



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

270 157

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 8/50
C 08 F 110/06

(21) PV 7590-87.N

(22) Prihlásené 22 10 87

(40) Zverejnené 14 11 89

(45) Vydané 27 02 91

(75)

Autor vynálezu

RZYMAN TADEÁŠ ing. CSc., POPRAD
JAVOREK MIROSLAV ing., MENGUSOVCE
ŠANDOVÁ KATARINA ing., POPRAD
BUČKO MILOŠ ing.,
KAŠŠOVIC VRATKO ing. CSc.,
POKOJNÝ JOZEF ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby polypropylénu pre vlákna
riadenou degradáciou

(57) Ekonomicky a technologicky výhodný spôsob výroby polypropylénu pre vlákna riadenou degradáciou iniciovanou organickými peroxidmi za prítomnosti stabilizačného systému pozostávajúceho z 0,02 až 0,3 % hmot. fosfitického antioxidantu na báze pentaeritritolu; 0,02 až 0,3 % hmot. fenolického izokyanurátového vysokomolekulového antioxidantu, pri ktorom sa do práškoveho polypropylénu pred roztavením pridá pevný a kvapalný iniciátor degradácie samostatnými prúdmi v hmotnostnom pomere pevnej a kvapalnej zložky 1:1 až 5:1 a v celkovom množstve 0,01 až 0,15 % hmot., ako aj 0,1 až 0,5 % hmot. svetelných stabilizátorov. Kvapalným iniciátorom je 2,5-dimethyl-2,5-ditercbutylperoxid-hexán a pevným je bis/tercbutylperoxid-izopropyl/benzén.

Vynález sa týka zlepšeného spôsobu výroby polypropylénu pre vlákna riadenou degradáciou iniciovanou organickými peroxidmi za prítomnosti stabilizačného systému obsahujúceho fosfitický antioxidant, fenolický izokyanurátový antioxidant so stericky nebránenou fenolickou skupinou, svetelné stabilizátory a spracovateľské prísady.

Polypropylén pre vlákna sa pripravuje riadenou chemickou degradáciou, napríklad podľa CS AO-229 766. Používa sa pri tom jeden typ dialkylperoxidického iniciátora a stabilizačný systém založený na stericky bránených a nebránených fenoloch. Pridávanie peroxidického iniciátora v kvapalnom skupenstve je výhodné z hľadiska presnosti jeho dávkovania, nevýhodou je však vysoká výrobná cena. Použitie samotného pevného iniciátora je technologicky nevýhodné, nakoľko tento sa pri výrobe polypropylénu pridáva do zmesi ostatných práškových aditív, ktoré sa do hlavného prúdu práškového polypropylénu pridáva jedným spoločným vstupom. Regulácia stupňa odbúrania polyméru je nedokonalá, nakoľko spolu so zmenou koncentrácie pevného iniciátora sa mení koncentrácia pevných prísad pridávaných do polyméru a výsledkom je značná nerovnomernosť vlastností. Aditívny systém podľa CS AO 229 766 kombinovaný so svetelným stabilizátorom zabezpečuje dostatočnú termooxidačnú a svetelnú stabilitu polyméru a vlákien. Prítomnosť samotných fenolických antioxidantov v procese výroby polypropylénu suspenznou technológiou polymerizácie v kvapalnom hexáne s nadväzným vypieraním katalytických zvyškov NaOH spôsobuje nežiadúce zafarbenie granulátu transformačnými produktami nízkomolekulového, stericky bráneného fenolu. Hodnotením žltosti takto vyrobeného granulátu podľa ČSN 64 30 50 sa dosahujú hodnoty štandardu 0 až E, čo je pre výrobu najmä bielych vlákien nevýhodou.

Navrhované riešenie podľa predmetu vynálezu eliminuje uvedený nedostatok tým, že polypropylén sa pri riadenej degradácii aditívuje stabilizačným systémom obsahujúcim fosfitický antioxidant, fenolický izokyanurátový antioxidant a svetelné stabilizátory. Pre iniciáciu degradácie sa použije kombinácia pevného a kvapalného dialkylperoxidického iniciátora, pričom každý z nich je pridávaný samostatným prúdom. Uvedený postup iniciácie dvoma iniciátormi rozdielného skupenstva zaručuje jednak požadovanú presnosť dávkovania kvapalnej zložky a jednak lepšiu ekonomiku procesu. Hmotnostný pomer medzi pevným a kvapalným iniciátorom je 1:1 až 5:1. Pevný iniciátor sa pridáva ako zložka zmesi práškových aditív, ktoré sa dávkuje v konštantnom množstve na dané množstvo práškového polypropylénu vstupujúceho do procesu. Kvapalný iniciátor sa dávkuje samostatným prúdom do nestabilizovaného práškového polypropylénu pred jeho zmiešaním s ostatnými aditívami, vrátane pevnej iniciačnej zložky. Pre dávkovanie je vhodné zubové čerpadlo spojené s rozprašovacou tryskou. Ako pevný iniciátor je použitý bis/tercbutylperoxidizopropyl/benzén, ktorý sa pridáva do práškovej kompozície aditív v množstve 0,01 až 0,15 % hm. na celkové množstvo vstupujúceho polypropylénu. Ako kvapalný iniciátor je použitý 2,5-dimetyl-2,5-ditercbutyl peroxihexán, ktorý sa pridáva do práškového polypropylénu v množstve 0,005 až 0,15 % hm. na celkové množstvo vstupujúceho polypropylénu. Do práškového polypropylénu sa pred degradáciou pridáva stabilizačný systém, ktorý obsahuje fosfitický antioxidant s vybieľovacím účinkom na báze pentaeritritolu v množstve 0,025 až 0,3 % hm. na celkové množstvo polypropylénu, napríklad bis/2,4-di-tercbutylfenyl/pentaeritritoldifosfit alebo distearyl pentaeritritoldifosfit, vysokomolekulový fenolický antioxidant izokyanurátového typu v množstve 0,025 až 0,3 % na celkové množstvo polypropylénu, napríklad 1,3,5-tris/3,5-di-tercbutyl-4-hydroxybenzyl/izokyanurát /obchodný názov Goodrite 3114/. Polymér obsahuje ďalej svetelné stabilizátory benzofenónového, benzotriazolového alebo HALS typu v množstve 0,1 až 0,5 % hm. a spracovateľské prísady. Fosfitický antioxidant zaručuje dostatočnú ochranu materiálu pred nekontrolovanou degradáciou a spolu s fenolickým izokyanurátovým antioxidantom dostatočnú spracovateľskú stabilitu. Okrem antioxidantného a termostabilizačného účinku sa prejavuje aj vybieľovací efekt. Fenolický antioxidant izokyanurátového typu neinteraguje v degradačnom procese s molekulami peroxidov a svoju aktivitu si v plnej miere uchováva pre stabilizáciu polyméru pri zvlákňovaní. Chemická štruktúra antioxidantu je ak-

tívna aj pri stabilizácii voči pôsobeniu svetla. Kombinácia oboch typov antioxidantov zaručuje dostatočnú ochranu polyméru pri iniciovanej degradácii; zabezpečuje vysokú úroveň spracovateľskej stability pri zvlákňovaní a v spojení so svetelnými stabilizátormi aj vysokú svetelnú stabilitu polypropylénových vlákien. Pri stabilizácii uvedeným systémom antioxidantov nevznikajú sfarbené žlté produkty a výsledný polypropylén dosahuje hodnoty žltosti na úrovni štandardu A až B /ČSN 64-30-50/. Uvedené príklady bližšie ilustrujú prednosti postupu podľa predmetu vynálezu oproti postupu podľa AO 229 766; vyjadrené priebehom procesu; vlastnosťami polyméru a vlákien.

Príklad 1

Do prúdu práškoveho polypropylénu s hodnotou indexu toku 2,20 g/10 min., sa zubovým čerpadlom nadáva kvapalný peroxidický iniciátor 2,5-dimetyl-2,5-ditercbutylperoxihexán v množstve 0,0125 % hm. V šnekovom miešacom zariadení sa pripraví koncentrovaná kompozícia obsahujúca práškové aditíva a práškový polypropylén tak, aby koncentrácia jednotlivých aditív dosahovala na celkové množstvo polypropylénu nasledovné hodnoty:

- bis/2,4-ditercbutylfenyl/pentaeritritoldifosfit 0,05 % hm.
- Goodrite 3114, ktorý je 1,3,5-tris/3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzyl/izokyanurát 0,075 % hm.
- svetelný stabilizátor zo skupiny stericky tienených aminor na báze polymérneho piperidínu, obchodný názov Chimassorb 944 0,13 % hm.
- stearán vápenatý 0,1 % hm.
- pevný iniciátor degradácie bis/tercbutyl peroxiizopropyl/benzén 0,125 % hm.

Koncentrovaná kompozícia sa v šnekovom podávači zmieša s práškovým polypropylénom, ku ktorému sa pridal kvapalný iniciátor. Po zmiešaní sa zmes intenzívne hnetie pri teplote 200 °C v kontinuálnom hnetači a vytlača závitovkou ku granuláčnej hlave. Pred granuláčnou hlavou je umiestnené filtračné sitko, na ktorom sa sníma strata tlaku. Tlak pred sitkom sa vyhodnocuje ako variačný koeficient, ktorý udáva rovnomernosť degradačného procesu. Výsledkom procesu je polypropylénový granulát s hodnotou indexu toku 9,8 g/1. min., ktorého vlastnosti sú uvedené v priloženej tabuľke spolu s variačným koeficientom tlaku.

Príklad 2

Postupom uvedenom v príklade 1 sa pripraví granulovaný polypropylén; pričom sa použijú jednotlivé látky v nasledovných koncentráciách:

- kvapalný iniciátor 2,5 dimetyl-2,5 ditercbutylperoxihexán 0,025 % hm.
- pevný iniciátor bis/tercbutylperoxiizopropyl/benzén 0,050 % hm.
- bis/2,4-ditercbutylfenyl/pentaeritritoldifosfit 0,05 % hm.
- Goodrite 3114 0,12 % hm.
- svetelný stabilizátor Chimassorb 944 0,15 % hm.
- stearán vápenatý 0,1 % hm.

Výsledkom je polypropylénový granulát s hodnotou indexu toku 34,8 g/10 min., ktorého vlastnosti spolu s variačným koeficientom tlaku pred filtračným sitkom sú uvedené v priloženej tabuľke.

Príklad 3

Postupom uvedeným v príklade 1 sa z práškoveho polypropylénu s hodnotou indexu toku 0,48 g/10 min., pripravil granulovaný polypropylén, pričom sa použili jednotlivé látky v nasledovných koncentráciách:

- kvapalný iniciátor 2,5-dimetyl-2,5-ditercbutyl peroxihexán 0,02 % hm.
- pevný iniciátor bis/tercbutylperoxiizopropyl/benzén 0,1 % hm.

- distearyl-pentaeritritoldifosfit 0,2 % hm.
- Goodrite 3114 0,25 % hm.
- svetelný stabilizátor Tinuvin 327; ktorý je benzotriazolového typu 0,15 % hm.
- stearén vápenatý 0,07 % hm.

Výsledkom je polypropylénový granulát s hodnotou indexu toku 21,3 g/10 min., ktorého vlastnosti spolu s variačným koeficientom tlaku pred filtračným sitkom sú uvedené v priloženej tabuľke.

Príklad 4

Postupom uvedeným v príklade 1 sa pripraví granulovaný polypropylén z práškoveho polyméru s indexom toku 1,90 g/10 min., podľa AO 229 766; pričom sa použijú nasledovné zložky aditívneho systému:

- 2,6 ditercbutyl-4-metylfenol 0,15 % hm.
- 2,6-dimetyl-4-dodeka [/propen/-yl]fenol 0,15 % hm.
- Goodrite 3114 0,05 % hm.
- distearyltiodipropionát 0,05 % hm.
- stearén vápenatý 0,1 % hm.
- svetelný stabilizátor Chimassorb 944 0,15 % hm.

Kvapalný peroxidický iniciátor sa pridá zubovým čerpadlom v množstve 0,072 % hm.

Výsledkom je polypropylénový granulát s hodnotou indexu toku 36,2 g/10 min., ktorého vlastnosti spolu s variačným koeficientom tlaku pred filtračným sitkom sú uvedené v tabuľke.

Z polypropylénových granulátov pripravených podľa jednotlivých príkladov sa pripravili polypropylénové vlákna podľa postupu uvedeného v CS AO 229 766. U takto pripravených vlákien sa stanovovali pevnosti v cN/dtex a polovičné doby poklesu pevností vlákien na 1/2 ich pôvodnej hodnoty pri ožiarovaní xenónovou výbojkou $P_{1/2}$. Uvádzajú sa hodnoty získané po 900 hodinách ožiarovania.

Tabuľka č. 1: Variačné koeficienty tlakov polymérnej taveniny pred filtračným sitkom pri granulácii; vlastnosti polypropylénových granulátov pripravených podľa príkladov č. 1 až 4 a vlákien z nich pripravených

Príklad č.	Index toku g/10 min.	Index degra- dability	Index pseud. 2/	Žltosť štandard	Pevnosť vlákna cN/dtex	$P_{1/2}$ 3/	VK tlaku
1	9,8	1,59	1,43	B	3,3	13	1,9
2	34,8	1,45	1,32	A	3,1	23	1,3
3	21,3	1,47	1,37	B	3,0	29	1,5
4	36,2	1,65	1,33	E	3,1	15	4,7

Vysvetlivky: 1/ index degradability ID .. pomer IT polyméru degradovaného pri 280 °C a pôvodného polyméru; viď ČSN 64 30 50.

2/ index pseudoplasticity IP .. miera šírky rozdelenia molekulových hmotností; viď ČSN 64 30 50.

3/ Pokles pevnosti vlákna na 1/2 pôvodnej hodnoty - vyjadrený % stratou po 900 hodinách ožiarovania xenónovou výbojkou

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby polypropylénu pre vlákna riadenou degradáciou iniciovanou organickými peroxidmi za prítomnosti stabilizačného systému obsahujúceho fosfitický antioxidant, fenolický vysokomolekulový izokyanurátový antioxidant, svetelné stabilizátory a spracovateľské prísady, vyznačený tým, že do práškoveho polypropylénu s hodnotou indexu toku 0,1 až 10 g/10 min. sa pred jeho roztavením pridá kvapalný 2,5-dimetyl-2,5-ditercbutylperoxihexán a pevný bis/tercbutylperoxiizopropyl/benzén v samostatných prúdoch v hmotnostnom pomere pevnej a kvapalnej zložky 1 : 1 až 5 : 1 a v celkovom množstve 0,01 až 0,15 % hm. na hmotnosť polypropylénu.