



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C08K 5/13 (2006.01)*C08K 5/372* (2006.01)*C08K 5/42* (2006.01)*C08J 3/24* (2006.01)*C08L 83/00* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003134702/04, 30.04.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.04.2002(30) Конвенционный приоритет:
02.05.2001 (пп.1-24) EP 01110688.7

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2005

(45) Опубликовано: 27.01.2007 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 9221721 A, 10.12.1992. EP 0849315
A, 24.06/1998. US 6005055, 21.12.1999. RU
2049095 C1, 27.11.1995.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
02.12.2003(86) Заявка РСТ:
EP 02/04773 (30.04.2002)(87) Публикация РСТ:
WO 02/088239 (07.11.2002)Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ФАГРЕЛЛЬ Ола (SE),

ГОТЕ Маттиас (SE)

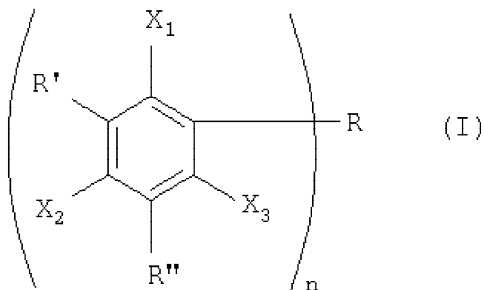
(73) Патентообладатель(и):

БОРЕАЛИС ТЕКНОЛОДЖИ ОЙ (FI)

(54) СТАБИЛИЗАЦИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СИЛАНОВЫЕ ГРУППЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции для сшивания и стабилизации полимера, содержащего гидролизуемые силановые группы, содержащей в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновую кислоту. Описывается применение композиции, содержащей в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновую кислоту, где сульфоновая кислота является соединением формулы (III) $ArSO_3H$ (III) или его предшественником, где Ar означает замещенную гидрокарбилую арильную группу, и соединение в совокупности содержит от 14 до 28 атомов углерода, и в качестве стабилизатора соединение, которое является нейтральным или кислотным, не содержит сложноэфирных групп и представляет собой соединение, описываемое формулой (I):



где R означает незамещенный или замещенный алифатический или ароматический гидрокарбильный радикал, который может содержать гетероатомы; R' означает гидрокарбильный радикал, R'' означает гидрокарбильный радикал и R' и/или R'' означают объемный радикал, X₁, X₂ и X₃ одинаковы или

различны, являясь Н или ОН, где, по меньшей мере, X_1 , X_2 или X_3 означают ОН, и n находится в диапазоне от 1 до 4, для сшивания и стабилизации полимера, содержащего гидролизуемые силановые группы. Изобретение обеспечивает повышение

сопротивления полимера к старению, отсутствие меркаптанового запаха или другого запаха, а также образование трещин в материале. 6 н. и 18 з.п. ф-лы, 4 табл.

RU 2 2 9 2 3 6 5 C 2

RU 2 2 9 2 3 6 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

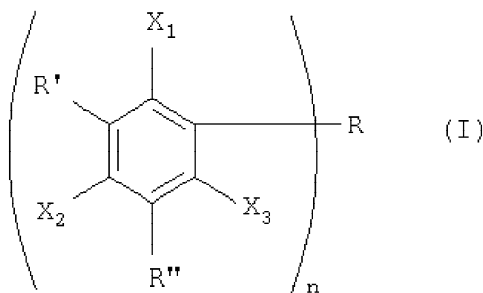
(51) Int. Cl.

C08K 5/13 (2006.01)*C08K 5/372* (2006.01)*C08K 5/42* (2006.01)*C08J 3/24* (2006.01)*C08L 83/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2003134702/04, 30.04.2002**(24) Effective date for property rights: **30.04.2002**(30) Priority:
02.05.2001 (cl.1-24) EP 01110688.7(43) Application published: **20.04.2005**(45) Date of publication: **27.01.2007 Bull. 3**(85) Commencement of national phase: **02.12.2003**(86) PCT application:
EP 02/04773 (30.04.2002)(87) PCT publication:
WO 02/088239 (07.11.2002)Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**(72) Inventor(s):
**FAGRELL' Ola (SE),
GOTE Mattias (SE)**(73) Proprietor(s):
BOREALIS TEKNOLODZHI OJ (FI)(54) **STABILIZING SILANE GROUP-CONTAINING CROSS-LINKED POLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, polymers, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to a composition used for cross-linking and stabilizing a polymer containing hydrolysable silane groups wherein this composition comprises sulfonic acid as a catalyst for condensation of silanols. Invention describes using the composition comprising sulfonic acid as a catalyst for condensation of silanols wherein sulfonic acid represents a compound of the formula (III): $ArSO_3H$ (III) or its precursor wherein Ar means hydrocarbyl-substituted aryl group, and compound comprises in total from 14 to 28 carbon atoms and wherein a compound used as a stabilizing agent represents neutral or acidic compound, it doesn't comprise ester groups and represents compound described by the formula (I):



wherein R means unsubstituted or substituted aliphatic or aromatic hydrocarbyl radical that can comprise heteroatoms; R' means hydrocarbyl radical; R'' means hydrocarbyl radical, and R' and/or R'' mean a bulky radical; X₁, X₂ and X₃ are similar or different and represent hydrogen atom (H) of hydroxyl group (-OH) wherein at least X₁, X₂ or X₃ mean -OH; n is in the range from 1 to 4. The composition is used for cross-linking and stabilizing a polymer comprising hydrolysable silane groups. Invention provides enhancing resistance of polymer against aging, absence of mercaptan or other odor and formation of cracks in material.

R U 2 2 9 2 2 3 6 5 C 2

R U 2 2 9 2 2 3 6 5 C 2

Настоящее изобретение относится к композиции для сшивания и стабилизации полимеров, содержащих гидролизуемые силановые группы, которая содержит в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновую кислоту. Кроме этого, настоящее изобретение относится к стабилизированному полимеру, содержащему сшитые силановые группы, где сшивание проводят с использованием в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновой кислоты, и к способу сшивания и стабилизации полимеров, содержащих силановые группы, при использовании в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновой кислоты.

Сшивание полимеров при помощи добавок известно, поскольку оно улучшает свойства полимера, такие как механическая прочность и стойкость к действию химических агентов и терлостойкость. Сшивание можно провести в результате конденсации силанольных групп, содержащихся в полимере, которые можно получить за счет гидролиза силановых групп. Для сшивания таких полимеров необходимо использовать катализатор конденсации силанолов. Обычно используемыми катализаторами, например, являются оловоорганические соединения, такие как дилаурат дибутилолова (DBTDL). Кроме этого, известно, что процесс сшивания выгодно проводить в присутствии кислотных катализаторов конденсации силанолов. В отличие от обычно используемых оловоорганических катализаторов кислотные катализаторы позволяют сшиванию проходить быстро уже при комнатной температуре. Такие кислотные катализаторы конденсации силанолов описываются, например, в WO 95/17463. Содержание данного документа включается в настоящий документ для справки.

Известно, что для обеспечения долгосрочной стабильности полимера в полимер добавляют стабилизаторы для того, чтобы продлить срок его службы. В частности, в полимер добавляют стабилизаторы, которые предохраняют его от деструкции, вызываемой термоокислением, УФ-облучением, технологической переработкой и проникновением ионов металлов, таких как ионы меди.

Понятно, что при стабилизации сшитых полимеров стабилизатор необходимо добавлять в полимер перед проведением стадии сшивания. В случае полимеров, содержащих силановые группы, где сшивание происходит в результате конденсации силановых групп, стабилизатор обычно добавляют в полимер вместе с катализатором конденсации силанолов, предпочтительно в виде маточной смеси.

Поэтому стабилизатор должен быть совместим с катализатором конденсации силанолов, то есть он не должен подвергаться деструкции при введении в контакт с катализатором, поскольку это может привести к выпотеванию, то есть к миграции стабилизатора или его фрагментов на поверхность композиции или полимера. Выпотевание может происходить уже в маточной смеси, что приведет к возникновению проблем во время переработки полимера, то есть в экструдере, где во время экструзии полимера, содержащего силановые группы, смешанного со сшивающей композицией, происходит засорение питателя, проводящего подачу катализатора. Такое засорение может привести к уменьшению количества катализатора, добавляемого к полимеру, и, таким образом, к неконтролируемому ухудшению свойств конечного получаемого полимера.

Деструкция стабилизатора также может привести к возникновению летучих низкомолекулярных веществ, которые испаряются, попадая в воздух, и таким образом вызывают появление неприятного запаха. В дополнение к этому деструкция стабилизатора ухудшает сопротивление полимера старению, поскольку в полимере будет присутствовать меньшее количество первоначального стабилизатора.

Кроме этого, стабилизатор не должен подавлять или уменьшать активность катализатора или же оказывать негативное влияние на другие свойства полимера при введении в контакт с катализатором.

Наиболее часто используемые стабилизаторы для сшитых полимеров включают соединения, содержащие сложноэфирную группу, такие как Irganox 1010, Irganox 1035 и Irganox 1076 от компании Ciba-Geigy. Однако в настоящее время обнаружено, что данные

обычно используемые стабилизаторы при смешивании с кислотными катализаторами конденсации силанолов подвергаются деструкции, например, в маточной смеси, что в результате приводит к появлению выпотевания. Это имеет место даже и тогда, когда попаданию воды в маточную смесь противодействуют, вводя поглощающие воду добавки,

5 что ингибирует расщепление сложного эфира, катализируемое кислотой.

Кроме этого, было обнаружено, что использование стабилизаторов, содержащих основные группы или металлсодержащие мыла, подавляет активность катализатора конденсации силанолов на основе сульфоновой кислоты. Стабилизаторы, содержащие ароматические серосодержащие группы, то есть группы, в которых атом серы

10 непосредственно связан с ароматической группой, также деструктируют в присутствии кислотных катализаторов конденсации силанолов, что приводит к появлению неприятного запаха.

Поэтому целью настоящего изобретения является создание стабилизатора для сшивающих композиций, содержащих в качестве катализаторов конденсации силанолов производное сульфоновой кислоты, для сшитых полимеров, содержащих силановые

15 группы, сшивание в которых провели в присутствии катализатора на основе сульфоновой кислоты, а также для способа сшивания полимеров, содержащих силановые группы, в присутствии катализатора на основе сульфоновой кислоты, где стабилизатор не вызывает появления проблем, связанных с выпотеванием, не становится причиной появления

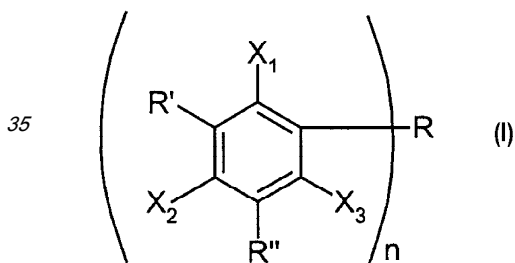
20 неприятного запаха, не ингибирует активность катализатора и позволяет добиться желательного улучшения сопротивления полимера старению, в частности, в том, что касается термоокислительной деструкции.

Настоящее изобретение базируется на открытии того, что такой стабилизатор должен быть нейтральным или кислотным, должен содержать пространственно затрудненную

25 фенольную группу или алифатические серосодержащие группы и не должен содержать сложноэфирные группы.

Поэтому настоящее изобретение относится к композиции для сшивания и стабилизации полимеров, содержащих гидролизуемые силановые группы, содержащую в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновую кислоту, которая содержит

30 стабилизатор, который является нейтральным или кислотным, не содержит сложноэфирных групп и представляет собой соединение, описываемое формулой (I):



где

R означает незамещенный или замещенный алифатический или ароматический гидрокарбильный радикал, который может содержать гетероатомы;

R' означает гидрокарбильный радикал,

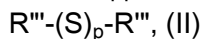
45 R'' означает гидрокарбильный радикал,

и R' и/или R'' означают объемистый радикал,

X₁, X₂ и X₃ одинаковы или различны, являясь H или OH, где, по меньшей мере, X₁, X₂ или X₃ означают OH,

и n находится в диапазоне от 1 до 4;

50 или соединение, описываемое формулой (II):



где

R''' означает алифатический гидрокарбильный радикал, а

р находится в диапазоне от 1 до 6.

Предпочтительно, чтобы R был бы незамещенным. Однако, если R будет замещенным, то предпочтительно, чтобы он содержал в качестве заместителей только гидроксирадикалы.

5 В R также могут присутствовать и гетероатомы, такие как O-атомы, образующие группы простого эфира, например, если стабилизатор получают из фенольных соединений в ходе реакции олигомеризации, или S-атомы, которые, однако, не должны быть непосредственно связаны с ароматической группой.

Кроме этого, предпочитается, чтобы n в формуле (I) был бы равен 2 или 3.

10 R' предпочтительно означает объемистый гидрокарбильный радикал.

Кроме этого, предпочитается, чтобы X₁ в формуле (I) означал бы OH.

Предпочитается, чтобы р в формуле (II) был бы равен 1 или 2.

Кроме этого, настоящее изобретение относится к стабилизированному полимеру, который содержит шитые силановые группы, где сшивание проводили при использовании в
15 качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновой кислоты, который содержит стабилизатор, указанный выше для композиции данного изобретения. Кроме этого, изобретение относится к способу сшивания и стабилизации полимеров, содержащих силановые группы, при использовании в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновой кислоты, где способ реализуют в присутствии стабилизатора, указанного
20 выше для композиции данного изобретения.

Композиция, полимер или способ данного изобретения в качестве стабилизатора могут включать либо индивидуальное соединение, охарактеризованное выше, либо смесь таких соединений.

В композиции, полимере или способе данного изобретения выпотевания либо не
25 происходит, либо оно происходит только в очень малой степени. Таким образом, предотвращается возникновение проблем при переработке, вызванных выпотеванием, например, во время экструдирования полимера, содержащего силановые группы, смешанного со сшивающей композицией.

Кроме этого, в случае композиции, полимера или способа данного изобретения
30 испарения и попадания в воздух летучих веществ не происходит и, таким образом, неприятного запаха не появляется.

Поскольку стабилизатор в композиции данного изобретения не подвергается деструкции, можно добиться достижения желательного улучшения сопротивления полимера старению.

В предпочтительном варианте реализации композиция данного изобретения содержит
35 стабилизатор, который является нейтральным или кислотным, не содержит сложноэфирных групп и представляет собой соединение, описываемое формулой (I), где R означает алифатический гидрокарбильный радикал, который может содержать гидроксигруппы,

X₁ означает OH, X₂ и X₃ означают H,

40 R' означает объемистый алифатический гидрокарбильный радикал,

R'' означает алифатический гидрокарбильный радикал,

n равен 2;

или соединение, описываемое формулой (II), где

45 R''' означает алифатический гидрокарбильный радикал в диапазоне от C₁₂ до C₂₀, а р равен 1 или 2.

R в формуле (I) предпочтительно означает CH₂.

Кроме этого, предпочитается, чтобы р в формуле (II) был бы равен 2.

Данные стабилизаторы также предпочтительны и для полимера, и способа данного изобретения.

50 В еще одном предпочтительном варианте реализации композиция данного изобретения содержит стабилизатор, который выбирают из группы, состоящей из 2,2'-метилден-бис(6-(1-метилциклогексил)паракрезола) (соответствующего соединению, описываемому формулой (I), где R означает CH₂, R' означает 1-метилциклогексил, R'' означает CH₃, X₁ означает OH,

X_2 и X_3 означают H, а n равен 2), 2,2'-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола) (соответствующего соединению, описываемому формулой (I), где R означает CH_2 , R' означает трет-бутил, R'' означает CH_3 , X_1 означает OH, X_2 и X_3 означает H, а n равен 2) и диоктадецилдисульфида (соответствующего соединению, описываемому формулой (II), где R''' означает октадецил, а p равен 2).

Кроме того, данный стабилизатор также предпочтителен в полимере и способе данного изобретения.

В особенно предпочтительном варианте реализации композиция данного изобретения в качестве стабилизатора содержит 2,2'-метилен-бис(6-(1-метилциклогексил)паракрезол).

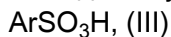
Также особенно предпочитается, чтобы и полимер данного изобретения, и способ данного изобретения содержали данный стабилизатор.

Данный особенно предпочтительный стабилизатор может с успехом использоваться в смеси с 2,2'-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенолом). Композицию данного изобретения предпочтительно добавлять в сшиваемый полимер в виде маточной смеси, то есть такие добавки, как катализатор и стабилизатор, смешивают с таким полимером, как гомо- или сополимер этилена, например с полиэтиленом низкой плотности или с сополимером полиэтилена-метил-этил-бутилакрилата, содержащим от 1 до 50 массовых процентов акрилата, и с их смесями. Дополнительными ингредиентами в маточной смеси могут быть, например, осушитель и ингибитор преждевременной полимеризации.

Маточная смесь содержит незначительное количество стабилизатора, в общем случае в диапазоне от 0,01 до 4% (масс.), предпочтительно приблизительно от 0,02 до 2% (масс.).

В конечном полимере стабилизатор в общем случае присутствует в количестве, самое большее, равном 2% (масс.), предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 0,5% (масс.), а наиболее предпочтительно от 0,15 до 0,3% (масс.).

Предпочтительно, чтобы катализатор конденсации силанолов представлял бы собой производное сульфоновой кислоты, описываемое формулой (III):



или его предшественник, причем Ar означает замещенную гидрокарбиллом арильную группу, и соединение в совокупности содержит от 14 до 28 углеродных атомов.

Предпочтительно, чтобы группа Ar являлась бензольным или нафталиновым кольцом, замещенным гидрокарбиллом, причем гидрокарбильный радикал или радикалы содержат от 8 до 20 углеродных атомов в случае бензола и от 4 до 18 атомов в случае нафталина.

Кроме этого, предпочтительно, чтобы гидрокарбильным радикалом был бы алкильный заместитель, имеющий от 10 до 18 углеродных атомов, а еще более предпочтительно, чтобы алкильный заместитель имел бы 12 углеродных атомов и был выбран из додецила и тетрапропила. По причинам коммерческой доступности наиболее предпочтительно, чтобы арильной группой была бы бензольная замещенная группа с алкильным заместителем, содержащим 12 углеродных атомов.

На данный момент наиболее предпочтительными соединениями, описываемыми формулой (III), являются додецилбензолсульфоновая кислота и тетрапропилбензолсульфоновая кислота.

Катализатор конденсации силанолов также может быть предшественником соединения, описываемого формулой (III), то есть соединением, которое превращается в соединение, описываемое формулой (III), в результате гидролиза. Таким предшественником, например, является кислотный ангидрид производного сульфоновой кислоты, описываемого формулой (III). Еще одним примером является сульфоновая кислота, описываемая формулой (III), которая имеет гидролизуемую защитную группу, такую как, например, ацетильная группа, которую в результате гидролиза можно удалить и получить сульфоновую кислоту, описываемую формулой (III).

Количество катализатора конденсации силанолов, предпочтительное по отношению к композиции сшиваемого полимера, находится в диапазоне от 0,0001 до 3%(масс.), более предпочтительно от 0,001 до 2%(масс.), а наиболее предпочтительно от 0,005 до 1% (масс.) в расчете на количество полимеров, содержащих силанольные группы, в

композиции.

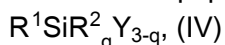
Эффективное количество катализатора зависит от молекулярной массы используемого катализатора. Таким образом требуется меньшее количество катализатора с низкой молекулярной массой по сравнению с количествами катализаторов с высокой молекулярной массой.

Если катализатор содержится в маточной смеси, то предпочитается, чтобы она содержала бы катализатор в количестве в диапазоне от 0,02 до 5% (масс.), более предпочтительно приблизительно от 0,05 до 2% (масс.).

В общем случае настоящее изобретение относится к сшиваемым полимерам, содержащим гидролизуемые силановые группы. Более предпочтительно, чтобы сшиваемым полимером был бы полиолефин, а еще более предпочтительно, чтобы им был бы полиэтилен.

Гидролизуемые силановые группы можно вводить в полимер при помощи сополимеризации, например, этиленовых мономеров с сомономерами, содержащими силановые группы, или при помощи прививки, то есть при помощи химического модифицирования полимера в результате добавления силановых групп, главным образом, в ходе радикальной реакции. На современном уровне техники хорошо известны обе методики.

Полимер, содержащий силановые группы, предпочтительно получают в результате сополимеризации. В случае полиолефинов, предпочтительно полиэтилена, сополимеризацию предпочтительно проводят с ненасыщенным силановым соединением, описываемым формулой:



где R^1 означает этиленненасыщенную гидрокарбильную, гидрокарбилокси- или (мет)акрилоксигидрокарбильную группу,

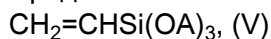
R^2 означает алифатическую насыщенную гидрокарбильную группу,

Y , который может быть одинаковым или различным, означает гидролизуемую органическую группу, а

q равен 0, 1 или 2.

Специальными примерами ненасыщенного силанового соединения являются те, в которых R^1 означает винил, аллил, изопропенил, бутенил, циклогексанил или гамма(мет)акрилоксипропил; Y означает метокси-, этокси-, формилокси-, ацетокси-, пропилокси- или алкил- либо ариламиногруппу; и R^2 , если присутствует, означает метильную, этильную, пропильную, децильную или фенильную группу.

Предпочтительное ненасыщенное силановое соединение описывается формулой:



где A означает гидрокарбильную группу, имеющую 1-8 углеродных атомов, предпочтительно 1-4 углеродных атомов.

Наиболее предпочтительными соединениями являются винилтриметоксисилан, винилбисметоксиэтоксисилан, винилтриэтоксисилан, гамма(мет)акрилоксипропилтриметоксисилан, гамма(мет)акрилоксипропилтриэтоксисилан и винилтриацетоксисилан.

Сополимеризацию олефина, например этилена, и ненасыщенного силанового соединения можно проводить в любых подходящих условиях, приводящих в результате к сополимеризации двух мономеров.

Более того, сополимеризацию можно проводить в присутствии одного или нескольких других сомономеров, которые можно сополимеризовать с двумя мономерами. Такие сомономеры включают (a) сложные эфиры винилкарбоксилатов, такие как винилацетат и винилпивалат, (b) альфа-олефины, такие как пропен, 1-бутен, 1-гексан, 1-октен и 4-метил-1-пентен, (c) (мет)акрилаты, такие как метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат и бутил(мет)акрилат, (d) карбоновые кислоты с ненасыщенностью олефинового типа, такие как (мет)акриловая кислота, малеиновая кислота и фумаровая кислота, (e) производные (мет)акриловой кислоты, такие как (мет)акрилонитрил и (мет)акриламид, (f) простые

виниловые эфиры, такие как винилметилвый эфир и винилфениловый эфир, и (g) ароматические винильные соединения, такие как стирол и альфа-этилстирол.

Среди данных сомономеров предпочтительны сложные виниловые эфиры одноосновных карбоновых кислот, содержащие 1-4 углеродных атомов, такие как
5 винилацетат, и (мет)акрилатспиртов, содержащих 1-4 углеродных атомов, такой как метил(мет)акрилат.

В особенности предпочтительными сомономерами являются бутилакрилат, этилакрилат и метилакрилат.

Два (или более) таких соединения с ненасыщенностью олефинового типа можно
10 использовать в комбинации. Термин "(мет)акриловая кислота" предполагает включение как акриловой кислоты, так и метакриловой кислоты. Содержание сомономера в сополимере может достигать 70% (масс.) от сополимера, предпочтительно находиться в диапазоне приблизительно от 0,5 до 35% (масс.), наиболее предпочтительно приблизительно от 1 до 30% (масс.).

15 В случае использования привитого полимера его можно получить, например, по любому из двух способов, описанных в US 3646155 и US 4117195 соответственно.

Силансодержащий полимер, соответствующий данному изобретению, в подходящем случае содержит 0,001-15% (масс.) силанового производного, предпочтительно 0,01-5% (масс.), наиболее предпочтительно 0,1-2% (масс.).

20 Композиция полимера данного изобретения дополнительно может содержать различные добавки, такие как совместимые термопласты, другие стабилизаторы, смазки, наполнители, красители и пенообразователи.

Для дополнительной иллюстрации настоящего изобретения в настоящий документ введены следующие далее примеры.

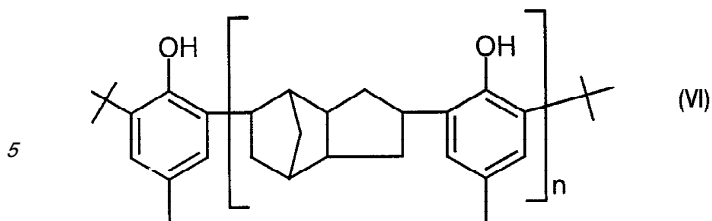
25 Примеры

1. Для иллюстрации действия стабилизирующих композиций данного изобретения при помощи смесителя периодического действия Brabender объемом 250 мл при 160°C в течение 15 минут готовили и затем гранулировали маточные смеси, содержащие стабилизаторы с включением катализатора конденсации силанолов на основе сульфоновой
30 кислоты (додецилбензолсульфоновая кислота) (композиция 2) и без включения катализатора (композиция 1), соответствующие таблице 1:

| | Таблица 1 | | |
|---|--------------|--------------|--------------|
| | Композиция 1 | Композиция 2 | Композиция 3 |
| Сополимер ЕВА (этиленбутилакрилат) при 17% ВА (бутилакрилата) | 98% | 96,3% | 96,3% |
| Стабилизатор | 2% | 2% | 2% |
| Сульфоновая кислота | | 1,7% | |
| Дилаурат дибутилолова (DBTDL) | | | 1,7% |

40 В качестве стабилизаторов использовали соединения 4,4'-тиобис(2-трет-бутил-5-метилфенол) (Lowinox ТВМ6Р), 2,2'-тиодиэтиленбис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат (Irganox), октадецил-3-(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат (Irganox 1076), дилаурилтиодипропионат (Irganox PS 802) и трис(2-трет-бутил-4-тио(2'-метил-4'-гидрокси-5'-трет-бутил)фенил-5-метил)фенилфосфит (Hostanox OSP1) в качестве сравнительных примеров и 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)бензол (Irganox 1330), диоктадецилдисульфид (Hostanox SE10), бутилированный продукт реакции п-крезола и дициклопентадиена, соответствующий формуле VI (Lowinox CPL):

50



и 2,2'-метилен-бис(6-(1-метилциклогексил)паракрезол) (Lowinox WSP), соответствующие данному изобретению.

10 2. Для тестирования стойкости стабилизаторов к воздействию кислотной среды в соответствии со следующей далее методикой были проведены тесты с экстракцией по методу ВЭЖХ.

15 Образцы гранул получали в соответствии с примером 1 и их хранили в течение 7 дней при 23°C или в течение 21 дня при 55°C и 7 дней при 23°C в термосваренных герметично закрытых полиэтиленовых пакетиках в фольге из Al. До и после данной обработки в

20 10 мкл образца, отобранного из пробирки, вводили в колонку ВЭЖХ (тип ВЭЖХ: Waters Alliacе 2690, тип колонки: Zorbax SB C8, 4,6 мм Ч 125 мм, подвижные фазы: 1. изопропиловый спирт с 0,5 ммоль/л бромида алкилтриметиламмония, 2. деионизованная вода), в которой можно провести разделение различных стабилизаторов и их

25 Результаты для данных тестов приведены в таблице 2. Базовую, например, первоначальную концентрацию перед проведением испытания на старение, полученную при помощи метода ВЭЖХ, принимали за 100%. Таблица описывает % остающегося в композициях стабилизатора по отношению к первоначальному уровню. Поэтому данные в таблице представляют собой непосредственное измерение склонности стабилизатора к

30 деструкции.

| Таблица 2 | | |
|---|--------------|--------------|
| | Композиция 2 | Композиция 3 |
| По истечении 1 недели при 23°C: | | |
| Irganox 1035 (для сравнения) | 80% | >99% |
| Lowinox TBM 6P (для сравнения) | 95% | >99% |
| Irganox 1330 | >99% | >99% |
| Lowinox WSP | >99% | >99% |
| По истечении 3 недель при 55°C и 1 недели при 23°C: | | |
| Irganox 1035 (для сравнения) | <5% | >99% |
| Lowinox TBM 6P (для сравнения) | 75% | >99% |
| Irganox 1330 | >99% | >99% |
| Lowinox WSP | >99% | >99% |

35 Результаты для данных тестов демонстрируют уменьшение концентрации стабилизатора, то есть деструкцию, уже при низких температурах в композиции 2, содержащей сульфоновую кислоту, для случаев сравнительных композиций, содержащих Irganox 1035 и Lowinox TBM6P. В отличие от этого композиции, содержащие

40 стабилизаторы, соответствующие изобретению, не обнаруживают деструкции и, таким образом, уменьшения концентрации стабилизатора даже и при хранении в течение более длительного времени при повышенной температуре.

50 3. Из пяти массовых процентов гранул композиций из таблицы 1 и 95 массовых процентов гранул ПЭНП-силанового сополимера (содержание VTMS (винилтриметилсилана)=1,9% (масс.), MFR₂ (скорость течения расплава)=1г/10мин) готовили сухие смеси. Смеси гранул экструдировали в лабораторном экструдере поверх твердого медного проводника 1,5 мм² с получением изолированного кабеля со слоем

изоляция из пластмассы толщиной 0,7 мм.

100 г кабелей вместе с 5 г воды собирали в полиэтиленовые пакетики в фольге из Al. Пакетики подвергали термосварке с получением герметично закрытой оболочки.

Кабели хранили и сшивали в данной упаковке в течение одной недели при 23°C.

5 4. Для сшитых образцов, полученных в соответствии с 1 и 3, проводили тест на появление запаха, при этом в данном тесте группа тестирующих, состоящая из трех независимых человек, вскрывала пакетики и нюхала образцы. Результаты для данного теста приведены в таблице 3.

| | 5% композиции 1+95% силанового сополимера | 5% композиции 2+95% силанового сополимера | 5% композиции 3+95% силанового сополимера |
|------------------------------|---|---|---|
| Lowinox VM6P (для сравнения) | Запах отсутствует | Сильный меркаптановый запах | Запах отсутствует |
| Irganox 1330 | Запах отсутствует | Запах отсутствует | Запах отсутствует |
| Lowinox WSP | Запах отсутствует | Запах отсутствует | Запах отсутствует |
| Hostanox SE10 | Запах отсутствует | Запах отсутствует | Запах отсутствует |

Результаты для данного теста демонстрируют, что серосодержащие стабилизаторы с серой, непосредственно соединенной с фенольным (бензольным) кольцом (Lowinox TVM6P), подвергаются деструкции в среде сульфоновой кислоты и, таким образом, вызывают появление сильного меркаптанового запаха.

Все стабилизаторы, использованные в композиции и полимере, соответствующим изобретению, не вызывали появления меркаптанового запаха или другого запаха в присутствии катализатора на основе сульфоновой кислоты.

25 5. Для тестирования склонности к термоокислительной деструкции маточные смеси стабилизаторов готовили в соответствии с методикой, описанной в 1 (композиция 2), но с использованием количества стабилизаторов, указанного в таблице 4. После этого маточные смеси в количестве, указанном в таблице 4, смешивали с силановым сополимером, экструдировали и сшивали в соответствии с 3. Образцы выдерживали в условиях, способствующих протеканию термоокислительной деструкции, при 150°C в печи с ячейками (Elastocon, 15-кратный обмен воздуха/час), которую специально спроектировали для выдерживания в условиях старения.

Каждый день выдерживаемые в условиях старения образцы в соответствии с тестом на сопротивление изгибу, описанным в IEC 60811-1-2, тестировали для выявления образования трещин в изоляции.

Результаты для данных тестов продемонстрированы в таблице 4.

| | День появления трещин в полимерной композиции |
|--|---|
| Irganox 1035 (FF) (для сравнения) ¹ | 2 |
| Lowinox CLP ¹ | 5 |
| Irganox 1330 (FF) ¹ | 5 |
| Irganox PS 802 (для сравнения) ² | 3 |
| Hostanox SE10 ² | 6 |
| Irganox 1076 (для сравнения) ³ | 1 |
| Lowinox WSP ³ | 4 |

1. Маточная смесь содержала одинаковое стехиометрическое количество фенольных групп (6,8 ммоль на 100 г) в указанных стабилизаторах, 2% (масс.) Hostanox OSP1 и 3% (масс.) Irganox PS 802. К силановому сополимеру добавляли 5% (масс.) маточной смеси.

50 2. Маточная смесь содержала одинаковое стехиометрическое количество серосодержащих групп (4,4 ммоль на 100 г) в указанных стабилизаторах, 2% (масс.) Hostanox OSP1 и 1,75% (масс.) Irganox 1330. К силановому сополимеру добавляли 5% (масс.) маточной смеси.

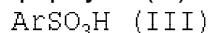
3. Маточная смесь содержала одинаковое стехиометрическое количество фенольных

групп (0,023моль на 100г) в указанных стабилизаторах. К силановому сополимеру добавляли 5% (масс.) маточной смеси.

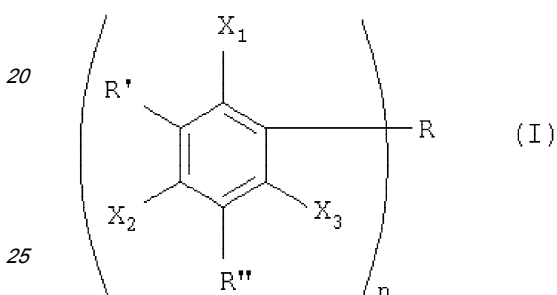
Данный тест свидетельствует о том, что из сопоставления со сравнительными композициями вытекает более высокая эффективность стабилизирующих композиций, соответствующих изобретению, содержащих Irganox 1330, Hostanox SE 10 и Lowinox WSP, в том, что касается улучшения сопротивления полимера старению.

Формула изобретения

1. Применение композиции, содержащей в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновую кислоту, где сульфоновая кислота является соединением формулы (III)



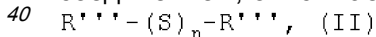
или его предшественником, где Ar означает замещенную гидрокарбиллом арильную группу, и соединение в совокупности содержит от 14 до 28 атомов углерода, и в качестве стабилизатора соединение, которое является нейтральным или кислотным, не содержит сложноэфирных групп и представляет собой соединение, описываемое формулой (I):



где

R означает незамещенный или замещенный алифатический или ароматический гидрокарбильный радикал, который может содержать гетероатомы;
 R' означает гидрокарбильный радикал,
 R'' означает гидрокарбильный радикал, и R' и/или R'' означают объемный радикал,
 X1, X2 и X3 одинаковы или различны, являясь H или OH, где, по меньшей мере, X1, X2 или X3 означают OH,
 и n находится в диапазоне от 1 до 4
 для сшивания и стабилизации полимера, содержащего гидролизующие силановые группы.

2. Применение композиции, содержащей в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновую кислоту и в качестве стабилизатора соединение, которое является соединением, описываемым формулой (II)



где

R''' означает алифатический гидрокарбильный радикал, а p находится в диапазоне от 1 до 6;
 для сшивания и стабилизации полимера, содержащего гидролизующие силановые группы.

3. Применение по п.1, отличающееся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (I), где R означает алифатический гидрокарбильный радикал, который может содержать гидроксигруппы, X1 означает OH, X2 и X3 означают H, R' означает объемный алифатический гидрокарбильный радикал, R'' означает алифатический гидрокарбильный радикал, а n равен 2.

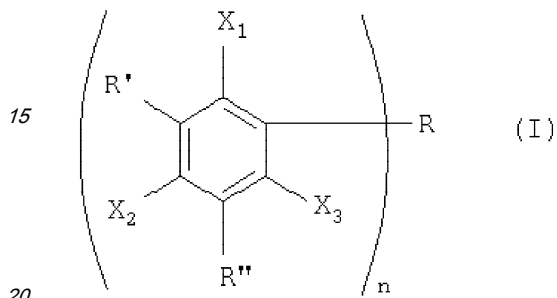
4. Применение по п.2, отличающееся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (II), где R''' означает алифатический гидрокарбильный радикал в диапазоне от C12 до C20, а p равен 1 или 2.

5. Применение по п.3, отличающееся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (I), где R означает CH₂, R' означает 1-метилциклогексил или трет-бутил, а R'' означает CH₃.

6. Применение по п.2, отличающееся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (II), где R''' означает октадецил, а p равен 2.

7. Применение по п.3, отличающееся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (I), где R' означает 1-метилциклогексил или трет-бутил, а R'' означает CH₃.

8. Применение по п.2, отличающееся тем, что композиция дополнительно содержит стабилизатор, который является нейтральным или кислотным, не содержит сложноэфирных групп и представляет собой соединение, описываемое формулой (I):



где

R означает незамещенный или замещенный алифатический или ароматический гидрокарбильный радикал, который может содержать гетероатомы;

R' означает гидрокарбильный радикал,

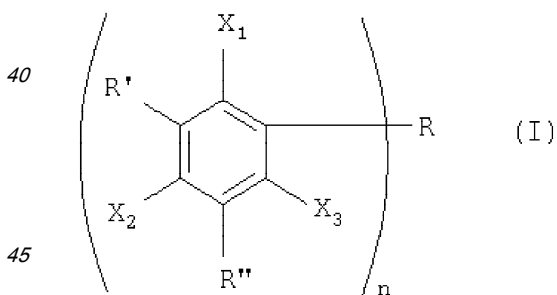
R'' означает гидрокарбильный радикал, и R' и/или R'' означают объемный радикал,

X₁, X₂ и X₃ одинаковы или различны, являясь H или OH, где, по меньшей мере, X₁, X₂ или X₃ означают OH, и n находится в диапазоне от 1 до 4.

9. Стабилизированный полимер, содержащий сшитые силановые группы, где сшивание проводят с использованием в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновой кислоты, где сульфоновая кислота является соединением формулы (III) ArSO₃H, (III)

или его предшественником, где Ar означает замещенную гидрокарбилем арильную группу, и соединение в совокупности содержит от 14 до 28 атомов углерода,

отличающийся тем, что он содержит стабилизатор, который является нейтральным или кислотным, не содержит сложноэфирных групп и представляет собой соединение, описываемое формулой (I)



где

R означает незамещенный или замещенный алифатический или ароматический гидрокарбильный радикал, который может содержать гетероатомы;

R' означает гидрокарбильный радикал,

R'' означает гидрокарбильный радикал,

и R' и/или R'' означают объемный радикал,

X₁, X₂ и X₃ одинаковы или различны, являясь H или OH, где, по меньшей мере, X₁, X₂

или X_3 означают OH,

и n находится в диапазоне от 1 до 4.

10. Стабилизированный полимер, содержащий сшитые силановые группы, где сшивание проводят с использованием сульфоновой кислоты в качестве катализатора конденсации
5
силанолов, отличающийся тем, что он содержит стабилизатор, который является соединением, описываемым формулой (II)

или соединение, описываемое формулой (II)
 $R'''-(S)_p-R''',$ (II)

где R''' означает алифатический гидрокарбильный радикал, а

p находится в диапазоне от 1 до 6.

11. Полимер по п.9, отличающийся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (I), где R означает алифатический гидрокарбильный радикал, который может содержать гидроксигруппы, X_1 означает OH, X_2 и X_3 означают H, R' означает объемный алифатический гидрокарбильный радикал, R'' означает алифатический гидрокарбильный радикал, n равен 2.

12. Полимер по п.10, отличающийся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (II), где

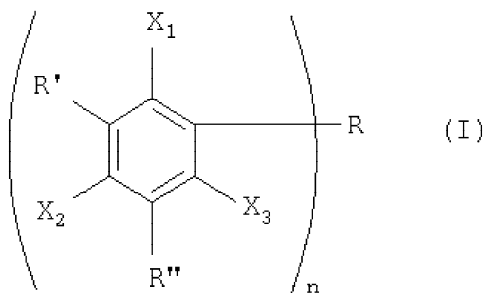
R''' означает алифатический гидрокарбильный радикал в диапазоне от C_{12} до C_{20} , а p равен 1 или 2.

13. Полимер по п.9, отличающийся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (I), где R означает CH_2 , R' означает 1-метилциклогексил или трет-бутил, а R'' означает CH_3 ;

14. Полимер по п.10, отличающийся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (II), где R''' означает октадецил, а p равен 2.

15. Полимер по п.13, отличающийся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (I), где R' означает 1-метилциклогексил или трет-бутил, а R'' означает CH_3 .

16. Полимер по п.10, отличающийся тем, что дополнительно содержит стабилизатор, который является нейтральным или кислотным, не содержит сложноэфирных групп и представляет собой соединение, описываемое формулой (I):



где

R означает незамещенный или замещенный алифатический или ароматический гидрокарбильный радикал, который может содержать гетероатомы;

R' означает гидрокарбильный радикал,

R'' означает гидрокарбильный радикал,

и R' и/или R'' означают объемный радикал,

X_1 , X_2 и X_3 одинаковы или различны, являясь H или OH, где, по меньшей мере, X_1 , X_2 или X_3 означают OH,

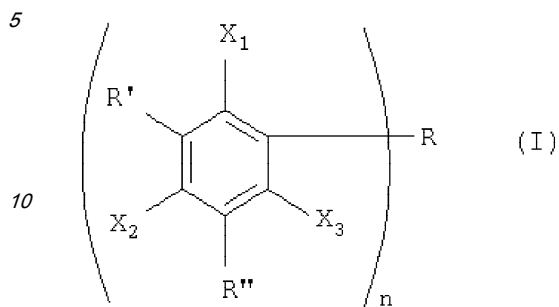
и n находится в диапазоне от 1 до 4;

17. Способ сшивания и стабилизации полимеров, содержащих силановые группы, при использовании в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновой кислоты, где сульфоновая кислота является соединением формулы (III)

$ArSO_3H,$ (III)

или его предшественником, где Ar означает замещенную гидрокарбиллом арильную

группу, и соединение в совокупности содержит от 14 до 28 атомов углерода, отличающийся тем, что способ проводят в присутствии стабилизатора, который является нейтральным или кислотным, не содержит сложноэфирных групп и представляет собой соединение, описываемое формулой (I):



где

15 R означает незамещенный или замещенный алифатический или ароматический гидрокарбильный радикал, который может содержать гетероатомы;

R' означает гидрокарбильный радикал,

R'' означает гидрокарбильный радикал,

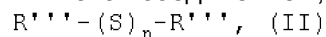
и R' и/или R'' означают объемный радикал,

20 X₁, X₂ и X₃ одинаковы или различны, являясь H или OH, где, по меньшей мере, X₁, X₂ или X₃ означают OH,

и n находится в диапазоне от 1 до 4.

18. Способ сшивания и стабилизации полимеров, содержащих становые группы, при использовании в качестве катализатора конденсации силанолов сульфоновой кислоты

25 отличающийся тем, что способ проводят в присутствии стабилизатора, который является соединением, описываемым формулой (II):



где R''' означает алифатический гидрокарбильный радикал, а

p находится в диапазоне от 1 до 6.

30 19. Способ по п.17, отличающийся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (I), где R означает алифатический гидрокарбильный радикал, который может содержать гидроксигруппы, X₁ означает OH, X₂ и X₃ означают H, R' означает объемный алифатический гидрокарбильный радикал, R'' означает алифатический гидрокарбильный радикал, а n равен 2.

35 20. Способ по п.18, отличающийся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (II), где R''' означает алифатический гидрокарбильный радикал в диапазоне от C₁₂ до C₂₀, а p равен 1 или 2.

21. Способ по п.17, отличающийся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (I), где R означает CH₂, R' означает 1-

40 метилциклогексил или трет-бутил, а R'' означает CH₃;

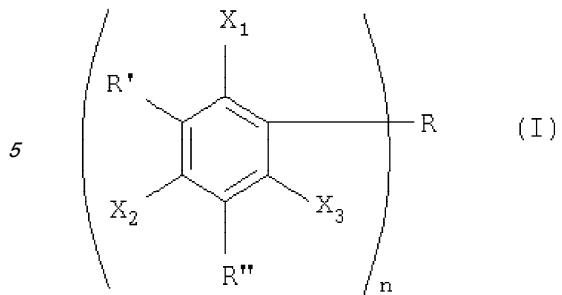
22. Способ по п.18, отличающийся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (II), где R''' означает октадецил, а p равен 2.

23. Способ по п.21, отличающийся тем, что стабилизатор представляет собой соединение, описываемое формулой (I), где R' означает 1-метилциклогексил или трет-

45 бутил, а R'' означает CH₃.

24. Способ по п.18, отличающийся тем, что его проводят в присутствии дополнительного стабилизатора, который является нейтральным или кислотным, не содержит сложноэфирных групп и представляет собой соединение, описываемое формулой (I):

50



10 где R означает незамещенный или замещенный алифатический или ароматический гидрокарбильный радикал, который может содержать гетероатомы;

R' означает гидрокарбильный радикал,

R'' означает гидрокарбильный радикал,

и R' и/или R'' означают объемный радикал,

15 X₁, X₂ и X₃ одинаковы или различны, являясь H или OH, где, по меньшей мере, X₁, X₂ или X₃ означают OH,

и n находится в диапазоне от 1 до 4.

20

25

30

35

40

45

50