



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

219652

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(22) Prihlášené 01 10 80

(21) (PV 6615-80)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 01 12 85

(51) Int. Cl.³
C 08 L 23/12

(75)

Autor vynálezu

KALOFOROV NIKOLA ing. CSc, BRATISLAVA

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

Predmetom vynálezu je spôsob zlepšenia a regulovania reologických, stabilizačných, poprípade orientačných vlastností ako i kryštalinity polypropylénu a jeho zmesí.

Tento spôsob sa vyznačuje tým, že k polypropylénu sa pridá 0,02 až 0,25 % s výhodou 0,02 až 0,15 % poly(etylén) oxid s molekulovou hmotnosťou 75 000 až 5 000 000 s výhodou 100 000 až 900 000 so širokou, ako aj úzkou distribúciou molekulových hmotností, poprípade zmes 0,1 až 0,3 % poly(etylén) oxidu s 0,1 až 0,5 % s výhodou 0,3 až 0,4 % stearánu zinočnatého, všetky koncentrácie vypočítané na polymér, pri pomiešaní do práškoveho polypropylénu pred zhotovením pigmentových koncentrátov s výhodou pri použití turbulentnej rýchlomiešačky. Po dobrom mechanickom zmiešaní polypropylénu s vyššie uvedenými činidlami ako aj s 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.

Predmet vynálezu je zmes na báze polypropylénu s regulovateľnými reologickými, stabilizačnými, poprípade orientačnými i kryštalickými vlastnosťami ktorá obsahuje malé množstvá poly(etylén) oxidu, poprípade zmes poly(etylén) oxidu so stearánom zinočnatým.

Modifikácia reológie polypropylénu ako aj jeho zmesi s pigmentami a s ďalšími ingredienciami je efektívna pre zľahčenie a zrýchlenie spracovateľnosti týchto polymérov. Veľký počet pigmentov sa podieľa na tokových vlastnostiach taveniny hlavne zvyšovaním jej viskozity, teda ako brzdiaci element, čo znamená, že pre dosiahnutie správnej viskozity treba vyššie teploty. V posledných 10–15 rokoch sa objavil veľmi obmedzený počet prác, ktorý poukazuje na väčší alebo menší vplyv mikropriedávok niektorých jednotlivých látok na zvýšenie tekutosti tavením čistých polyolefínov. Tento vplyv bol vysvetlený ako výsledok vzájomného pôsobenia nízkomolekulových prídavkov s nadmolekulovými štruktúrami polymérov v taveninách. Podľa týchto prác vzájomného pôsobenia prídavkov so štruktúrnymi elementami čistých polyolefínov sa realizuje pri rozpúšťaní polyméru s prídavkom v spoločnom rozpúšťadle s ich nasledujúcim oddeľovaním z roztoku, ale len ťažké, ako výsledok mechanického zmiešania, aj keď zmiešanie je veľanásobné a veľmi intenzívne (G. P. Andrianová, N. F. Bakeev, p. V. Kozlov, Vysokomolekuljarnye soedinenija, 1971, A 13, № 2, str. 266–275).

V literatúre, vrátane aj patentovej chýbajú údaje o modifikácii a regulovaní súčasne dvoch, poprípade viac vlastností polypropylénu a to takých žiadúcich ako je tekutosť taveniny, tepelná stabilita poprípade orientácia a kryštalinita pri účinku malých množstiev pridaných látok ako sú poly(etylén) oxid a zmes poly(etylén) oxidu so stearánom zinočnatým. Je známe to, že zo všetkých polyolefínov polypropylén je najmenej odolnejší proti oxidácii a termodeštrukcii. Pri hrubostenných výrobkoch a vláknach s hrubými titrami často sa pozorujú nejednorodé štruktúrne formácie. Preto sa pridávajú modifikátory, ktoré zabezpečujú homogénnu štruktúru v priereze skúmaného materiálu. Táto homogennosť štruktúry je zvlášť potrebná pri vyšších titroch, kde len za pomoci chladenia môže dôjsť k vytvoreniu rozdielnej štruktúry medzi povrchom a stredom vlákna. Pri príprave štruktúrne stálych a do určitej miery elastických konečných vlákien a fólií sa vyžaduje kompromis medzi snahou získať vysokú a stálu orientáciu, pri ktorej je znížená pohyblivosť molekúl a snahou získať elastické vlastnosti, kde je pohyblivosť molekúl zväčšená. Zatiaľ nie sú použité malé množstvá poly(etylén) oxidu alebo zmesi poly(etylén) oxidu so stearánom zinočnatým na zlepšenie a regulovanie reologických, stabilizačných, poprípade orientačných vlastností ako i kryštalinity polypropylénu a jeho zmesi s ingredienciami, bežne používanými pri príprave vlákien a ďalších výrobkov.

Navrhovaná zmes na báze polypropylénu podľa tohto vynálezu sa vyznačuje tým, že na 100

hmotnostných podielov polypropylénu obsahuje 0,02 až 0,25 podielov s výhodou 0,02 až 0,15 podielov poly(etylén)oxidu s molekulovou hmotnosťou 75 000 až 5 000 000 s výhodou 100 000 až 900 000 so širokou ako aj úzkou distribúciou molekulových hmotností, poprípade zmes 0,1 až 0,3 podielov poly(etylén) oxidu s 0,1 až 0,5 podielov s výhodou 0,3 až 0,4 podielov stearánu zinočnatého. Poly(etylén) oxid ako aj jeho zmesi so stearánom zinočnatým pri prevádzkových podmienkach sa majú pridávať do práškoveho polypropylénu pred zhotovením pigmentových koncentrátov pri použití turbulentnej miešačky. Ďalej je možnosť prídania aditíva buď pred homogenizáciou vo forme granulovaného koncentrátu pripraveného do práškoveho polypropylénu, poprípade ako čistá látka alebo pred granuláciou polyméru. Zmiešanie aditíva s polypropylénom a jeho zmesami je odskúšané v prevádzkových zmiešovacích zariadeniach za bežných podmienok. Potom sa zmes taví v taviacom zariadení a tvaruje. Teplota tavenia je 190 až 415 °C. Tavné indexy sa stanovili na plastomeri Gotfert podľa normy. Tepelná stabilita polypropylénu sa posudzovala zo stanovených hodnôt indexu degradability. Stupeň kryštalinity bol stanovený flotačnou metódou a orientácia metódou optického dvojlomu.

Ako výhoda vyššie uvedeného vynálezu sa javí použitie prídavkov v malých množstvách prístupných, lacných a netoxických látok ako sú poly(etylén) oxid, poprípade zmes poly(etylén) oxidu so stearánom zinočnatým pre zlepšenie a regulovanie tekutosti taveniny, tepelnej stability, poprípade orientácie a kryštalinity polypropylénu a jeho zmesi, ktoré majú aplikačný význam. Pritom vyššie uvedené malé množstvá poly(etylén)oxidu alebo jeho zmesi so stearánom zinočnatým sú schopné pôsobiť v širokom rozsahu teploty, čo poukazuje na stálosť ich účinku. Ďalej zmeny tekutosti taveniny, tepelnej stability a orientácie polyméru sú prudké a neaditívne na pridaných malých množstvách poly(etylén)oxidu. Pri určitých malých množstvách poly(etylén)oxidu v polypropyléne podľa vyššie uvedeného vynálezu nastáva vzájomné spolupôsobenie týchto zložiek, ktoré je vyššie ako súčet pôsobení jednotlivých látok na vyššie uvedené vlastnosti. Preto okrem pôsobenia medzištruktúrnej a štruktúrnej plastifikácie v zmesi podľa vyššie uvedeného vynálezu je aj nový účinok – synergizmus poly(etylén)oxidu s polymérom, poprípade aj s ďalšími zložkami polymérneho systému, ktorý dodatočne zvyšuje neaditivita v tekutosti taveniny a súčasne sa zlepšuje tepelná stabilita, poprípade sa zvyšuje orientácia a mení kryštalinita. Výrazné zvyšovanie tekutosti taveniny umožňuje zlepšenie zvlákňovacieho procesu a vôbec tvarovanie výrobkov, rozširuje sa teplotný interval ich spracovania a to najmä v žiadúcich nižších teplotách. Ako dodatočná výhoda pri použití poly(etylén)oxidu je zníženie potrebnej energie zvlákňovacieho zariadenia. Ďalšia výhoda vyššie uvedeného vynálezu je prístupný, jednoduchý a ekonomický postup, po-

užívajúci mechanické miešanie a tavenie – bežné pracovné stupne pri príprave vlákien a plastikárskych výrobkov. Tým sa odstraňuje ťažko realizovateľný, neekonomický a nehygienický postup, pri ktorom sa používajú veľké množstvá rozpúšťadla pre rozpúšťanie veľkého množstva polyolefínu pre jeho dobré zmiešanie s činidlom s nasledujúcim zrážaním polyméru. Preto aj pre ďalšie už uvedené výhody je zmes podľa vyššie uvedeného vynálezu technicky výhodnejšia.

Príklad 1

Sledovala sa účinnosť samotného poly(etylén)oxidu s molekulovou hmotnosťou 600 000 (A) ako i kombinácie (A) so stearánom zinočnatým (B) v zmesi s práškovým nestabilizovaným polypropylénom obchodnej značky Tatren HPF 411 – tabuľka 1.

Tabuľka 1

Použitie prídavky v podieloch A	B	Stupeň kryštal- nity v %	Index degrada- bility	Tavný index pri 230 °C v g/10 min
0,00	0,0	58,19	3,2	32,6
0,02	0,0	58,93	2,1	64,3
0,03	0,0	58,93		
0,04	0,0	58,93	2,1	
0,05	0,0	58,93	1,9	73,2
0,06	0,0	60,08		
0,08	0,0	61,84		
0,10	0,0	61,84	1,9	69,8
0,15	0,0		2,0	68,0
0,20	0,0	64,67	2,1	66,1
0,25	0,0	64,67	2,1	65,3
0,20	0,1	58,93		
0,20	0,2	58,93		
0,20	0,3	56,61		
0,20	0,4	56,61		

Získané hodnoty sa porovnávali s hodnotami čistého Tatrenu HPF 411 bez prídavkov – tabuľka 1. Miešanie zmesí sa previedlo v turbulentnej rýchlomiešačke TR-400 pri 600 obrátkach za min v priebehu 5 min. Mechanické miešanie zmesí v laboratórnom mixéri v priebehu 10 min bolo tiež

Tabuľka 2

Poly/etylén/oxid s molekulovou hmotnosťou 600 000 v podieloch	0,00	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Optický dvojlom . 10 ³	1,14	1,26	2,31	3,38	3,21	2,87	2,40
Index degradability	2,3	2,1	2,1	1,9	1,7	2,0	2,1

Vyššie uvedená zmes podľa vynálezu má aplikačný význam pre optimalizáciu vlastností pri príprave spracovateľských polymérnych systémov v tomto čísle polypropylénových vlákien a plastikárskych výrobkov.

uspokojivé. Pomiešaná vzorka sa tavia v extrúderi s priemerom šneku 16 mm a zvlákňovala. Podmienky tavenia a zvlákňovania boli: teplota taviacich zón a zvlákňovacej hlavy 240 °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. Z tabuľky 1 je vidieť, že pri účinku malých množstiev poly(etylén)oxidu je možné značne zvýšiť tekutosť taveniny polyméru a tepelnú stabilitu nestabilizovaného polypropylénu. Pritom najväčšie zvýšenie tekutosti taveniny polyméru odpovedá jeho najväčšej tepelnej stabilite. Vyššie uvedené zmeny dvoch vlastností môžu byť spojené so zvýšením stupňa kryštalinity, napr. pri účinku 0,1 až 0,25 podielov poly(etylén)oxidu a bez zvýšenia stupňa kryštalinity, napr. pri prídavku 0,02 až 0,05 podielov poly(etylén) oxidu. Ďalej je vidieť, že pri prídavku malých množstiev zmesi stearánu zinočnatého a poly(etylén)oxidu je možné mierne potlačiť stupeň kryštalinity polyméru. Vyššie uvedené malé množstvá činidiel pôsobia v širokom rozsahu teploty – od obyčajných teplôt, pri ktorých sa stanovujú kryštalinity až po teploty stanovenia indexu degradability, 280 °C a vyššie – tabuľka 1.

Príklad 2

Obdobný postup ako v príklade 1. Rozdiel je len v tom, že sa hodnotila účinnosť mikromnožstiev samotného poly(etylén)oxidu s molekulovou hmotnosťou 600 000 v rôznych koncentráciách do granulovaného a stabilizovaného polypropylénu obchodnej značky Mosten 55.212 + 0,2 podiely Titan Bayer R-KB-2 + 0,2 podiely trilauryltritiofosfitu a sa miešalo o 5 min viac. Mosten 55.212 bol raz pomletý na mlynčeku Apex s priemerom oka na sitku 1,96 mm. Teplota taviacich zón a zvlákňovacej hlavy bola 300 °C. Táto zvýšená teplota ako aj prítomnosť trilauryltritiofosfitu boli potrebné pre deštrukciu polypropylénu. Získané hodnoty sa porovnávali s hodnotami tejto istej zmesi bez poly(etylén)oxidu – tabuľka 2.

Z tabuľky je vidieť, že v závislosti od koncentrácie poly(etylén)oxidu sa orientácia vyššie uvedeného polymérneho systému môže zvyšovať mierne, do vyšších a potom do vysokých hodnôt. Pritom sa tepelná stabilita polyméru mierne zvyšuje.

PREDMET VYNÁLEZU

Zmes na báze polypropylénu s regulovateľnými reologickými, stabilizačnými, poprípade orientač-

nými i kryštalickými vlastnosťami, vyznačujúci sa tým, že na 100 hmotnostných podielov polypropy-

lénu obsahujú 0,02 až 0,25 podielov, s výhodou 0,02 až 0,15 podielov poly(etylén)oxidu s molekulovou hmotnosťou 75 000 až 5 000 000, s výhodou 100 000 až 900 000, so širokou, ako aj úzkou

distribúciou molekulových hmotností, popřípade zmes 0,1 až 0,3 podielov poly(etylén)oxidu s 0,1 až 0,5 podielov s výhodou 0,3 až 0,4 podielov stearánu zinočnatého.