



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

223416

(11)

(B1)

{51} Int. Cl.³
D 01 F 6/06

{22} Prihlášené 30 06 81
{21} [PV 4982-81]

{40} Zverejnené 31 12 82

{45} Vydané 15 03 86

{75}

Autor vynálezu

KALOFOROV NIKOLA ing. CSc., CHYŽNAJ JOZEF ing., VINCZE
LADISLAV ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy polypropylénových strižových vlákien pri použití ich tvrdých odpadov so zlepšenými vlastnosťami

1

2

Spôsob výroby polypropylénových strižových vlákien pri použití ich tvrdých odpadov, ktoré môžu byť od kompaktných až po stružkovité.

Uvedené odpady sa rozdrvivajú v drviči s výkonnosťou 600 a nad 600 kg/hod a s odberom energie 45 a pod 45 kW a takto pripravená drť s tavným indexom 5 až 65 g/10 min., s výhodou 6 až 15 g/10 min. sa pridá v množstve do 20 %, s výhodou do 3 % na báze polyméru a pomieša buď s pôvodným granulovaným polypropylénom, alebo s koncentrátom pigmentu, alebo časť vyššie uvedených množstiev drti sa pomieša s polymérom a ďalšia časť s koncentrátom pigmentu a získaná zmes sa zvlákňuje pri teplotách 235 až 310 °C.

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy polypropylénových strižových vlákien pri použití ich tvrdých odpadov, ktoré môžu byť od kompaktných až po strunovité. Predkladaný spôsob umožňuje zlepšenie spracovateľskej, tepelnej, svetelnej a dlhodobej stálosti, dispergačných vlastností odpadu a pripravených z neho vlákien pri prídavku malých množstiev zmesí, poprípade jednotlivých stabilizátorov. Tým sa umožňuje najefektívnejšie využitie uvedených odpadov.

Výskyt tvrdého odpadu pri zvlákňovaní vyplýva priamo z použitého technologického postupu výroby polypropylénovej striže, ako aj z potrebnej kontroly. Tento druh odpadu zatiaľ nebol použitý so zlepšenými vlastnosťami do polypropylénových vlákien.

Tvrdý odpad získaný pri zvlákňovaní má nasledujúce nevýhody: pri regenerácii polyméru z odpadu spôsobom tavenia bez použitia stabilizátorov sa získava polypropylén pre ďalšie spracovanie s nevhodne vysokým tavným indexom, so zhoršenou spracovateľskou, tepelnou, svetelnou a dlhodobou stálosťou, dispergáciou pigmentu a niektorými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami. Tento nízko kvalitný polymér sa preto ťažko môže použiť ako surovina pre spracovanie vlákien.

Nedostatky doterajších spôsobov použitia odpadov z polypropylénových vlákien odstraňuje postup podľa vynálezu, ktorý otvára možnosť použitia tvrdého odpadu zo striže so zlepšenými vlastnosťami do strižových vlákien.

Tento spôsob spočíva v nasledovnom:

Tvrdý, kompaktný odpad s rozmermi pod $50 \times 50 \times 10$ cm s výhodou pod $25 \times 25 \times 1$ cm alebo strunovitý odpad sa rozdrviuje v derivači s výhodou pri neupotrebených nožoch. Podrtený odpad má tavný index 5 až 65 g/10 min. Prídavané stabilizátory môžu byť okrem v bežnom stave ešte vo forme 3 — 30 % stabilizátorov v predzmesi polyméru alebo regranulátu. Podrtený tvrdý odpad s pridaným stabilizátorom sa používa ako surovina v tomto stave alebo sa ešte pretavuje v tavnom zariadení pri 170 až 300 °C a filtruje cez filter s 200 až 1600, poprípade s vyšším počtom otvorov na 1 cm². Takto pripravená drť alebo regranulát je možné použiť či už samostatne ako 100 % surovinu bez použitia pigmentu pre prípravu vlákna alebo v zmesi medzi sebou, s bežnými surovinami, s aglomerátom a s jemne posekaným odpadom z vlákien. V prípade použitia nestabilizovanej drti alebo regranulátu je možné pridať stabilizátor aj pri jej zvláknení. Ako ďalšia možnosť podrtený tvrdý odpad v množstve do 10 %, s výhodou do 3% na báze polyméru sa pomieša buď v kúželovej miešačke s pôvodným granulovaným polypropylénom pri trvalosti miešania 8 až 40 min., s výhodou 20 až 30 min., alebo s koncentrátom pigmentu v kúželovej miešačke pri už uvedenej

trvalosti pomiešania, poprípade v inom vhodnom zariadení alebo časť vyššie uvedené množstvo drti sa pomieša s polymérom a ďalšia časť s koncentrátom pigmentu. Obsah pridaného polypropylénu ako aj pigmentu v danej várke sa znižuje úmerne na pridanom polymére a pigmente vo forme podrteného tvrdého odpadu.

Zhomogenizovaná rezná, s výhodou monodtieňová surovina sa taví buď v základnom tavnom šneku pri teplotách 190 až 400 °C, alebo v bočnom — pri 200 až 390 °C, alebo súčasne v obidvoch šnekoch pri vyššie uvedených teplotách. Zvlákňuje sa pri teplotách 235 až 310 °C. Tavný index polyméru stanovený na zvlákňovacej hubici je 14 až 68 g/10 min. Doba odstátia nedlženého vlákna je 1 až 60 hod., s výhodou 1 až 3 hod. Potom sa vlákno dĺži rýchlosťou 70 až 1600 m/min. a dĺžiacim pomerom 1 : 2 až 1 : 5,5, s výhodou 1 : 3 až 1 : 4. Získané vlákno má pevnosť 1,6 až 5,3 cN/dtex, ťažnosť 50 až 300 %, jednotkový titer 1 až 100 dtex, minimálna stálosť vyfarbenia: v suchom otere 4. stupeň, pri šamponovaní 4. stupeň, vo vode 4. stupeň. Kryštalické podiely nedlženého vlákna sa stanovili flotačnou metódou.

Ekonomická výhodnosť navrhovaného postupu spočíva v tom, že pri výrobe polypropylénových vlákien tvrdé odpady so zlepšenými vlastnosťami sa používajú samostatne ako polymérna surovina, vyfarbená na konečný farebný odtieň alebo v malých množstvách. Pritom sa šetrí polypropylén a drahé pigmenty. Použitie zmesi stabilizátorov v tomto vynáleze nesfarbujú polymér, majú nízku prchavosť. Ďalej použité v tomto vynáleze látky 1 až 4, podiely D^x v zmesi buď s 1 až 3 podielmi B^x alebo s 1 podielom C^x alebo s 1 podielom E^x sú omnoho lacnejšie ako stabilizátor A. Ako ďalšia výhoda tohto spôsobu sa javia nižšie teploty o 5 až 110 °C v tavných šnekoch v porovnaní s bežnou výrobou.

Predkladaný vynález je možné použiť pri výrobe polypropylénových strižových vlákien pri použití ich tvrdých ako aj mäkkých strunovitých, nedlžených a čiastočne dlžených odpadov, ktoré môžu byť neodstreďované a nevypraté alebo odstredované, vypraté a vysušené vo forme drti, aglomerátu alebo regranulátu. Takto pripravené polypropylénové vlákno sa môže zatriedovať do kvalitatívnych tried.

Pr í k l a d 1

Na hodnotenie účinnosti sa použil odpad z výroby strižových vlákien. Tieto vlákna sú vyrábané zvlákňovaním polypropylénu s obchodnou značkou Tatren TF 411. Vyrábaná polypropylénová striž obsahovala 1,06

*A, B, C, D, E — sú skrátené označenie príslušných látok uvedených v tabuľkách 1 a 2.

h. p. pigmentov s obchodnou značkou Cromophtal Gelb GR (0,924 h. p.), Cromophtal Rot BR (0,112 h. p.) a Nylofilschwarz BLN (0,024 v.h. p.).

Tvrдый kompaktný odpad pospájaný s určitými množstvami strunovitého odpadu sa rozdrvoval v drtiči s výkonnosťou drti 600 kg/hod. s odberom energie 45 kW. Podrtený odpad sa zhomogenizoval v kúžeľovej miešačke v priebehu 20 min. Mechanické miešanie so stabilizátormi sa previedlo v potravinárskej miešačke v priebehu 10 min. Drť sa tavia v extrudéri s priemerom šneku 90 mm a zvlákňovala. Podmienky tavenia a zvlákňovania boli: teplota taviacich zón 200 °C, teplota zvlákňovania 240 °C, tlak pred čerpadlom 7 MPa, tlak za čerpadlom 9 MPa, doba tavenia 13 ± 1 min. dávkovanie jedného zvlákňovacieho miesta 300 g/min., zvlákňovacia rýchlosť 435 m/min., počet otvorom s okrúhlym prierezom v hubici 100, priemer prierezu otvoru hubice 1 mm, dĺžka kapiláry hubice 4 mm. Obyčajné tavné indexy a tavné indexy pre degradačné krivky sa stanovili na plastomeri Gottfert podľa normy. Stupeň dispergácie a maximálna aglomerácia sa hodnotili mikroskopicky, podobne ako je to uvedené v Katalógu analyticko-fyzikálnych metód vydaného Výskum-

ným ústavom chemických vlákien vo Svite v roku 1977, str. 79 až 82. Nedĺžené vlákno sa po odstátí 40 hod. dĺžilo v pomere 1 : 3,154 a pri strednej rýchlosti odvalu 260 až 280 m/min. Teplota dolnej galety dĺžiacieho stroja bola 101 °C a hornej galety 112 °Celsia. Sledovala sa účinnosť malých množstiev samotných stabilizátorov a ich kombinácií v odpade. Získané hodnoty sa porovnávali s hodnotami samotného odpadu (O). Z tabuľky 1 je vidieť, že pri pridaní malých množstiev zmesí a jednotlivých stabilizátorov sa získavajú zvýšené hodnoty zbytkovej pevnosti dĺženého vlákna po 120, 240 a najmä po 280 hod. státi v Xenoteste 450, čo poukazuje na zvýšenú svetelnú stabilitu a zlepšuje dispergáciu, poprípade maximálnu aglomeráciu pigmentu v porovnaní so vzorkou O. Pritom vzorky s obsahom látok 0,2 % D, 0,1 % C + 0,2 % D a 0,2 % D + 0,1 % E majú nižšiu pevnosť dĺženého neožiareného v Xenoteste vlákna v porovnaní so vzorkou O. Pri pridaní malých množstiev zmesí stabilizátorov v kombinácii 0,1 % O + 0,1 % D, 0,2 % D + 0,1 % E je zbytková pevnosť vzoriek po 280 hod. státi v Xenoteste 450 2krát vyššia, čiže svetelná stálosť je značne vyššia v porovnaní so vzorkou O, ktorá neobsahuje pridané stabilizátory.

Tabuľka 1

Dispergácia pigmentu v nedĺžených vláknoch		Dĺžené vlákno		Jednotkový titer v dtex	
Stupeň dispergácie	Maximálna aglomerácia v μm	Pevnosť v cN/dtex		vypočítaná ako zbytková v % po dobe v hod.	
		stanovená v hod. po dobe v hod.	0	120	240
0					
3,6	47	1,77	1,38	0,73	0,53
0,2 %	tetrakis-(2,4-di-terc.-butylfenyl)-4,4'-bifenyléndifosfonit (A) ^x	1,75	1,73	1,17	0,93
2,6	24				
0,1 %	2,6-di-terc.-butyl-4-metylphenol (B) ^x	2,20	1,99	1,32	0,93
3,3	76				
0,1 %	pentaeritritového esteru β -(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxyfenyl) kyseliny propionovej (C) ^x	1,76	1,45	0,83	0,72
3,0	44				
0,2 %	tris-(2,4-di-terc.-butylfenyl)fosfit (D) ^x	1,61	1,44	0,93	0,45
2,4	27				
0,1 % C + 0,1 % D					
0,1 % C + 0,2 % D					
2,8	27				
0,2 % D + 0,1 %	vápenatej soli monoetyllového esteru (3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl) kyseliny fosfonovej (E) ^x	1,50	1,33	0,99	0,85
3,3	53				

^xA, B, C, D, E sú skrátené označenia príslušných látok

Príklad 2

Obdobný postup ako v príklade 1. Rozdiel je len v tom, že účinnosť stabilizátorov sa sledovala pri tavení vzorky v extrúderi s priemerom šneku 16 mm. Podmienky tavenia a zvlákňovania boli: teplota taviacich zón a zvlákňovacej hlavy 270 °C, tlak za čerpadlom 8 MPa, dávkovanie 10 g/min., zvlákňovacia rýchlosť 130 m/min., počet otvorov v hubici 20, priemer otvoru hubice 0,3 mm, dĺžka kapiláry hubice 6 mm. Z tabuľky 2 je vidieť, že pri pridaní malých množstiev stabilizátorov sa tavné indexy pre degračné krivky znižujú. Zlepšenie týchto tavných indexov po dlhej dobe pretavenia 15 min. pri degradovaní vzorky v plastomeri + 4 min. pre stanovenie tavného indexu degradovanej vzorky v plastomeri poukazuje na zvýšenú spracovateľskú, tepelnú a dlhodobú stabilitu polymérnej suroviny z tvrdých odpadov. Hodnoty tavných indexov pre degračné krivky svedčia o tom, že tepelný a dlhodobý stabilizačný účinok zmesi látok 0,2 % A + 0,1 % B voči odpadu je vyšší ako súčet stabilizačných pôsobení jednotlivých látok A a B. Je to výsledok syner-

gického účinku dvoch látok medzi sebou, s polymérom, poprípade aj s ďalšími zložkami polymérneho systému.

Zvýšená termická stabilita polymérneho systému umožňuje zabráneniu zmien farby. Vyššie uvedené malé množstvá zmesi činidiel pôsobia v širokom rozsahu teploty — od obyčajných teplôt, pri ktorých sa stanovujú dispergácia a maximálna aglomerácia až po teploty stanovenia tavného indexu pre degračné krivky 270 °C a vyššie. Súčasne zlepšenie dispergácie, maximálnej aglomerácie, svetelnej (tabuľka 1), spracovateľskej, dihodovej a tepelnej (tabuľka 2) stálosti sa pozoruje u vzorky, ktorá obsahuje 0,2 % A na rozdiel od vzorky O. Z tabuliek 1 a 2 je vidieť, že pri pridaní malých množstiev uvedených stabilizátorov sa získava súčasne zlepšenie súboru potrebných vlastností polymérnej suroviny z odpadu a nový vyšší stabilizačný účinok. Pre zlepšenie najmä svetelnej stálosti odpadov namiesto vyššie uvedených stabilizátorov ako aj za ich prítomnosti sa môže pridať buď 0,03 až 0,3 proc. 2-hydroxy-4-n-oktyloxybenzofenón, alebo 0,03 až 0,3 % 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-terc.-butylfenyl)-5-chlórbenzotriazol.

Tabuľka 2

Tavné indexy pre degračné krivky drti pri teplotách v °C	230	250	270
0			
0,2 % tetrakis-(2,4-di-terc.-butylfenyl)-4,4'-bifenyléndifosfonit (A)*	39,64	40,52	74,06
0,1 % 2,6-di-terc.-butyl-4-metylphenol (B)*	33,90	36,50	67,92
0,2 % A + 0,1 % B	34,00	37,71	71,10
	32,13		58,23

* A, B sú skrátené označenia príslušných látok.

Príklad 3

Obdobný postup ako v príklade 1. Rozdiel je len v tom, že vyrábaná polypropylénová striž, z ktorej sa vytvoril odpad obsahovala 0,6 % pigmentu s obchodnou značkou Eme-raude Lutetia J 1104 a sa pomiešali na jednu stranu 1800 kg granulovaný Tatren TF 411 a 27 kg rozdrvený tvrdý odpad v kúze-lovej miešačke v priebehu 20 min. a na druhej strane 15 kg tvrdý odpad s 26,6 kg 20% koncentráty pigmentu do práškoveho polypropylénu, ktorý bol stabilizovaný s 0,2 % 2,6-di-terc.-butyl-4-metylphenol, s 5 % koncentráty stabilizátora s názvom tetrakis-(2,4-di-terc.-butylfenyl)-4,4'-bifenyléndifosfonit do práškoveho polypropylénu a s 69,9 kg polypropylénu značky Tatren TF 411 do potravinárskej miešačky v priebehu 10 minút. Ďalej sa vyššie uvedená zmes z kúze-lovej miešačky tavia pri teplotách 393 °C v tavnom šneku s priemerom šneku 125 mm

a zmes z potravinárskej miešačky sa tavia pri teplotách 263 °C v tavnom šneku s priemerom šneku 45 mm. Zvlákňovalo sa pri 280 °C. Tavný index na zvlákňovacej hubici bol 24,70 g/10 min. Nedĺžené vlákno malo kryštalické podiely 58,1 % a optický dvojlom $4,8 \times 10^{-3}$. Rýchlosť dĺženia bola 100 m/min. a dĺžiaci pomer 1 : 3,39. Teplota ohrevných telies bola 130 ± 3 °C. Fixácia bola pri teplote 130 ± 5 °C. Získané ukazovatele vlákna boli nasledujúce: pevnosť 2,00 cN/dtex, nerovnomernosť pevností maximálne 13,28 %, ťažnosť 10,3 %, titer 21,81 dtex, odchylka titru maximálne 0,86 %. Stálosť vyfarbenia bola minimálna: v suchom otere 5. stupeň, pri šamponovaní 5 stupeň, vo vode 5. stupeň. Odchylky farebného odtieňa neboli pozorované. Dosiahnuté ukazovatele pri uvedených podmienkach dovoľujú zatriediť vlákno do prvej kvality.

Vyššie uvedený spôsob vynálezu má apli-

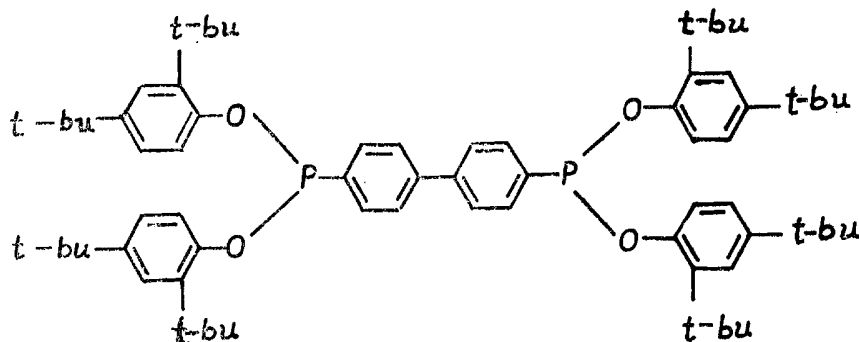
kačný význam pre optimalizáciu vlastností pri príprave spracovateľských polymérnych systémov ako polypropylénových vlákien a

plastikárskych výrobkov z ich tvrdých, ako aj z mäkkých strunovitých nedĺžených a čiastočne dĺžených odpadov.

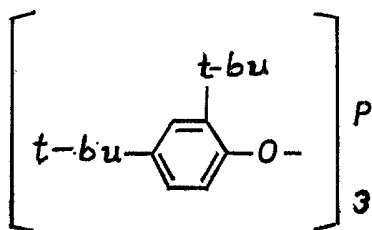
PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy polypropylénových strižových vlákien pri použití ich tvrdých odpadov so zlepšenými vlastnosťami, vyznačujúci sa tým, že k rozdrvenému odpadu s tavným indexom 5 až 65 g/10 min. s výho-

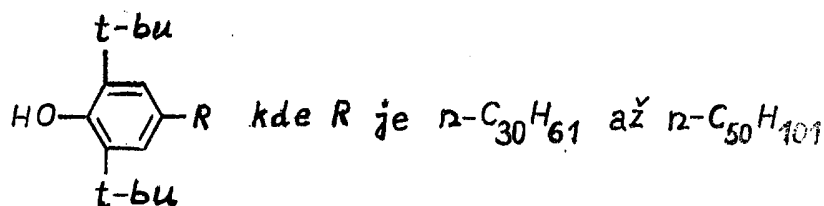
dou 6 až 25 g/10 min. sa pridajú jednotlivé a najmä zmesi stabilizátorov, v ktorej jedna zložka je buď 1 až 2 podiely tetrakis-(2,4-di-terc.-butylfenyl)-4,4'-bifenyléndifosfonit s chemickou štruktúrou



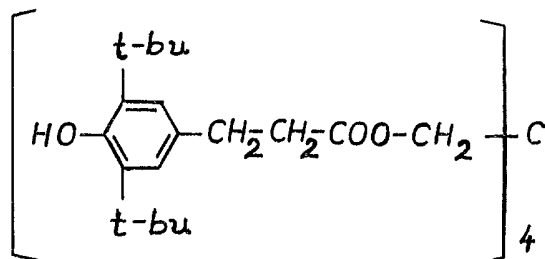
alebo 1 až 5 podielov, s výhodou 1 až 3 podiely tris-(2,4-di-terc.-butylfenyl)fosfit s chemickou štruktúrou



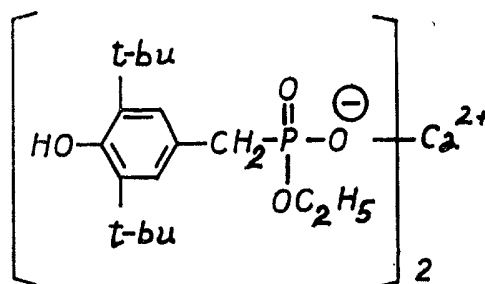
a ďalšia zložka zmesi je buď 1 až 3 podiely 2,6-di-terc.-butyl-4-alkylfenolu s chemickou štruktúrou



alebo 1 podiel pentaeritritového esteru β -(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxyfenyl)kyseliny propionovej s chemickou štruktúrou



alebo 1 podiel vápenatej soli monoetyllového esteru (3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl) kyseliny fosfonovej s chemickou štruktúrou

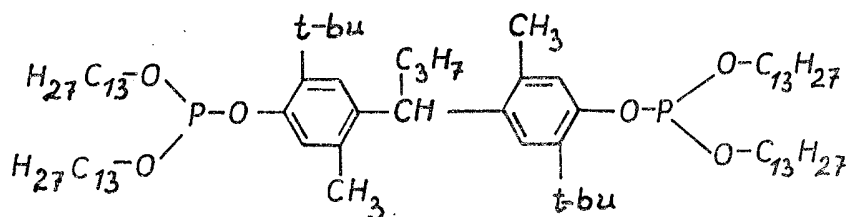


všetky vyššie uvedené zmesi stabilizátorov sa pridávajú v množstve 0,04 až 0,5 %, s výhodou 0,1 až 0,4 % a pomiešaný, podrtený odpad so stabilizátormi sa používa v tomto stave alebo ešte pretavuje v tavnom zariadení pri 170 až 300 °C, s výhodou 170 až 230 °C, filtruje sa cez filter s 200 až 1600, poprípade s vyšším počtom otvorov na 1 cm² a tak pripravenú drť, alebo regranulát je možné použiť buď samostatne alebo v zmesi medzi sebou, s bežnými surovinami, s aglomerátom a s jemne posekaným odpadom z vlákien, zvláknuje sa pri teplotách 235 až 310 °C, s výhodou 235 až 280 °C, dĺžka sa s rýchlosťou 70 až 1600 m/min., s dĺžiacim

pomerom 1:2 až 1:5,5, s výhodou 1:3 až 1:4.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že rozdrvený tvrdý odpad sa pridá v množstve do 10 %, s výhodou do 3 % na báze polyméru a pomieša buď s pôvodným granulovaným polypropylénom, alebo s koncentrátom pigmentu, alebo časť sa pomieša s polymérom a ďalšia časť s koncentrátom pigmentu s pridaním zmesi stabilizátorov.

3. Spôsob podľa bodu 1 alebo bodu 2, vyznačujúci sa tým, že sa môže pridať buď 0,1 až 0,3 % samotný stabilizátor 1,1-bis(2-metyl-5-terc.-butyl-4-di-tridecylfosfonitfenylol)butan s chemickou štruktúrou



alebo jeho zmes v pomere 1:1 s kaprylátom zinočnatým s chemickou štruktúrou (C₇H₁₅COO)₂Zn, alebo ďalšia zložka zmesi je

0,05 až 0,2 % fenolická látka z uvedených v bode 1.