

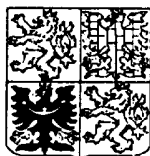
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 351

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **680-88**

(22) Přihlášeno: 03. 02. 88

(30) Právo přednosti:
04. 02. 87 JP 87/23889

(40) Zveřejněno: 16. 08. 95

(47) Uděleno: 30. 10. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 12. 95

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. ⁶:
C 08 F 110/06

(73) Majitel patentu:
CHISSO CORPORATION, Osaka, JP;

(72) Původce vynálezu:
Hanari Tohru, Ichiharashi, JP;
Namiki Ichiro, Ichiharashi, JP;
Mori Kinya, Chibashi, JP;
Chiba Hiromasa, Ichiharashi, JP;
Matsuda Kiyoshi, Ichiharashi, JP;

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby vysoce krystalického
polypropylenu**

(57) Anotace:
Způsob výroby vysoce krystalického polypropylenu s následujícími vlastnostmi: A) rychlost toku taveniny NFR a poměr absorpce v infračerveném spektru IR- τ při vlnočtu 997 cm^{-1} a 973 cm^{-1} , tj. A_{997}/A_{973} splňuje rovnici $\text{IR-}\tau \leq -0,0203 \log \text{MFR} + 0,950$, přičemž MFR je v rozmezí 0,1 až 200 a B) v případě, že se zředěný roztok polypropylenu v xylenu pomalu míchá za chlazení, má počáteční usazená složka v množství 2 až 3 % hmot. hodnotu IR- τ alespoň 0,97 a střední molekulová hmotnost M_{w1} ukládané složky a střední molekulová hmotnost M_{w0} nefrakcionovaného polypropylenu jsou k sobě navzájem v poměru M_{w1}/M_{w0} alespoň 3, katalytickou polymerací propylenu, přičemž se polymerace provádí ve dvou stupních, v prvním stupni se propylen polymeruje v atmosféře prosté vodíku při použití katalyzátoru, tvořeného pevnou složkou s obsahem titanu, organohliníkovou složkou a popřípadě donoru elektronů při teplotě místnosti až teplotě 60 °C po dobu, odpovídající 4 až 9 % celkové doby polymerace, potom se ve druhém stupni provádí polymerace s použitím katalyzátoru z prvního stupně za

přítomnosti vodíku při teplotě, jejíž hodnota odpovídá alespoň hodnotě z prvního stupně po dobu, odpovídající 91 až 96 % celkové doby polymerace.

Způsob výroby vysoce krystalického polypropylenu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby vysoce krystalického polypropylenu, zejména polypropylenu, který je vysoce krystalický i v případě, že se k němu nepřidává žádná přísada pro zlepšení krystalizace, například činidlo, vytvářející krystalizační jádra.

Dosavadní stav techniky

Krystalický polypropylen (PP) je termoplastická pryskyřice, jejíž vlastnosti jí předurčují pro použití jako částí vozidel, prostředky pro domácnost, vláken, obalového materiálu pro potraviny a podobně, produkt má velmi dobré fyzikální vlastnosti, jako mechanickou pevnost, houževnatost, odolnost proti tepelným a chemickým vlivům, elektrické vlastnosti a podobně. Dále je možno produktům tohoto typu dodat vysokou rázovou pevnost kopolymerací. V posledních letech se poptávka po těchto produktech podstatně zvyšovala.

Vlastnosti shora uvedených produktů však stále ještě nejsou uspokojivé pro některá použití a z těchto důvodů je jejich použití stále ještě omezené. Například pevnost produktů, získaných z polypropylenu vstřikováním, zejména pevnost těchto produktů při vyšší teplotě v blízkosti 80 °C je menší než pevnost odlévaných produktů z polystyrenu, pryskyřice ABS a podobně, a také jejich odolnost proti deformaci je za tepla nízká. Pokud jde o filmy a vlákna, také v tomto případě jsou polyesterové pryskyřice a podobné materiály výhodnější než polypropylen, pokud jde o jejich fyzikální vlastnosti. Znamená to, že v případě, že by bylo možno dodat velmi levnému polypropylenu tytéž vlastnosti, zejména pevnost, jakou mají uvedené pryskyřice nebo alespoň vyplnit tímto způsobem mezeru v uvedených vlastnostech polypropylenu a uvedených pryskyřic, bylo by možno očekávat širší použití polypropylenu pro průmyslové výrobky nebo části těchto výrobků včetně vozidel, potřeb pro domácnost a podobně. Zvýšením pevnosti by také bylo možno odlévat produkty menších rozměrů, zejména s nižší tloušťkou při dosažení stejné pevnosti, takže by bylo možno ušetřit materiál. Pokud jde o obaly pro potravinářské zboží, bylo by možno zkrátit sušení tisku na povrchu filmu, protože pevnější materiály se méně smršťují při vyšších teplotách, takže by bylo možno zvýšit teplotu při sušení potisku a zrychlit chod příslušné linky. Pokud jde o vlákna, například pro ložní prádlo, koberce a podobně, bylo by možné zvýšit objemnost vlákna, a tím zlepšit omak uvedených materiálů. Všech těchto cílů by bylo možno dosáhnout zvýšením pevnosti polypropylenu.

Pokud jde o známé postupy pro zvýšení pevnosti výrobků, odlévaných z polypropylenu, je například známo přidávat organická činidla, vytvářející jádra pro krystalizaci, například p-terc-butylbenzoát hliníku, 1,2,3,4-dibenzylidensorbitol a podobně, k polypropylenu před odléváním produktu. Mimoto je známo přidávat k polypropylenu před odléváním různá anorganická plniva, například mastek, uhličitán vápenatý, slídu, síran barnatý, azbest, křemičitan vápenatý a podobně. Tyto postupy však mají nejen tu nevýhodu, že zvyšují náklady na výrobek, avšak dochází

také ke snížení lesku, rázové pevnosti, pevnosti v tahu, prodloužení a podobně, při provádění druhého popsaného postupu je snížena průhlednost polypropylenu, jeho vzhled, zpracovatelnost a současně také stejně jako v prvním případě rázová pevnost, lesk, prodloužení při přetržení a podobně. Mimoto je způsob získání vysoce pevného polypropylenu bez přidání jakéhokoli činidla pro vznik jader ke krystalizaci, anorganického plniva a podobně, popsán v uveřejněné japonské patentové přihlášce č. 57-47305/1982, 59-22131/1984, avšak přesto, že bylo možno dosáhnout vyšší pevnosti, byly všechny takto získané polypropyleny velmi málo krystalické.

V poslední době byly vyvíjeny velké snahy získat polypropylen s vysokou pevností i v případě, že není přidána žádná látka, zvyšující pevnost, například plnivo, jako mastek nebo činidlo pro vytváření krystalizačních jader, při použití běžného lisování, mělo by jít zejména o polypropylen s vysoce krystalickou primární strukturou. Bylo neočekávaně zjištěno, že je možno získat polypropylen s dosud nikdy neprokázaným vysokým stupněm tvorby krystalů a s vysokou pevností po lisování na různé výrobky.

Vynález si tedy klade za úkol získat vysoce krystalický polypropylen, vhodný k lisování výrobků s vysokou pevností.

Tento polypropylen by měl být použitelný i k účelům, k němuž běžný polypropylen není vhodný.

Podstata vynálezu

Postatu vynálezu tvoří způsob výroby vysoce krystalického polypropylenu s následujícími vlastnostmi:

- A) rychlost toku taveniny MFR a poměr absorpce v infračerveném spektru $IR-\tau$ při vlnočtu 997 cm^{-1} a 973 cm^{-1} , tj. A_{997}/A_{973} splňuje rovnici

$$IR-\tau \leq 0,0203 \log MFR + 0,950$$

přičemž MFR je v rozmezí 0,1 až 200 a

- B) v případě, že se zředěný roztok polypropylenu v xylenu pomalu míchá za chlazení, má počáteční usazená složka v množství 2 až 3 % hmot. hodnotu $IR-\tau$ alespoň 0,97 a střední molekulová hmotnost M_{w1} ukládané složky a střední molekulová hmotnost M_{w0} nefrakcionovaného polypropylenu jsou k sobě navzájem v poměru M_{w1}/M_{w0} alespoň 3, katalytickou polymerací propylenu, spočívající v tom, že se polymerace provádí ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se propylen polymeruje v atmosféře prosté vodíku při použití katalyzátoru, tvořeného pevnou složkou s obsahem titanu, organohlinitou složkou a popřípadě donorem elektronů, při teplotě místnosti až teplotě $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu, odpovídající 4 až 9 % celkové doby polymerace, potom se ve druhém stupni provádí polymerace s použitím katalyzátoru z prvního stupně za přítomnosti vodíku při teplotě, jejíž hodnota odpovídá alespoň hodnotě z prvního stupně po dobu, odpovídající 91 až 96 % celkové doby polymerace.

Vynález bude nyní dále podrobněji popsán.

Vysocekrystalický polypropylen, získaný způsobem podle vynálezu, má rychlost průtoku taveniny v g/10 minut při teplotě 230 °C v rozmezí 0,1 až 200. V případě, že MFR je nižší než 0,1, je rychlost při lisování nedostatečná, zatímco v případě, že tato hodnota je vyšší než 200, mají lisované výrobky neodstatečnou pevnost. Nejdůležitějšími vlastnostmi vysocekrystalického polypropylenu podle vynálezu jsou tedy vysoká hodnota IR- τ a také přítomnost specifické složky, která bude popsána později.

Jeden z ukazatelů primární struktury polypropylenu k průkazu vysocekrystalického propylenu je hodnota IR- τ . Ve známých publikacích, například v uveřejněných japonských patentových přihláškách č. Sho 58-L04905/1983, Sho 59-22913/1984 a podobně, se popisují podmínky pro získání vysocepevného propylenu, tato podmínka spočívá v tom, že isotaktický poměr, měřený ^{13}C NMR, musí mít vysokou hodnotu. Tento poměr se týká isotakticity, vyjádřené pěti isotaktickými řetězci v monomerní jednotce, zatímco IR- τ se týká isotakticity, vyjádřené alespoň deseti isotaktickými řetězci. Ve srovnání s měřením ^{13}C NMR je hodnota IR- τ ukazatelem množství delších isotaktických řetězců a je tedy vhodným indikátorem pro definování primární struktury vysoce krystalického polypropylenu.

Uvedená hodnota IR- τ se tedy týká poměru absorpce při 997 cm^{-1} v infračerveném spektru k absorpci při vlnětu 973 cm^{-1} téhož spektra, tj. A_{997}/A_{973} . Vztah mezi těmito hodnotami a primární strukturou, zejména isotaktickým řetězcem, je možno vysvětlit následujícím způsobem:

Při krystalizaci isotaktického propylenu vznikají spirálové struktury a čím vyšší je isotakticita polypropylenu, to znamená čím větší je množství dlouhých isotaktických řetězců, tím méně je spirálová struktura narušena, a tím více se zvyšuje množství krystalů.

Spektrum v infračerveném světle při 997 cm^{-1} má následující specifické vlastnosti:

Shora uvedené absorpční spektrum se připisuje převážně vibraci vazby C-C skeletu, jak bylo popsáno v publikaci H. Tadokoro a další, J. Chem. Phys., 42, 1432 (1965), toto absorpční spektrum vzniká v pevném stavu v případě isotaktického polypropylenu, avšak nevyskytuje se v roztaveném stavu. Na druhé straně v případě ataktického polypropylenu nedochází ke vzniku uvedeného spektra ani v pevném stavu. Z tohoto důvodu bylo spektrum za shora uvedených podmínek užito k přímému zjištění obsahu isotaktických spirál podle publikace T. Miyazawa, Polym. Letter, 2, 847 (1964). Dále bylo také potvrzeno, že toto absorpční spektrum vzniká v případě, že délka isotaktického řetězce je 10 nebo větší podle publikace T. Miyazawa a H. Inagaki, J. Polym. Sci., A-2, 7, 963 (1969). Absorpční spektrum při 973 cm^{-1} má následující specifické vlastnosti a neodráží ani specifickou prostorovou pravidelnost ani spirálovou strukturu a z tohoto důvodu se užívá jako vnitřní standard absorpčního spektra pro IR- τ .

Toto absorpční spektrum se připisuje vibraci C-C skeletu polypropylenu, avšak na rozdíl od absorpčního spektra při 997 cm^{-1} nemizí ani v roztaveném polypropylenu podle publikace T. Miyazawa a H. Inagaki, J. Polym. Sci., A-2, 7, 963 (1969). Dále bylo také potvrzeno, že toto spektrum odráží vazbu propylenového řetězce od začátku do konce a že se vyvíjí v případě, že řetězec obsahuje alespoň 5 atomů, jak bylo popsáno v publikaci T. Miyazawa a H. Inagaki, J. Polym. Sci., A-2, 7, 963 (1969). Aby bylo možno uvést hodnotu $\text{IR}-\bar{T}$ do vztahu k dlouhému isotaktickému řetězci, je zapotřebí, aby isotaktický řetězec ve vzorku měl pokud možno spirálovou strukturu a je také důležité, aby podmínky krystalizace při přípravě vzorku byly určité, jak bylo popsáno v publikaci R.H. Hughes, J. Appl. Polym. Sci., 13, 417 (1969). V úvahu byly vzaty také podmínky měření, při nichž je shora uvedená hodnota zjišťována.

Mimoto vzhledem k tomu, že se hodnota $\text{IR}-\bar{T}$ mění v závislosti na MFR, je v případě vysoce krystalického polypropylenu podle vynálezu zapotřebí spnit vztah

$$\text{IR}-\bar{T} = 0,0203 \log \text{MFR} + 0,950.$$

Nižší hodnoty než jsou shora uvedeny náleží polypropylenům s běžným stupněm krystalizace. Horní hranice nemá omezení, avšak při příliš vysokých hodnotách klesá tažnost, takže materiál již není vhodný pro některé účely.

Mimoto má krystalický polypropylen podle vynálezu novou primární strukturu, protože obsahuje složku, která neočekávaně působí jako činidlo pro vznik krystalizačních jader. Tato skutečnost byla potvrzena tím, že se ukládá první složka, dále uváděná jako "první frakce", kterou je možno oddělit z vysocekrystalického polypropylenu způsobem, který bude dále uveden, a v případě, že se tato první frakce přidá k polypropylenu s běžným stupněm krystalizace, dojde ke značnému zvýšení stupně krystalizace, přestože tento stupeň nedosahuje stupně krystalizace polypropylenu podle vynálezu. Specifickou vlastností této složky je následující primární struktura:

První frakce tvoří dvě až tři procenta hmot., vztaženo na celkovou hmotnost vzorku, získaného frakcionací, která bude uvedena později a má hodnotu $\text{IR}-\bar{T}$ alespoň 0,97, přičemž poměr střední molekulové hmotnosti M_{w1} první frakce ke střední molekulové hmotnosti M_{w0} původního nefrakcionovaného polypropylenu je 3 nebo vyšší. V případě, že hodnota $\text{IR}-\bar{T}$ první frakce je nižší než 0,97, je výsledkem polypropylen s běžným stupněm krystalizace. Horní hranice nemá žádné specifické omezení a není zcela jasné, jaká by mohla být horní hranice, protože nikdy nebyly podány zprávy o tom, že by bylo možno v případě isotaktického polypropylenu dosáhnout hodnoty 100 %. Mimoto v případě, že poměr střední molekulové hmotnosti M_{w1} první frakce ke střední molekulové hmotnosti M_{w0} původního nefrakcionovaného vzorku je nižší než 3, nemá přidání takové první frakce k běžnému polypropylenu žádný vliv na zlepšení krystalického stavu výsledného polypropylenu.

Horní hranice uvedeného poměru není nijak omezena a je opět nejasná její horní hodnota.

K vysoce krystalickému polypropylenu podle vynálezu je možno přidávat různé přísady, stejně jako k běžnému polypropylenu, a to antioxidantní činidla, stabilizátory pro vyšší teploty, činidla, absorbující ultrafialové světlo, antistatická činidla, činidla, deaktivující kovy, neutralizační činidla, například mýdlo, dispergační činidla, barviva, kluzné látky, různá anorganická plniva, například mastek, slídu a podobně, polyethylen v závislosti na tom, zda se postup provádí při nízkém, středním nebo vysokém tlaku, ethylenpropylenovou pryž (EPR), ethylenpropylenový blokový kopolymer a podobně.

Vysoce krystalický polypropylen, získaný způsobem podle vynálezu, je tvořen novou primární strukturou, kterou nebylo nikdy možno pozorovat u běžného polypropyleny, tato struktura spočívá ve vysocekrystalickém produktu, stupeň krystalizace nebyl ještě v této míře nikdy pozorován. Vysocekrystalický polypropylen získaný způsobem podle vynálezu má následující charakteristické chování při roztavení a krystalizaci:

- i) stupeň krystalizace je vysoký,
- ii) počet vytvořených krystalizačních jader je také vysoký,
- iii) růst sferolitu je rychlý,
- iv) při vysokém stupni krystalizace je i vysoká specifická hmotnost pevného materiálu,
- v) teplota tání je vysoká a

krystalizační teplota při snižování teploty a nejvyšší teplota měřená pomocí zařízení DSC jsou vysoké.

V případě, že se polypropylen s tak vysokým stupněm krystalizace taví a dále zpracovává, je možno podstatně zlepšit mechanické vlastnosti výsledných lisovaných výrobků, podstatně snížit náklady na lisování a zpracovávání ve srovnání s použitím běžného typu polypropyleny. Dosahuje se tedy následujících zlepšení:

- i) lisované a zpracované výrobky jsou pevné a je možno zajistit i pevný omak,
- ii) je možné vyrábět lisované produkty s tenčí stěnou,
- iii) deformace působením teploty a měknutí při vyšší teplotě je sníženo,
- iv) povrch je velmi tvrdý a má vysokou odolnost proti vrypům,
- v) k deformaci při zatížení prakticky nedochází,
- vi) je zvýšena odolnost proti působení chemických látek,
- vii) koeficient lineární tepelné roztažnosti je malý,
- viii) při lisování a zpracovávání dochází k velmi malému smrštění objemu teplem a
- ix) při sekundárním zpracovávání, které je spojeno se zahříváním, je možno použít vyšších teplot než obvykle a je tedy možno urychlit výrobní cyklus.

Vzhledem ke shora uvedenému zlepšení vlastností vysoce krystalického polypropylenu získaného způsobem podle vynálezu je možno uvedený materiál užít v různých průmyslových částech a výrobcích, například v automobilovém průmyslu, potřebách pro domácnost a podobně. Mimoto v případě, že se nahradí polystyren nebo pryskyřice ABS, až dosud užívané v těchto oborech levným vysocekrystalickým polypropylenem bude možné zlevnit výsledné produkty.

Jeden z účinků vynálezu spočívá v tom, že je možné zvýšit pevnost polypropylenu až na pevnost, obvyklou v případě polystyrenu nebo pryskyřice ABS, kterou není možno dosáhnout u běžného polypropylenu, a tím i rozšířit použitelnost polypropylenu až na úroveň, obvyklou pro ostatní typy plastických pryskyřic. Zejména je možno očekávat použití polypropylenu pro části, odolné proti působení tepla, pro tenké, vysoce pevné součásti a podobně, například:

- i) kryty pro topení ve vozidle, části vozidel, zadní kryty televizních přijímačů, osvětlovacích těles, pokliček pro nádoby na vaření a podobně,
- ii) vyložení stropů, krabice na zeleninu, například do lednic, pevné části, například vany, kryty a podobně pro elektrické pračky,
- iii) části, u nichž je zapotřebí zajistit vysokou odolnost proti působení tepla nebo vysokou pevnost, jako jsou šneky v různých průmyslových zařízeních, sprchovací kouty, uzávěry, obaly pro elektronická zařízení, malířské palety, části hygienických potřeb, například držátka zubních kartáčků, kartáčů na vlasy, sedátko na WC, různé toaletní potřeby a podobně,
- iv) biaxiálně orientovaný film, odlévané filmy, plochá příze, vlákna, pásy, podnosy pro potraviny a podobně.

Vynález bude podrobněji popsán v souvislosti s příklady. Měření shora uvedené primární struktury a měření fyzikálních vlastností výsledných lisovaných výrobků bylo prováděno následujícími způsoby:

1) Měření IR- $\bar{\tau}$

Vzorek byl vylisován na film předeříváním po dobu 1 minuty s následným lisováním po dobu 1 minuty při teplotě 200 °C s následným okamžitým zchlazením vodou na teplotu 20 °C k získání filmu s tloušťkou přibližně 40 mikrometrů. Tento film se potom uloží do zkumavky, potom se vytvoří podtlak a zkumavka se zahřívá 1 hodinu v olejové lázni o teplotě 135 °C. Z takto zpracovaného filmu se vyříznou tři malé vzorky, na nichž se měří absorpce A_{997}/A_{973} při 997 cm^{-1} a 973 cm^{-1} , potom se vypočítá průměrná hodnota tohoto poměru jako hodnota IR- $\bar{\tau}$. Měření průměrné hodnoty se provádí spektrofotometrem v infračerveném světle (Perkin-Elmer typ 783).

2) Způsob získání "první frakce"

Do baňky o objemu 1 litr opatřené třemi hrdly se vloží 1,8 g polypropylenu a 900 ml xylenu, potom se přidá 0,9 g antioxidačního činidla typu fenolu a směs se zahřívá za stálého míchání pomocí teflonových polokulovitých lopatek k úplnému rozpuštění, potom se směs po rozpuštění postupně chladí a současně míchá při 300 otáčkách/minutu, teplota roztoku se postupně sníží vždy o 5 °C za hodinu po dosažení 100 °C. Dojde k postupnému ukládání polymeru na lopatkách míchadla a jakmile uložený materiál dosáhne množství 2 až 3 % hmot., směs se přestane míchat a oddělí se polymer, uložený na lopatkách míchadla.

3) Měření střední molekulové hmotnosti

Střední molekulová hmotnost se měří chromatografií na gelu (typ 150C, Waters Company), teplota tání při měření je 135 °C, mobilní fáze je orthodichlorbenzen, sloupec je naplněn TSK gelem GMH 6-HT.

4) MFR: stanoví se podle JIS K 6758.

5) Peletizace polypropylenového prášku

Pokud jde o peletizaci práškového polypropylenu, získaného polymerací, provádí se mísení a granulace při použití následujících pomocných složek, není-li uvedeno jinak.

Ke 4 kg práškového polypropylenu se přidají 4 g stabilizátoru proti působení tepla na bázi fenolu a 4 g stearanu vápenatého, potom se směs promíchává při teplotě místnosti 5 minut rychlým míchacím zařízením (Henschel mixer) a výsledná směs se peletizuje pomocí šroubů a vytlačovacího zařízení s otvorem 40 mm za vzniku pelet.

6) Příprava vzorků pro měření fyzikálních vlastností výrobků, lisovaných vstřikováním

Vzorek, získaný shora uvedenou peletizací se lisuje vstřikováním (zařízení Nippon Seikoshō Company) při teplotě 230 °C a teplotě formy 50 °C, čímž vzniká přesně vymezený vzorek, který se potom podrobí dalšímu zpracování nejprve pobytem v komoře se stálou 50% relativní vlhkostí a teplotě 23 °C po dobu 72 hodin, potom se vzorek užívá pro měření fyzikálních vlastností.

7) Měření fyzikálních vlastností vzorků, lisovaných vstřikováním

- i) Modul v ohybu: podle JISK K 7203
jednotka: MPa
- ii) Pevnost v ohybu: podle JISK K 7203
jednotka: MPa
- iii) Pevnost v tahu: podle JIS K 7113
jednotka: MPa
- iv) Tvrdost (Rockwell-R): podle JIS K 7202
- v) Zkouška odolnosti za tepla (HDT) podle JIS K 72077,
4,6 kg/cm²,
jednotka: °C

- vi) Rázová pevnost: podle JIS K 7110, 23 °C
jednotka: N.m/m
- 8) Způsob měření fyzikálních vlastností filmu
- i) Youngův modul: podle ASTM D-888
jednotka: MPa
 - ii) Prodloužení při přetržení: podle ASTM D-882
jednotka: MPa
 - iii) Průhlednost: podle ASTM D-1003
jednotka: %
 - iv) Rázová pevnost: podle ASTM D-781
jednotka: MPa
- 9) Způsob měření fyzikálních vlastností vláken
- Jemnost: podle JIS Z 1533-1970
 - Pevnost v tahu: podle JIS Z 1533-1970,
jednotka: N/d
 - Prodloužení: podle JIS Z 1533-1970
jednotka: (%)
 - 10% Youngův modul: podle JIS Z 1533-1970
jednotka: N/d

Smrštění teplem v procentech

- 1) Vlákno, která má být měřeno, se uloží na kovové měřítko nebo na kalibrační pásek, uložený horizontálně, jeden konec vlákna se upevní, na druhý konec vlákna se připevní závaží o hmotnosti 30 až 50 g a tento konec vlákna se nechá viset vertikálně směrem dolů ve tvaru obráceného L. V určité vzdálenosti od upevnění se na vláknu i na měřidle v horizontálním směru provede značka ve vzdálenosti jeden metr.
- 2) Vlákno s označením se uloží do zahřívacího zařízení při určité teplotě a zahřívá se v něm 15 minut.
- 3) Potom se vlákno vyjme ze zahřívacího zařízení, zchladí se na teplotu místnosti, potom se opět měří vzdálenost mezi značkami způsobem v odstavci 1) a vypočítává se snížení délky v procentech po zahřátí.

$$\text{Srážení teplem v \%} = \frac{A-B}{A} \times 100$$

kde A: je vzdálenost mezi značkami před zahříváním (1 000 mm)
B: je vzdálenost mezi značkami po zahřátí v mm.

Vysoce krystalický polypropylen podle vynálezu je možno získat různým způsobem, jednotlivá provedení jsou uvedena v příkladech 1 až 9.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

1) Příprava katalyzátoru

600 ml n-hexanu, 0,50 mol diethylaluminiumchloridu (DEAC) a 1,30 ml diisoamyletheru se 1 minutu mísí při teplotě 25 °C, potom se směs nechá reagovat při téže teplotě 5 minut za vzniku reakční kapaliny I, v níž je molární poměr diisoamyletheru/DEAC 2,6. 4,5 molů chloridu titaničitého se vloží do reaktoru, promytého plynným dusíkem s následným zahřátím na teplotu 35 °C, potom se po kapkách přidá celé množství shora získané reakční kapaliny I v průběhu 300 minut, směs se udržuje 60 minut na téže teplotě, potom se teplota zvýší na 85 °C, směs se nechá 1 hodinu dále reagovat, potom se zchladí, supernatant se odstraní, přidá se 4 000 ml n-hexanu, supernatant se odstraní slitím, promývání se čtyřikrát opakuje, čímž se získá 190 g pevného produktu II, veškeré množství tohoto produktu II se uvede do suspenze ve 3 000 ml n-hexanu, k suspenzi se přidá 290 g diisoamyletheru a 350 g chloridu titaničitého v průběhu 1 minuty při teplotě 20 °C, směs se nechá 1 hodinu reagovat při teplotě 75 °C, výsledný materiál se zchladí na teplotu 20 °C po ukončení reakce, supernatant se odstraní slitím, přidá se 4 000 ml n-hexanu, směs se 10 minut míchá, potom se nechá stát, postup s odstraněním supernatantu a usušení výsledného materiálu se ještě pětkrát opakuje, čímž se usušením za sníženého tlaku získá produkt III.

2) Příprava předem aktivovaného katalyzátoru

Do reaktoru z nerezové oceli o objemu 20 litrů, opatřeného míchadlem se šikmými lopatkami a promytého dusíkem, se vloží 15 litrů n-hexanu, 42 g diethylaluminiumchloridu a 30 g shora získaného pevného produktu III při teplotě 20 °C, potom se přidá 30 g propylenu rychlostí 0,5 g/min v průběhu 60 minut, směs se dále míchá 8 hodin, nezreagovaný propylen a n-hexan se odstraní za sníženého tlaku za získání předem aktivovaného katalyzátoru IV (přibližně 1 g propylenu na 1 g pevného produktu III, uvedeného do reakce).

3) Polymerace propylenu

Do nerezové polymerační nádoby o objemu 250 litrů, opatřené míchadlem turbinového typu a promyté plynným dusíkem, se vloží 100 litrů n-hexanu, 20 g diethylaluminiumchloridu, 40 g svrchu získaného předem aktivovaného katalyzátoru IV a 20,0 g methyl-t-toluylátu jako esteru aromatické karboxylové kyseliny, potom se teplota zvýší na 40 °C, přivádí se propylen do zvýšení celkového tlaku na 10 kg/cm²G, polymerace se provádí za uvedeného tlaku při teplotě 40 °C celkem 15 minut, potom se přidá 250 Nl vodíku ve sruhem stupni polymerace, teplota se zvýší na 50 °C a polymerace se při této teplotě provádí 3 hodiny a 45 minut, potom se přidá 25 litrů methanolu, teplota se zvýší na 90 °C, po 30 minutách se přidá 100 g 20% vodného roztoku hydroxidu sodného, směs se míchá ještě 20 minut, přidá se 50 litrů čištěné vody, zbytek propylenu se vypustí, výsledná vodná vrstva se odstraní, přidá se 50 litrů čištěné vody, směs se promývá vodou 10 minut za

stálého míchání, vodná vrstva se slije, znovu se přidá 50 litrů čištěné vody, směs se promývá vodou 10 minut, vodná fáze se odstraní, potom se odvede suspenze polypropylenu v n-hexanu, materiál se zfiltruje a usuší, čímž se získá polypropylen ve formě prášku, výtěžek je 35 kg, MFR = 1,4.

Srovnávací příklad 1

Polypropylen se polymeruje za podmínek, uvedených v tabulce 1, čímž se získá 32 kg polypropylenu ve formě prášku.

Potom se při použití práškového polypropylenu, získaného podle příkladu 1 a podle srovnávacího příkladu 1 měří hodnoty MFR, IR- τ , IR- τ první frakce a M_{w1}/M_{w0} . Dále se při použití práškového polypropylenu připraví pelety a z nich přesně definované vzorky pro měření fyzikálních vlastností výrobků, lisovaných vstřikováním, potom se měří mechanické a fyzikální vlastnosti takto získaných výrobků. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklady 2, 3, 4, 5 a 6

V příkladech 2 až 5 byl opakován způsob podle příkladu 1 s tím rozdílem, že z podmínek, uvedených v příkladu 1, bylo měněno množství vodíku a doba polymerace ve druhém stupni tak, jak je uvedeno v tabulce 1. V příkladu 6 byl také opakován způsob podle příkladu 1, s tím rozdílem, že bylo použito pouze poloviční množství aktivovaného katalyzátoru, ester karboxylové kyseliny nebyl přidán a množství vodíku bylo měněno způsobem, uvedeným v tabulce 1. Při použití takto získaného práškového polypropylenu bylo měřeno MFR, IR- τ , IR- τ první frakce a poměr M_{w1}/M_{w0} a při použití pelet připravených z práškového polypropylenu byly vstřikováním připraveny přesně definované vzorky pro měření fyzikálních vlastností těchto produktů stejným způsobem jako v příkladu 1. Získané výsledky jsou také uvedeny v tabulce 1.

Srovnávací příklad 2, 3 a 4

Byly peletizovány tři typy polypropylenového prášku, běžně dodávaného Chisso Corporation. Srovnávací příklad 2 užil polypropylenový prášek A (A 5012, MFR = 2,2), ve srovnávacím příkladu 3 byl užit polypropylenový prášek B (K 1016, MFR = 5,8) a ve srovnávacím příkladu 4 byl užit polypropylenový prášek C (K 1800, MFR = 21,5) a z těchto materiálů byly připraveny pokusné vzorky.

Při použití shora uvedených typů práškového polypropylenu byly měřeny MFR, IR- τ , IR- τ v první frakci a poměr M_{w1}/M_{w0} stejným způsobem jako v příkladu 1. Mimoto byly při použití pelet z uvedeného materiálu připraveny přesně definované zkušební vzorky vstřikováním a tyto vzorky byly užity k měření mechanických a fyzikálních vlastností materiálu. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklady 7 a 8 a srovnávací příklad 5

V příkladu 7 byl do nerezové polymerační nádoby o objemu 50 litrů, opatřené míchadlem turbinového typu a promyté plynným dusíkem, vložen polypropylen v množství 18 kg, dále bylo do polymerační nádoby vloženo 6 g diethylaluminiumchloridu s obsahem 0,0008 molu sirovodíku a 0,0008 molu kolidinu a 5 g předem aktivovaného katalyzátoru z příkladu 1 při teplotě místnosti, potom byla teplota zvýšena na 45 °C a polymerace byla prováděna 15 minut při téže teplotě, potom bylo přidáno 80 Nl vodíku a výsledný materiál byl polymerován 3 hodiny a 45 minut, nezreagovaný propylen byl vypuštěn, bylo přidáno 15 litrů isobutanolu, směs byla 1 hodinu míchána při teplotě 90 °C, potom bylo přidáno 40 ml vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 20 % hmot., směs byla znovu míchána 20 minut, bylo přidáno 10 litrů čištěné vody, směs byla míchána 10 minut, vodná vrstva byla odstraněna, promývání bylo ještě dvakrát opakováno vždy při použití 10 litrů čištěné vody, potom byla izolována suspenze polypropylenu z isobutanolu a po filtraci bylo usušením získáno 6,1 kg práškového polypropylenu.

Příklad 8 byl prováděn stejným způsobem jako příklad 7 s tím rozdílem, že byl užit diethylaluminiumchlorid bez obsahu sirovodíku nebo kolidinu a bylo užito podmínek, uvedených v tabulce 2.

Srovnávací příklad 5 byl prováděn stejným způsobem jako příklad 8 s tím rozdílem, že množství polypropylenu bylo změněno na 16 kg, byla vynechána polymerace v 1. stupni a bylo užito podmínek, uvedených v tabulce 2. Při použití práškového polypropylenu, získaného v uvedených příkladech a ve srovnávacím příkladu byly měřeny hodnoty, MFR, IR- ζ , IR- ζ první frakce a poměr M_w/M_o . Mimoto byly z práškových polymerů připraveny pelety a z těchto pelet byly připraveny vstřikováním zkušební vzorky, které byly užity pro měření mechanických a fyzikálních vlastností výrobků, připravených z uvedených materiálů. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklady 9 a srovnávací příklad 6

Do nerezové polymerační nádoby o objemu 50 litrů, opatřené míchadlem a promyté plynným dusíkem, bylo přivedeno 300 g práškového polypropylenu, získaného ve srovnávacím příkladu 1, potom byl pětikrát plynný propylen stlačen na hodnotu 0,49 MPa a pětikrát byl opakován pokles tlaku na hodnotu 0 MPa, potom bylo přidáno 6 g diethylaluminiumchloridu a 4 g předem aktivovaného katalyzátoru podle příkladu 1 a dále 2 g methyl-p-anisátu při teplotě místnosti, teplota byla zvýšena na 60 °C, tlak plynného propylenu byl zvýšen na 1,96 MPa a polymerace se provádí 20 minut při teplotě 60 °C. Potom bylo přidáno 45 Nl vodíku, a polymerace byla dále prováděna při teplotě 60 °C a tlaku 1,96 MPa a tři hodiny a 45 minut, potom byl nezreagovaný plynný propylen vypuštěn, bylo přidáno 10 g propylenoxidu a 30 g vody, směs byla míchána ještě 30 minut při teplotě 95 °C, potom byla vysušena průchodem plynného dusíku, výsledný materiál byl zchlazen na teplotu místnosti, čímž byl získán práškový polypropylen.

Srovnávací příklad 6 byl prováděn stejným způsobem jako příklad 9 s tím rozdílem, že byl vynechán první polymerační stupeň a podmínky úpravy byly měněny způsobem podle tabulky 2. Při použití práškového polypropylenu z příkladu 9 a srovnávacího příkladu 6 byly měřeny hodnoty MFR, IR- ζ , IR- τ první frakce a poměr M_{wl}/M_{wo} . Dále byly oba typy práškového polypropylenu užity k přípravě pelet, z nichž byly připraveny pokusné vzorky vstřikováním pro měření mechanických a fyzikálních vlastností produktů, získaných lisováním. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Jak je zřejmé z výsledků, uvedených v tabulce 1 a tabulce 2, lisované produkty, získané při použití vysocekrystalického polypropylenu podle vnyálezu mají nejen vysokou pevnost při teplotě místnosti, avšak také velmi dobrou pevnost, zejména při teplotě 80 °C.

Příklady 10 a 11 a srovnávací příklady 7 a 8

V příkladech 10 a 11 byl nejprve získán polypropylen stejným způsobem jako v příkladech 1 až 5, potom byl připraven ethylenpropylenový kopolymer (podíl RC) polymerací tak, že tento kopolymer mohl sestávat z až 60 % hmot. ethylenu a až 40 % hmot. propylenu, celkové množství ethylenu ve výsledném kopolymeru bylo až 8 % hmot., kopolymer měl práškovou formu.

Ve srovnávacích příkladech 7 a 8 byl nejprve připraven polypropylen stejným způsobem jako ve srovnávacím příkladu 1 a potom byl postupně připraven ethylenpropylenovým kopolymerem (podíl RC) při složení 60 % hmot. ethylenu a 40 % hmot. propylenu, konečný obsah ethylenu ve výsledném kopolymeru byl přibližně 8 % hmot., kopolymer měl práškovou formu.

Podíly polypropylenu byly čištěny a sušeny stejně jako v příkladu 1 za vzniku práškového polypropylenu, při jehož použití byly potom měřeny hodnoty MFR, IR- ζ , IR- τ první frakce a poměru M_{wl}/M_{wo} .

Mimoto byly měřeny hodnoty MFR práškováných blokových kopolymerů, získaných při použití shora uvedených práškových polypropylenů. Tyto blokové kopolymery byly také peletovány a při použití těchto pelet byly připraveny vstřikováním zkušební vzorky pro měření mechanických a fyzikálních vlastností vzorků z uvedených materiálů. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Jak je zřejmé z tabulky 3, bylo až dosud obtížné zvýšit pevnost blokových kopolymerů bez snížení jejich rázové pevnosti. Jak je zřejmé z výsledků, uvedených v tabulce 3, kopolymery, získané shora uvedeným způsobem a obsahující vysocekrystalický polypropylen mohou překonat shora uvedené nesnáze, takže kopolymery, získané způsobem podle příkladů 10 a 11 mají nejen vyšší pevnost při teplotě místnosti ve srovnání s kopolymery ze srovnávacích příkladů 7 a 8, ale mají také daleko výhodnější vlastnosti při vyšších teplotách.

Příklady 12, 13 a 14

Práškový polypropylen, získaný podle příkladu 5 se peletizuje a při této peletizaci se dodatečně přidá v příkladu 12 0,3 % hmot. p-terc.butylbenzoátu hliníku jako činidla, napomáhajícím vzniku krystalizačních jader nebo v příkladu 13 20 % hmot. mastku nebo v příkladu 14 se přidá 20 % hmot. uhličitanu vápenatého. Potom se vstřikováním při použití těchto pelet připraví zkušební vzorky pro měření mechanických a fyzikálních vlastností. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

Srovnávací příklady 9, 10 a 11

Práškový polypropylen ze srovnávacího příkladu 4 se peletizuje, avšak při peletizaci se přidají následující množství dalších přísad:

srovnávací příklad 9: 0,3 % hmot. p-terc.butylbenzoátu hliníku,
srovnávací příklad 10: 30 % hmot. mastku a
srovnávací příklad 11: 40 % hmot. uhličitanu vápenatého.

Výsledky měření mechanických a fyzikálních vlastností vzorků vyrobených z těchto materiálů jsou uvedeny v tabulce 4.

Jak je zřejmé z výsledků příkladu 5 v tabulce 1 a z výsledků příkladů 12, 13, 14, v tabulce 4, je možno pozorovat účinky činidla, napomáhajícího vzniku krystalizačních jader, a plniva jak ve vysoce krystalickém polypropyleny, tak v případě běžného polypropyleny, takže přidáním těchto přísad je možno dále zlepšit pevnost vysocekrystalického polypropyleny. Dále, jak je zřejmé ze srovnání příkladu 13 se srovnávacím příkladem 10 a z příkladu 14 se srovnávacím příkladem 11, je možno dosáhnout při použití vysocekrystalického polypropyleny stejné pevnosti, jaké je možno získat při použití běžného polypropyleny, avšak při přidání daleko menšího množství přísad.

Příklady 15, 16 a 17

Práškový ethylenpropylenový kopolymer z příkladu 1 se peletizuje a v tomto případě se přidají následující přísady:

příklad 15: 0,3 % hmot. p-terc.butylbenzoátu hliníku,
příklad 16: 20 % hmot. mastku, a
příklad 17: 20 % hmot. uhličitanu vápenatého.

Výsledky měření mechanických a fyzikálních vlastností jsou uvedeny v tabulce 4.

Srovnávací příklady 12, 13 a 14

Práškový ethylenpropylenový kopolymer, získaný ve srovnávacím příkladu 8, se peletizuje a v tomto případě se přidají následující přísady v uvedených množstvích:

srovnávací příklad 12: 0,3 % hmot. p-terc.butylbenzoátu hliníku,
srovnávací příklad 13: 30 % hmot. mastku, a
srovnávací příklad 14: 40 % hmot. uhličitanu vápenatého.

Výsledky měření mechanických a fyzikálních vlastností výrobků z těchto materiálů jsou uvedeny v tabulce 4.

Srovnávací příklad 15

Běžně dodávaný polystyren s vysokou rázovou pevností (Stylon 492) se zpracuje vstřikováním a měří se fyzikální vlastnosti vzorku. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

V případě blokových kopolymerů, které obsahují vysocekrystalický polypropylen, je také možné zvýšit dále pevnost bez zhoršení rázové pevnosti vzhledem k dodatečným účinkům činidel, napomáhajících tvorbě krystalizačních jader a plniv, jak je zřejmé z měření fyzikálních vlastností materiálu z příkladu 11 v tabulce 3 a materiálů z příkladů 15, 16 a 17 v tabulce 4. Mimoto je možno při použití těchto kopolymerů také podstatně snížit množství přidaného plniva při dosažení stejné pevnosti jako u běžných kopolymerů tohoto typu. Je například možno snížit množství přidaného mastku o 10 % hmot., jak je zřejmé z výsledků příkladu 16 a srovnávacího příkladu 13, dále je možno snížit množství uhlíčitanu vápenatého o 20 % hmot., jak je zřejmé z výsledků příkladu 17 a srovnávacího příkladu 14. Mimoto mají kopolymery podle vynálezu daleko vyšší pevnost v ohybu a modul v ohybu při vyšších teplotách, například 80 % než běžné kopolymery tohoto typu. Pevnost při vyšších teplotách podstatně rozšiřuje možnost použití polypropylenů. Je například možno rozšířit jeho použití na oblasti, v nichž je až dosud nutno užít polystyrenu s vysokou rázovou pevností, ABS a podobně. Polymer, užitý ve srovnávacím příkladu 15, je polystyren s vysokou rázovou pevností. Vysocekrystalický propylen podle vynálezu má při teplotě 23 °C téměř stejnou pevnost jako polystyren, jak je zřejmé z příkladů 1 až 5 a srovnávacího příkladu 15, v případě kopolymeru podle vynálezu, sestávajícího v podstatě z vysocekrystalického polypropylenů, je při přidání plniva možno získat pevnost stejnou nebo vyšší než pevnost shora uvedeného polystyrenu.

Příklad 10 a srovnávací příklad 16

V příkladu 18 se užije polypropylenového prášku, získaného podle příkladu 4 a ve srovnávacím příkladu 16 se užije běžně dodávaného práškového polypropylenů (Chisso Corporation, typ K1008, MFR = 10,3). K 5 kg těchto práškových polypropylenů se přidá 0,005 kg tepelného stabilizátoru typu fenolu, 0,005 kg stearanu vápenatého a 0,01 kg jemně práškového oxidu křemičitého se středním průměrem částic 0,1 mikrometrů, potom se materiál peletizuje. Tyto pelety se potom užijí k výrobě filmu běžným zařízením (Yamaguchi Seisakusho Company, CYT), při teplotě formy 215 °C a teplotě chladicí vody 20 °C za získání dvojitého filmu se šířkou 150 mm a tloušťkou 30 mikrometrů. Film se podrobí dalšímu zpracování po dobu 72 hodin v komoře s teplotou 23 °C a stálou relativní vlhkostí 50 %, potom se měří fyzikální vlastnosti, výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Youngův modul je v příkladu 18 daleko více zlepšen než ve srovnávacím příkladu 16.

Příklad 19 a srovnávací příklad 17

V příkladu 19 byl užit práškový polypropylen, získaný v příkladu 1 a ve srovnávacím příkladu 17 byl užit práškový polypropylen, běžně dodávaného typu (Chisso Corporation, typ A5012, MFR = 2,2).

K 5 kg těchto práškových polypropylenů se přidá vždy 0,005 kg tepelného stabilizátoru na bázi fenolu, 0,005 kg stearamu vápenatého a 0,0075 kg jemně práškového oxidu křemičitého se středním průměrem částic 0,1 mikrometru, potom se materiál peletizuje. Výsledné pelety se vytlačují zařízením na výrobu filmu typu T při teplotě materiálu 250 °C, za zařízením je zařazen chladič válec s teplotou 20 °C, čímž se získají fólie o tloušťce 1 mm, tyto fólie se zahřívají horkým vzduchem 70 sekund na teplotu 150 °C, potom se vytahují zařízením pro biaxiální vytahování na sedminásobek původního rozměru do šířky i do délky, čímž se získají biaxiálně orientované filmy o tloušťce 20 mikrometrů, které se uloží na 72 hodin do komory se stálou teplotou 23 °C a stálou relativní vlhkostí 50 %, potom se měří fyzikální vlastnosti filmů uvedené v tabulce 5. Výsledky měření těchto fyzikálních vlastností jsou také uvedeny v tabulce 5.

I v případě, že se tímto způsobem užije vysocekrystalický polypropylen podle vynálezu, je Youngův modul podstatně zlepšen a je také sníženo do značné míry sekundární smrštění v procentech při vyšší teplotě, přesto však je možno podstatně zvýšit teplotu sušení při sekundárním zpracování, například při potisku a podobně, a tím i zkrátit celou dobu zpracování.

Příklad 20 a srovnávací příklad 18

V příkladu 20 se užije práškového polypropyleny získaného v příkladu 3 a ve srovnávacím příkladu 18 se užije běžně dodávaného práškového polypropyleny (Chisso Corporation, typ K 1016, MFR = 5,8). 4 kg každého práškového polypropyleny se peletizují a získané pelety se užijí k vytlačování pomocí vytlačovacího zařízení s otvorem 40 mm, s průměrem trysky 0,5 mm a s číslem otvoru 150 za vzniku nedlouhých vláken o 15 d/f, potom se takto získaná vlákna dluží běžným způsobem při použití běžného dlužicího zařízení na pětinašobek, šestinašobek a sedminásobek původní délky vlákna, potom se postupně podrobí takto získaná dlužená vlákna tepelného zpracování zahříváním na horké destičce s teplotou povrchu 130 °C při uvolnění vláken (5 %) za získání vláken o 3 až 6 d, potom se měří pevnost vláken a jejich smrštění při zahřívání, tak, jak je uvedeno v tabulce 6. Výsledky těchto měření jsou také uvedeny v tabulce 6.

Smrštění teplem je v příkladu 20 nižší než ve srovnávacím příkladu 18 a zvláště při stoupání teploty je stále zřejmější rozdíl mezi oběma hodnotami. Mimoto je zvýšena pevnost a Youngův modul.

Vlákna, tak, jak jsou uváděna v průběhu popisu, jsou vlákna, získaná různým způsobem při sprádání polypropyleny, dlužení vláken, tepelném zpracování vláken, hodnoty se týkají také výrobků, získaných z takto zpracovaných vláken a vzhledem k tomu, že

je podstatně zlepšeno smrštění teplem, je možno podrobit tyto výrobky vyšší teplotě při sušení, takže například v případě koberců je možno očekávat zvýšení produktivity.

Tabulka 1

Podmínky výroby vysoce krystalického polypropylenu a jeho fyzikální vlastnosti

P ř í k l a d							srovnávací příklad
	1	2	3	4	5	6	1
Druh esteru karboxylové kyseliny	A	A	A	A	A	A	-
Množství esteru karboxylové kyseliny v g	40	40	40	40	40	-	-
Množství předem aktivovaného katalyzátoru v g	40	40	40	40	40	20	20
1. stupeň polymerace	polymerační						
teplota (°C)	40	40	40	40	40	40	
čas	15	15	15	15	15	15	
	min	min	min	min	min	min	
množství H ₂ (Nl)	0	0	0	0	0	0	
2. stupeň polymerace	polymerační						
teplota (°C)	50	50	50	50	50	50	50
čas (h)	3 3/4	3 3/4	3 3/4	3 3/4	3 3/4	3 3/4	4
množství H ₂ (Nl)	250	300	450	600	900	150	150
Výtěžek (kg)	35	33	35,6	36,6	30	31	32
C.Y. (g/g)	1 750	1 650	1 780	1 830	1 500	3 100	3 200
MFR (g/10 min)	1,4	2,4	5,8	10,5	29	2,1	3,0
IR- τ nefracionovaného vzorku	0,976	0,983	0,985	0,991	1,002	0,965	0,947
IR- τ první frakce	1,010	1,020	1,028	1,041	1,052	0,980	0,961
M _{w,1} /M _{w,0} první frakce	4,26	5,52	6,09	7,67	8,93	3,62	1,40
Modul v ohybu: 23 °C (MPa)	1 860	1 910	2 020	2 080	2 230	1 570	1 390
80 °C (MPa)	530	554	569	570	618	451	402
Pevnost v ohybu: 23 °C (MPa)	48,5	51,0	53,0	56,1	57,4	43,2	40,7
80 °C (MPa)	17,6	18,5	19,6	20,6	22,1	13,7	12,0
Pevnost v tahu (MPa)	38,8	39,5	40,0	40,2	41,7	36,3	34,3
tvrdost (R)	110	112	113	116	118	105	101
HDT (°C)	130	131	132	133	136	120	114
I.I. N.m/m (x10 ³)	4,1	3,9	3,5	2,7	2,6	4,1	3,9

Poznámka: A: methyl p-tolulylát, B: methyl p-anisát

Tabulka 2

Podmínky výroby vysoce krystalického polypropylenu a jeho fyzikální vlastnosti

	srovnávací příklad			příklad		srovnávací příklad		příklad		srovnávací příklad	
	2	3	4	7	8	5		9		6	
Druh esteru karboxylové kyseliny	PP	PP	PP	-	A	A		B		B	
Množství esteru karboxylové kyseliny v g	prášek	prášek	prášek	-	3	0,1		4		4	
Množství předem aktivovaného katalyzátoru v g	(A)	(B)	(C)	5	3	1,5		2		2	
1. stupeň polymerace	polymerační teplota (°C)			45	60			60			
	čas			15 min	10 min			20 min			
	množství H ₂ (Nl)			0	0			0			
2. stupeň polymerace	polymerační teplota (°C)			45	50	70		60		60	
	čas (h)			3 3/3	3 3/4	4		3 3/4		4	
	množství H ₂ (Nl)			80	100	50		45		40	
Výtěžek (kg)				6,1	5,8	5,5		4,3		4,4	
C.Y. (g/g)				2 440	3 867	7 300		2 150		2 200	
MFR (g/10 min)	2,2	5,8	21,5	2,2	2,5	2,1		6,8		7,0	
IR- τ nefrakcionovaného vzorku	0,935	0,943	0,949	0,965	0,975	0,932		0,958		0,955	
IR- τ první frakce	0,956	0,969	0,961	0,983	0,994	0,946		0,983		0,966	
M _{w.1} /M _{w.0} první frakce	1,52	1,80	2,10	3,26	3,78	1,40		4,60		1,60	
Modul v ohybu: 23 °C MPa	1 170	1 270	1 340	1 490	1 520	1 120		1 450		1 180	
80 °C MPa	345	363	377	441	454	327		413		350	
Pevnost v ohybu: 23 °C MPa	35,1	37,3	38,2	41,3	42,2	34,1		41,3		35,0	
80 °C MPa	10,4	10,9	12,5	13,5	14,4	8,8		12,8		9,8	
Pevnost v tahu (MPa)	30,9	31,8	32,2	43,2	43,9	30,4		33,4		31,1	
tvrdost (R)	98	100	103	103	105	97		105		98	
HDT (°C)	110	112	115	122	124	108		121		110	
I.I. N.m/m (x10 ³)	4,1	3,4	2,7	4,2	4,0	4,1		3,3		3,2	

Poznámka: A: methyl p-toluylát, B: methyl p-anisát

Tabulka 3

Fyzikální vlastnosti polypropylenu a výrobků, získaných odlitím vstřikováním

		příklad		srovnávací příklad	
		10	11	7	8
homo-	MFR	19,5	7,1	20,5	76
poly-	IR- τ nefrakcionovaného vzorku	0,995	1,003	0,957	0,964
propy-	IR- τ první frakce	1,043	1,060	0,964	0,966
len	$M_{w,1}/M_{w,0}$ první frakce	8,10	9,90	1,82	1,33
MFR výsledného kopolymeru (g/10min)		9,0	28	9,3	30
Modul v ohybu: 23 °C MPa		1 510	1 450	1 180	1 110
80 °C MPa		470	417	273	265
Pevnost v ohybu: 23 °C MPa		46,0	44,6	30,4	29,4
80 °C MPa		15,2	14,7	10,3	9,8
Pevnost v tahu (MPa)		36,8	33,8	27,9	27,4
tvrdost (R)		100	100	96	95
HDT (°C)		128	121	103	100
I.I. N.m/m ($\times 10^3$)		9,3	8,1	9,0	7,8

Tabulka 4

Fyzikální vlastnosti výrobků z polypropylenu, odlitých vstřikováním

		příklad			srovnávací příklad		
		12	13	14	9	10	11
MFR výsledného polymeru (g/10min)		28	23	22	23	21	15
Množství činidla pro vznik jader (hmot. %)		0,3	-	-	0,3	-	-
množství mastku (hmot. %)		-	20	-	-	30	-
množství CaCO ₃ (hmot. %)		-	-	20	-	-	40
Modul v ohybu: 23 °C MPa		2 430	3 590	2 470	1 590	3 420	2 460
80 °C MPa		686	883	775	422	637	520
Pevnost v ohybu: 23 °C MPa		59,0	62,0	53,6	46,9	54,7	40,2
80 °C MPa		20,6	21,6	20,8	15,2	14,7	13,7
Pevnost v tahu (MPa)		42,4	42,2	29,4	37,3	34,8	25,5
tvrdost (R)		119	117	118	104	104	101
HDT (°C)		144	150	139	121	146	121
I.I. N.m/m ($\times 10^3$)		2,7	3,2	3,1	2,7	3,3	3,9

Pokračování tabulky 4

	15	příklad 16	17	12	srovnávací příklad		15
					13	14	
MFR výsledného polymeru (g/10min)	28	24	22	29	26	20	33
Množství činidla pro vznik jader (hmot. %)	0,3	-	-	0,3	-	-	-
množství mastku (hmot. %)	-	20	-	-	30	-	-
množství CaCO ₃ (hmot. %)	-	-	20	-	-	40	-
Modul v ohybu: 23 °C MPa	1 780	2 650	1 860	1 260	2 450	1 670	2 110
80 °C MPa	471	794	598	294	579	441	1 400
Pevnost v ohybu: 23 °C MPa	48,5	59,8	48,0	36,8	48,0	37,3	52,5
80 °C MPa	18,6	19,6	16,7	9,8	12,7	12,3	22,1
Pevnost v tahu (MPa)	35,3	34,3	31,4	27,4	26,5	23,5	35,0
tvrdost (R)	103	105	102	95	97	94	108
HDT (°C)	125	146	121	105	140	101	97
I.I. N.m/m (x10 ³)	11,4	9,1	9,3	10,8	8,4	9,5	10,8

Tabulka 5

Fyzikální vlastnosti polypropylenů a vlastnosti filmu

	IPP film		OPP film	
	příklad	srovnávací příklad	příklad	srovnávací příklad
	18	16	19	17
MFR	10,2	10,3	1,4	1,6
IR- τ nefrakcionovaného vzorku	0,989	0,945	0,980	0,934
IR- τ první frakce	1,037	0,958	1,013	0,954
M _{w,1} /M _{w,0} první frakce	7,56	1,60	4,60	2,98
Tažnost	-	-	dobrá	dobrá
zákal (%)	2,0	2,0	1,0	0,8
Youngův modul (MPa)	940	720	3 100	2 300
Rázová pevnost (MPa)	50	52	86	88
Pevnost v tahu (MPa)	28	20	-	-
Smrštění teplem v %				
110 °C	-	-	1,0	1,7
120 °C	-	-	1,2	2,0
130 °C	-	-	1,8	2,8
140 °C	-	-	2,0	3,7

Tabulka 6

Fyzikální vlastnosti polypropylenu a vlastnosti vlákna

	příklad 20			srovnávací příklad 18		
MFR (g/10 min)	5,5			5,4		
IR- τ nefrakcionovaného vzorku	0,983			0,940		
IR- τ první frakce	1,025			0,957		
$M_{w,1}/M_{w,0}$ první frakce	5,97			1,90		
Tažnost	dobrá			dobrá		
Poměr dloužení (násobek)	5	6	7	5	6	7
tloušťka (d)	5,05	4,22	3,65	5,06	4,21	3,59
pevnost N/d($\times 10^{-2}$)	2,39	3,58	5,28	2,29	3,07	4,61
prodloužení (%)	28	23	17	38	27	21
10% Youngův modul N/d	0,233	0,313	0,449	0,209	0,283	0,389
Smrštění teplem v %						
100 °C	1,5	1,9	1,9	3,6	3,5	3,7
120 °C	1,8	2,2	2,5	6,7	7,1	8,5
130 °C	4,3	4,6	4,7	12,1	13,1	13,9
140 °C	5,8	6,1	6,5	15,4	17,8	20,2
150 °C	10,5	11,6	13,4	29,2	31,7	35,7

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby vysoce krystalického polypropylenu s následujícími vlastnostmi:

A) rychlost toku taveniny MFR a poměr absorpce v infračerveném spektru IR- τ při vlnočtu 997 cm^{-1} a 973 cm^{-1} , tj. A_{997}/A_{973} splňuje rovnici

$$\text{IR-}\tau \leq 0,0203 \log \text{MFR} + 0,950$$

přičemž MFR je v rozmezí 0,1 až 200 a

B) v případě, že se zředěný roztok polypropylenu v xylenu pomalu míchá za chlazení, má počáteční usazená složka v množství 2 až 3 % hmot. hodnotu IR- τ alespoň 0,97 a střední molekulová hmotnost M_{w1} ukládané složky a střední molekulová hmotnost M_{w0} nefrakcionovaného polypropylenu jsou k sobě navzájem v poměru M_{w1}/M_{w0} alespoň 3,

katalytickou polymerací propylenu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerace provádí ve dvou stupních,

příčemž v prvním stupni se propylen polymeruje v atmosféře prosté vodíku při použití katalyzátoru, tvořeného pevnou složkou s obsahem titanu, organohlinitou složkou a popřípadě donorem elektronů, při teplotě místnosti až teplotě 60 °C po dobu, odpovídající 4 až 9 % celkové doby polymerace, potom se ve druhém stupni provádí polymerace s použitím katalyzátoru z prvního stupně za přítomnosti vodíku při teplotě, jejíž hodnota odpovídá alespoň hodnotě z prvního stupně po dobu, odpovídající 91 až 96 % celkové doby polymerace.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije pevné složky s obsahem titanu, získané reakcí organohlinité sloučeniny s donorem elektronů a následnou reakcí získaného pevného produktu s donorem elektronů a akceptorem elektronů.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako organohlinité sloučenina užije dialkylaluminiummonochlorid, jako donor elektronů se užije diisoamylether a jako akceptor elektronů chlorid titaničitý.
4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerace provádí v suspenzi při použití inertního rozpouštědla jako polymeračního rozpouštědla.
5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerace provádí ve hmotě při použití kapalného propylenu jako polymeračního rozpouštědla.
6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polymerace provádí v plynné fázi při použití plynu, tvořeného převážně propylenem.
7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v prvním stupni polymerace provádí ve hmotě při použití zkapalněného polypropylenu a ve druhém stupni se polymerace provádí v plynné fázi při použití plynného propylenu.

Konec dokumentu
