



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229 766

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 05 07 82

(21)PV 5125-82

(51) Int. Cl.³ C 08 F 8/50,
C 08 L 23/12,,
D 01 F 6/06

(40) Zveřejněno 28 10 83

(45) Vydáno 01 05 86

(75)

Autor vynálezu

JAVOREK MIROSLAV ing., MENGUSOVCE,

JELÍNEK JAROMÍR ing., LITVÍNOV,

PÁC JIŘÍ ing. CSc., IVANOVCE U BRNA,

POSPÍŠIL LADISLAV RNDr., BRNO,

RZYMAN TADEÁŠ ing., POPRAD,

ŠIMKO KAROL RNDr. Ing., BRATISLAVA

(54) Způsob výroby polypropylenu pro vlákna

Vynález se týká polypropylenu vhodného pro výrobu vláken.

Pro některé aplikace, jejichž typickým příkladem jsou vlákna, je potřeba používat typy polypropylenu s vysokou tekutostí, jejíž mírou může být s výhodou index toku taveniny (dále bude používáno zkrácené označení IT). Obvykle jsou používány typy s IT v rozmezí 10 až 50 g/10 minut (nebude-li uvedeno jinak, jedná se o hodnoty změřené podle ČSN 64 0861, podmínka 12). Pouze spodní hranice uvedeného rozmezí IT je dosažitelná přímou syntézou, ostatní typy je nutno připravit řízeným snížením molekulové hmotnosti typů získaných polymerací. Degradaci je možno provést temicky, jak je popsáno například v japonském patentu JA 5 1135 996 nebo za přítomnosti degradantů, například trilauryltrithiofosfitu (JA 49038 960) při teplotách 350 až 400 °C.

Za těchto extrémních podmínek je však již obtížné udržet konstantní hodnotu IT. Kromě toho vysoké teploty nepříznivě ovlivňují účinnost stabilizačního systému a to jak jeho termo-oxidační tak světelně stabilizační část. Proces termického odbourávání je kromě toho výrazně ovlivňován přítomností barevných pigmentů, používaných probarvení polypropylenových vláken ve hmotě.

Z těchto důvodů byly hledány způsoby snižování molekulové hmotnosti polypropylenu, které by nevyžadovaly tak vysoké teploty. Jako vhodný iniciátor odbourávacích procesů se ukázaly organické peroxidy, jak je popsáno například v DE 2 311 882.

Teploty, při nichž dochází k odbourávání polypropylenu tak bylo možno snížit zhruba o 100 °C.

Postupy využívající iniciaci organickým peroxidem pak umožňují odbourání i zvláště vysokomolekulárních typů polypro-

pylenu, aniž by bylo nutno použít extrémního tepelného namáhání materiálu. Z těchto typů výchozího polypropylenu pak lze získat odbourané typy, které mají ve srovnání s reaktorovými typy zvláště úzkou distribuci molekulových hmotností, umožňující přípravu velmi jemných vláken.

Vzhledem k vysoké iniciační účinnosti organických peroxidů je jejich účinek zpravidla moderován složkami stabilizačního systému, skládajícího se obvykle ze stericky bráněných fenolů, často pak i sulfidů a fosfitů. Kromě moderujícího účinku pak tyto složky zabezpečují i termooxidační stabilitu výsledného výrobku.

Proces odbourávání polypropylenu iniciačním systémem organický peroxid - stabilizační systém probíhá v krátkém časovém intervalu, obvykle několik sekund a je proto důležité nejen rovnoměrné dávkování všech složek systému, ale i to, aby tyto byly rychle homogenizovány do polymerní matrice. Pouze splnění těchto požadavků pak vede k produktu s rovnoměrným IT a žádanou šířkou distribuce molekulových hmotností.

Homogenní zamíchání složek iniciačního systému je na jedné straně dáno strojním zařízením, je však na straně druhé ovlivněno i jejich kompaťibilitou s polymerní matricí.

Polypropylen pro výrobu vláken musí splňovat řadu kritérií nevyhnutelných pro zabezpečení stability celého zvlákňovacího procesu a dlouhodobých užitných vlastností vyrobených vláken. Stabilita zvlákňovacího procesu je dána rheologickými vlastnostmi polymerní taveniny a jejími změnami v celém zvlákňovacím zařízení. Užitné vlastnosti vyrobeného vlákna jsou dány nejen vlastnostmi mechanickými, ale i jeho termooxidační a především světelnou stabilitou. Podmínku použitelnosti polypropylenu vyrobeného řízeným odbouráváním za iniciace organickými peroxidy k výrobě vláken lze charakterizovat těmito požadavky: Vysoká stabilita zvlákňovacího procesu, minimální změny viskozity polymerní taveniny v celém zvlákňovacím zařízení, dobrá termooxidační a světelná stabilita vyrobených vláken, nízká úroveň pnutí ve zvlákňovacím poli v důsledku snížené viskozity, konstantní rheologické vlastnosti taveniny v přítomnosti pigmentů s katalytickým nebo inhibičním vlivem na termickou

degradaci polypropyleny, energetické úspory při zvlákňovacím procesu.

Při peroxidickém odbourávání polypropyleny je ovlivněna stabilita produktu a to jak termooxidační tak světelná. Peroxidy reagují částečně též se stabilizátory, takže dochází po degradaci ke snížení jejich obsahu a degradovaný polypropylen nemá potom potřebnou stabilitu. Počáteční obsah stabilizátorů nemůže být příliš vysoký, jinak by omezovaly peroxidické odbourávání polypropyleny.

Zvýšení termooxidační a světelné stability vláknařských typů polypropyleny bylo možno dosáhnout pouze dodatečným zamícháním nové dávky stabilizátorů po degradaci, což však z provozních důvodů je neekonomické a obtížné, protože se obtížně kontroluje celkový obsah stabilizátorů v receptuře.

Tyto nedostatky se nyní podařilo odstranit pomocí zvláštního stabilizačního systému.

Předmětem vynálezu je způsob výroby polypropyleny pro vlákna řízenou degradací iniciovanou organickými peroxidy v přítomnosti stabilizačního systému obsahujícího fenolický antioxidant, estery kyseliny thiodipropionové, světelné stabilizátory a zpracovatelské přísady, při kterém se polypropylen s indexem toku 0,1 až 10g/10 min. stabilizuje před degradací, probíhající v extrudru při teplotě 180 až 280°C se střední pobytovou dobou 200 až 1000 sekund, 0,05 až 0,3 hmotnostními díly fenolických stabilizátorů, z nichž je nejméně 1/3 a nejvíce 2/3 tvořeno fenolickými stabilizátory na bázi stericky nechráněného fenolu například 2,6-dimetyl-4-[dodeka/propen/-yl]fenolu, 0,05 až 0,55 hmotnostními díly esterů kyseliny thiodipropionové a 0,1 až 0,5 hmotnostními díly světelných stabilizátorů na 100 dílů degradovaného polyelefinu.

Použitím stericky nechráněného fenolu je dosaženo dobré termooxidační a světelné stability polymeru, bez nutnosti jeho dodatečné stabilizace ve zvlákňovací stroji. Vysoká stabilizační účinnost stabilizátoru 2,6-dimetyl-4-dodeka[/propen/-yl]fenolu(I) je známa a popsána v ČSAO 185 959. Překvapující je však to, že (I) synergicky působí na světelnou stabilitu a to, že jeho stabilizační účinnost je zachována i po organickými peroxidy iniciovaném odbourávání polypropyleny.

snížit celkové množství stabilizátorů, zvláště pak stabilizátorů světelných. (I) je tak svými účinky srovnatelný s jinými, složitějšími a pochopitelně i dražšími fenolickými stabilizátory, jako například pentaerythryl-tetrakis-3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl) propionátem.

Fenolické stabilizátory na bázi stericky bráněných fenolů jako je například 2,6-ditercbutyl-p-kresol, tvoří 1/3 až 2/3 fenolických stabilizátorů v odbourávaném polypropyleny. Jsou totiž vhodnými moderátory odbourávacího procesu ve srovnání se stabilizátorem ^(nebo stabilizátory) (ry) na bázi stericky nechráněného fenolu. Stabilizátor na bázi stericky nechráněného fenolu je naopak ve srovnání se stabilizátory na bázi stericky bráněného fenolu lepší z hlediska dlouhodobé stability a synergického působení na světelnou stabilitu.

Přípravu polypropyleny pro vlákna podle tohoto vynálezu lze provádět na jednošnekových nebo dvoušnekových vytlačovacích strojích, jejichž šneky jsou konstruovány tak, aby zaručovaly dokonalou homogenitu produktu. Výchozí surovinou je buď polypropylenový granulát, obsahující případně část stabilizačního systému nebo nestabilizovaný polypropylenový prášek. Tato surovina je pak dávkována do vytlačovacího stroje zároveň s aditivou nebo jejich koncentrátem v práškovém polypropyleny - toto pro případ použití granulátu i prášku nebo je ze suroviny, aditiv či koncentrátů aditiv připravena směs a tato dávkována do vytlačovacího stroje - toto pro případ prášku. Teploty ve vytlačovacím stroji se pohybují v rozmezí 180 až 280 °C.

Organický peroxid použitý jako zdroj volných radikálů způsobujících odbourávání polypropyleny musí splňovat podmínky přiměřené tekavosti a teplotní závislosti poločasu rozpadu jak je podrobně popsáno například v DE 2 311 882. Tyto požadavky dobře splňuje například 2,5-dimetyl-2,5-di-tercbutylperoxyhexan, 2,5-dimetyl-2,5-di-tercbutylperoxyhexin či dikumylperoxid. Jak je popsáno v DE 2 424 617, je pochopitelně možno použít i vlivu kyselíku upravovaného spolu s polypropylenem do zpracovatelského stroje. Organický peroxid je použit v množství 0,01 až 0,2 hmotnostních dílů v závislosti na výchozím materiálu a požadovaných tokových vlastnostech produktu.

Dále uvedené příklady blíže ilustrují celý postup přípra-

vy a pracovní podmínky při přípravě odbouraného polypropylenového granulátu. V příkladech jsou rovněž uvedeny podmínky přípravy vláken z některých vyrobených granulátů. Naměřené hodnoty termo-oxidační stability charakterizované indukční periodou při 150 °C

a fotostability (charakterizované poklesem pevnosti vlákna po definované expozici v zařízení Xenotest) jsou přehledně uvedena v tabulce za příklady. Díly iniciátoru, stabilizátorů i zpracovatelských přísad jsou uvedeny relativně vůči polypropylenu (polypropylen = 100 dílů) jsou hmotnostní.

Příklad 1

Do fluidního mísiče bylo vloženo 100 dílů prášku polypropylenu o IT = 0,42 g/10 minut. Po spuštění míchacího zařízení byly postupně přidány 0,1 dílu fenolického stabilizátoru (2,6-ditercbutyl-4-metylfenol), 0,55 dílů sekundárního sirného antioxidantu (distearylthiodipropionát), 0,15 dílů stearátu vápenatého a 0,10 dílů organického peroxidu (2,5-dimetyl-2,6-(ditercbutylperoxy) hexan). Směs byla mísená 45 minut při teplotě 25 °C. Vzniklá práškovitá směs byla pak dávkována do dvojšnekového extruderu s průměrem souhlasně rotujících šneků 53 mm a poměru délky k průměru šneku = 29, hnětací zóna ve vzdálenosti 14 průměrů od násypky. Ve čtyřech regulovatelných pásmech byly nastaveny tyto teploty (od násypky): 215, 230, 215 a 180 °C. Teplota vytlačovací hlavy extruderu byla 200 °C. Otáčky šneků činily 80 ot/minutu. Výsledný polymer měl po výtoku z extruderu IT 35,6 g/10 minut.

Příklad 2

Bylo postupováno jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že bylo použito 0,05 dílu fenolického stabilizátoru II (2,6-ditercbutyl-4-metylfenol), 0,1 dílu fenolického stabilizátoru I (2,6-dimethyl-4-dodekyl-[[propen]-yl]fenol), 0,05 dílů sekundárního sirného antioxidantu. Teploty ve čtyřech regulovatelných pásmech byly 215, 280, 225, 180 °C a teplota hlavy extruderu byla 200 °C. Otáčky šneku činily 130 ot/min. Výsledný polymer měl IT 35,6 g za 10 minut.

Příklad 3

229 766

Bylo postupováno jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že bylo použito 0,05 dílu fenolického stabilizátoru (2,6-diterc-butyl-4-metylfenolu), 0,1 dílu fenolického stabilizátoru I, 0,1 dílu sekundárního sirného antioxidantu (distearylthiodipropionát). Výsledný polymer měl IT 34,1 g/10 minut.

Příklad 4

Bylo postupováno jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že bylo použito 0,05 dílu fenolického stabilizátoru (2,6-diterc-butyl-4-metylfenol), 0,1 dílu fenolického stabilizátoru (pentaerytritol-tetra-[(4-hydroxy-3,5-di-tercbutylfenol) propionát]) 0,05 dílu sekundárního sirného antioxidantu (distearylthiodipropionát), 0,15 dílu stearátu vápenatého. Výsledný polymer měl IT 35,8 g/10 minut.

Příklad 5

Bylo postupováno jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že bylo použito 0,1 dílu fenolického stabilizátoru (2,6-diterc-butyl-4-metylfenol), 0,55 dílu sekundárního sirného antioxidantu (distearylthiodipropionát), 0,28 dílu světelného stabilizátoru (2-hydroxy-4-n-oktyloxybenzofenon, komerční název Cyasorb UV 531), 0,15 dílu stearátu vápenatého a 0,06 dílu organického peroxidu (2,5 dimetyl-2,6-(ditercbutylperoxy) hexan). Výsledný polymer měl IT 11,7 g/10 minut.

Příklad 6

Bylo postupováno jako v příkladu 5, avšak s tím rozdílem, že bylo použito navíc 0,1 dílu dalšího fenolického stabilizátoru II, 0,1 dílu sekundárního sirného antioxidantu (distearylthiodipropionát) a stejně jako v příkladu 5 0,28 dílu světelného stabilizátoru (2-hydroxy-4-n-oktyloxybenzofenon, komerční název Cyasorb UV 531). Výsledný polymer měl IT 10,9 g/10 minut.

Příklad 7

Bylo postupováno obdobně jako v příkladu 6, avšak s tím rozdílem, že namísto fenolického stabilizátoru I

bylo použito pentaerytritol-tetra-

(4-hydroxy-3,5-ditercbutylfenol) propionátu v množství 0,1 dílu. Výsledný polymer měl IT 11,5 g/10 minut.

Příklad 8

Bylo postupováno obdobně jako v příkladu 6, avšak s tím rozdílem, že namísto světelného stabilizátoru (Cyasorb UV 531) byl použit světelný stabilizátor na bázi stéricky bráněných aminů (HAL S) komerčního názvu Chimassorb 944 a bylo použito 0,08 dílu organického peroxidu (2,5 dimetyl-2,6-(ditercbutylperoxy) hexanu. Výsledný polymer měl IT 22,3 g/10 minut.

Příklad 9

Bylo postupováno jako v příkladu 6, avšak s tím rozdílem, že jako světelného stabilizátoru bylo použito synergické směsi světelných stabilizátorů a to 0,15 dílů 2,4-di-tercbutylfenyl-(3,5-ditercbutyl-4-hydroxy) benzoátu, komerční název Tinuvin 120, 0,10 dílu 2-(2'-hydroxy-3,5'-ditercbutylfenyl)-5-chlorbenzotriazolu, komerční název Tinuvin 327. Výsledný polymer měl IT 11,9 g/10 minut.

Výsledky příkladů 1 až 9 jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1

Hmotnostní díly složek stabilizačního systému													
Číslo příkladu	Hmotnostní díly Luperoxu 101	Hmotnostní díly stea- rátu vápennatého	Antioxidant AO - 4	Chemantox AO - 49	Irganox 1010	DSTDP	Cyasorb UV 531	Chimassorb 944	Tinuvin 120	Tinuvin 327	Index toku taveniny g/10 minut	IP ₁₅₀ den	IP _{XEN} h
1	0,1	0,15	0,1			0,55					35,6	8	670
2	0,1	0,15	0,05	0,1		0,05					35,6	35	882
3	0,1	0,15	0,05	0,1		0,1					34,1	64	910
4	0,1	0,15	0,05		0,1	0,05					35,8	58	760
5	0,06	0,15	0,1			0,55	0,28				11,7	4	1939
6	0,06	0,15	0,1	0,1		0,1	0,28				10,9	52	2090
7	0,06	0,15	0,1		0,1	0,1	0,28				11,5	50	1887
8	0,08	0,15	0,1	0,1		0,1		0,28			22,3	61	2763
9	0,06	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1			0,15	0,1	11,9	69	1230

Luperox 101 = 2,5-dimetyl-2,6-(ditercbutylperoxy)hexan

Antioxidant AO-4 = 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol

Chemantox AO-49 = 2,6-dimetyl-4-[dodeka/propen/-yl] fenol

Irganox 1010 = pentaerytritol-tetra-[(4-hydroxy-3,5-ditercbutylfenol)propionát]

DSTDP = distearylthiodipropionát

Cyasorb UV 531 = 2-hydroxy-4-n-oktyloxybenzofenon

Chimassorb 944 = světelný stabilizátor na bázi stericky bráněných aminů

Tinuvin 120 = 2,4-ditercbutylfenyl(3,5-ditercbutyl-4-hydroxy)benzoát

Tinuvin 327 = 2-(2'-hydroxy-3,5'-ditercbutylfenyl)-5-chlorbenzotriazol

Z materiálů připravených podle příkladů 5 až 9 byla připravena vlákna. Byl použit zvlákňovací stroj s průměrem válce 30 mm s teplotou zón 270, 270, 270, 270 °C a teplotou zvlákňovací hlavy rovněž 270 °C. Zvlákňovací hlava s 33 tryskami o průměru 0,5 mm, odtahová rychlost 400 m/min. Výsledné vlákno mělo jemnost 6,4 dtex.

Pro srovnání bylo připraveno vlákno i z polypropylenového granulátu s IT 9,8 g/10 minut, obsahujícího 0,1 dílu fenolického stabilizátoru (AO - 4), 0,55 dílu sekundárního sirného antioxi-dantu (DSTDP), 0,28 dílu světelného stabilizátoru (Cyasorb UV 531) a 0,15 dílu stearátu vápenatého (v tabulce bude označováno "srovnávací vlákno"). Použité názvy surovin jsou specifikovány v příkladech 1 až 9. Při zvlákňování byly oproti výše uvedeným změněny pouze teploty a to takto: 310, 315, 315, 315 °C a hlava 310 °C.

Pevnosti vyrobených vláken a jejich pokles po ozáření v Xenotestu uvádí následující tabulka:

Příklad přípravy materiálu	Pevnost vlákna cN/dtex	Pokles pevnosti po 920 hod. v Xenotestu, %
5	3,1	60
7	2,9	74
6	3,2	49
8	3,2	18
9	3,1	8
"srovnávací vlákno"	3,2	68

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

229 766

Způsob výroby polypropylenů pro vlákna, řízenou degradací iniciovanou organickými peroxidy v přítomnosti stabilizačního systému obsahujícího fenolický antioxidant, estery kyseliny thiodipropionové, světelné stabilizátory a zpracovatelské přísady, vyznačený tím, že polypropylen s indexem toku 0,1 až 10g/10min se stabilizuje před degradací, probíhající v extrudru při teplotě 180 až 280°C se střední pobytovou dobou 200 až 1000 sekund, 0,05 až 0,3 hmotnostními díly fenolických stabilizátorů, z nichž je nejméně 1/3 a nejvíce 2/3 tvořeno fenolickými stabilizátory na bázi stericky nechráněného fenolu například 2,6 dimetyl-4-[dodeka/propen/-yl] fenol, 0,05 až 0,55 hmotnostními díly esterů kyseliny thiodipropionové a 0,1 až 0,5 hmotnostními díly světelných stabilizátorů na 100 dílů degradovaného polyelefinu.