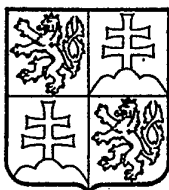


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

274 520

(21) PV 5281-88.X
(22) Přihlášeno 25 07 88

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 08 F 110/06,
C 08 F 8/50

(40) Zveřejněno 12 07 90
(45) Vydáno 30 09 92

(75) Autor vynálezu

POSPÍŠIL LADISLAV RNDr., BRNO,
ŠULA KAREL ing., VELKÉ MEZIRŘÍČÍ,
STUBLEY ZDENĚK, BRNO,
OTTIS JIŘÍ ing, MOST,
ŠULC ZDENĚK ing., JANOV,
PEŠTA PAVEL ing., LITVÍNŮV

(54)

Způsob výroby vysokotekutého polypropylenu

(57) Polypropylen s vysokou tekutostí, vysokou rychlostí krystalizace taveniny a antistatickou úpravou se vyrábí odbouráním polypropylenu s výchozím indexem toku 1 až 6,5 g/10 min., iniciovanou peroxidy v přítomnosti 0,3 až 1 % hmot. kysličníku křemíčitého se specifickým povrchem větším než 150 m²/g. Degradace je řízena přítomností 0,8 až 35 molů, vztaženo na moly peroxidu, difosfitu nebo difosfonitu, jejichž atomy fosforu jsou stericky odděleny.

Vynález se týká způsobu výroby polypropylénu (dále bude používáno označení PP) určeného pro vstřikování, a to zvláště výrobků složitých, tenkostěnných a s velkým poměrem délky toku k tloušťce stěny. Pro tento účel jsou zvláště výhodné tzv. odbourané typy PP, připravené z typů připravených polymeračně.

Postupy radikálové degradace PP jsou popsány například v japonském patentu JA č. 5 1135 996 či belgickém patentu BE č. 806 669.

V autorském osvědčení č. 229 766 je popsána výroba vysokotekutého polypropylenu řízenou degradací polypropylenu iniciovanou organickým peroxidem za přítomnosti stabilizačního systému obsahujícího fenolické antioxidanty, z nichž alespoň jednu třetinu tvoří stabilizátory na bázi stericky nebráněného fenolu nebo jejich kombinace s estery kyseliny thiodipropionové nebo estery kyseliny fosforité.

Houževnatost vysokotekutého polypropylenu se dále zvýší, jestliže se podle autorského osvědčení č. 233 523 degraduje polypropylen obsahující alespoň 20 hmot. dílů polymeru s indexem toku (dále jen IT) nižším než 2 g/10 min.

Pro některé vstřikovací aplikace, jako je výroba tenkostěnných obalů se silou stěn pouze několik desetin mm, je nutno zajistit i vysokou rychlost krystalizace (důvodem je tendence k co nejkratšímu vstřikovacímu cyklu) a v řadě aplikací i extrémní čírost výstřiku.

Pokud zvyšujeme extrémně IT, může dojít ke zpomalení krystalizace. Je známo, že tuto nepříznivou vlastnost je ovšem možno ovlivnit nukleací, kdy přidavkem látek zvaných nukleační činidla lze zvýšit počet nukleačních center, a tak i celkovou rychlost krystalizace polymeru. Pro tento účel jsou známa použití solí kyseliny benzoové či jejich derivátů (popsáno například v US patentu č. 4 184 026).

V současné době jsou hojně používány různé deriváty sorbitolu, což je popsáno například v US patentu č. 3 207 735 a 3 207 337.

Je známo i použití jemně disperzního kysličníku křemičitého (JA patent č. 7 018 747 a 7 058 747). Toto činidlo je výhodné chemicky interním charakterem a absencí zápachu či zhoršování barvy polymeru.

Překročení určitých koncentrací těchto látek ovšem může vést k takovým změnám ve vlastnostech materiálu (snížení houževnatosti), které nejsou aplikačně žádoucí. Snahou je pomocí nukleačních činidel eliminovat snížení rychlosti krystalizace dané vysokým stupněm odbourání při řízené degradaci, případně přítomnosti dalších látek (např. antisoli), a zároveň nedopustit nepříznivý vliv na řízenou degradaci a na mechanické vlastnosti.

V celé řadě aplikací PP, zvláště při výrobě fólií a obalů, je další nepříznivou vlastností PP jeho nízká elektrovodivost, tendence k tvorbě elektrostatického náboje. To vede k přitahování prachových částic a tím ke špinění výrobku. Mohou se vyskytovat i potíže při manipulaci s nabitými sáčky či miskami. Pro eliminaci tohoto jevu jsou aplikována antistatika a buď vnější (nanášená na hotový povrch výrobku), či vnitřní (zpracovaná do hmoty a migrují na povrch výrobku).

V patentové literatuře je popsána řada látek s antistatickým účinkem. Vedle vysokomolekulárních polárních látek jsou to především amidy a estery mastných kyselin, které jsou snadno dostupné. Problémem výběru vhodného antistatika pro odbourané typy PP je, že tyto látky snadno reagují s iniciátory degradace (peroxydy) za tvorby barevných produktů.

Ve většině aplikací PP na výrobu obalů je jedním z důležitých požadavků minimální žlutost materiálu.

Tuto vlastnost ovlivňuje jak proces granulace, tak především aditivační systém. V něm mají rozhodující vliv stabilizátory fenolického charakteru, podléhající při zpracování reakcím vedoucím k tvorbě barevných, převážně žlutých sloučenin. V řadě běžných aplikací vstřikovacího typu či při výrobě vláken (zde je použití přírodního pigmentu PP minimální)

jsou fenolické stabilizátory úspěšně používány, zvláště kombinace stericky bráněných a nebráněných fenolů, jak je popsáno v již zmíněných čs. autorských osvědčeních č. 229 766 a 233 523. Pokud chceme připravit materiál na speciální, úzce vymezený účel, jakým je vstříkování tenkostěnných obalů, musí splňovat současně celou řadu vzájemně i protichůdných požadavků. Tím je míněn kompromis mezi vlastnostmi a tekutostí, vstupní surovinou a žlutostí a mnohé jiné.

Právě otázka žlutosti znemožňuje již zmíněné použití fenolických stabilizátorů při výrobě odbouraných typů PP.

Použití výšemolekulárních surovin vede i u odbouraných typů PP k dobrým mechanickým vlastnostem, jak bylo již dříve popsáno v čs. autorském osvědčení č. 233 523. Takové vstupní suroviny ovšem k dosažení dané úrovně IT potřebují vyšší dávky iniciačního peroxidu, což vede jak k vyšší míře bočních nežádoucích reakcí s ostatními aditivami, tak k zvýšení obsahu těkavých látek v granulátu.

Úkol nalézt podmínky řízené degradace PP vedoucí k bezbarvému antistatickému produktu s vysokou rychlostí nukleace se podařilo nalézt při postupu podle vynálezu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby vysokotekutého polypropyleny degradací polypropyleny iniciovanou peroxidem a řízenou stabilizačním systémem na bázi sloučenin fosforu, při kterém se polypropylen s výchozím indexem toku 1 až 6,5 g/10 min. degraduje peroxidem v přítomnosti 0,8 až 35 molů difosfitu a nebo difosfonitu, jejichž atomy fosforu jsou stericky odděleny, vztaženo na moly peroxidu, a 0,3 až 1 % hmot. monoglyceridů mastných kyselin a 0,1 až 0,5 % hmot. kysličníku křemičitého se specifickým povrchem větším než 150 m²/g, vztaženo na degradovaný polypropylen.

Stabilizátory obsahující fosfor, obvykle ve formě fosfitů, jsou známy jako účinné stabilizátory pro polyolefiny, i když podrobný mechanismus jejich účinku není detailně objasněn.

Jejich účinnost závisí na struktuře, všechny jsou však známy jako účinné rozkladače hydroperoxidů.

Je předpokládán účinek i jako dezaktivátory kovů, které jinak působí v polyolefinech jako katalyzátory oxidace.

Původní typy fosfitových stabilizátorů jsou estery kyseliny fosforité obsahující v jedné molekule pouze jeden atom fosforu. Jejich příkladem je trisnonylfenyl-fosfit nebo tris/2,4-di-tercbutylfenyl/fosfit.

Jistou nevýhodou fosfitů, ovšem v závislosti na jejich struktuře, je hydrolyza. Tuto vlastnost lze ovlivnit (příznivě) jak substitucí fenolické složky fosfitu, tak vhodným spojením dvou atomů fosforu v jedné molekule za tvorby difosfitů či difosfonitů.

Kromě vysoké účinnosti jako zpracovatelský stabilizátor, vyznačují se fosfity i synergickým účinkem ve vztahu k světelným stabilizátorům a významně přispívají k zamezení tvorby nežádoucích barevných změn polymeru, u PP charakterizováno obvykle stupněm žlutosti.

Mohlo by se tedy zdát, že stabilizátory obsahující v molekule fosfor jsou ideálními, všestranně použitelnými stabilizátory pro zpracování polyolefinů a otázka jejich struktury či vztah k ostatním aditivám v systému jsou záležitostmi podružnými. Pokud pracujeme s takovými systémy, kde v samotném procesu primárního zpracování (granulace) záměrně provádíme radikálově iniciované reakce, otázka antagonistického působení látek iniciujících a fosfitů jako látek s radikály reagujících je mimořádně významná. Příkladem takových záměrně prováděných reakcí je již v úvodu zmíněná řízená degradace PP iniciovaná radikály vznikající rozpadem organických peroxidů. V tomto případě jednoduché fosfity vstupují negativně do procesu tím způsobem, že reakcí s iniciátorem snižují jeho účinnost. Výsledkem je to, že k dosažení žádaného IT je nutné použít vyšší koncentraci iniciačního peroxidu.

Při použití difosfitových či difosfonitových stabilizátorů obsahujících stericky oddělené atomy fosforu bylo však s překvapením zjištěno, že je u nich (použity ve stejné koncen-

traci jako jednoduché fosfity) nežádoucí reakce potlačena a je dosahováno (při stejné koncentraci iniciátorů) vyšších finálních IT odbouraného PP. Vysoký stabilizační účinek při primárním i sekundárním zpracování odbouraného PP je ovšem při použití difosfitů zachován.

Stérickým oddělením atomů fosforu je míněna struktura, kde v molekule jsou atomy fosforu odděleny skupinou atomů obsahující alespoň jeden atom uhlíku a vytvářející kruhy. Jako příklady difosfitů se stéricky oddělenými atomy fosforu lze uvést tetrakis (2,4-diterc.butylfenyl) 4,4'-bifenylendifosfit, distearyl pentaerytritol difosfonit a bis (2,4 diterc.butylfenyl) pentaerytritol difosfonit. Pro antistatickou úpravu polymerů jsou nejčastěji používány oxyalkylované alkyl aminy, kde oxyalkyl je obvykle oxyetyl. Známo je použití oxyetylovaných amidů, alkoholů a mastných kyselin (P. Čaučík a kol. "Příspěvy do plastov", kapitola 5, str. 296 až 344, Alfa Bratislava 1985).

Další významnou skupinu tvoří estery glycerínu a vyšších mastných kyselin (C 12-16). Pro použití jako antistatika je nutno užít monoester. Jeho směs s glycerínem pro antistatickou úpravu je popsána například v patentu DE č. 2 153 438. Autorské osvědčení č. 236 037 uvádí pro antistatickou úpravu PP použití reakčního produktu glycerinu a mastných kyselin s lojem s obsahem minimálně 60 % monoglyceridů. Výhodou těchto látek je to, že se jedná v podstatě o produkt blízký přírodním látkám, tudíž představující minimální hygienické nebezpečí.

Nukleační účinek jemně disperzního kysličníku křemičitého určuje jeho vysoký specifický povrch (řádově 100 m²/g) a porezita (řádově jednotky cm³). V pórech činidla zbytky polymeru mohou přežívat proces tavení a při ochlazení taveniny se již při nízkém podchlazení stávají nukleačními centry. Přípravu odbouraného PP podle vynálezu lze provést v jedno či dvoušnekových extruderech konstruovaných tak, aby zaručovaly dobrou homogenitu materiálu a za teplot obvyklých pro zpracování PP (190 až 270 °C). Výchozí surovinou může být PP ve formě prášku či granulí, přičemž granulát může obsahovat celý stabilizační systém nebo jeho část. Suroviny použité v příkladech jsou specifikovány takto:

Polymery

Polymer I homopolymerní izotaktický PP s IT 0,4 g/10 min
 Polymer II homopolymerní izotaktický PP s IT 1,1 g/10 min
 Polymer III homopolymerní izotaktický PP s IT 4,5 g/10 min
 Polymer IV homopolymerní izotaktický PP s IT 8 g/10 min
 Polymer V homopolymerní izotaktický PP s IT 6,5 g/min

Nukleační činidla (dále používána zkratka NA)

NA I

SiO₂ se specifickým povrchem 60 m²/g

NA II

SiO₂ se specifickým povrchem 150 m²/g

NA III

SiO₂ se specifickým povrchem 350 m²/g

NA IV

kyselina benzoová

NA V

kyselina ftalová

Antistatická činidla (dále bude používána zkratka AA)

AA I

etoxylovaný alkyl amin, komerční produkt Hostastat FA 14 (Hoechst, NSR)

AA II

kondenzát mastných kyselin a trietanolamínu, komerční produkt Tribustol LT (Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Ústí n. Labem)

AA III

kondenzační produkt glycerinu a mastných kyselin, obsahující nejméně 90 % monoglycerolů, komerční produkt Polynol A Extra, Severočeské tukové závody, Ústí n. Labem

StabilizátoryI

2,6-ditercbutyl - 4 metylfenol

II

2,6-dimetyl - 4 - dodekapropylfenol

III

tetrakis (2,4-ditercbutyl fenyl) 4,4'-bifenylendifosfit

IV

distearyl pentaerytritoldifosfonit

V

bis (2,4-ditercbutylfenyl)pentaerytritoldifosfonit

VI

tris (2,4-ditercbutylfenyl)fosfit

Peroxid

Ve všech případech byl použit 2,5-dimetyl-2,5 ditercbutylperoxyhexan (dále bude používáno označení PI).

Pomocné látky

Ve všech příkladech byla použita pomocná látka stearát vápenatý (dále jen CST).

Z materiálů připravených podle receptur uvedených v tabulce 1 byla připravena tělesa pro měření mechanických vlastností. Tělesa byla připravena lisováním za teploty 230 °C a před měřením kondiciována 14 dnů při teplotě 21 ± 1 °C.

Měření bylo prováděno podle následujících československých norem nebo dále specifikovaných postupů:

ČSN 64 0605 - Zkouška tahem plastů

Upřesnění: lisované těleso, rychlost 50 mm/min, typ zkušebního tělesa č. 2 (zmenšení 1/5 tloušťka 1 mm).

ČSN 64 0612 - Stanovení rázové a vrubové houževnatosti plastů metodou Charpy

Upřesnění: zkušební těleso č. 3, vrub typu A, rychlost kyvadla v okamžiku nárazu 2,9 m/s.

Rázová houževnatost v tahu - zkouška je prováděna podle normy DIN 53 448 - Schlagversuch modifikované takto:

1. Zkušební těleso jako pro zkoušku tahem plastů (viz výše)
2. Zkušební přístroj Donstat N upravený, zdvih kladiva 90 °.

Měření žlutosti

Stanovení žlutosti bylo prováděno podle ČSN 64 3050 článek 25. (metoda smluvních standardů).

Těkový podíl

Stanovení bylo prováděno podle ČSN 64 0227, čl. 27.

Poločas vybíjení povrchového náboje

Poločas vybíjení povrchového náboje byl měřen na přístroji Polystat 1, v němž měřený vzorek je nabíjen korónovým nabíječem. Měřenou veličinou je povrchový potenciál (V) jsoucí k náboji ve vztahu $Q = C \cdot V$, kde C je kapacita. Poločasem vybíjení náboje je čas, za který klesne povrchový potenciál na 1/2 své původní hodnoty. Vzorky byly připravovány vstřikováním (desky o tloušťce 1 mm) a byly před měřením kondiciovány 4 dny v prostředí s relativní vlhkostí 56 %.

Ve všech příkladech byly materiály vyrobeny na takto specifikovaném zařízení: jednošnekový extruder s poměrem délky (L) ku průměru (D) rovnému 20 a kompresním poměrem 4/1. Otáčky šneku byly 80 ot/min. Teploty v jednotlivých pásmech (od násypky) byly, není-li jinak uvedeno, 210, 220, 220 °C a teplota trysky 210 °C. Ve všech příkladech bylo k 100 dílům přidáno 0,05 dílu CST.

Z uvedených příkladů je zřejmé, že

1. Použití surovin se vstupním IT nižším než 1 g/10 min výrazně zvyšuje těkavý podíl.
2. Použití antistatika na bázi monoglyceridů mastných kyselin v kombinaci s nukleací pomocí SiO_2 vede k produktům s relativně nízkou žlutostí, rychlou krystalizací, rychlým vybíjením povrchového náboje, dobrými mechanickými vlastnostmi.
3. Použití fosfonitových stabilizátorů se stericky oddělenými atomy fosforu vede k dalšímu zlepšení žlutosti při nízké spotřebě peroxidu.

Příklady

	1	2	3	4	5	6	7
1. Polymer druh	I	II	III	IV	II	II	II
2. Stabilizátor (druh/díly)	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15
3. Stabilizátor (druh/díly)	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07
4. Stabilizátor (druh/díly)							
5. Nukleační činidlo (druh/díly)					NA III/0,1	NAIII/0,2	NAII/0,5
6. Antistatické činidlo (druh/díly)							
7. Peroxid (druh)	0,16	0,11	0,05	0,02	0,11	0,11	0,11
8. mez kluzu (MPa)	35,2	34,7	34,9	35,1	37,3	38,9	39,7
9. RHT (kJ/m^2)	112	94	85	55	84	67	40
10. τ 1/2 (min) 135 °C	34	40	29	23	36	10	8
11. Žlutost (stupeň)	C	C	C	C	C	C	C
12. Těkavý podíl (%)	0,18	0,14	0,11	0,11	0,14	0,14	0,14
13. IT (g/10 min)	27	27	24	26	28	28	28
14. Poločas vybíjení povrchového náboje (s)	1 200	1 200	1 200	1 200	1 200	1 200	1 200

	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1. III	I	III	III	II	II	III	III	II	
2. I/0,13	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15
3. II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07
4.									
5. NAIII/0,2				NAIII/0,1	NAIII/0,2	NAIII/0,4	NAIII/0,5	NAIII/0,4	
6. AAIII/0,4	AAIII/0,3	AAIII/0,7	AAIII/0,6	AAIII/0,6	AAIII/1,0			AAIII/1,0	
7. 0,05	0,16	0,05	0,05	0,11	0,11	0,05	0,05	0,11	
8. 36,7	33,1	33,4	32,6	34,1	33,5	33,2	38,8	31,9	
9. 66	128	87	91	100	93	81	58	84	
10. 8	60	55	75	54	44	39	8	35	
11. C	C	C	C	C	C	C	C	C	
12. 0,11	0,20	0,13	0,14	0,17	0,17	0,17	0,11	0,19	
13. 27	26	27	26	25	24	24	26	24	
14. 1 200	300	410	90	120	150	40	1 200	30	

	17	18	19	20	21	22	23	24	25
1.	II	II	II	II	II	V	II	II	II
2.	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15	I/0,15	V/0,075	V/0,075	III/0,075	I/0,15
3.	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07	II/0,07				II/0,07
4.									V/0,075
5.	NAIV/0,2	NAV/0,2	NAIII/0,2	NAIII/0,2	NAIII/0,2	NAIII/0,2	NAIII/0,2	NAIV/0,2	NAIII/0,2
6.	AAIII/0,6	AAIII/0,6	AAII/0,9	AAI/0,9	AAI/0,9	AAIII/0,6	AAII/0,9	AAII/0,9	AAI/0,9
7.	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,03	0,11	0,11	0,11
8.	33,9	34	33,5	33,2	33	33,2	33,1	33	33,3
9.	89	85	88	86	91	80	90	91	87
10.	38	35	65	70	55	30	65	55	70
11.	C	C	D	D	D	A	C	C	C
12.	0,17	0,16	0,20	0,21	0,20	0,06	0,20	0,20	0,20
13.	25	26	23	23	23	25	24	24	23
14.	180	200	530	300	500	160	450	500	300

	26	27	28	29	30	31	32	33	34
1.	I	II	II	II	II	II	II	III	III
2.	I/0,15	I/0,15	I/0,15	VI/0,075	V/0,15	V/0,17	V/0,02	V/0,15	V/0,17
3.	II/0,07	II/0,07	II/0,07						
4.									
5.	NAIII/0,2	NAIII/0,4	NAI/0,5	NAIII/0,2	NAIII/0,2	NAIII/0,2	NAIII/0,2	NAIII/0,2	NAIII/0,2
6.	AAIII/0,6	AAIII/1	AAIII/1	AAIII/0,9	AAIII/0,9	AAIII/0,9	AAIII/0,9	AAIII/0,9	AAIII/0,9
7.	0,16	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,02	0,02
8.	329	31,8	32,2	33	33,2	33,4	32,9	33,5	33,7
9.	102	83	79	96	95	97	92	97	98
10.	40	55	65	55	55	55	55	55	55
11.	C	C	C	B	B	B	B	B	B
12.	0,23	0,13	0,22	0,20	0,20	0,20	0,20	0,16	0,16
13.	24	23	23	21	21	17	27	15	13
14.	150	40	50	70	80	80	80	70	70

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby vysokotekutého polypropylenu degradací polypropylenu iniciovanou peroxidem a řízenou stabilizačním systémem na bázi sloučenin fosforu, vyznačený tím, že polypropylen s výchozím indexem toku 1 až 6,5 g/10 minut se degraduje peroxidem v přítomnosti 0,8 až 35 molů difosfitu a nebo difosfonitu, jejichž atomy fosforu jsou stericky odděleny, vztaženo na moly peroxidu, a 0,3 až 1 % hmot. monoglyceridů mastných kyselin a 0,1 až 0,5 hmot. % kysličníku křemičitého se specifickým povrchem větším než 150 m²/g, vztaženo na degradovaný polypropylen.