g/10 min]
1	34,4	28,2	650	73	2,8	15,4
2	34,6	29,3	670	35	2,8	16,6
3	35,2	28,6	640	54	2,8	26,2
4	33,9	28,5	810	86	3,0	10,1
5	34,1	28,1	700	71	2,9	17,2
6	34,2	29,1	680	69	2,8	14,7
7	34,3	29,0	640	68	2,8	15,7
8	34,1	29,2	650	59	2,8	15,1
9	34,2	29,1	700	84	2,8	14,8
10	34,1	28,9	690	87	2,9	14,7

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby vysokoteplotního polypropylénu se zvýšenou houževnatostí řízenou degradací polypropylénu iniciovanou organickým peroxidem za přítomnosti stabilizačního systému obsahujícího fenolické antioxidanty z nichž alespoň 1/3 tvoří stabilizátory na bázi stericky nebráněného fenolu nebo jejich kombinaci s estery kyseliny thiodipropionové nebo s estery kyseliny fosforité podle AO 229 766, vyznačený tím, že výchozí polypropylén obsahuje alespoň 20 % hmotnostních materiálů s indexem toku menším než 2 g/10 minut.