



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

231209

(11) (B1)

(22) Prihlášené 25 11 81
(21) (PV 8666-81)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 23/12
C 08 L 33/14

(40) Zverejnené 13 01 84

(45) Vydané 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

ROMANOV ANDREJ ing. DrSc., SLÁMA PETER RNDr., BORSIG EBERHARD ing.
CSc., MANÁSEK ZDENEK ing. CSc., BRATISLAVA, CHMELA STEFAN prom.
chem., MACOV, VAŠS FRANTIŠEK prom. chem., HUMENNÉ, ČAPULIAK
JOZEF ing., SVIT

(54) Polypropylénová zmes vhodná pre výrobu vlákien alebo fólií

Polypropylénová zmes vhodná pre výrobu vlákien alebo fólií skladajúca sa z 85 až 99 % hmotnostných izotaktického polypropylénu a 1 až 15 % hmotnostných vinylového štatistického kopolyméru, pripraviteľného radikálovou kopolymerizáciou N,N-dialkyl-substituovaného omega-aminoalkylesteru kyseliny akrylovej alebo metakrylovej, alkylesteru kyseliny akrylovej alebo metakrylovej a prípadne ďalšieho vinylového monoméru v bloku alebo roztoku, pričom tento kopolymér, vykazuje afinitu k farbivám prípadne fotostabilizačný účinok.

Vynález sa vzťahuje na polypropylénovú zmes vhodnú pre prípravu tvarovaných výrobkov ako sú vlákna a fólie so zlepšenou vyfarbiteľnosťou prípadne fotostabilitou.

Vlákna a filmy z polypropylénu majú vo viacerých smeroch výhodné fyzikálne a mechanické vlastnosti. Určitým obmedzujúcim faktorom ďalšieho ich rozšírenia, najmä vlákien v textilnom priemysle je ich hydrofóbnosť. V dôsledku tejto vlastnosti nemožno u nich použiť konvenčné postupy farbenia. Veľmi slabá interakcia polypropylénových vlákien, resp. fólií s farbivami spôsobuje, že sa nemôžu vyfarbiť na tmavší odtieň s požadovanou stálosťou na svetle a pri praní.

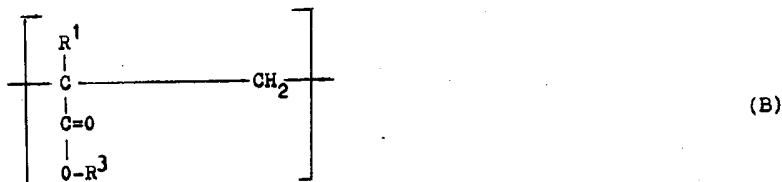
Na zlepšenie vyfarbiteľnosti boli navrhnuté postupy vychádzajúce zo zmesí polypropylénu s iným polymérom, u ktorého existuje s farbami dobrá interakcia. Sú to polyméry obsahujúce dusík, ako napr. polyamidy, polymočoviny, polyaminotriazoly, kopolyméry akrylamidu, vinylpyridínu apodobne. Tieto polyméry nevykazujú však dostatočnú znášanlivosť s polypropylénom, čo je prekážkou bezporuchového zvlákňovania alebo sa prejavuje v zhoršenej spracovateľnosti už vyrobených vlákien.

Vhodnou modifikáciou niektorými prísadami ako napr. polyaminotriazolmi podľa čs. pat. č. 192 298, alebo vhodným zložením kopolymérov etylénu s N-vinylkarbozolom, akrylamidom, alebo aminoalkylakrylátmi, je možné podľa japonských patentov č. 9696/1964 a 55594/1964 docieľiť zlepšenie kompatibility s polypropylénom. U niektorých navrhovaných modifikátorov polypropylénu nie sú známe parametre charakterizujúce spracovateľnosť pri zvlákňovaní, parametre drženia a vyfarbenia vlákien a stálosť ich vyfarbenia pri praní a chemickom čistení.

Tento vynález sa vzťahuje na zlepšenie modifikácie polypropylénu so zameraním na zvýšenie afinity polypropylénových zmesí voči farbivám a prípadne na zlepšenie svetelnej stability tvarovaných polypropylénových výrobkov. Predmetom tohto vynálezu je polypropylénová zmes vhodná pre výrobu vlákien alebo fólií vyznačujúca sa tým, že sa skladá z 85 a 99 % hmotnostných izotaktického polypropylénu a 1 až 15 % hmotnostných vinylového štatistického kopolyméru, pripraveného radikálovou kopolymerizáciou N,N-dialkylsubstituovaného aminoalkylesteru kyseliny akrylovej alebo metakrylovej, alkylesteru kyseliny akrylovej alebo metakrylovej a prípadne ďalšieho vinylového monoméru v bloku alebo v roztoku, pričom tento kopolymér, ktorý vykazuje afinitu k farbivám prípadne vykazuje fotostabilizačný účinok, obsahuje opakujúce sa jednotky obecného vzorca A



kde R^1 je atóm vodíka alebo metylová skupina,
 R^2 označuje alkylovú skupinu s počtom uhlíkových atómov 1 až 4,
 n je celé číslo s hodnotou 2 až 4,
 opakujúce sa jednotky obecného vzorca B,



kde R^1 je atóm vodíka alebo metylová skupina,

R^3 je alkylová skupina s počtom uhlíkových atómov 4 až 18, prípadne opakujúce sa jednotky C odvodené od vinylového monoméru zvoleného zo skupiny zahrňujúcej akrylonitril, styren, vinylacetát, 4-akryloyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín, 4-metakryloyl-oxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidín, 4-akryloyloxy-1,2,2,6,6-pentametylpiperidín alebo 4-metakryloyloxy-1,2,2,6,6-pentametylpiperidín, pričom v kopolyméri obsahujúcom jednotky A a B je podiel jednotiek A 25 až 70 % molárnych a v ternárnom kopolyméri obsahujúcom jednotky A, B a C je podiel jednotiek A 20 až 60 % molárnych a jednotiek C 1 až 20 % molárnych.

Podľa vynálezu sa s výhodou použije polypropylénová zmes, ktorá obsahuje štatistický kopolymér na báze N,N-dialkyl-omega-aminoalkylesteru kyseliny akrylovej a alkylester kyseliny akrylovej alebo metakrylovej, alebo polypropylénová zmes obsahuje kopolymér na báze alkylakrylátu a N,N-dialkyl-omega-aminoalkylesteru kyseliny metakrylovej, alebo obsahuje ternárny štatistický kopolymér obsahujúci okrem jednotiek aminoalkylesteru kyseliny akrylovej a alkylesteru kyseliny akrylovej tiež jednotky odvodené od vinylového monoméru zvoleného zo skupiny zahrňujúcej akrylonitril, styren, vinylacetát, 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylakrylát alebo metakrylát a 1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidylakrylát alebo metakrylát.

Kopolyméry podľa predmetu vynálezu sú pripravené napr. na báze zlúčenín: N,N-dimetyl-2-aminoetyléster kyseliny akrylovej alebo metakrylovej, N,N-dietyl-2-aminoetyléster kyseliny akrylovej alebo metakrylovej, N,N-di-n-butyl-2-aminoetyléster kyseliny akrylovej alebo metakrylovej, N,N-di-n-butyl-4-aminobutylakrylát, n-decylakrylát, n-dodecylakrylát, n-dodecylmetakrylát, n-hexadecylakrylát, n-oktadecylakrylát, n-oktadecylmetakrylát, butylakrylát, 2-etylhexylakrylát, 2-etylhexylmetakrylát, n-oktylmetakrylát, n-oktylakrylát.

Kopolymerizácia dvojzložkovej zmesi uvedených aminoakrylátových alebo metakrylátových zlúčenín s alkylakrylátmi alebo alkylmetakrylátmi, alebo trizložkových systémov s prídavkom akrylonitrilu, alebo styrenu, alebo vinylacetátu, alebo vyznačených vinylových derivátov piperidínu, za použitia iniciátorov radikálovej polymerizácie nevyžaduje náročné zariadenie.

Znášanlivosť s polypropylénom pri zvýšenom obsahu alkylakrylátových alebo alkylmetakrylátových štruktúrnych článkov v kopolyméri sa docieľuje u kopolymérov obsahujúcich články s dlhšími alkylovými substituentami v esterovej skupine. Kopolyméry obsahujúce menej ako 10 mól.% aminoalkylakrylátovej alebo metakrylátovej zlúčeniny nevykazujú požadovaný efekt vyfarbiteľnosti polypropylénu pokiaľ sú pridávané do polypropylénu v rozsahu do 15 % hmot. Ak sa pridajú vo väčších koncentráciách, výrobky z týchto zmesí strácajú požadované mechanické vlastnosti. Kopolyméry obsahujúce 20 až 70 mól. % aminoakrylátovej alebo metakrylátovej zlúčeniny majú limitné viskozitné číslo v rozmedzí 0,2 až 2,5 dl/g, stanovené v benzénovom roztoku pri 30 °C.

Zmesi pre prípravu fólií môžu obsahovať až 15 % kopolyméru. Pre prípravu vlákien je výhodné, keď sa zmes obsahujúca kopolymér v množstve 2 až 10 % hmot. vzhľadom na polypropylén zhomogenizuje a pred zvlákňovaním po prídavku stabilizátorov a stearanu vápenateho alebo stearanu sodného sa granuluje na vytlačovacom stroji. Homogenizovaná zmes sa potom zvlákňuje z taveniny na zvlákňovacom zariadení, výhodne v atmosfére inertného plynu ako je dusík.

Vlákná a fólie, vyrobené podľa predloženého vynálezu, sa vyznačujú veľmi dobrou afinitou, hlavne voči kyslým farbivám a vykazujú požadovanú vzdálenosť pri účinku svetla. Vyfarbenie vlákien a fólií je možno uskutočniť bežnými postupmi v kúpeľoch pri teplote 100 °C po dobu 1 hod., v roztokoch obsahujúcich 2 až 4 % hmot. farbiva, vzhľadom na hmotnosť vlákien alebo fólií, pri pomere hmotnosti farbeného výrobku ku kúpeľu alebo 1:50. Pri použití kyslých farbív je výhodné farbenie uskutočniť za prítomnosti 1,5 % hmot. povrchovoaktívnych látok na báze reakčných produktov etylénoxidu a alkylfenolu a tiež výhodne za prídavku 2 % octanu amónneho alebo salicylátu draselného, pričom hmotnostné % sú vzťahované na

hmotnosť vlákien alebo fólií. Pred vyhrievaním farbiaceho kúpeľa je ďalej výhodné pridať 2 % kyseliny mravčej na hmotnosť vlákien alebo fólií. Po vyfarbení sa vlákna alebo fólie vypierajú vo vode a prípadne tiež vo vodnom roztoku saponátov a konc. 0,1 až 2 % a potom v tečúcej vode. Stálosť vyfarbenia proti oderu a vypieraniu je veľmi dobrá.

Pre ilustráciu vynálezu sú uvedené nasledujúce príklady, ktoré však neobmedzujú jeho rozsah.

Pr í k l a d 1

Do reaktora o obsahu 500 ml sa nadávkovalo postupne 120 g n-oktadecylakrylátu, 53 g N,N-dimetyl-2-aminoethylakrylátu, 0,173 g 2,2-azobisisobutyronitrilu a 170 ml benzénu. V reaktore sa vytvorila dusíková atmosféra a reakčná zmes sa zahrieva 50 h pri teplote 60 °C. Po ochladení sa kopolymér vyzrážaný do etylalkoholu odfiltroval a vysušil vo vákuovej sušiarňi pri izbovej teplote. Takto sa získalo 147 g práškovitého kopolyméru alebo nažltlej farby s teplotou mäkknutia 34 až 36 °C.

Vysušený práškovitý kopolymér sa pridal k práškovitému polypropylénu Tatren HPF v množstve 5 % hmot. K zmesi sa pridal 0,5 % hmot. dilauryltiodipropionátu, 0,25 % hmot. 2,4-bis-(n-oktyltio)-6-(4-hydroxy-3,5-diterc.butylanilino)-1,3,5-triazínu a 0,1 % hmot. stearanu vápenatého. Zhomogenizovaná zmes sa granulovala na vytlačovacom stroji pri 250 °C. Granulovaná zmes (index toku 12,4 g/10 min. pri 270 °C) sa zvlákňovala pri 270 °C na laboratórnom zvlákňovacom zariadení (priemer šneku 16 mm, počet otvorov na hubici 20, o priemere 0,5 mm), pri navíjacej rýchlosti 420 m/min. Vlákna sa dĺžili v pomere 1:4,1. Takto pripravené vlákna jemnosti 122,8 dtex sa vyfarbili vo vodnom kúpeli obsahujúcom 2 % farbiva Suminol fast blue PR, 2 % povrchovo aktívnej látky Slovagen SMK a 2 % kys. mravčej vzhľadom na hmotnosť vlákien. Po 1 hod. zahrievania pri 100 °C došlo k úplnému vyčerpaniu farbiva z kúpeľa. Sýte rovnomerné vyfarbenie vlákien zostalo bez zmeny i po šamponovaní v 0,2 % hmot. roztoku saponátu TIX po dobu 1 hod. pri teplote 60 °C.

Pr í k l a d 2

Do reakčnej banky o obsahu 100 ml sa pridal 13 g n-oktadecylmetakrylátu, 6,3 g N,N-dietyl-2-aminoethylmetakrylátu, 0,05 g 2,2-azobisisobutyronitrilu a 20 ml benzénu. V dusíkovej atmosfére sa reakčná zmes zahrieva po dobu 47 hod. pri 60 °C. Vzniknutý kopolymér sa z reakčnej zmesi izoloval obdobným spôsobom ako v príklade 1. Získalo sa 13,6 g práškovitého kopolyméru alebo nažltlej farby. Vysušený kopolymér v množstve 0,9 g sa zmiešal s 9,1 g izotaktického polypropylénu Tatren HPF a 0,01 g 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu. Pripravená zmes sa homogenizovala v tavenine pri teplote 220 °C v inertnej atmosfére dusíka. Z takto modifikovaného polypropylénu sa lisovaním pri teplote 220 °C pripravili fólie o hrúbke 0,1 - 1,13 mm, ktoré sa vyfarbovali pri 100 °C v kúpeli obsahujúcom 2 % farbiva Midlonová modrá E-R, 2 % povrchovo aktívnej látky Slovagen SMK a 2 % kys. mravčej vzhľadom na hmotnosť fólií. Po 45 min. farbenia pri 100 °C sa fólie vyfarbili na sýty odtieň pri úplnom vyčerpaní farbiva z kúpeľa. U vyfarbených fólií sa dosiahla stálosť voči vypieraniu farbiva vo vodnom roztoku saponátu o koncentrácii 0,4 % hmot. pri teplote 60 °C, počas 1 hodiny.

Pr í k l a d 3

Do reaktora o obsahu 500 ml sa pridal roztok obsahujúci 88 g benzénu, 58,4 g n-oktadecylakrylátu, 2,7 g butylakrylátu, 25,7 g N,N-dietyl-2-aminoethylakrylátu, 10,6 g 4-akryloyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu a 0,2 g 2,2-azobisisobutyronitrilu. Po vytvorení dusíkovej atmosféry v reaktore sa reakčná zmes zohriala po dobu 47 hod. pri teplote 60 °C. Vzniknutý kopolymér sa z reakčnej zmesi vyzoloval obdobne ako v príklade 1, pričom sa získalo 73,4 g slabonažltlého práškovitého kopolyméru. Vysušený kopolymér sa použil v koncentrácii 5,5 % hmot. v polypropyléne Tatren HPF na prípravu vlákien podľa postupu uvedeného v príklade 1.

Vyfarbovanie vlákien bolo rovnomerné z hľadiska distribúcie farbiva a sýto vyfarbené vlákna vykazovali požadovanú stálosť voči vypieraniu v saponátových pracích prostriedkoch.

Pr í k l a d 4

Do reakčnej banky /reaktora/ o obsahu 100 ml sa postupne nadávkovalo 5,9 g N,N-dimetyl-2-aminoethylmetakrylátu, 14,6 g n-oktadecylakrylátu, 1,1 g 2-ethylhexylakrylátu, 3,2 g 4-metakryloyloxy-1,2,2,6,6-pentametylpiperidínu a 0,15 g dibenzoylperoxidu. Po prefúkaní reaktora dusíkom sa reakčná zmes homogenizovala pri postupnom vyhrievaní na polymerizačnú teplotu 70 °C a po celú dobu reakcie sa udržiaval mierny prietok dusíka. Polymerizácia sa ukončila po 32 hodinách. Po ochladení sa reakčný produkt rozpustil v benzéne, kopolymér sa vyzrážal do etylalkoholu, vysušil, pričom sa získalo 19,5 g kopolyméru. Podľa postupu uvedenom v príklade 2 sa pripravili zo zmesi obsahujúcej 9 % hmot. kopolyméru fólie o hrúbke 0,07 až 0,12 mm, ktoré vykazovali veľmi dobrú farbitelnosť, stálosť vyfarbenia voči vypieraniu a ožarovaniu.

Pr í k l a d 5

Do reakčnej banky opatrenej prívodom a odvodom dusíka a miešadlom sa navážilo 2,26 g n-dodecylmetakrylátu, 3,91 g n-dodecylakrylátu, 0,64 g butylmetakrylátu, 2,87 g N,N-dibutyl-2-aminoethylakrylátu, 0,01 g 2,2-azobisisobutyronitrilu a 8,8 g benzénu. Prefúkaním aparatury čistým dusíkom sa zabezpečila inertná atmosféra nad reakčnou zmesou. Po 26 hodinách polymerizácie pri teplote 60 °C sa pridal roztok obsahujúci 0,75 g n-dodecylmetakrylátu, 1,44 g n-dodecylakrylátu, 0,01 g 2,2-azobisisobutyronitrilu a 10 ml benzénu a polymerizácia sa nechala pokračovať ďalších 26 hodín. Vzniknutý kopolymér sa vyzisloval z reakčnej zmesi obdobne ako v príklade 1. Získalo sa 10,2 g kopolyméru slabo nažltlej farby s teplotou mäknutia v rozmedzí 31 až 33 °C. Podľa postupu ako sa použil v príklade 2 sa pripravili zo zmesi obsahujúcej 12 % hmot. kopolyméru fólie o hrúbke 0,12 mm, ktoré vykazovali nižšiu farbitelnosť. Použitie farbivo Midlonová modrá E-R z kúpeľa (obsahujúceho 2 % hmot. farbiva voči hmotnosti fólií) sa využilo s účinnosťou cca 65 % na vyfarbenie fólií.

Pr í k l a d 6

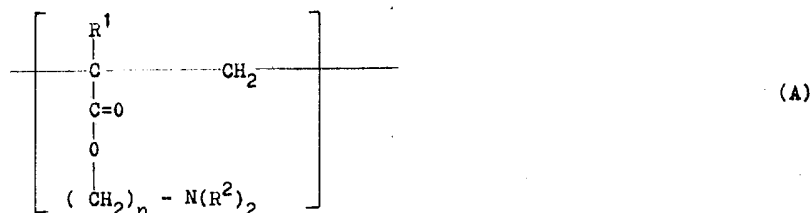
V inertnej atmosfére dusíka sa polymerizoval zmes 6,5 g n-hexadecylmetakrylátu, 2,8 g N,N-dibutyl-4-aminobutylakrylátu a 0,4 g akrylonitrilu v roztoku 10 ml benzénu za iniciácie 0,02 g 2,2-azobisisobutyronitrilu pri 64 °C. Po 38 hodinách polymerizácie sa vyzislovalo z reakčnej zmesi po vyzrážaní do etanolu 7,4 g kopolyméru s teplotou mäknutia okolo 31 °C. Polypropylénové fólie s obsahom 9 % kopolyméru vykazovali porovnateľné, vyfarbenie ako v príklade 2 pri použití farbiva Suminol fast blue PR v vodnom kúpeľi obsahujúcom 2 % hmot. farbiva z hmotnosti fólií.

Pr í k l a d 7

Do sklenenej skúmavky sa navážilo 3,25 g n-oktadecylakrylátu, 1,42 g N,N-dietyl-2-aminoethylakrylátu a 0,3 g styrénu a k zmesi týchto monomérov sa pridalo 5 ml benzénu obsahujúceho 0,01 g 2,2-azobisisobutyronitrilu. V skúmavke sa striedavým evakuovaním a rušením vaku čistým dusíkom vytvorila inertná atmosféra a po zatavení skúmavky sa ternárna homogenizovaná zmes monomérov polymerizovala pri 56 °C po dobu 42 h. Vyzrážaním do etanolu sa izolovalo 4,11 g terpolyméru s teplotou mäknutia v rozmedzí 32 až 34 °C. V ďalšej skúmavke sa polymerizovala analogická zmes, v ktorej však bol styren nahradený 0,26 g vinylacetátu. Po 32 hodinách kopolymerizácie pri 65 °C sa izolovalo 3,82 g terpolyméru s teplotou mäknutia v rozmedzí 32,5 až 35 °C. Z týchto produktov sa pripravili polypropylénové fólie obsahujúce 7 % hmot. kopolymérov podľa postupu uvedeného v príklade 2. Pri použití 2 % farbiva Suminol fast blue PR, 2 % povrchovoaktívnej látky Slovagen SMK a 2 % kys. mravčej vzhľadom na hmotnosť fólií sa vo vodnom kúpeľi po 1 hod. farbenia pri 100 °C dosiahlo vyčerpanie farbiva z kúpeľa okolo 80 %. Pri skúškach vypierateľnosti sa zistila vyhovujúca stálosť vyfarbenia pri šampónovaní 0,4 % hm. roztokom saponátu Tix pri teplote 60 °C.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Polypropylénová zmes vhodná pre výrobu vlákien alebo fólií vyznačujúca sa tým, že sa skladá z 85 až 99 % hmotnostných izotaktického polypropylénu a 1 až 15 % hmotnostných vinylového statistického kopolyméru, pripraviteľného radikálovou kopolymerizáciou N,N-di-alkylsubstituovaného aminoalkylesteru kyseliny akrylovej alebo metakrylovej, alkylesteru kyseliny akrylovej alebo metakrylovej a prípadne ďalšieho vinylového monoméru v bloku alebo v roztoku, pričom tento kopolymér, vykazujúci afinitu k farbivám prípadne fotostabilizačný účinok, obsahuje opakujúce sa jednotky obecného vzorca A

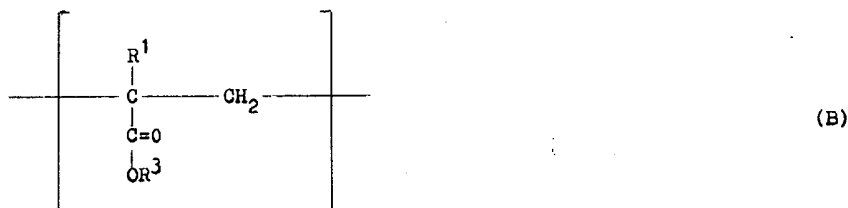


kde R^1 je atóm vodíka alebo metylová skupina,

R^2 označuje alkylovú skupinu s počtom uhlíkových atómov 1 až 4

n je celé číslo s hodnotou 2 až 4.

opakujúce sa jednotky obecného vzorca B,



kde R^1 je atóm vodíka alebo metylová skupina,

R^3 je alkylová skupina s počtom uhlíkových atómov 4 až 18,

prípadne opakujúce sa jednotky C odvodené od vinylového monoméru zvoleného zo skupiny zahrnujúcej akrylonitril, styrén, vinylacetát, 4-akryloyloxy-2,2,6,6-tetrametyl-piperidín, 4-metakryloyloxy-2,2,6,6-tetrametyl-piperidín, 4-akryloyloxy-1,2,2,6,6-pentametyl-piperidín alebo 4-metakryloyloxy-1,2,2,6,6-pentametyl-piperidín, pričom v kopolyméri obsahujúcom jednotky A a B je podiel jednotiek A 25 až 70 % molárnych a v ternárnom kopolyméri obsahujúcom jednotky A, B a C je podiel jednotiek A 20 až 60 % molárnych a jednotiek C 1 až 20 % molárnych.

2. Polypropylénová zmes podľa bodu 1 vyznačujúca sa tým, že obsahuje štatistický kopolymér na báze N,N-dialkyl-omega-aminoalkylesteru kyseliny akrylovej a alkylesteru kyseliny akrylovej alebo metakrylovej, alebo obsahuje kopolymér na báze alkylakrylátu a N,N-dialkyl-omega-aminoalkylesteru kyseliny metakrylovej, alebo obsahuje ternárny štatistický kopolymér obsahujúci okrem jednotiek aminoalkylesteru kyseliny akrylovej a alkylesteru kyseliny akrylovej tiež jednotky odvodené od vinylového monoméru zvoleného zo skupiny zahrnujúcej akrylonitril, styrén, vinylacetát, 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidylakrylát a metakrylát a 1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidylakrylát a metakrylát.