



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 145141 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

- (21) Ansøgning nr. 6148/74 (51) Int.Cl.³ C 08 K 5/52
(22) Indleveringsdag 26. nov. 1974
(24) Løbedag 26. nov. 1974
(41) Alm. tilgængelig 17. sep. 1976
(44) Fremlagt 13. sep. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet -

(71) Ansøger RAYCHEM CORPORATION, Menlo Park, US.

(72) Opfinder Bernard John Lyons, US.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

- (54) Oxidationsfølsomt, bestrålet poly=
mert materiale stabiliseret mod
oxidativ nedbrydning.

Den foreliggende opfindelse angår et oxidationsfølsomt, bestrålet polymert materiale i form af en - eventuelt chloreret - α -olefinpolymer eller -copolymer og stabiliseret mod oxidativ nedbrydning ved hjælp af en lille mængde oxygenholdig phosphorforbindelse.

Det er kendt, at forskellige termoplastiske materialer vil undergå en vis grad tværbinding ved bestråling, hvorved de væsentligt vil ændre deres plastiske egenskaber. En særlig egenskab, der kan bibringes bestrålede termoplastiske materialer, er at de kan tåle varme. Evnen til at tåle varme kan opnås ved bestråling og deformation af den polymere, således at den efter påfølgende opvarmning kan bringes til at krympe eller ekspandere.

DK 145141 B

Metoder til fremstilling af varmebestandige polymere ved bestråling er f.eks. generelt beskrevet i USA patentskrift nr. 3.597.372, 3.396.460 og 3.297.819. Blandt egnede kilder til ioniseringsbestråling kan der f.eks. nævnes højenergielektronacceleratorer af Van de Graff og andre typer. Andre egnede kilder omfatter røntgenstråler og gammabestråling, f.eks. fra en cobalt-60-kilde. Den nødvendige mængde bestråling til opnåelse af den ønskede grad af tværbinding kan variere i stor udstrækning afhængig af materialet, men en dosis på fra 1 til 50 megarad giver generelt gode resultater med de fleste polymere.

Blandt de materialer, der er særlig egnede til tværbinding ved bestråling, kan der nævnes polymere baseret på monoethylenisk umættede monomere, f.eks. sådanne polymere som polyethylen, polypropylen, ethylen/vinylacetatcopolymere, ethylen/acrylestercopolymere og ethylen/propylencopolymere, og mættede og umættede olefinelastomere, f.eks. ethylen/propylen/konjugerede dienterpolymere, eller polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, polyvinylidenfluorid og chloreret polyethylen, eller acrylsyrederivater, polyethere og polyestere.

Skønt disse forskellige polymere let kan tværbindendes ved bestråling, undergår de uheldigvis også betydelige nedbrydninger på grund af den oxidative indvirkning af luft ved forøgede temperaturer, f.eks. temperaturer over 50°C. De er også sårbare mod nedbrydning ved ioniserende bestråling, når de udsættes for en stor mængde af en sådan bestråling, f.eks. en mængde på 5×10^{10} erg pr. gram og højere. Det er derfor nødvendigt at inkorporere antioxidanter. Disse fungerer generelt ved at fjerne frie radikaler, der ellers ville initiere oxidationen af den polymere. Sådanne frie radikaler kan dannes, når den polymere udsættes for forskellige energikilder, f.eks. varme og lys. Når et frit radikal dannes, fjernes det af antioxidanten, før det kan starte en oxidationsreaktion i den polymere.

Bestrålingen af sådanne polymere til fremkaldelse af tværbinding foregår imidlertid også via en fri radikal mekanisme. Det har derfor hidtil været nødvendigt at inkorporere forholdsvis store mængder af antioxidanter i et polymersystem, der skal bestråles. Inkorporeringen af sådanne store mængder af antioxidanter betyder, at en større mængde bestråling bliver nødvendig til at bevirke tværbinding, fordi antioxidanten fjerner nogle af de frie radikaler dannet ved bestråling, før der kan ske en tværbinding. Hvis på den anden side mindre mængder antioxidanter anvendes, kan de forbruges eller gøres ineffektive under bestrålingen, således at det dannede polymermateriale

let vil undergå en oxidation under anvendelse ved forøgede temperaturer. Sådanne oxidative ødelæggelser ved forøgede temperaturer viser sig ved misfarvning, overfladekrakelering, revnedannelse og til sidst fuldstændig nedbrydning af materialet.

Det bestrålede polymere materiale ifølge den foreliggende opfindelse er ejendommeligt ved, at phosphorforbindelsen er et organisk di- eller polyphosphit, der er hovedsagelig uopløseligt i den polymere under bestrålingsbetingelser og har formelen $R'OP(OR)_2$, hvor R' betyder en aliphatisk, substitueret aliphatisk, aromatisk eller substitueret aromatisk gruppe, og R -grupperne, der kan være ens eller forskellige, eller som sammen med de tilknyttede O-atomer og P-atomet kan danne en ring, betyder hydrogen eller en aliphatisk, substitueret aliphatisk, aromatisk eller substitueret aromatisk gruppe, hvorhos mindst én af grupperne R' og R indeholder en yderligere phosphitgruppe, samt at det polymere materiale også indeholder en aromatisk hydroxyforbindelse indeholdende svovl, når et phosphoratom i en vilkårlig tilstedeværende phosphitdel via et oxygenatom er bundet til en aromatisk eller en substitueret aromatisk gruppe.

Organiske phosphiter er velkendt antioxidantmaterialer, jfr. USA patentskrift nr. 2.847.443 og 3.047.608 og 3.261.804. De ifølge den foreliggende opfindelse anvendte phosphiter har overraskende vist sig ikke at forhindre dannelsen af frie radikaler og den påfølgende reaktion af sådanne frie radikaler til dannelse af tværbinding ved bestråling, uanset at de alligevel fungerer effektivt som fjernere af frie radikaler til hindring af oxidativ nedbrydning af den polymere ved forøget temperatur. Det er derfor ikke nødvendigt at inkorporere disse materialer i større mængder, hvilket ikke kun er kostbart, men også fører til en generel nedgang i plaststyrken. De anvendte organiske phosphiter er effektive, når de anvendes i mængder på op til 5%, baseret på den samlede vægt af polymermaterialet, og kan fortrinsvis anvendes i mængder på fra 0,05 til 5%.

I ovennævnte USA-patentskrift nr. 3.261.804 omtales først og fremmest anvendelsen af thiophosphatestere til stabilisering af polyolefiner mod oxidativ nedbrydning. De i dette USA-patentskrift beskrevne phosphiter er simple organiske monophosphiter, der opløses i den polymere, og som nedbrydes under bestrålingsbetingelserne. Disse kendte phosphiter udgør derfor en integral del af polymerfasen, hvorved der indtræder den effekt, der inden for bestrålingskemien kaldes "den indirekte effekt".

Det har nu overraskende vist sig, at denne "indirekte effekt", der ødelægger den antioxidative aktivitet, ikke indtræder, når de som antioxidanter anvendte phosphiter er de i krav 1 definerede.

De organiske phosphiter anvendt i materialet ifølge den foreliggende opfindelse er faste stoffer, der som nævnt er uopløselige i polymerfasen dvs. at størstedelen af det organiske phosphit under bestrålingen vil forblive i en krystallinsk eller glasagtig fast tilstand og vil være ikke reaktiv og ikke påvirket af bestrålingen. Ved forøgede temperaturer over den temperatur, ved hvilken bestrålingstværbindingen foregår, vil det organiske phosphit imidlertid bevirke en undgåelse af en propagering af frie radikaler, der ville bevirke en oxidativ nedbrydning af polymermaterialet.

Særlig egnede organiske phosphiter er diphosphiter af pentaerythritol, dipentaerythritol eller tripentaerythritol, som de f.eks. beskrives i USA patentskrift nr. 2.847.443. Ifølge opfindelsen har det især vist sig fordelagtigt, at det organiske phosphit er distearyl-pentaerythritoldiphosphit.

Det har også vist sig, at det i nogle tilfælde kan være fordelagtigt, at der er en aromatisk hydroxyforbindelse, der indeholder svovl, til stede, selv om intet phosphoratom i phosphitdelene via et oxygenatom er bundet til en aromatisk eller substitueret aromatisk gruppe. Egnede aromatiske hydroxyforbindelser omfatter generelt phenolgrupper, cresolgrupper eller naphtholgrupper, i hvilke svovl fortrinsvis er bundet til mindst ét cyclisk umættet radikal, og de kan f.eks. have den almene formel $R^1 - S - R^2$, hvor R^1 og R^2 kan være ens eller forskellige og betyder substituerede eller usubstituerede phenol-, cresol- eller naphtholradikaler. Det cycliske umættede radikal, til hvilket svovlet er knyttet, behøver imidlertid ikke at være homoaromatisk, men kan også indeholde en heterocyclisk umættet ring, f.eks. en triazinring, i hvilken svovl er bundet til et carbonatom i ringen.

Særligt egnede svovlholdige forbindelser er 4,4'-thiobis-(6-tert.butyl-m-cresol) eller en blanding af oligomere af 4,4'-thiobis(6-tert.butyl-m-cresol), der er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.241.582.

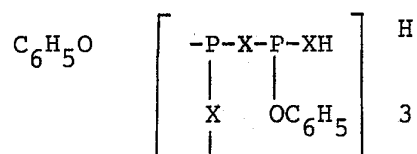
Skønt det optimale vægtforhold mellem det organiske phosphit og den aromatiske hydroxyforbindelse indeholdende svovl vil variere med de specifikt anvendte forbindelser, ligger dette forhold fortrinsvis i området fra 1:5 til 5:1 især fra 1:2 til 2:1. Det er særlig fordelagtig at kombinationen indeholder omtrent lige store mængder phosphitdele og svovldele.

De blandede antioxidantmaterialer udviser bedre antioxidantegenskaber, når de inkorporeres i mængder på op til 5%, baseret på det polymere materiale, end nogen af de to komponenter anvendt alene i den samme totale tilsatte mængde. De kan også anvendes i tætte, brandmodstandsdygtige polymersystemer.

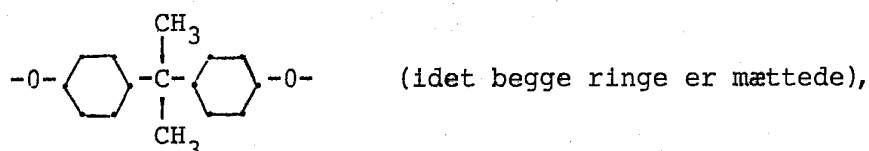
De følgende eksempler illustrerer opfindelsen.

De afprøvede antioxidantter var alle organiske phosphiter fremstillet af Weston Chemical Company og beskrives som følger:

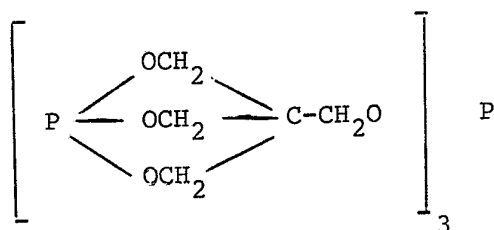
A, "Weston 243B"-phosphit er et polymert phosphit med den almene formel



hvor X betyder



- B, "Weston 465" er et organisk phosphit med høj molekylvægt, der anses for at være af samme art som A,
- C, "Weston 467" er et organisk phosphit med høj molekylvægt, der antages for at være af samme art som A,
- D, "Weston 625"-phosphit, "dineodyl 25" - pentaerythritoldiphosphit ("neodyl 25" er handelsnavnet), menes at være en blanding af dialkylpentaerythritoldiphosphiter, i hvilke middelalkylgruppen er C_{14} ,
- E, Weston 618"-phosphit er distearyl-pentaerythritoldiphosphit,
- F, "Weston TP24" er



- G, "Weston 600" er diisodecylpentaerythritoldiphosphit,
 H, "Weston TPP" er triphenylphosphit (sammenligning).

Eksempel 1.

1 vægtprocent af forskellige organiske phosphitantioxidanter blandes med polyethylen af lav vægtfylde ("DFD 6005", Union Carbide Corporation, vægtfylde 0,930, M.l. 0,2) på en mølle ved 160°C og presses hydraulisk til 15,2 x 15,2 x 0,05 cm plader ved 170°C, afkøles til stuetemperatur og bestråles i en dosis på 15 megarad. Elasticitetsmodulerne af prøverne ved 150°C, der er direkte proportionalt med tværbindingstætheden (se A.Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, New York, 1960, side 151), bestemmes ifølge metoden beskrevet af R.M. Black (The Electrical Manufacturer, oktober 1957).

Tabel I

Anvendt antioxidant (1%)	Ingen	D	E	F	G	H
Elasticitetsmodul ved 150°C (kg/cm ²)	1,69	1,55	1,48	1,62	1,41	0*

* Prøve H (sammenligning) smeltede og flød ved opvarmning til 150°C.

Fra resultaterne vist i tabel I fremgår det, at de organiske phosphiter D til G ikke bevirker en hindring af tværbinding ved bestråling og derfor kan anvendes ifølge den foreliggende opfindelse. Prøven H, triphenylphosphit, der var opløselig i den polymere og reaktiv ved bestråling, forhindrede imidlertid tværbinding af den polymere og er derfor uegnet som antioxidant.

Eksempel 2.

Antioxidanterne fra eksempel 1 blandes i en mængde på 3 vægtprocent med polyethylen med høj vægtfylde og presses til plader, idet fremgangsmåden beskrevet i eksempel 1 følges. Pladerne bestråles i en dosis på 15 megarad.

For at vurdere antioxidanteffektiviteten ophænges strimler, der er 3,175 mm tykke og 15,24 cm lange, i en ovn med varm cirkulerende luft ved 200°C. Efter forskellige perioder tages prøver ud fra ovnen og får lov til at afkøles i mindst 4 timer til stuetemperatur og forlænges derpå i en Instron Tensile Tester. Den oprindelige kæbeadskillelse var 2,54 cm med en forlængelseshastighed på 5,08 cm pr. minut. Kæbeadskillelsen ved brud af prøven anvendtes til at vise den maksimale forlængelse.

Antallet af varmeældningstimer, der resulterer i et brud af prøven ved eller under 50% forlængelse på Instron-apparatet, valgtes som brudpunktet.

Resultaterne er angivet i tabel II.

Tabel II

<u>Antioxidant</u>	<u>Varmeældningstimer ved 200°C til brud.</u>
Ingen	< 6
D	50
E	50
F	50
G	50
H (sammenligning)	0*

* Prøve H smeltede og flød ved anbringelse i ovnen ved 200°C.

Eksempel 3.

Alle phosphitterne nævnt i eksempel 1 blev undersøgt i "CPE 2552" (Dow Chemical Company) en chloreret polyethylen (omtrentlig chlorindhold 25%) i en mængde på 2 vægtprocent og blev bestrålet med 20 megarad og undersøgt som i eksempel 1. Materialet indeholdende phosphit H smeltede og flød ved opvarmning til 150°C. Ingen af de andre phosphiter viste sig at inhibere

bestrålingstværbindingen i nogen signifikant grad. Endvidere var phosphitterne D til G effektive stabilisatorer for den bestrålede polymer.

Eksempel 4.

3 vægtprocent af antioxidanterne D-G inkorporeredes i "Alathon 3170" (Du Pont de Nemours Co.), en ethylen-vinylacetatcopolymer (vægtfylde 0,94, M.l. 2), ifølge fremgangsmåden beskrevet i eksempel 1. Efter bestråling i en dosis på 20 megarad måles tiden til brud ved 175°C som beskrevet i eksempel 1. Brud af prøven indtrådte efter mere end 15 dage ved 175°C i alle tilfælde. Lignende resultater opnåedes i ethylen-acrylsyreestercopolymer.

Eksempel 5.

Dette eksempel viser inkorporeringen af aromatiske hydroxyforbindelser indeholdende svovl foruden det organiske phosphit.

Forskellige mængder af stearyl-pentaerythritoldiphosphit (prøve E), andre antioxidant og blandinger deraf blev inkorporeret i polyethylen med højt vægtfylde ("Marlex 6003", Philips Petroleum Company, vægtfylde 0,96, M.l. 2) på en mølle ved 160°C og blev hydraulisk presset til plader med målene 15,2 x 15,2 x 0,05 cm ved 170°C og afkølet og blev derpå bestrålet i en dosis på 20 megarad.

Antioxidantvirkningen blev beregnet efter metoden beskrevet i eksempel 2, og resultaterne er angivet i tabel III.

Som det fremgår fra tabel III, skete der brud for phosphitalene (prøve E) eller de aromatiske hydroxyforbindelser indeholdende svovl alene generelt på mindre end 13 dage ved en mængde på 3 vægtprocent. En 3 vægtprocent blanding af phosphitterne og de aromatiske hydroxyforbindelser indeholdende svovl gav væsentligt bedre resultater af størrelsesordenen 25 dage, hvilket viser synergistiske resultater af blandingen af de to ingredienser. Ved undersøgelse af en ikke svovlholdig phenol (antioxidant K) og en phenol, i hvilken svovlatomet ikke er knyttet til den aromatiske gruppe (antioxidant Q), blev der også opnået en lille eller ingen forøgelse af levetiden. Det foretrukne system er således en blanding af phosphit med en aromatisk hydroxyforbindelse indeholdende svovl, der har mindst ét svovlatom knyttet til en umættet cyklisk gruppe.

Tabel III

Antioxidantblanding	E	E:J	E:K	E:L	E:M	E:N	E:O	E:P	E:Q
Forhold i vægtprocent 0:3 (3 vægtprocent)									
Dage opvarmnings- ældning til brud	14	~8	13	12	>13	7	11	6	11
vægtprocent 1:2									
Dage opvarmnings- ældning til brud		13	13	25	>23	13	17	14	11
vægtprocent 2:1									
Dage opvarmnings- ældning til brud		>13	13	24	>23	15	15	17	12

E	er distearyl-pentaerythritoldiphosphit
J	er 2,2'-thiobis-(4-methyl-6-tert.butyl-phenol)
K	er tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionyl-oxymethyl]-methan
L	er 4,4'-thiobis-(6-tert.butyl-m-cresol)
M	er en blanding af oligomere af 4,4'-thiobis-(6-tert.butyl-m-cresol) som beskrevet i britisk patentskrift nr. 1.241.582.
N	er et svovlholdigt sterisk hindret phenolcyanurat (triazinderivat) af høj molekylvægt
O	er 4,4'-thiobis-(6-tert.butyl-o-cresol)
P	er 1,1'-thiobis-(2-naphthol)
Q	er bis-[3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl-2-oxyethyl]-sulfid.

Eksempel 6.

Forskellige brandhæmmende faste materialer med følgende almene sammensætning anvendtes til bedømmelse af antioxidantvirksomheden.

Polyethylen med lav vægtfylde	40%
Ethylen-ethyl-acrylat-copolymer	7%
Ethylen-propylen-dien-terpolymer	8%
Brandhæmmende middel (bromeret aromatisk forbindelse)	21%

Antimonoxid	10%
Varmestabilisatorer	6%
Trimethylolpropantrimethylacrylat	3%
Antioxidantkombination	5%

Antioxidantkombinationen indeholder blandinger af organiske phosphiter, distearylpentaerythritoldiphosphit (prøve E) og Weston 243-B-phosphit (prøve A) med aromatiske hydroxyforbindelser indeholdende svovl (prøver M og R). M er beskrevet i eksempel 5, R er reaktionsproduktet af 3 mol 4,4'-thiobis-(b-6-butyl-m-cresol) med 1,05 mol phosphoroxychlorid som beskrevet i USA patentskrift nr. 3.354.117.

De materialer, der kan tværbindes ved bestråling, blev undersøgt for modstandsdygtighed mod oxidation, og resultaterne er angivet i tabel IV.

Tabel IV.

Antioxidantblanding	A:M	A:R	E:M	E:R
Forhold i vægtprocent 6:0				
Dage ved 175°C til brud	mindre end 14 dage	mindre end 14 dage	mindre end 14 dage	mindre end 14 dage
Forhold	4:2			
Dage ved 175°C til brud	mere end 25 dage	mere end 25 dage	26 dage	24 dage
Forhold	3:3			
Dage ved 175°C til brud		mere end 25 dage		
Forhold	2:4			
Dage ved 175°C til brud		mere end 25 dage	23 dage	23 dage
Forhold	0:6			
Dage ved 175°C til brud		mindre end 16 dage		mindre end 16 dage

Eksempel 7.

Et materiale med følgende sammensætning blev anvendt til bedømmelse af antioxidantvirkningen.

Polyethylen med høj vægtfylde	63
Ethylen/vinylacetatcopolymere	14
Fyldstof	10
TiO ₂	2
Bestrålingsstværbindingsfremskyndere	7
Antioxidanter totalt	4

Forskellige organiske phosphiter (prøve B, C og F fra eksempel 1) blev blandet med antioxidant M (eksempel 5) til en total mængde på 4% i den ovennævnte formulering og blev undersøgt med hensyn til modstandsdygtighed mod oxidation. Prøvemethoden var den samme som i eksempel 5 med undtagelse af, at prøvestrimlerne blev varmeældet ved 200°C. 4% af antioxidant M alene førte under disse betingelser til brud efter 100 timer. Resultaterne er angivet i den efterfølgende tabel V. De undersøgte formuleringer kan tværbindes ved bestråling.

Tabel V

Dele af	M	E	B	C	F
1					
timer ved 200°C					
til brud		115	95	110	100
2					
timer ved 200°C					
til brud		130	130	115	120
3					
timer ved 200°C					
til brud		135	135	115	130

P a t e n t k r a v .

1. Oxidationsfølsomt, bestrålet polymert materiale i form af en - eventuelt chloreret - α -olefinpolymer eller -copolymer og stabiliseret mod oxidativ nedbrydning ved hjælp af en lille mængde oxygenholdig phosphorforbindelse, k e n d e t e g n e t ved, at phosphorforbindelsen er et organisk di- eller polyphosphit, der er hovedsagelig uopløseligt i den polymere under bestrålingsbetingelser og har formelen $R'-OP(OR)_2$, hvor R' betyder en alifatisk, substitueret alifatisk, aromatisk eller substitueret aromatisk gruppe, og R-grupperne, der kan være ens eller forskellige, eller som sammen med de tilknyttede O-atomer og P-atomet kan danne en ring, betyder hydrogen eller en alifatisk, substitueret alifatisk, aromatisk eller substitueret aromatisk gruppe, hvorhos mindst én af grupperne R' og R indeholder en yderligere phosphitgruppe, samt at det polymere materiale også indeholder en aromatisk hydroxyforbindelse indeholdende svovl, når et phosphoratom i en vilkårlig tilstedeværende phosphitdel via et oxygenatom er bundet til en aromatisk eller substitueret aromatisk gruppe.

2. Polymert materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske phosphit er distearyl-pentaerythritoldiphosphit.

3. Polymert materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der er en aromatisk hydroxyforbindelse indeholdende et svovlatom til stede, selv om intet phosphoratom i phosphitdelene via et oxygenatom er bundet til en aromatisk eller substitueret aromatisk gruppe.

4. Polymert materiale ifølge krav 1 og 3, k e n d e t e g n e t ved, at den aromatiske hydroxyforbindelse er en blanding af oligomere af 4,4'-thiobis-(6 tert.butyl-m-cresol).

5. Polymert materiale ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem det organiske phosphit og den aromatiske hydroxyforbindelse ligger inden for området fra 1:5 til 5:1, især fra 1:2 til 2:1.

Fremdragne publikationer:

DE fremlæggesesskrift nr. 1028775
US patent nr. 3261804.