



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

211116

(11)

(B1)

/22/ Prihlášené 18 03 80
/21/ /PV 1849-80/

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/15

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydáno 15 04 84

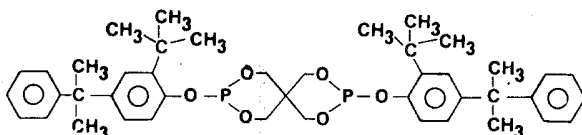
(75)

Autor vynálezu

ČAUČÍK PAVOL ing., POVAŽANCOVÁ MARTA ing., PARIČIOVÁ MARCELA RNDr.,
DURMIS JÚLIUS ing. CSc., KARVAŠ MILAN ing. CSc. a MAŠEK JÁN ing.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob stabilizácie polymérov 4,9-di [substituovanými fenoxi]-3,5,8,10-
-tetraoxa-4,9-difosfa-spiro [5,5']-hendekánmi

Stručný výklad podstaty vynálezu:
4,9-di[substituované fenoxi]-3,5,8,10-
-tetraoxa-4,9-difosfaspíro [5,5'] hendeká-
ny chránia veľmi účinne polyméry najmä
polyolefiny proti termickej a termooxidač-
nej degradácii pri spracovaní. Poskytujú
tiež ochranu proti dlhodobému stárnutiu,
a to i v atmosférických podmienkach.

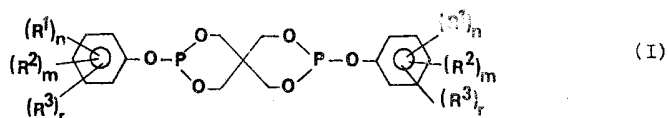


Vynález sa týka spôsobu stabilizácie polymérov 4,9-di substituovanými fenoxi -3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfospiro 5,5' hendekánmi.

Najmä v poslednej dobe sa v stabilizácii polymérov uplatňujú rôzne typy stabilizátorov obsahujúcich fosfor, ako napr. aromaticko-alifatické fosfity a zmesné fosfity na báze pentaerytritolu. Uvedené zlúčeniny zasahujú účinne do oxidačných reakcií a pôsobia inhibične. Prispievajú významne ku zvýšeniu stability polymérov pri spracovaní a pri využívaní výrobkov z polymérnych materiálov. Okrem inhibície reakcií spôsobených teplom a kyslíkom, majú schopnosť tvoriť komplexy s kovmi. Vyznačujú sa ochranným pôsobením proti stárnutiu spôsobenému svetlom, najmä v kombinácii s UV stabilizátormi rôznych typov, ako napr. substituované hydroxybenzofenóny, hydroxybenzotriazoly, organické komplexy Ni, stericky bránené amíny a pod. Fosfity prispievajú k udržaniu pôvodného sfarbenia polymérov čo má význam ako pri spracovaní, tak i pri využívaní hotových výrobkov.

Doteraz používané stabilizátory obsahujúce fosfor je potrebné v tepelne náročných aplikáciách kombinovať s ďalšími antioxidantami hlavne fenolickými, majú nižšiu odolnosť voči hydrolýze a sami sa rozkladajú pri pomerne nízkych teplotách.

Zistili sme, že pridaním 0,01 až 2 % hmotnostných zlúčeniny obecného vzorca I



kde R^1 , R^2 , R^3 sú normálne, alebo rozvetvené alkyly s 1 až 18 atómami uhlíka, aralkyly so 7 až 9 atómami uhlíka, cykloalkyly so 6 až 7 atómami uhlíka a m, n, r sú celé čísla od 0 až 3. S polymérnym materiálom, dostaneme polyméry veľmi dobre tepelne odolné pri zachovaní výbornej stability voči svetlu, hydrolýze a stálosti sfarbenia. Samotné zlúčeniny obecného vzorca I sa rozkladajú až pri vysokých teplotách.

Pri stabilizácii polymérnych materiálov voči účinkom tepla, svetla a kyslíka zlúčeninami obecného vzorca I možno súčasne použiť i ďalšie stabilizačné prísady ako antioxidanty, svetelné stabilizátory.

Pr í k l a d 1

K práškovému polypropylénu Tatrén HPF s tavným indexom pri 230 °C 8 g/10 min a s obsahom izotaktického podielu 96,2 % sa pripravili zmesi s rôznymi typmi stabilizátorov obsahujúcich fosfor. Zmesi sa pripravili homogenizáciou na plastografe Brabender pri 190 °C, v atmosfére dusíka, doba homogenizácie 5 min. Po homogenizácii sa vzorky vylisovali na fólie 0,5 mm pri 260 °C, doba lisovania 10 min a vystavili sa stárnutiu v teplovzdušnej sušiarňi s nútenou cirkuláciou vzduchu pri 140 °C. Vzorky exponovaných zmesí sa kontrolovali v pravidelných časových intervaloch a zaznamenávala sa zmena, kedy došlo k pozorovateľnému začiatku degradácie. Ako kritérium sa brala doba životnosti, t. j. priemerná doba začiatku degradácie u 5 paralelne exponovaných vzoriek. Vzorky boli v sušiarňi položené na alumíniovom plechu.

Použitý stabilizátor konc. 0,3 %		Životnosť v sušiarňi (v hod.)	R _{FM} (%)	1)
1.	---	4	-	
2.	tris(nonylfenyl)fosfit	29	-	
3.	tris(1-fenyletylfenyl)fosfit	40	-	
4.	tris(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit	46	74,0	
5.	distearyl-pentaerytritol-difosfit	18	-	
6.	4,4'-(1,1'-di-fenylén(0,0,0,0-tetra(2,4-diterc.butylfenyl)-difosfonit	32	74,1	
7.	4,9-Di[2-terc.butyl-4-(1,1-dimetylbenzyl-fenoxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfa-spiro[5,5]hendekán	283	75,5	
8.	4,9-Di[2,6-dimetylfenylloxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	126	-	
9.	4,9-Di[2-terc.butyl-4-metylfenylloxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	271	-	
10.	4,9-Di[2,6-dicyklohexylfenylloxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	112	-	
11.	4,9-Di[2,6-diizopropylfenylloxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	315	-	
12.	4,9-Di[2,4-diterc.butylfenylloxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	265	-	
13.	4,9-Di[2-(1,1'-dimetylbenzyl)-4-metylfenoxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	250	-	

1) R_{FM} (%) - reflexný koeficient udávajúci % odrazeného svetla, meraný na prístroji Leukometer firmy Carl Zeis Jena pri modrom filtri o vlnovej dĺžke 459 nm.

Príklad 2

Zmesi práškoveho polypropylénu (typ ako v príklade 1.) so stabilizátormi obsahujúcimi fosfor sa podrobili namáhaniu opakovaného vytlačovania cez laboratórnu závitovku rozmerov D-26, L-20D pri teplotách; 1-pásmo 200°C, 2-pásmo 260°C a vytlačovacia hlava 250 °C. Polymér sa vytlačoval vo forme struny a po ochladení vodou sa sekal na granulát. Po jednotlivých prechodoch sa stanovoval tavný index podľa ČSN 640861 (teplota 230 °C).

Použitý stabilizátor konc. 0,3 %		Tavný index po prechodoch			
		0	3	5	10
1.	---	12	42	79	185
2.	tris(1-fenyletylfenyl)fosfit	9	13	19	43
3.	tris(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit	10	11	13	24
4.	4,4'-(1,1'-difenylén)0,0,0,0-tetra-(2,4-diterc.butylfenyl)difosfonit	9	10	12	20
5.	4,9-Di[2-terc.butyl-4-(1,1-dimetylbenzyl)fenoxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro(5,5')hendekán	7	9	11	20

Príklad 3

Z práškoveho polypropylénu opísaného v príklade 1, sa pripravili zmesi so stabilizátormi obsahujúcimi fosfor a tieto sa podrobili namáhaniu v miešacej komôrke plastografu Brabender; namáhanie sa uskutočnilo pri 190 °C v atmosfére vzduchu. Sledovala sa doba potrebná k poklesu relatívnej viskozity na polovičnú hodnotu. Koncentrácia stabilizátorov bola 0,2 %.

Použitý stabilizátor konc. 0,2 %		Doba poklesu rela- tívnej viskozity na 50 % (min)
1.	---	10
2.	trisnonylfenylfosfit	17
3.	tris(1-fenyletylfenyl)fosfit	23
4.	tris(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit	29
5.	4,4'-(1,1'-difenylen)0,0,0,0-tetra- -(2,4-diterc.butylfenyl)difosfonit	58
6.	4,9-Di[2-terc.butyl-4-(1,1-dimetylben- zyl)fenoxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-di- fosfaspiro[5,5] hendekán	66
7.	4,9-Di[2-terc.butyl-4-metylfenyloxy]- 3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]- hendekán	63
8.	4,9-Di[2,6-diizopropylfenyloxy]3,5,8,10- -tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5] hendekán	58
9.	0,1 2,6-diterc.butyl-4-metylphenol + 0,1 4,4'-(1,1'-bifenylen)0,0,0,0-tetra- -(2,4-diterc.butylfenyl)difosfonit	102
10.	0,1 2,6-diterc.butyl-4-metylphenol + + 0,1 4,9-Di[2-terc.butyl-4-(1,1'- -dimetylbenzyl-fenyloxy]-3,5,8,10- -tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]-hendekán	153,9

P r í k l a d 4

Z fólií polyméru charakterizovaného v príklade 1 a pripravených rovnako sme urobili skúšobné telieska, ktoré sa exponovali v Xenoteste 450. Podmienky boli: teplota na čiernom paneli 45 °C, rel. vlhkosť 65 %, cyklus: suchý chod 171 min, sprchovanie 9 min, beh s obrát-
kami. V pravidelných časových intervaloch sa stanovoval u vzoriek nárast karbonylových sku-
pín. Rozdiely oproti pôvodnému stavu sa zaznamenali ako Ext. Zmesi obsahovali ako základný
stabilizačný systém 0,1 % 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, 0,3 % 2-hydroxy-4-oktyloxybenzo-
fenónu a 0,15 % stearátu vápenatého. Prehľad hodnotených stabilizátorov obsahujúcich fosfor
je charakterizovaný dobou, ktorá je potrebná k dosiahnutiu Ext. 0,3.

Použitý stabilizátor konc. 0,2 %		Doba v Xenoteste (hod.)
1.	tris(1-fenyletylfenyl)fosfit	1 820
2.	tris(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit	2 400
3.	4,4'-(1,1'-difenylen)0,0,0,0-tetra- -(2,4-diterc.butylfenyl)difosfonit	1 980
4.	4,9-Di[2-terc.butyl-4-(1,1'-dimetylbenzyl)- -fenoxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro- -[5,5] hendekán	3 200
5.	4,9-Di[2-terc.butyl-4-metylfenyloxy]- -3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro- -[5,5] hendekán	3 250
6.	4,9-Di[2,4-diterc.butylfenyloxy]- -3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro- -[5,5] hendekán	2 840

Pr í k l a d 5

Zmes vysokohustotného polyetylénu a antioxidantov sa pripravila homogenizáciou v plastografe Brabender pri t. 200 °C, doba miešania 10 min. Zo zhomogenizovaných zmesí sa vylisovali fólie o hrúbke 0,5 mm, ktoré sa podrobili pôsobeniu kyslíka pri teplote 180 °C a stanovovala sa doba do začiatku oxidácie. V oboch zmesiach bolo 0,15 % tetrakis(4-hydroxyfenyl)propionát).

Použité antioxidanty (vo váh. %)		IP-180 (v min)
1.	0,15 4,4'-(1,1'-difenylen)0,0,0,0-tetra-(2,4-diterc.butylfenyl)difosfonit	670
2.	0,15 4,9-Di[2-terc.butyl-4-(1,1')dimetylbenzylfenoxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro-[5,5]hendekán	760

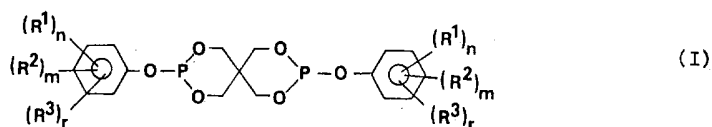
Pr í k l a d 6

Termická stabilita a prchavosť látok bola meraná na derivatografe maď. výroby (MOM-Budapešť) za podmienok: atmosféra - statická vzduchová, rýchlosť ohrievania 5 °C za minútu.

	Hmotnostný úbytok v %			
	100 °C	200 °C	260 °C	300 °C
4,9-Di[oktadecyloxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	1,20	15,10	47,90	60,50
4,9-Di[2-etylhexyloxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	0,20	15,60	49,70	55,30
4,4'-(1,1'-bifenylen)-0,0,0,0-tetra-(2,6-diterc.butylfenyl)difosfonit	0,5	2,0	7,6	22,3
4,9-Di[2,6-dimetylfenyl]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	0,66	6,30	19,29	25,12
4,9-Di[2-(1,1'-dimetylbenzyl)-4-metylfenyl]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	0,77	3,52	7,91	15,84
4,9-Di[2-terc.butyl-4-(1,1'-dimetylbenzyl)fenyl]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfaspiro[5,5]hendekán	0,0	0,40	2,0	3,70

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob stabilizácie polymérov, ku ktorým sa môžu tiež súčasne pridávať iné stabilizačné prísady ako antioxidanty, svetelné stabilizátory proti účinkom tepla, svetla a kyslíka, vyznačujúci sa tým, že sa k polymérnemu materiálu pridá 0,01 až 2 % hmotnostných zlúčeniny obecného vzorca I



kde R¹, R² a R³ sú normálne alebo rozvetvené alkyly s 1 až 18 atómami uhlíka, aralkyly so 7 až 9 atómami uhlíka, cykloalkyl so 6 až 7 atómami uhlíka a m, n a r sú celé čísla od 0 až 3.

2. Spôsob stabilizácie podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že zlučienina obecného vzorca (I) je 4,9-di[2-terc.butyl-4-(1,1)-dimetylbenzylfenoxy]-3,5,8,10-tetraoxa-4,9-difosfapiro-[5,5]hendekán.

3. Spôsob stabilizácie podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že polymér je polypropylén, polyetylén, polystyrén alebo polyvinylchlorid.