



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 10.XII.1962 (P 100 275)

Pierwszeństwo: 11.XII.1961 Włochy

Opublikowano: 30.X.1968

5964.27/06
Kl. ~~30 b, 22/06~~

MKP C 08 f 27/06

UKD

Twórca wynalazku: Cornelio Caldo

Właściciel patentu: Montecatini Edison S.p.A., Mediolan (Włochy)

Stabilizowane tworzywo poliolefinowe i sposób jego wytwarzania

1

Wynalazek dotyczy stabilizowanych kompozycji polimerycznych na bazie poli-alfa-olefin i sposobu stabilizowania włókien, błon i innych wyrobów na bazie krystalicznych polimerów alfa-olefin, zwłaszcza polipropylenu.

Znana jest klasa tioestrów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza alifatyczny rodnik, o długim, prostym lub rozgałęzionym łańcuchu X, oznacza wodór lub grupę o wzorze 2. Przykładami tych związków są tiodwuglikolan dwudodekoilu, tiodwuglikolan dodekoilu, tiodwuglikolan dwuoktadekoilu i tiodwuglikolan oktadekoilu.

Znane jest również stabilizowanie poliolefin siarczkiem dwualkilofenolu.

Stwierdzono, że mieszanina składająca się z siarczku dwualkilofenolu z tioestrem o wzorze ogólnym 1, posiada znaczne działanie stabilizujące na krystaliczne polimery olefin, przy czym działanie to jest silniejsze niż suma działania poszczególnych składników mieszaniny.

Wynalazek dotyczy stabilizowanej kompozycji polimerycznej zawierającej krystaliczną poliolefinę i mieszaninę stabilizującą składającą się z siarczku dwualkilofenolu i tioestru o wzorze ogólnym 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie.

Stabilizująca mieszanina może również obejmować inne substancje, takie jak pigmenty, barwniki i substancje działające jako czynniki przeciw-

2

kwasowe, takie jak sole nieorganiczne kwasu stearynowego, na przykład stearynian wapnia.

Szczególnie korzystnym działaniem stabilizującym w mieszaninie odznaczają się siarczki dwu-
5 alkilofenoli, jak 4,4'-tio-bis-6-III-rzęd. butylometakrezol i 2,2'-tio-bis-(4-III-rzęd.oktylo)-fenol i tym podobne. Jako tioestry korzystnie stosuje się tiodwuglikolan dwudodekoilu, tiodwuglikolan dodekoilu, tiodwuglikolan dwuoktadekoilu i tiodwuglikolan oktadekoilu.

10 Ilość stabilizującej mieszaniny wynosi 0,02—2%, korzystnie 0,2—1% wagowego w stosunku do całej kompozycji.

Ilość siarczku dwualkilofenolu może wynosić
15 1—99% całej mieszaniny.

Wynalazek dotyczy również sposobu stabilizowania krystalicznych poliolefin, zwłaszcza polipropylenu, który polega na dodaniu do poliolefiny mieszaniny składającej się z siarczku dwualkilofenolu
20 i tioestru o wzorze ogólnym 1.

Mieszaninę stabilizującą można na ogół wprowadzić do poliolefiny przez proste wymieszanie stabilizatorów w postaci proszków z poliolefiną.

Jednakże stabilizatory można również dodawać
25 w inny sposób, taki jak mieszanie poliolefiny z roztworem stabilizatorów w odpowiednim rozpuszczalniku i następnie odparowanie rozpuszczalnika lub dodawanie stabilizatora do poliolefiny na końcu polimeryzacji. Można również działać mieszaniną stabilizującą na wyroby, na przykład przez
30

zanurzenie tych ostatnich w roztworze lub w zawiesinie mieszaniny stabilizującej i następnie odparowanie rozpuszczalnika.

Stabilizatory mają zdolność mieszania się z poliolefinami w stanie stopionym i nie mają działania barwiącego.

Stabilizowane kompozycje według wynalazku są szczególnie odpowiednie do sporządzania jedno- i wielonitkowej przędzy, włókna ciągłego lub ciętego lub włókna o dużej masie. Mogą być również stosowane do wyrobu błon, taśm i podobnych wyrobów kształtowanych.

Szczególnie korzystny sposób wytwarzania sta-

bilizowanego tworzywa według wynalazku polega na zanurzaniu wyrobów wykonanych z poliolefiny, takich jak przędza, włókna, błony itp. w roztworze lub w zawiesinie mieszaniny stabilizującej, zawierającej 0,02—2% wagowych siarczku dwualkilofenolu i tioestru.

Przykłady wyszczególnione w tablicy wyjaśniają wynalazek.

Izotaktyczny polipropylen stosowany w przykładach był wytworzony za pomocą stereospecyficznych katalizatorów, opartych na związku alkiloglinu i krystalicznego halogenku metalu przejściowego.

Tablica

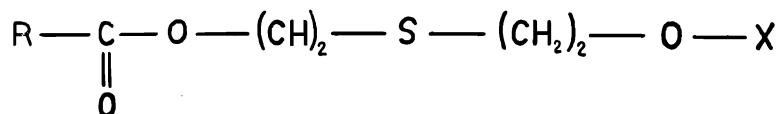
Skład mieszaniny	Przykład I	Przykład II	Przykład III	Przykład IV	Przykład V	Przykład VI
a) polipropylen:						
lepkość wewnętrzna (η)	1,6	1,5	1,6	1,5	1,5	1,5
zawartość popiołu	0,029 %	0,018 %	0,029 %	0,015 %	0,015 %	0,015 %
pozostałość po ekstrakcji wrzącym n-heptanem	94,4 %	96,7 %	94,4 %	96,2 %	96,2 %	96,2 %
b) stearynian wapnia, % (w stosunku do wagi polipropylenu)	0,3	0,3	—	0,3	0,3	0,3
c) stabilizator, %: tiowoduglikolan dwudodekoilu 4,4-tio-bis-b-III-rzęd-butylometakrezol	0,5	0,5	—	—	0,5	0,5
Rodzaj mieszalnika	0,2	0,2	—	0,3	—	0,3
Zabarwienie stopionej mieszaniny w próbówce, w utrzymywanej temperaturze 250°C w ciągu 10 minut	Henschel	Henschel	Henschel	Henschel	Henschel	Henschel
Warunki przędzenia:	jasne	jasne	jasne	jasne	jasne	jasne
temperatura ślimaka	210°C	230°C	210°C	250°C	250°C	250°C
temperatura głowicy wytłaczarki	220°C	240°C	220°C	250°C	240°C	250°C
temperatura dyszy przędzalniczej	215°C	220°C	215°C	250°C	250°C	250°C
rodzaj dyszy	40/0,8x16mm	60/0,8x16mm	40/0,8x16mm	60/0,8x16mm	60/0,8x16mm	60/0,8x16mm
maksymalne ciśnienie, kg/cm ²	50	45	50	61	65	58
szybkość nawijania (metry na minutę)	350	500	350	390	390	390
Warunki rozciągania:	120°C	120°C	120°C	120°C	120°C	120°C
temperatura	para	para	para	para	para	para
czynniki	1:5	1:5,3	1:5	1:5	1:5	1:5
stosunek rozciągania						
Właściwości rozciąganej przędzy						
wytrzymałość na zerwanie G/den	5,6	5,6	5,6	5,35	5,26	5,6
wydłużenie %	26,8	24,2	25,2	24,5	24,2	23,8
Terminy rozkład (% zmniejszenia się lepkości wewnętrznej po wytłoczeniu)	77	73	71	71	74	71
Odporność na przyspieszone starzenie termiczne (% pozostałej wytrzymałości na zerwanie po pozostawieniu w temperaturze 120°C w ciągu 15 godzin w piecu z obiegiem powietrza)	92	91	kruche	92	92	94
Odporność na światło słoneczne (% pozostałej wytrzymałości na zerwanie po wystawieniu na letnie światło słoneczne w ciągu 200 godzin)	50	51	29	30	46	—

Skład mieszaniny	Przykład I	Przykład II	Przykład III	Przykład IV	Przykład V	Przykład VI
Odporność na przyspieszone termiczne starzenie (% pozostałej wytrzymałości na zerwanie po pozostawieniu w temperaturze 120° w ciągu 200 godzin w piecu z obiegiem powietrza)	—	—	—	Krucze już po 150 godz.	Krucze już po 100 godz.	89%

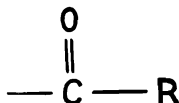
*) Oznaczono w czterohydronaftalenie, w temperaturze 135°C

Zastrzeżenia patentowe

1. Stabilizowane tworzywo poliolefinowe, zawierające krystaliczną poliolefinę i mieszaninę stabilizującą zawierającą siarczek dwualkilofenolu, **znamiennie tym**, że jako drugi składnik mieszaniny stabilizującej zawiera tioester o wzorze ogólnym 1, w którym **R** oznacza alifatyczny rodnik o długim, prostym lub rozgałęzionym łańcuchu, a **X** oznacza wodór lub grupę o wzorze 2.
2. Tworzywo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako poliolefinę zawiera polipropylen.
3. Tworzywo według zastrz. 1 lub 2, **znamiennie tym**, że zawiera mieszaninę stabilizującą w ilości 0,02—2% wagowych.
4. Tworzywo według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że zawiera mieszaninę stabilizującą w ilości 0,2—1%.
5. Tworzywo według zastrz. 1—4, **znamiennie tym**, że zawiera mieszaninę stabilizującą o zawartości 1—99% wagowych siarczku dwualkilofenolu.
6. Tworzywo według zastrz. 1—5, **znamiennie tym**, że zawiera jako tioester, tiodwuglikolan dwudodekoilu.
7. Tworzywo według zastrz. 1—6, **znamiennie tym**, że zawiera jako siarczek dwualkilofenolu 4,4'-tio-bis-6-III-rzęd. butylometakrezol lub 2,2-tio-bis-(4-III-rzęd. oktylo) fenol.
8. Tworzywo według zastrz. 1—7, **znamiennie tym**, że zawiera również stearynian wapnia.
9. Sposób wytwarzania stabilizowanych tworzyw poliolefinowych według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że mieszaninę stabilizującą w postaci proszku wprowadza się do poliolefiny.
10. Sposób wytworzenia stabilizowanych tworzyw poliolefinowych według zastrz. 1. **znamiennie tym**, że stabilizującą mieszaninę dodaje się w postaci roztworu lub zawiesiny, a następnie rozpuszczalnik odparowuje się.
11. Sposób wytwarzania stabilizowanych tworzyw według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że wyroby użytkowe z poliolefiny takie jak przędza, włókna, błony i tym podobne, zanurza się w roztworze lub w zawiesinie mieszaniny stabilizującej, zawierającej 0,02—2% wagowych siarczku dwualkilofenolu i tioestru o wzorze ogólnym 1.



Wzór 1



Wzór 2