



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

219653
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 23/12

(22) Prihlášené 01 10 80
(21) (PV 3081-81)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 01 12 85

(75)
Autor vynálezu KALOFOROV NIKOLA ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Zmes na báze polypropylénu s regulovateľnými orientačnými, stabilizačnými, poprípade reologickými a kryštalickými vlastnosťami

Predmetom vynálezu je zmes na báze polypropylénu s regulovateľnými orientačnými, stabilizačnými, poprípade reologickými vlastnosťami a kryštanilitou.

Táto zmes sa pripraví tak, že k polypropylénu sa pridá zmes 0,1 až 0,5 % s výhodou 0,1 až 0,4 % stearánu zinočnatého s 0,1 až 0,5 s výhodou 0,1 až 0,4 stearánu vápenatého, poprípade s 0,1 až 0,3 % kyseliny steárovej, všetky koncentrácie vypočítané na polymér, pri pomiešaní do práškoveho polypropylénu pred zhotovením pigmentových koncentrátov s výhodou pri použití turbolentnej rýchlomiešačky. Po dobrom mechanickom zmiešaní polypropylénu s vyššie uvedenými činidlami, ako aj s ľahko alebo ťažko dispergovateľnými pigmentami, poprípade aj s inými ingredientami, zmes sa taví v extrúderi a zvlákňuje. Okrem uvedených znakov predmetu vynálezu existujú aj ďalšie možné varianty.

Predkladaný vynález je možné použiť pri výrobe polypropylénových vlákien alebo hodvábu, ako aj pri ďalších tvarovaných výrobkoch, poprípade pri syntéze polypropylénu pre vláknareské a plastikárske účely.

Vynález sa týka zmesi na báze polypropylénu s regulovateľnými orientačnými, stabilizačnými poprípadе reologickými a kryštalickými vlastnosťami, ktorá obsahuje malé množstvá stearánu zinočnatého a stearánu vápenatého, poprípadе aj kyseliny steárovej.

Polypropylén sa používa v mnohých odvetviach národného hospodárstva. V závislosti od konkrétnej aplikácie jeho výrobkov sa predkladajú veľmi rozmanité požiadavky. Dôležitý význam má zlepšenie a regulovanie vlastností polypropylénu s prísadami v procese prípravy výrobkov pre široké, ako i špeciálne použitie. V tomto smere dnes už existuje rad prác a patentov. Avšak ich zavedenie do výroby je menej úspešné a naráža na rôzne ťažkosti a najmä na zhoršovanie znášanlivosti, pretože sa používajú väčšie množstvá prísad. Viac aplikačné je použitie malých množstiev aditív, pri ktorých je možné zlepšenie a regulovanie vlastností. V literatúre, vrátane aj patentovej takmer chýbajú údaje o modifikácii a regulovaní súčasne dvoch, poprípadе viac vlastností polypropylénu a to takých žiadúcich, ako je orientácia, tepelná stabilita, poprípadе tekutosť a kryštalinita pri účinku malých množstiev pridaných látok ako sú zmesi stearánu zinočnatého buď so stearánom vápenatým alebo s kyselinou steárovou. Pri hrubostenných výrobkoch a vláknach s hrubými titrami často sa pozorujú nejednorodé štruktúrne formácie. Táto nejednородosť štruktúry vedie k objaveniu rôznych druhov mikrodefektov, ktoré vyvolávajú odchylky vlastností hotových výrobkov a znižujú ich spoľahlivosť. Preto sa pridávajú modifikátory, ktoré zabezpečujú homogénnu štruktúru v priereze skúmaného materiálu. Táto homogennosť štruktúry sa zvlášť potrebuje pri vyšších titroch, kde len za pomoci chladienia môže dôjsť k vytvoreniu rozdielnej štruktúry medzi povrchom a stredom vlákna. V iných prípadoch je treba potlačiť nukleačný účinok látok, ktorých prítomnosť v polypropyléne a iných polyolefínoch je inak potrebná. Z hľadiska prípravy konečných polypropylénových vlákien s lepšími vlastnosťami je snaha pripraviť nedĺžené vlákno s nízkymi hodnotami orientácie a stupňa kryštalinity, pretože takýto polymérny systém je dobre deformovateľný. Túto štruktúru vo veľa prípadoch pri technologických podmienkach prípravy nedĺžených vlákien je ťažko možné dosiahnuť, pretože sú systémy polypropylénu, ktoré ľahko kryštalizujú. V tomto smere uvedieme, že mnohé pigmenty a iné prídavky majú nežiadúci účinok nukleácie polypropylénu. Pri príprave štruktúrne stálych a dostatočne pružných konečných vlákien a fólií sa vyžaduje kompromis medzi snahou získať vysokú a stálu orientáciu, pri ktorej je znížená pohyblivosť molekúl a snahou získať dobré elastické vlastnosti, kde je pohyblivosť molekúl zväčšená. Vyriešenie tejto otázky je možné len v sústavách s nie príliš ohybnými, ale i nie príliš tuhými molekulami. Na takomto riešení pomáha možnosť regulácie kyprého uloženia molekúl polyméru – regulácie amorfi-

zácie. Ďalej je známe to, že zo všetkých polyolefínov polypropylén je najmenej odolnejší proti oxidácii a tepelnej deštrukcii. Citlivosť polymérov k oxidácii je ovplyvnená aj ďalšími faktormi, medzi ktorými je i forma výrobku. Dôležitý v tomto smere je pomer povrchu k objemu výrobku. Preto sú veľmi citlivé vlákna v porovnaní s kompaktnými polymérnymi výrobkami v bloku. Modifikácia reológie polypropylénu, ako aj jeho zmesi s pigmentami a ďalšími ingredientami je efektívna pre zľahčenie a zrýchlenie spracovateľnosti tohto polyméru. V posledných 10–15 rokoch sa objavil veľmi obmedzený počet prác, ktorý poukazuje na väčší alebo menší vplyv mikropřídavkov jednotlivých látok na zvýšenie tekutosti tavením čistých polyolefínov.

Navrhovaná zmes na báze polypropylénu podľa tohto vynálezu sa vyznačuje tým, že na 100 hmotnostných podielov polypropylénu obsahu 0,1 až 0,5 podielov s výhodou 0,1 až 0,4 podielov stearánu zinočnatého a 0,1 až 0,5 podielov s výhodou 0,1 až 0,4 podielov stearánu vápenatého, poprípadе 0,1 až 0,3 podielov kyseliny steárovej. Pri prevádzkových podmienkach je vhodné pridať vyššie uvedené činidlá do práškoveho polypropylénu pred zhotovením pigmentových koncentrátov s výhodou pri použití turbulentnej miešačky. Ďalej je možnosť pridania aditíva buď pred homogenizáciou vo forme granulovaného koncentráту pripraveného do práškoveho polypropylénu, poprípadе ako čistá látka alebo pred granuláciou polyméru. Zmiešanie aditíva s polypropylénom a jeho zmesami je odskúšané v prevádzkových zmiešavacích zariadeniach za bežných podmienok.

Ďalej nasleduje tavenie a tvarovanie. Orientácia bola stanovená metódou optického dvojzlomu a stupeň kryštalinity flotačnou metódou. Tepelná stabilita polypropylénu bola posudzovaná zo stanovených hodnôt indexu degradability. Tavné indexy sa stanovili na plastomeri Gottfert podľa normy.

Podľa vyššie uvedeného vynálezu je možné za pomoci malých množstiev látok zlepšiť a regulovať podľa potrieb celkovú orientáciu, tepelnú stabilitu, poprípadе reológiu a kryštalinitu polypropylénu. Takéto činidlá sú stearán zinočnatý buď so stearánom vápenatým alebo s kyselinou steárovou. Myšlienka použitia malých množstiev zmesi prídavkov s rozdielom v polarite a polarizovateľnosti medzi sebou ako aj voči polymérnemu substrátu s cieľom zlepšenia a regulovania dvoch, poprípadе viac súčasne žiadaných vlastností polypropylénu ako sú celková orientácia, tepelná stabilita, poprípadе tekutosť taveniny a kryštalinita je nová. Pri určitých pomeroch malých množstiev vyššie uvedených prídavkov v ich zmesi do polypropylénu nastáva vzájomné spolupôsobenie medzi sebou, s polymérom, poprípadе aj s ďalšími zložkami polymérneho systému. Ako výsledok tohto synergického efektu sa získavajú nové vlastnosti a vyšší účinok ako súčet pôsobenia jednotlivých látok. Vzájomné spolupôsobenie látok v závislosti od ich

koncentračného zastúpenia v zmesi sa môže viac alebo menej meniť alebo zmiznúť, čo dovoľuje regulovanie vyššie uvedených úžitkových vlastností podľa požiadavky praxe. Napríklad pri pridaní: zmesi 0,2 podielov stearánu zinočnatého s 0,2 podielmi stearánu vápenatého, poprípade 0,1 podiel stearánu zinočnatého s 0,1 podielom stearánu vápenatého sa znižuje stupeň kryštalinity – príklad 2, znižuje sa orientácia a zvyšuje sa tepelná stabilita – príklady 2 a 3 ako polyméru, tak aj jeho bežne použitých zmesí; zmesi 0,15 až 0,20 podielov stearánu zinočnatého s 0,2 podielmi kyseliny steárovej majú stabilizačný účinok voči polymérnej zmesi – príklad 1. Pri pridaní vyššie uvedených zmesí aditív v závislosti od koncentračného zastúpenia ich zložiek je možné postupne meniť tepelnú stabilitu, orientáciu, poprípade kryštalinitu a tekutosť taveniny polypropylénu. Podľa tohto vynálezu je možné meniť orientáciu a stupeň kryštalinity predorientovaných vlákien, čo umožňuje regulovanie tvrdosti a elasticity v žiadaných kompromisoch. Ďalej za prítomnosti niektorých z uvedených prídavkov v polypropyléne sa môžu získať štruktúry, ktoré majú zvýšenú teplostálosť.

Príklad 1

Sledovala sa účinnosť kombinácie stearánu zinočnatého (A) s kyselinou steárovou (B) v zmesi s granulovaným a stabilizovaným polypropylénom obchodnej značky Mosten 55.212 + 0,2 podielov Titan Bayer R-KB-2 + 0,2 podielov trilauryltritiofosfit – tabuľka 1. Získané hodnoty sa porovnávali s hodnotami ďalších systémov – tabuľka 1. Mosten 55.212 bol raz pomletý na mlynčeku Apex s priemerom oka na sítku 1.96 mm. Miešanie zmesí sa previedlo v turbulentnej rýchlomiešačke TR-400 pri 600 obrátkach za min v priebehu 10 min. Mechanické miešanie zmesí v laboratórnom mixeri v priebehu 10 min bolo tiež uspokojujivé. Pomiešaná vzorka sa tavia v extrúderi s priemerom šneku 16 mm a zvlákňovala. Podmienky tavenia a zvlákňovania boli: teplota taviacich zón a zvlákňovacej

Tabuľka 1

Použitý prídavok v podieloch	Optický dvoj- lom. 10 ³	Index degrada- bility	Tavný index pri 230 °C v g/10 min
A B			
0,00 0,0	1,14	2,3	19,5
0,10 0,0		2,1	24,6
0,00 0,2		2,2	30,4
0,10 0,2		1,7	37,7
0,15 0,2		1,3	46,4
0,20 0,2		1,3	54,6
Mosten 55.212 čistý bez ďalších prídavkov		2,1	2,2
Mosten 55.212 + 0,2 po- dielov Titan Bayer R-KB-2		1,7	
Mosten 55.212 + 0,2 po- dielov trilauryltritiofosfitu	1,99	2,1	
Mosten 55.212 + 0,2 po- dielov trilauryltritiofosfitu + 0,1 podielov stearánu zinočnatého bez Titanu Bayer R-KB-2		2,6	19,8

hlavy 300 °C, tlak pred čerpadlom 8 MPa, tlak za čerpadlom 2 MPa, dávkovanie 20 g/min, zvlákňovacia rýchlosť 130 m/min, počet otvorov v hubici 20, priemer otvoru hubice 0,3 mm, dĺžka kapiláry hubice 6 mm. Zvýšené teploty ako i prítomnosť trilauryltritiofosfitu boli potrebné pre deštrukciu polypropylénu. Z tabuľky 1 je vidieť, že v závislosti od koncentračného zastúpenia stearánu zinočnatého a kyseliny steárovej v ich zmesi pridanej do polypropylénu sa tepelná stabilita a tekutosť polymérneho systému zvyšujú a je možnosť ich regulovania. So zvyšovaním tekutosti taveniny sa umožňuje zlepšenie zvlákňovacieho procesu, rozširuje sa teplotný interval dopravy taveniny, ako i zvlákňovania polyméru a to najmä v žiadúcich nižších teplotách.

Príklad 2

Obdobný postup ako v príklade 1. Rozdiel je len v tom, že sa hodnotila účinnosť kombinácie steárov zinočnatého (A) s vápenatým (B) – tabuľka 2. Získané hodnoty sa porovnávali s hodnotami

Tabuľka 2

Použitý stearán v podieloch	Stupeň kryšta- linity v %	Optický dvoj- lom. 10 ³	Index degrada- bility
A B	po 9 dní	po 154 dní	po 8 dní
0,00 0,00	53,70	62,15	3,0
0,00 0,20	46,88	58,35	2,54
0,10 0,00	45,62	52,99	1,19
0,10 0,20	44,16		2,5
0,15 0,20	44,16	50,92	
0,20 0,20	41,78		1,12
0,30 0,20	45,62		
0,35 0,20	52,29	58,35	
0,10 0,10	42,73	50,92	
0,10 0,15	46,17	52,92	1,91
Mosten 55.212 čistý			1,6
Mosten 55.212 + 0,2 po- dielov stearánu vápenatého bez ďalších prídavkov			2,4
Mosten 55.212 + 0,4 po- dielov stearánu vápenatého bez ďalších prídavkov			2,1
Mosten 55.212 + 0,1 po- diel stearánu zinočnatého bez ďalších prídavkov			2,7
Mosten 55.212 + 0,4 po- dielov stearánu zinočnatého bez ďalších prídavkov			4,2

ďalších systémov – tabuľka 2. Mosten 55.212 bol dvakrát pomletý na mlynčeku Apex s priemerom oka na sítku 1,96 mm. Zvlákňovacia rýchlosť bola 135 m/min. Z tabuľky 2 je vidieť, že v závislosti od koncentračného zastúpenia steárov zinočnatého a vápenatého v ich zmesi pridanej do polypropylénu je možné viac alebo menej potlačiť predorientáciu a kryštalinitu ako i zlepšiť tepelnú stabilitu degradovaného polyméru, čo je zvlášť žiadané pri príprave jeho nedĺžených vlákien. V podstate je možnosť regulácie vlastností nedĺženého polypropylénového vlákna od vysokých do kompromis-

ých hodnôt a s tým umožnenie zlepšenia jeho deformovateľnosti.

Príklad 3

Obdobný postup ako v príklade 2. Rozdiel je len v tom, že účinnosť kombinácie stearánov zinočnatého a vápenatého sa sledovala za prítomnosti organického, ťažko dispergovateľného pigmentu Chromophthal Rot A₃B – 0,3 podielov do práškoveho nestabilizovaného polypropylénu obchodnej značky Tatren HPF 411. Titan Bayer R-KB-2 a trilauryltritifosfit neboli pridané do polypropylénu – tabuľka 3. Teplota taviacich zón a zvlákňovacej hlavy bola 240 °C. Zvlákňovacia rýchlosť bola 130 m/min. Z tabuľky 3 je vidieť, že pri pridaní do polypropylénu zmesi 0,2 podiely stearánu zinočnatého a 0,2 podiely stearánu vápenatého je možné potlačiť predorientáciu a zlepšiť tepelnú stabilitu nestabilizovaného polyméru za prítomnosti vyššie uvedeného pigmentu. Zvýšená termická stabilita polyméru umožňuje zabránenie zmien farby.

Vyššie uvedené malé množstvá zmesí činidiel pôsobia v širokom rozsahu teploty – od obyčajných teplôt pri ktorých sa stanovuje optický dvojlom až po teploty stanovenia indexu degradability – 280 °C a vyššie – tabuľky 1 až 3.

Vplyv malých množstiev zmesí stearánu zinočnatého so stearánom vápenatým, poprípade s kyselinou steárovou na zmene dvoch súčasne žiadaných, poprípade viac vlastností má aplikačný význam. Účinok malých množstiev uvedených látok je možné použiť pre potlačenie zvýšenej orientácie, poprípade kryštalinity polypropylénu pod vplyvom určitých pigmentov, ktoré robia polymér ťažko zvlákňovateľný, vlákno dosť tvrdé, neelastické

Tabuľka 3

Použitý stearán v podieloch		Stupeň kryštalinity v %		Optický dvojlom. 10 ³ po 5 dní	Index degradability
A	B	po 9 dní	po 160 dní		
0,0	0,0	56,56	58,35	9,85	3,5
0,0	0,2	58,81	59,53		2,9
0,0	0,3	60,08	60,88		
0,0	0,4		65,93	7,08	
0,1	0,2	60,08			2,0
0,2	0,2	56,26	64,67	4,60	1,7
0,3	0,2	56,26	65,93		
0,4	0,2	56,56	66,48		
Tatren HPF 411 čistý		58,19	63,45		1,9
Tatren HPF 411 + 0,2 podiely stearánu vápenatého bez ďalších prídavkov					1,2

a zvyšujú množstvo vláknitých odpadov. Naopak pri iných zmesiach polyméru a ďalších stupňoch spracovania a pri použití jeho výrobkov sa potrebuje zvýšený stupeň kryštalinity. Je to preto, že s týmto je možnosť znížiť lepkavosť a frikciu a zlepšiť optické vlastnosti materiálu. Tieto vlastnosti je možné viac alebo menej dosiahnuť a regulovať pri použití určitého koncentračného zastúpenia látok podľa vyššie uvedeného vynálezu. Pritom sa zvyšuje tepelná stabilita polypropylénu, čo umožňuje zabránenie zmien farby. Ďalej je možné čiastočne nahradiť niektoré zložky stabilizačného systému za uvedené zmesi stearánov. Použité prídavky sú lacné, prístupné a biologicky nezávadné. Vyššie uvedený vynález má aplikačný význam pre optimalizáciu vlastností pri príprave spracovateľských polymérnych systémov v tomto čísle vlákien a plastikárskych výrobkov.

PREDMET VYNÁLEZU

Zmes na báze polypropylénu s regulovateľnými orientačnými, stabilizačnými, poprípade reologickými a kryštalickými vlastnosťami, vyznačujúci sa tým, že na 100 hmotnostných podielov polypropylénu obsahuje 0,1 až 0,5 podielov s výhodou 0,1 až

0,4 podielov stearánu zinočnatého a 0,1 až 0,5 podielov s výhodou 0,1 až 0,4 podielov stearánu vápenatého, poprípade 0,1 až 0,3 podielov kyseliny steárovej.