

CO81 27/60



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45826

Kl. 39 ^{64,27/60} ~~25/61~~

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mediolan, Włochy

Karl Ziegler

Mülheim — Ruhr, Niemiecka Republika Federalna

Sposób stabilizowania włókien, błon i innych wyrobów wytwarzanych z krystalicznych polimerów olefinowych

Patent trwa od dnia 25 października 1960 r.

Pierwszeństwo: 27 października 1959 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu stabilizowania włókien błon i innych wyrobów, wyrabianych z krystalicznych olefinowych polimerów.

Wiadomo, że materiały poliolefinowe ulegają pewnemu rozkładowi podczas obróbki na gorąco w obecności tlenu atmosferycznego. Przez dodanie do polimeru odpowiednich substancji chroniących (szczególnie podczas wyrobu artykułów) można rozkład ograniczyć. Głównie można stosować do tego celu małe ilości fenoli, amin, związków siarki, amino-fenoli, merkaptanów, związków organicznych cyny, fosforynów lub innych związków, takich jak np. 2,6-III rząd.-butylo-p-krezol, β -naftyloamina, p-fenylenodwuamina, styrenofenole,

2,5-dwu - III rząd. - butylohydrochinon, 2-oktylo-4-metoksybenzofenon, 4,4'-tio-bis-3-metylo-6-III rząd.-butylofenol, 2,2' - metyleno-bis-4-etylo-6-III rząd. butylofenol, 4,4'-izopropylidenofenol, fenylo- α -naftyloamina, fenylo- β -naftyloamina, politrymetylodwuhydrochinolina, oksym metyloetyloketonu, oksym cykloheksanonu dwuoksym p - chinonu, N, N'-dwufenyloetylenodwuamina, dwufenylo-p-fenylenodwuamina, zasadowy dwutiofosforan cynkowo-dwukilowy, trójnonylo-fenylofosforyn i butylofdwutiokarbaminian niklu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że związki zawierające w swych cząsteczkach grupę cyjanoetylową — $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$ posiadają wyraźne działanie stabilizujące przeciw ciepłu,

starzeniu i światłu, jeżeli włączy się je w ilości 0,02 — 2% w krystaliczne polimery olefinowe, ewentualnie z których wytwarza się włókna i błony zawierające barwniki.

Wynalazek dostarcza sposobu stabilizowania na ciepło, starzenie i światło krystalicznych poliolefin, szczególnie polietylenu, polipropylenu i polibutenu, który polega na dodawaniu do poliolefin w ilości 0,02 — 2%, korzystnie 0,2% czynnika stabilizującego, zawierającego związek mający w swej cząsteczce co najmniej jedną grupę cyjanoetylową — $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$.

Stabilizujące czynniki według wynalazku można otrzymywać przez reakcję związków organicznych, zawierających aktywne atomy wodoru, np. fenole, alkohole, aminy, iminy, merkaptany, związki zawierające aktywne grupy metylenowe, nitrozwiązki, związki sulfonowe, aldehydy, ketony, związki zawierające grupę $= \text{CH} -$, $-\text{CH}_2 -$ lub $-\text{CH}_3$ bliską grup funkcyjnych nitrowej, $-\text{SO}_2 -$ aldehydowej lub ketogrupy, pochodne chlorowcowe itd. z akrylonitrylem lub z innym czynnikiem cyjanoetylującym, takim jak np. $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{CN}$ i $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CN}$ lub sól CH_3J z beta-cyjanoetylodwuetyloaminą itd.

Stwierdzono, że szczególnie odpowiednie są następujące związki cyjanoetylowe:

trisi-(beta-cyjanoetylo)-acetofenon; monocyjanoetylododecyloamina;

dwu-(beta-cyjanoetylo)-hydrochinon; monocyjanoetylooktodecyloamina;

bis-9,9-(beta-cyjanoetylo)-fluoren; 9-(beta-cyjanoetylo)-karbazol;

siarczek bis-beta-cyjanoetylu;

cyjanoetylofenol; dwucyjanoetyloamina-1-beta;

cyjanoetylo-tris-trójetanolamina; cyjanoetylo-2-oksynaftalen;

2, 2, 5, 5-tetra-(beta-cyjanoetylo)-cyklopentanon;

gamma-acetylo-gamma-izopropenylopimelonitryl; oksym cyjanoetyloacetofenonu;

tris-(beta-cyjanoetylo)-nitrometan;

merkaptan cyjanoetylododecyloowy.

Korzystnie jest związki cyjanoetylowe mieszać razem z poliolefiną. Można jednakże dodawać związki cyjanoetylowe także w inny sposób, np. przez mieszanie poliolefiny z roztworem związku cyjanoetylowego w odpowiednim rozpuszczalniku, następnie odparowanie rozpuszczalnika lub przez dodawanie związku cyjanoetylowego do poliolefiny w końcu polimeryzacji.

Można również otrzymywać działanie stabili-

zujące przez zastosowanie związków cyjanoetylowych do wyrobu wytworzonego z polimeru np. przez zanurzenie w roztworze związku cyjanoetylowego lub dyspersji i odparowanie rozpuszczalnika.

Wyżej wymienione związki cyjanoetylowe są zdolne do jednorodnego mieszania się z poliolefinami w stanie stopionym i nie powodują płam.

Fig. 1 na rysunku przedstawia krzywe rozpadu w temperaturze 270°.

1. polipropylenu
2. polipropylenu + 0,2% 4,4'-tio-bis-6-III rzęd. butylo-p-krezolu
3. polipropylenu + 0,2% 9-(beta-cyjanoetylo)-karbazolu
4. polipropylenu + 0,2% dwu-(beta-cyjanoetylo)-hydrochinonu.

Stosowany polipropylen miał lepkość istotną 1,51, pozostałość po ekstrakcji heptanem 94,5%, a zawartość popiołu 0,23%.

Oznaczenie rozpadu składa się z oznaczenia w kolejnych okresach czasu stosunku Q/G , w którym Q jest wskaźnikiem płynności polimeru w temperaturze rozpadu i oznacza się go przez pomiary szybkości płynięcia, a G oznacza wskaźnik topnienia oznaczony w temperaturze 190°C.

Krzywe na fig. 1 wskazują, że podczas gdy polimer (1) rozpada się szybko, polimer (2) stabilizowany produktem szeroko stosowanym do termicznej stabilizacji poliolefin, rozpada się w znacznie mniejszym rozmiarze a polimery (3) i (4) do których dodane są stabilizatory według wynalazku, rozpadają się w jeszcze mniejszym stopniu.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek:

Przykład I. W mieszalniku typu Werner'a, w temperaturze pokojowej wytwarza się jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej: $[\eta] = 1,40$ oznaczonej w czterohydronaftalenie w temperaturze 135°C, pozostałości po ekstrakcji heptanem wynoszącej 95,9% i zawartości popiołu = 0,13%) wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg bis-9,9-(beta-cyjanoetylo)-dwufenylometanu o temperaturze topnienia 118—119°C (otrzymanego przez reakcję 2,1 mola akrylonitrylu z 1 molem dwufenylometanu w dioksanie w obecności wodorotlenku benzylotrójmetylamonowego).

Mieszaninę stapia się na łaźni z termostatem w temperaturze 250°C, w ciągu 10 minut. Otrzymuje się prawie bezbarwny stop.

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	260°C
temperatury głowicy	250°C
temperatura dyszy	240°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	30 kg/cm ²
szybkość nawijania	240 m/minutę

Włókno rozciągano w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 5. Właściwości włókna w ten sposób otrzymanego są następujące:

wytrzymałość na zerwanie	5,17 g/den
wydłużenie	24%

Lepkość istotna włókna 1,2 podczas, gdy odpowiednia lepkość włókna otrzymanego z tego samego polimeru bez dodatku stabilizatora wynosi 1,02.

Stabilizowane włókno wystawione w ciągu 5 godzin na działanie ciepła w suszarni, zaopatrzonej w cyrkulację powietrza, o temperaturze 130°C, utrzymuje swoje właściwości praktycznie nie zmienione.

Przykład II. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i mającego $[\eta] = 1,40$, pozostałość po ekstrakcji heptanem 95,9% o zawartość popiołu 0,13% (i 0,1 kg tris-(beta-cyanoetylo)-acetofenonu, o temperaturze topnienia 128 — 129°C (otrzymanego przez reakcję 3,1 moli akrylonitrylu z 1 molem acetofenonu w obecności wodorotlenku benzylotrójmetylaamoniowego).

Mieszaninę stapia się na łaźni z termostatem w temperaturze 250°C w ciągu 10 minut. Otrzymuje się prawie bezbarwny stop.

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	260°C
temperatura głowicy	250°C
temperatura dyszy	240°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	30 kg/cm ²
szybkość nawijania	240 m/minutę

Włókno rozciąga się w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 5. Właściwości otrzymanego włókna są następujące:

wytrzymałość na zerwanie	5,55 g/den
wydłużenie	21,8%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna wynosi 1,2, podczas gdy włókno otrzymane z tego samego polimeru bez dodania stabilizatora ma odpowiednią lepkość 1,02.

Stabilizowane włókno po wystawieniu w ciągu 5 godzin na temperaturę 130°C w suszarni z cyrkulacją powietrza, utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmienione.

Przykład III. W mieszalniku typu Werner'a, wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o $[\eta] = 1,58$, pozostałości po ekstrakcji heptanem = 97,9% i zawartości popiołu = 0,12%) wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg 9-(beta-cyanoetylo)-karbazolu, o temperaturze topnienia 155°C (otrzymanego przez reakcję 1 mola karbazolu z 3,8 molami akrylonitrylu w obecności wodorotlenku benzylotrójmetylaamoniowego).

Mieszaninę stapia się na łaźni z termostatem w temperaturze 250°C w ciągu 10 minut. Otrzymuje się prawie bezbarwny stop.

Tę mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śrub	260°C
temperatura głowicy	250°C
temperatura dyszy	240°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	55 kg/cm ²
szybkość nawijania	300 m/minutę

Włókno rozciąga się w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 4,5.

Właściwości otrzymanego włókna są następujące:

wytrzymałość na zerwanie	4,5 g/den
wydłużenie	27,8%

Stabilizowane włókno ma lepkość istotną 1,32, podczas gdy włókno otrzymane z tego samego polimeru bez dodatku stabilizatora ma odpowiednią lepkość 1,09.

Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmienione.

Przykład IV. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o $[\eta] = 1,40$, pozostałości po ekstrakcji heptanem = 95,9%, zawartości popiołu = 0,13) wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg dwu-(beta-cyanoetylo)-hydrochinonu otrzymanego przez reakcję 1 mola hydrochinonu z 2 molami akrylonitrylu w obecności metalicznego sodu w temperaturze 120 — 130°C).

Mieszaninę stapia się w łaźni z termostatem w 250°C w ciągu 10 minut. Otrzymuje się prawie bezbarwny stop.

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	260°C
temperatura głowicy	250°C
temperatura dyszy	240°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	30 kg/cm ²
szybkość nawijania	240 m/minutę

Otrzymane ciągle włókno rozciąga się w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3. Właściwości rozciągniętego włókna są następujące:

wytrzymałość na rozerwanie	5,46 g/den
wydłużenie	20,2%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna wynosi 1,22, podczas gdy włókno otrzymane z samego polimeru lecz bez dodatku stabilizatora ma odpowiednią lepkość 1,02.

Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmienione.

Przykład V. W mieszałniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,40, pozostałości po ekstrakcji heptanem 95,9% i zawartości popiołu 0,13%) wytworzonego z pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg trójcyanoetylotrójetanolaminy (otrzymanej przez reakcję 1 mola trójetanolaminy z 3 molami akrylonitrylu w obecności metylanu sodowego).

Mieszaninę stapia się w łaźni z termostatem w temperaturze 250°C w ciągu 10 minut. Otrzymuje się prawie bezbarwny stop.

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	260°C
temperatura głowicy	250°C
temperatura dyszy	240°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	30 kg/cm ²
szybkość nawijania	240 m/minutę

Włókno rozciąga się w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 4,8. Właściwości otrzymanego włókna są:

wytrzymałość na rozerwanie	5,4 g/den
wydłużenie	22,7%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna jest 1,22, podczas gdy włókno otrzymane z tego samego polimeru bez dodawania stabilizatora ma odpowiednią lepkość 1,02.

Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni

z cyrkulacją powietrza, utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmienione.

Przykład VI. W mieszałniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,58, pozostałości po ekstrakcji heptanem 97,9% i zawartości popiołu 0,12%, wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów) i 0,1 kg cyanoetylofenolu, o temperaturze topnienia 62 — 65°C, (otrzymanego przez reakcję 1 mola fenolu z 1 molem akrylonitrylu, w obecności metalicznego sodu, w temperaturze 130 — 140°C).

Mieszaninę stapia się na łaźni z termostatem w ciągu 10 minut w temperaturze 250°C.

Otrzymuje się prawie bezbarwny stop.

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	260°C
temperatura głowicy	250°C
temperatura dyszy	240°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	40 kg/cm ²
szybkość nawijania	300 m/minutę

Włókno rozciąga się w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 4,3. Właściwości otrzymanego włókna są:

wytrzymałość na rozerwanie	3,94 g/den
wydłużenie	31,4%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna wynosi 1,25, podczas gdy włókno otrzymane z tego samego polimeru bez dodatku stabilizatora ma odpowiednią lepkość 1,09.

Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmienione.

Przykład VII. 89 litrów n-heptanu, 66 g $TiCl_3$, 97 g trójetyloglinu i 105 litrów propylenu wprowadza się do reaktora na 200 litrów, zaopatrzonych w mieszadło. Masę miesza się w ciągu 22 godzin w temperaturze 75°C.

Po dodaniu roztworu 25 g 9-(beta-cyanoetylo)-karbazolu w 250 ml alkoholu n-butyloвого masę odwirowuje się i suszy.

Otrzymany polipropylen ma lepkość istotną 1,44 a pozostałość po ekstrakcji heptanem 97,4%, zawartość popiołu 0,19%, przy czym zawiera związek cyanoetylowy.

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	250°C
temperatura głowicy	230°C
temperatura dyszy	220°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	250 m/minutę

Ciągłe włókno rozciąga się w temperaturze 150°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3. Otrzymane włókno ma następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	5,08 g/den
wydłużenie	28%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna jest 1,28, podczas gdy odpowiednia lepkość włókna otrzymanego z takiego samego polimeru bez dodawania stabilizatora jest 1,02. Włókno stabilizowane poddane działaniu temperatury 135°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmiennione.

Przykład VIII. Rozciągnięte włókna propylenowe otrzymane z polimeru o lepkości istotnej 1,58, pozostałości po ekstrakcji heptanem 97,9% i zawartości popiołu 0,12% zanurza się na 10 minut w 1%-owym roztworze 9-(beta-cyanoetylo)-karbazolu w czterohydrofuranie, po czym suszy się je.

Po tym traktowaniu włókna mają następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	3,21 g/den
wydłużenie	44,7%

Włókna poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymują swe właściwości prawie niezmiennione.

Przykład IX. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,7, pozostałości po ekstrakcji 97% i zawartości popiołu 0,22%) wytworzonym za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg 2, 2, 5, 5,-cztero-(beta-cyanoetylo)-cyklopentanonu, o temperaturze topnienia 175°C (wytworzonego przez reakcję 1 mola cyklopentanu z 4 molami akrylonitrylu w obecności wodorotlenku benzylotrójmetylamonioowego).

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przędzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	270°C
temperatura głowicy	250°C
temperatura dyszy	240°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	50 kg/cm ²
szybkość nawijania	340 m/minutę

Ciągłe włókno rozciąga się w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3. Właściwości włókna są następujące:

wytrzymałość na rozciąganie	4,55 g/den
wydłużenie	19,5%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna wynosi 1,22, podczas gdy odpowiednia lepkość włókna otrzymanego z tego samego polimeru bez dodatku stabilizatora 1,02.

Stabilizowane włókno, poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmiennione.

Przykład X. W mieszalniku Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,7, pozostałości po ekstrakcji heptanem 97% i zawartości popiołu 0,22%), wytworzonego za pomocą katalizatorów stereospecyficznych i 0,1 kg γ -acetylo- γ -izopropenylpimelonitrylu o temperaturze topnienia 116°C (otrzymanego przez reakcję 1 mola tlenku mezytylu z 2 molami akrylonitrylu w obecności wodorotlenku benzylotrójmetylamonioowego).

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przędzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	270°C
temperatura głowicy	240°C
temperatura dyszy	230°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	45 kg/cm ²
szybkość nawijania	340 m/minutę

Ciągłe włókno rozciąga się w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3. Otrzymane włókno ma następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	4,72 g/den
wydłużenie	21,7%

Lepkość istotna stabilizowanego ciągłego włókna jest 1,26, podczas gdy odpowiednia lepkość włókna otrzymanego z tego samego polimeru lecz bez dodatku stabilizatora 1,02.

Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmiennione.

Przykład XI. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,42, pozostałości po ekstrakcji heptanem 96,3% i zawartości popiołu 0,1%)

wytwarzanego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg oksymu cyjanosetyloacetonu o temperaturze topnienia 44°C (otrzymanego przez reakcję 1 mola oksymu acetonu z 1 molem akrylonitrylu w obecności wodorotlenku benzylotrójmetylamonowego).

Mieszanie przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	230°C
temperatura głowicy	230°C
temperatura dyszy	220°C
typ dyszy	60/0,8 x 18
maksymalne ciśnienie	20 kg/cm ²
szybkość nawijania	250 m/minutę

Cieple włókno rozciąga się w temperaturze 145°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3. Włókno otrzymane ma następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	5 g/den
wydłużenie	15,3%

Lepkość istotna włókna jest 1,29, podczas gdy odpowiednia lepkość włókna otrzymanego z tego samego polimeru, lecz bez dodatku stabilizatora 1,08.

Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 7 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmienione.

Przykład XII. Jednorodną mieszaninę wytworzoną w mieszalniku Werner'a w temperaturze pokojowej z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,42, pozostałości po ekstrakcji heptanem 96,3% i zawartości popiołu 0,1%) wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg tris-cyjanosetylonitrometanu, o temperaturze topnienia 114°C (otrzymanego według odmiany metody Brunson'a i Rieher'a, J. A. C. S. 1943 str. 23, opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2,361,259, przez reakcję 1 mola nitrometanu z 3,1 moli akrylonitrylu w obecności metylanu sodowego, pozostawienie na noc, zakwaszenie masy rozcieńczonym kwasem solnym i przekrystalizowanie z alkoholu, wytrąconego tris-cyjanosetylonitrometanu przez dodanie eteru etylowego).

Mieszanie przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	230°C
temperatura głowicy	230°C
temperatura dyszy	220°C
typ dyszy	60/0,8 x 18
szybkość nawijania	250 m/minutę

Cieple włókno rozciąga się w temperaturze 145°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3.

Włókno tak otrzymane ma następujące właściwości:

wytrzymałość na rozciąganie	5,1 g/den
wydłużenie	15,0%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna jest 1,29, podczas gdy odpowiednia lepkość włókna otrzymanego z tego samego polimeru bez dodatku stabilizatora wynosi 1,03.

Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 7 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmienione.

Przykład XIII. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,26; zawartości popiołu 0,036% i pozostałości po ekstrakcji heptanem 93,7%) wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg cyjanododecyloaminy (otrzymanej przez reakcję 1,2 mola akrylonitrylu z 1 molem dodecyloaminy w obecności metylenu sodowego).

Mieszanie przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	240°C
temperatura głowicy	210°C
temperatura dyszy	200°C
typ dyszy	60/0,8 x 18
maksymalne ciśnienie	20 kg/cm ²
szybkość nawijania	250 m/minutę

Włókno rozciągano w parze w temperaturze 150°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3. Właściwości otrzymanych włókien są następujące:

wytrzymałość na rozciąganie	5,65 g/den
wydłużenie	23,1%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna jest 1,23, podczas, gdy odpowiednia lepkość włókna otrzymanego z tego samego polimeru lecz bez dodatku stabilizatora wyniosł 0,95.

Stabilizowane włókno, poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza, utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmienione.

Po wystawieniu na działanie promieni 100-watowej lampy ultra-fioletowej w ciągu 20 godzin, włókno utrzymuje 50% swojej początkowej wytrzymałości na rozciąganie, podczas, gdy włókno otrzymane z tego samego polimeru bez dodatku stabilizatora utrzymuje tylko 27% swojej początkowej wytrzymałości na rozciąganie.

Przykład XIV. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,54; zawartości

popiołu 0,012% i pozostałości po ekstrakcji heptanem 97,28%, wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,2 kg laurylomerkaptanu cyjanoetylowego (otrzymanego przez reakcję 1 mola laurylomerkaptanu z 1,2 mola akrylonitrylu w obecności metylanu sodowego).

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przędzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	250°C
temperatura głowicy	220°C
temperatura dyszy	210°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	22 kg/cm ²
szybkość nawijania	270 m/minutę

Ciągłe włókno rozciąga się w parze wodnej w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1:5,3.

Właściwości otrzymanego włókna są następujące:

wytrzymałość na rozzerwanie	4,93 g/den
wydłużenie	26,7%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna jest 1,36, podczas gdy odpowiednia lepkość włókna otrzymanego z tego samego polimeru lecz bez dodatku stabilizatora wynosi 0,88.

Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmiennione.

Przykład XV. W mieszalniku Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,54; zawartości popiołu 0,012% i pozostałości po ekstrakcji heptanem 97,2%) wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg monocyjanoetylo-oktadecyloaminy (otrzymanej przez reakcję 1 mola oktadecyloaminy z 1,2 mola akrylonitrylu w obecności wodorotlenku benzylotrójmetryloamoniowego).

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przędzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	250°C
temperatura głowicy	220°C
temperatura dyszy	220°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	20 kg/cm ²
szybkość nawijania	280 m/minutę

Właściwości otrzymanego włókna:

wytrzymałość na rozzerwanie	5,56 g/den
wydłużenie	24,9%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna jest 1,37, podczas gdy odpowiednia lepkość włókna

otrzymanego z tego samego polimeru lecz bez dodatku stabilizatora wynosi 0,88.

Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmiennione.

Przykład XVI. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 45 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,26, zawartości popiołu 0,036% i pozostałości po ekstrakcji heptanem 93,7%) wytworzonego z pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 4,9 kg polibutenu, otrzymanego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg 9-(beta-cyjanoetylo)-karbazolu (otrzymanego przez reakcję 1 mola karbazolu z 3,8 mola akrylonitrylu w obecności wodorotlenku benzylotrójmetryloamoniowego).

Mieszaninę przedzie się w urządzeniu do przędzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	220°C
temperatura głowicy	210°C
temperatura dyszy	200°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	18 kg/cm ²
szybkość nawijania	320 m/minutę

Ciągłe włókno rozciąga się w parze wodnej w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1:5,3.

Właściwości otrzymanego włókna są następujące:

wytrzymałość na rozciąganie	4,9 g/den
wydłużenie	22%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna jest 1,27, podczas gdy odpowiednia lepkość włókna otrzymanego z tej samej mieszaniny lecz bez dodatku stabilizatora wynosi 0,98. Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmiennione.

Przykład XVII. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu, w ciężarze cząsteczkowym około 50.000, wytworzonego z pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg dwu-8-acetylo-γ-izopropenylo-pimelonitrylu (otrzymanego przez reakcję 1 mola tlenku mezytylu z 2 mola akrylonitrylu w obecności wodorotlenku benzylotrójmetryloamoniowego).

Mieszanie przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu, w następujących warunkach:

temperatura przedzenia	190°C
typ dyszy	1/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	17 kg/cm ²
szybkość nawijania	175 m/minutę

Włókno rozciąga się w parze wodnej w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3.

Właściwości tak otrzymanego włókna są następujące:

wytrzymałość na zerwanie	3,2 g/den
wydłużenie	27%

Ciepła cząsteczkowy włókna stabilizowanego jest około 42.000, podczas, gdy włókna otrzymanego z tego samego polimeru lecz bez dodatku stabilizatora wynosi 27000.

Stabilizowane włókno, poddane działaniu temperatury 100°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza, utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmiennione.

Przykład XVIII. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,54, zawartości popiołu 0,012 i pozostałości po ekstrakcji heptanem 97,2%) wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg siarczku bis-(beta-cyjanoetylu) otrzymanego przez reakcję 2 moli siarczku sodowego z 4 molami akrylonitrylu.

Mieszanie przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	250°C
temperatura głowicy	220°C
temperatura dyszy	210°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	23 kg/cm ²
szybkość nawijania	240 m/minutę

Włókno rozciąga się w parze wodnej, w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3.

Właściwości otrzymanego włókna są następujące:

wytrzymałość na rozciąganie	5,07 g/den
wydłużenie	21%

Lepkość istotna stabilizowanych włókien jest 1,39, podczas gdy odpowiednia lepkość włókien otrzymanych z tego samego polimeru lecz bez dodatku stabilizatora wynosi 0,88.

Stabilizowane włókno, poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin ciepłem w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje swoje właściwości prawie niezmiennione.

Przykład XIX. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej jednorodną mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,26, zawartości popiołu = 0,036% i pozostałości po ekstrakcji heptanem = 93,7%) wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg dwucyjanoetyloaminy (otrzymanej przez reakcję 1 mola amoniaku z 2,2 mola akrylonitrylu).

Mieszanie przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	240°C
temperatura głowicy	210°C
temperatura dyszy	200°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	23 kg/cm ²
szybkość nawijania	240 m/minutę

Włókno rozciąga się w parze wodnej, w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3.

Właściwości włókien tak otrzymanych są następujące:

wytrzymałość na rozciąganie	5,2 g/den
wydłużenie	26%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna wynosi 1,24, podczas gdy odpowiednia lepkość włókna otrzymanego z tego samego polimeru lecz bez dodatku stabilizatora wynosi 0,95.

Stabilizowane włókno poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza utrzymuje praktycznie niezmiennione właściwości.

Przykład XX. W mieszalniku typu Werner'a wytwarza się w temperaturze pokojowej mieszaninę z 49,9 kg polipropylenu (o lepkości istotnej 1,54, zawartość popiołu = 0,012%, i pozostałości po ekstrakcji heptanem = 97,2%) wytworzonego za pomocą stereospecyficznych katalizatorów i 0,1 kg 1-(beta-cyjanoetylo)-2-oksynaftalenu (otrzymanego przez reakcję 1 mola betanaftolu z 1 molem akrylonitrylu w obecności wodorotlenku sodowego).

Mieszanie przedzie się w urządzeniu do przedzenia stopu w następujących warunkach:

temperatura śruby	250°C
temperatura głowicy	220°C
temperatura dyszy	210°C
typ dyszy	60/0,8 x 16
maksymalne ciśnienie	17 kg/cm ²
szybkość nawijania	270 m/minutę

Włókno rozciąga się w parze wodnej, w temperaturze 160°C, stosunek rozciągania 1 : 5,3.

Właściwości otrzymanego włókna są następujące:

wytrzymałość na rozciąganie	4,7 g/den
wydłużenie	23%

Lepkość istotna stabilizowanego włókna jest 1,31, podczas gdy włókna otrzymanego z tego samego polimeru lecz bez dodatku stabilizatora wynosi 0,88.

Stabilizowane włókno, poddane działaniu temperatury 130°C w ciągu 5 godzin w suszarni z cyrkulacją powietrza, utrzymuje swoje właściwości praktycznie niezmienione.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania włókien, błon i innych wyrobów wytwarzanych z krystalicznych polimerów olefinowych, znamienny tym, że polimery olefinowe przerabia się z dodatkiem 0,02 — 2% wagowych związku zawierającego w cząsteczce co najmniej jedną grupę cyjanoetylową — $\text{CH}_2 - \text{CN}$.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się bis-9,9-(beta-cyjanoetylo)-fluoren.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się tris-(beta-cyjanoetylo)-acetonfenon.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się 9-(beta-cyjanoetylo)-karbazol.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się dwu-(beta-cyjanoetylo)-hydrochinon.
6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się trójcyjanoetylotrójetanoloaminę.
7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się cyjanoetylofenol.
8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się 2, 2, 5, 5-cztero-(beta-cyjanoetylo)-cyklopentanon.
9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się γ -acetylo- γ -izopropenylopi-melonitryl.
10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się oksym cyjanoetyloacetofenu.
11. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się tris-(beta-cyjanoetylo)-nitrometan.
12. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się merkaptan cyjanoetylododecytowy.
13. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się monocyjanoetylododecyloaminę.
14. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się cyjanoetylooktadecyloaminę.
15. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się siarczek bis-(beta-cyjanoetylu).
16. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się dwucyjanoetyloaminę.
17. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się 1-(β -cyjanoetylo)-2-oksynaftalen.
18. Sposób według zastrz. 1 — 17, znamienny tym, że stosuje się polimery zawierające barwnik.
19. Sposób według zastrz. 1 — 18, znamienny tym, że jako poliolefinę stosuje się polietylen, polipropylen lub polibuten.

Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria
e Chimica Karl Ziegler

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy.

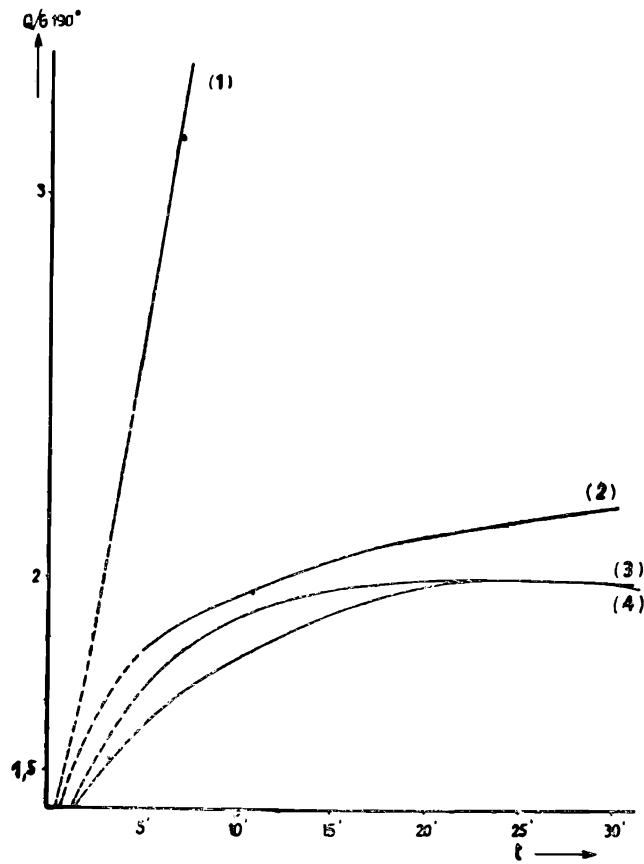


Fig.1