



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

244307
(11) (B1)

[22] Prihlásené 23 11 83
[21] (PV 8696-83)

[51] Int. Cl.⁴
C 08 K 5/53
D 01 F 6/06
C 08 L 23/12

[40] Zverejnené 31 08 84

[45] Vydané 15 11 87

[75]

Autor vynálezu

KALOFOROV NIKOLA ing. CSc., BRATISLAVA

[54] Spôsob stabilizácie odpadného materiálu z prípravy polypropylénových vlákien

1

2

Predmetom vynálezu je použitie organických fosfonitových a fosfitových stabilizátorov ako prísady s viacfunkčným účinkom pri príprave polypropylénových vlákien z ich odpadov, ktoré môžu byť tvrdé (od kompaktných až po strunovité), mäkké strunovité, nedĺžené a čiastočne dĺžené.

Je to spôsob stabilizácie odpadného materiálu z prípravy polypropylénových vlákien, buď pokrájanému s výhodou predbežne vypratému a odstredžovanému, alebo aglomerovanému, alebo podrtenému, alebo regranulovanému, buď kýblikovému s tavným indexom 3,5 až 17 g/10 min alebo strižovému s tavným indexom 5 až 70 g/10 min, vyznačený tým, že sa ako stabilizátor používa zmes, v ktorej jedna zložka je 0,03 až 0,6 % hmotnostných tetrakis-(2,4-di-terc.-butylfenyl)-4,4'-bifenyléndifosfonit a ďalšia zložka zmesi je 0,02 až 0,5 % hmotnostných tris-(1-fenyletylfenyl)fosfit.

Predkladaný vynález je možné použiť pri výrobe polypropylénových vlákien.

Vynález rieši použitie organických fosfonitových a fosfitových stabilizátorov ako prísady s viacfunkčným účinkom pri príprave polypropylénových vlákien z ich odpadov, ktoré odpady môžu byť tvrdé (od kompaktných až po strunovité), mäkké strunovité, nadĺžené a čiastočne dĺžené.

Odpad získaný pri zvlákňovaní má nasledujúce nevýhody: pri regenerácii polyméru z odpadu spôsobom tavenia bez použitia stabilizátorov sa pripravujú vlákna so zhoršenou dlhodobou tepelnou, spracovateľskou a svetelnou stabilitou, pevnosťou, ťažnosťou a dispergačnými vlastnosťami. Tak pripravené nedĺžené vlákna z odpadov sú namáhané viac ako dvojnásobne: dvakrát pre prípravu vlákien — pri bežnej výrobe a z odpadov; navyše pre recyklizáciu — buď drtenie tvrdého a strunovitého odpadu alebo aglomeráciu a regranuláciu nedĺženého a mäkkého strunovitého odpadu. V dôsledku reakčného mechanizmu s kyslíkom a pôsobenia vysokých teplôt, frikcie, doby trvalosti a ďalších podmienok spracovania a použitia vlákien z odpadov, obsah použitých stabilizátorov ubúda viac ako u bežných vlákien. Pre vyššie uvedené príčiny termooxidácie, mechanické, mechanochemické, elektrostatické a únavné procesy vo väčšom rozsahu pôsobia u dodatočne nestabilizovaných s vhodnými stabilizátormi odpadov. Preto surovina z odpadov má do určitej miery rozdielne chovanie voči pridaniu niektorých prísad, vrátane aj stabilizátorov v porovnaní s pôvodným polymérnym systémom.

U nedĺžených a čiastočne dĺžených odpadov preparácia od povrchu postupuje do určitého stupňa pri recyklizácii v objeme polyméru. Je známe, že niektoré zložky (najmä silikónová) preparácie zhoršujú dispergáciu pigmentov aj keď sú v malých množstvách v polypropyléne. Tento nevysokokvalitný polymér odpadu sa preto s určitým rizikom môže samostatne použiť ako surovina pre prípravu vlákien. V literatúre, vrátane aj patentovej, chýbajú údaje o viacfunkčnom pôsobení organických fosfitových a najmä zmesí fosfonitových s fosfitovými stabilizátormi na zlepšenie vlastností druhej suroviny, ktoré boli zhoršené počas výroby vlákien a recyklizácie odpadov. Práve viacfunkčné pôsobenie prísad má praktický význam pre požadované zlepšenie kompletu vlastností u polymérnych systémov so zhoršenou predhistóriou ako sú odpady. Zlúčenina tetrakis-(2,4-di-terc.-butylfenyl)-4,4'-bifenyléndifosfonit je relatívne nový stabilizátor, ktorého aplikácia do polyolefinov začínala v posledných rokoch.

Predkladaný vynález dosahuje zlepšenie dlhohodej tepelnej a spracovateľskej stability, dispergačných vlastností. Nedostatky doterajších autorských osvedčení 197 657, 198 682, 223 416 o spôsoboch spracovania odpadov odstraňuje postup podľa vynálezu, ktorý otvára možnosť použitia so zlepšenou svetelnou stálosťou, pevnosťou a ťažnosťou

súčasne s dosiahnutím vlastností druhej suroviny a pripravených z nej vlákien v uvedených autorských osvedčeníach pri prípravke malých množstiev zmesí, popri prípade jednotlivých stabilizátorov. Tým sa umožňuje najefektívnejšie využitie polymérnej suroviny z odpadov.

Tento postup použitia prísad spočíva v naslednom:

K odpadu buď rozdrvenému (tvrdému — kompaktnému a strunovitému) alebo pokrývanému, s výhodou predbežne vypratému a odstredovanému alebo aj aglomerovanému (nedĺženému, čiastočne dĺženému a mäkkému strunovitému) alebo aj regranulovanému, buď káblikovému s tavným indexom 3,5 až 17 g/10 min, s výhodou 3,5 až 11 g/10 min alebo strižovému s tavným indexom 5 až 70 g/10 min, s výhodou 6 až 25 g/10 min sa pridá buď zmes alebo jednotlivé stabilizátory uvedených v tabuľke 1, ktoré môžu byť okrem v bežnom stave ešte vo forme 1 až 30 %, s výhodou 5 až 15 % stabilizátora v predzmesi polyméru, s výhodou práškového alebo regranulátu. Odpad s pridaným stabilizátorom sa používa ako surovina v tomto stave alebo ešte pretavuje v tavnom zariadení pri 170 až 310 °C, s výhodou 175 až 230 °C a filtruje cez filter s 80 až 1 600, popri prípade s vyšším počtom otvorov na 1 cm². Regranulát alebo aglomerát, popri prípade drť je možné použiť či už samostatne ako 100 %-nú surovinu bez použitia (alebo pri použití len pre dotónovanie) pigmentu pre prípravu vlákna alebo v zmesi: medzi sebou, s jemne porezaným odpadom z vlákien, s bežnými surovinami. Popri prípade je možné použiť jemne porezaný odpad z nedĺženého vlákna, ktoré sa mieša s farebnými koncentrátmi a pri miešaní sa pridá uvedený stabilizátor. Pritom je vhodné pred pretavením a zvlákňovaním zhomogenizovať 8 až 15 min polymérnu surovinu z odpadu v kužeľovej miešačke alebo v inom vhodnom zariadení. V prípade použitia nestabilizovanej polymérnej suroviny je možné pridať stabilizátor aj pri jej zvláknení. Takto zhomogenizovaná rezná, s výhodou monoodtieňová surovina sa taví v základnom tavnom šneku pri teplotách 190 až 390 °C alebo súčasne aj v bočnom šneku pri týchto teplotách. Zvlákňuje sa pri teplotách 200 až 330 °C, s výhodou 210 až 280 °C. Doba odstavenia nedĺženého vlákna je 1 až 60 hodín. Potom sa vlákno dĺži s rýchlosťou 70 až 1 800 m/min, s výhodou 100 až 1 400 m/min a dĺžiacim pomerom 1 : 2 až 1 : 5,5, s výhodou 1 : 2,8 až 1 : 3,5.

Ako ďalšia možnosť odpad vo forme buď aglomerátu alebo regranulátu alebo drti alebo jemne porezaného z vlákien alebo zmesi týchto foriem medzi sebou sa pridá v množstve do 10 %, s výhodou do 5 % na báze polyméru a pomieša v kužeľovej miešačke pri trvalosti miešania 8 až 40 min, s výhodou 20 až 30 min, popri prípade v inom vhodnom zmiešavacom zariadení buď s pôvod-

ným polypropylénom alebo s koncentrátom pigmentu, alebo časť vyššie uvedeného množstva sa pomieša s polymérom a ďalšia časť s koncentrátom pigmentu. Obsah pridaného polypropylénu ako aj pigmentu v danej várke sa znižuje úmerne na pridanom polymére a pigmente vo forme odpadu. Spolu s odpadom do zmiešovacieho zariadenia sa môžu pridávať stabilizátory podľa tabuľky 1, buď v bežnom stave, alebo vo forme 1 až 30 %, s výhodou 5 až 15 % stabilizátora v predzmesi buď polyméru, s výhodou práškoveho, alebo regranulátu. Takto zhomogenizovaná rezná, s výhodou monoodtieňová surovina sa taví buď v základnom tavnom šneku pri teplotách 190 až 390 °C, alebo v bočnom — pri 200 až 380 °C alebo súčasne v obidvoch šnekoch pri týchto teplotách. Zvláknenie, odstavenie a dlženie prebiehajú pri vyššie uvedených podmienkach ako u 100 %-nej odpadovej suroviny.

Ekonomická výhodnosť navrhovaného použitia organických fosfonitových a fosfitových stabilizátorov spočíva v tom, že pri výrobe polypropylénových vlákien odpady sa súčasným zlepšením niekoľkých potrebných vlastností sa využívajú samostatne alebo v malých množstvách, ako polymárna surovina, vyfarbená, poprípade dotónovaná na konečný farebný odtieň. Pritom sa šetrí polypropylén a drahé pigmenty. Použitá zmes a jednotlivé stabilizátory v tomto vynáleze nesfarbujú polymér a majú nízku prchavosť. Ďalej použitá v tomto vynáleze zmes A + B ako aj jednotlivý stabilizátor C v množstve 0,25 % (tabuľka 1) je lacnejšia ako stabilizátor použitý pri spracovaní odpadov v autorských osvedčeniach 197 657 z 07. 12. 1981 a 198 682 z 15. 04. 1982.

Ďalšie výhody pri tomto postupe použitia stabilizátorov uvedených v tabuľke 1 sa javia nižšie teploty o 5 až 110 °C v tavných šnekoch v porovnaní s bežnou výrobou a zlepšená prevádzková istota zvlákňovania a dlženia a tým i možnosť zníženia odpadov.

Pr í k l a d

Na hodnotenie účinnosti sa použil odpad z výroby káblikových vlákien. Tieto vlákna sú vyrábané zvlákňovaním polypropylénu s

obchodnou značkou Tiplen H431F. Vyrábaný polypropylénový káblik obsahoval 1,2728 % hmotnostných pigmentov s obchodnou značkou Cromophtal gelb GR (1,0177 % hmotnostných), Cromophtal rot BP (0,1767 % hmotnostných), Nylofil schwarz BLN (0,0784 percenta hmotnostných).

Uvedený odpad s vlhkosťou a inými prchavými podielmi sa odstreďoval do vlhkosti 1,73 až 2,47 %, pokrájal a potom rovnomerne poprášil s uvedenými v tabuľke 1 množstvami jednotlivými a zmesí stabilizátorov. Nasledovalo pretavenie pri teplotách 220 až 260 °C a doba tavenia 2 až 2,5 min v tavnom monošneku s priemerom 80 až 125 mm a filtrovanie cez filter s 624 otvorov na 1 cm². Časť z pripraveného regranulátu, ktorý obsahoval 0,25 % C (tabuľka 1) sa znovu pretavil a získal sa druhý regranulát pri teplotách 170 až 240 °C, doba tavenia 80 až 100 s a otáčky 280 ot/min v tavnom dvojšneku s priemerom 53 mm a filtrovanie cez filter s 1 600 otvorov na 1 cm². Regranuláty všetkých vzoriek podľa tabuľky 1 sa zhomogenizovali v potravinárskej miešačke v priebehu 10 min. Zhomogenizované jednotlivé vzorky sa tavili v extrúderi s priemerom šneku 90 mm a zvlákňovali. Podmienky tavenia a zvlákňovania boli: teplota taviacich zón 240 °C, teplota zvlákňovania 260 °C, tlak pred čerpadlom 7 MPa, tlak za čerpadlom 9 MPa, doba tavenia 15 až 20 min, dávkovanie jedného zvlákňovacieho miesta 300 g/min, zvlákňovacia rýchlosť 435m/min, počet otvorov vo forme Y v hubici 100, priemer prierezu otvoru hubice 0,346 mm, dĺžka kapiláry hubice 2 mm. Tavné indexy sa stanovili na plastomeri Gottfert podľa normy. Stupeň dispergácie a maximálna aglomerácia sa hodnotili mikroskopicky, podobne ako je to uvedené v Katalógu analyticko-fyzikálnych metód, vydaného Výskumným ústavom chemických vlákien vo Svite v roku 1977, str. 79 až 82. Ostatné stanovenia sa vykonali podľa bežných metodík. Nedlžené vlákno sa po odstátí dlžilo pri strednej rýchlosti odvalu 280 m/min v pomere 1:3,154. Teplota dolnej galety bola 112 °C a hornej galety 117 °C. Sledovala sa účinnosť malých množstiev samotných stabilizátorov a ich kombinácia v odpade.

Tabuľka 1

Regranulát		Index		Prcha- vé po- diely, %		Nedĺžené vlákno Stupeň Maximál- disper- na aglo- gácie merácia, mkm		stanovená v relatívnych jednotkách po dobe v h				
Tavné indexy pre degradačné krivky pri teplotách v °C	degra- dabi- lity	230	250	270	280	0	60	120	180	240	510	
Odpad bez prídavok (0)												
10,96	11,12	21,31	27,29	3,25	0,11	2,90	51	2,25	1,56	0,30		
0,25% tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenyldifosfonit (A) +												
9,71	10,47	14,84	17,88	2,03	0,11	1,90		2,04	1,94	1,74	0,38	
0,25% tris(1-fenyletylfenyl)fosfit (B) +												
								2,06	1,77			
0,15 % A + 0,10 % B												
9,71	9,79	17,29	1,96	0,15		40		2,56	2,57	2,23	0,63	
0,25% 4,9-di[2-terc.butyl-4-(1,1'-dimetylbenzyl)fenoxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfiro- [5,5']hendekán (C) +												
						2,40		2,25	2,23	1,89	0,52	
0,25% 4,9-di[2-terc.butyl-4-(1,1'-dimetylbenzyl)fenoxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfiro- [5,5']hendekán (C') +++												
Štandard Grilan												

+A,B,C,C' — sú skrátené označenia príslušných látok

++C' — je to látka C lenže regranulát bol druhý krát pretavený

Tabuľka 1 — pokračovanie

	Dĺžené vlákno				Ťažnosť, %	Jednotkovú titer, dtex	Celkový titer, dtex
	Pevnosť v Xenoteste 450 vypočítaná ako zbytková v % po dobe v h	60	120	180	240	510	
95,03		69,17			81,0	26,93	5374
		85,31	72,89	5,35		31,03	5000
112,33		85,92				31,00	
	100,56	87,34			47,8	22,51	4500
100,92		84,00	69,36	4,35	65,4	26,67	5500
67,30		85,35	81,24			11,81	

Získané hodnoty sa porovnávali s hodnotami, najmä odpadu bez prídavok (0). Z tabuľky 1 je vidieť, že pri pridaní malých množstiev zmesí a jednotlivých stabilizátorov sa súčasne zlepšuje niekoľko vlastností polypropylénových vlákien na rozdiel od vzorky 0. Pri pôsobení zmesi stabilizátorov 0,15% A + 0,10% B sa naviac zlepšujú vlastnosti dĺžení vlákien — zvyšuje sa pevnosť, znižuje sa ťažnosť, rastie svetelná stabilita posudzujúc od zvýšených hodnôt pevnosti stanovenej v relatívnych jednotkách a vypočítanej ako zbytková po 60, 120, 180 a viac h ožiarenia pri podmienkach Xenotestu 450. Účinok kombinácie zmesí stabilizátorov 0,15% A + 0,10% B je o niečo vyšší na zvýšenie tepelnej stability (posudzujúc od zníženého indexu degradability regranulátu a nedĺženého vlákna pod hubicou ako aj od poklesu tavných indexov pre degradačné krivky (v porovnaní s pôsobením pri tomto istom množstve (0,25%) stabilizátora A. Zlepšenie tavných indexov pre degradačné krivky po dlhej dobe pretavenia (15 min pri degradovaní vzorky v plastomeri + 4 min pre stanovenie tavného indexu degradovanej vzorky) v plastomeri poukazuje na zvýšenú dlhodobú tepelnú stabilitu polymérnej suroviny z odpadov za prítomnosti stabilizátora. Dispergácia, poprípade maximálna aglomerácia pigmentu v nedĺženom vlákne (tabuľka 1) z odpadov (tabuľka 2) je vyššia pri účinku zmesí stabilizátorov v kombinácii 0,15% A + 0,10% B ako aj samotného stabilizátora 0,25% A v porovnaní s pôsobením pri týchto istých množstvách (0,25%) samotného stabilizátora C — tabuľka 1. Teda účinok zmesi látok 0,15% A + 0,10% B je vyšší na zvýšenie pevnosti a svetelnej stability dĺžených vlákien pripravených z ich odpadov v porovnaní s pôsobením pri tomto istom množstve (0,25%) samotných stabilizátorov buď A, alebo B, alebo C.

Vyššie uvedené malé množstvá činidiel pôsobenia v širokom rozsahu teploty — od obyčajných teplôt, pri ktorých sa stanovujú dispergácia a maximálna aglomerácia až

po teploty stanovenia indexu degradability 280 °C a vyššie (tabuľka 1).

Z tabuľky 1 je vidieť, že pri pridaní malých množstiev uvedených stabilizátorov sa získava súčasne zlepšenie nového súboru vlastností polymérnej suroviny z odpadu a zhotovených z nej vlákien v porovnaní s odpadom bez prídavok. Hodnoty pevnosti bežne stanovenej a po 180 a viac h ožiarenia pri podmienkach Xenotestu 450 svedčila o tom, že účinok zmesí látok 0,15% A + 0,10% B je vyšší na zlepšenie pevnosti a svetelnej stálosti ako súčet pôsobení jednotlivých látok A a B a prevažne v porovnaní s odpadom bez prídavok. Je to výsledok synergického účinku látok v polymérnom systéme. Ďalej pri pôsobení vyššie uvedených stabilizátorov je možnosť do určitej miery zvýšenia kvality niektorých koncentrátov, zlepšenia zotavovacej schopnosti, oderu, stlačiteľnosti, spracovateľnosti ťažkospracovateľných odtieňov, vráťanie aj bledých a zníženia počtu pretrhov a odpadov nielen vlákien zhotovených z odpadov ale aj tých z bežných surovín. Pre zlepšenie najmä svetelnej stálosti odpadov namiesto vyššie uvedených stabilizátorov ako aj za ich prítomnosti sa môže pridať buď 0,03 až 0,3 % 2-hydroxy-4-n-oktyloxybenzofenón, alebo 0,03 až 0,3 % 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-terc.butylfenyl)-5-chlórbenzotriazol alebo ďalšie substituované hydroxybenzofenóny a hydroxybenzotriazoly alebo stéricky bránené amíny a organické komplexy Ni.

Vyššie uvedený vynález má aplikačný význam pre optimalizáciu vlastností pri príprave spracovateľských polymérnych systémov v tomto čísle polypropylénových vlákien a plastikárskych výrobkov z ich rôznych druhov odpadov. Predkladaný vynález je možné použiť pri výrobe káblikových a strižových polypropylénových vlákien z ich odpadov. Vynález je odskúšaný v prevádzkových podmienkach a pri jeho využití sa dosahujú bežné výrobné výkony a kvalitatívne ukazovatele.

Tabuľka 2

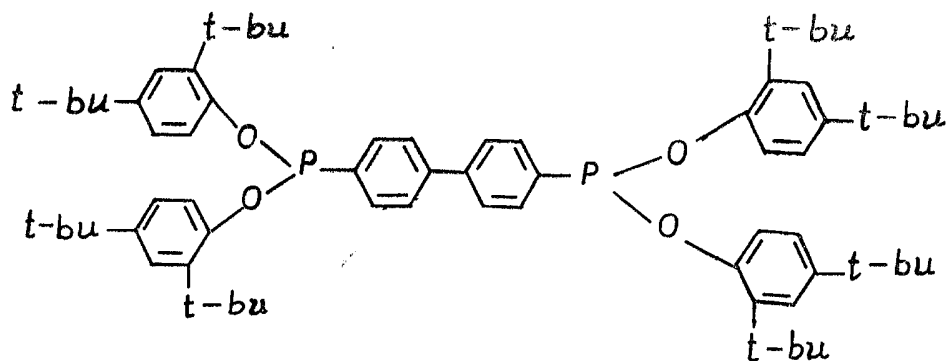
Pôvodná surovina — odpad odstredený a nepokrýjaný z nedĺžených a čiastočne dĺžených vlákien

Tavný index pri 230 °C, g/10 min	Index po degrácii, g/10 min	Index degradability	Limitné viskozitné číslo	Stupeň dispergácie	Maximálna aglomerácia, mkm	Preparácie, % zádrž	obsah	Prchavé podiely, %
10,09	40,46	4,02	169,67	3,55	67	2,76	0,48	1,73

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob stabilizácie odpadného materiálu z prípravy polypropylénových vlákien buď pokrúšaného s výhodou predbežne vypratého a odstredeného, alebo aglomerovaného, alebo podrteného, alebo regranulovaného, buď káblikového s tavným indexom 3,5 až 17 g/

/10 min, s výhodou 3,5 až 11 g/min, alebo strižového s tavným indexom 5 až 70 g/10 min, s výhodou 6 až 25 g/10 min, vyznačený tým, že sa ako stabilizátor používa zmes tetrakis-(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenyléndifosfonit s štruktúrou



v množstve 0,03 až 0,6 % s výhodou 0,08 až 0,35 % hmotnostných a tris(1-fenyletylfenyl)fosfit so štruktúrou

v množstve 0,02 až 0,5 %, s výhodou 0,06 až 0,30 % hmotnostných.

