



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204067
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 13 03 79
(21) (PV 1657-79)

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 83

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/55

(75)

Autor vynálezu

PRUSÍKOVÁ MILUŠE RNDr., POSPÍŠIL JAN ing., DrSc., PRAHA

(54) Způsob stabilizace nízkomolekulárních kapalných uhlovodíků a polyolefinů proti oxidaci

1

Vynález se týká stabilizace nízkomolekulárních kapalných uhlovodíků a polyolefinů proti oxidaci.

Polyolefiny, jako polyethylen, polypropylen i nízkomolekulární uhlovodíkové substráty je nutno chránit před působením atmosférického kyslíku pomocí stabilizačních systémů. Při výběru stabilizátorů je třeba brát v úvahu vlivy, kterým je současně uhlovodíkový systém vybaven, např. teplo, záření nebo mechanické namáhání. Stabilizátory chránící uhlovodíky před autoxidací patří podle své povahy buď mezi tzv. preventivní antioxidanty, které deaktivují hydroperoxy anebo mezi látky přerušující řetězový mechanismus oxidace tím, že reagují s alkylperoxylovými radikály vzorce $ROO\cdot$. Je vhodné využít kombinace těchto dvou mechanismů, protože mohou vést k zesílení celkového stabilizačního účinku uplatněním heterosynergického efektu. Běžně používané jsou například synergické směsi obsahující fenolický antioxidant a sírné sloučeniny.

Vzhledem k vysoké teplotě používané při zpracování polyolefinů je třeba, aby antioxidanty byly co nejméně těkavé, ale současně dobře snášenlivé s polymerem.

Pro stabilizaci uhlovodíkových substrátů byly navrženy i organické sloučeniny bóru [Woods W. G., Brotherton R., J. Progr. Bo-

2

ron. Chem. 3, 1 [1970]]. Dle dosavadních neúplných znalostí o mechanismu jejich působení lze usoudit, že pravděpodobně působí jako rozkladače hydroperoxidů. V patentové literatuře byly některé z nich navrženy jako směsi s fenolickými látkami. Tak například diborany $(RR^1BH)_2$ zvyšují odolnost polymerů například polypropylenu vůči oxidaci a zvýšené teplotě, jsou-li použity společně s dilaurylthiopropionátem a 4,4'-thiobis(3-methyl-6-terc.butylfenolem) v koncentraci 0,01—1 % [Brit. pat. 1 023 931 (1966); U.S. pat. 3 347 819 (1967)].

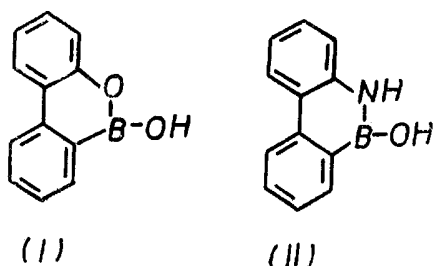
Produkty vzniklé dehydratací směsi 2,2'-thiobisfenolů a substituovaných boronových kyselin $RB(OH)_2$ byly navrženy jako synergisty pro fenolické antioxidanty v polypropyleny a polystyreny [Jap. pat. 7 105 210 (1971)]. Jiný patent [Něm. Offen. 2 027 811 (1970)] popisuje směsi antioxidantů pro mazací oleje tvořené estery kyseliny borité typu 4-methyl-2,6-diterc.butyl-C₆H₂OB (OR)₂ a fenoly, např. 1-naftolem nebo 2,3-naftalendiolem.

Podle [Bridge R. F., Williams L., Mc Cabe J., IEC Prod. Res. Devel. 5, 226 (1966)] je velmi účinným stabilizátorem 10-hydroxy-9,10-boroxarofenantren. Byl použit k inhibici oxidace bílého oleje a testován byl při 150° Celsia v koncentraci 0,005 molu/kg oleje.

Jako stabilisátory pro minerální oleje oxidované při 216 °C byly navrženy i analogické borazaro sloučeniny: bis(9,10-borazarofenantryl)ether a 10-alkoxy-9,10-borazarofenantreny. 10-Hydroxy-9,10-boroxarofenantren byl navržen pro praktické použití ke stabilisaci minerálních olejů i ve směsi s primárními aminy. [Mc Cabe L. J., U.S. patent 3 437 596 (1969)].

Sledovali jsme možnost stabilisace uhlovodíkových substrátů látkami z poslední zmíněné skupiny. Našli jsme, že samotné jsou zvláště při nízkých teplotách oxidace jen málo účinnými antioxidanty. Jejich stabilizační schopnost se však projevuje podstatně, jsou-li použity ve směsi s fenolickými antioxidanty.

Předmětem vynálezu je způsob stabilisace nízkomolekulárních kapalných uhlovodíků a polyolefinů proti oxidaci vyznačený tím, že se použije synergická směs tvořená fenolickým antioxidantem a 10-hydroxy-9,10-boroxarofenantrenem vzorce I nebo 10-hydroxy-9,10-borazanofenantrenem vzorce II, s funkcí rozkladače hydroperoxidu,



přičemž molární poměr fenolického antioxidantu a organoborité sloučeniny je 1:1.

Směsi dle vynálezu byly používány při oxidaci tetralinu při 65 a 120 °C v koncentraci každého antioxidantu 10^{-4} mol/l. Koncentrace antioxidantů v isotaktickém polypropylenu, oxidovaném při 180 °C byly 0,025 a 0,05 mol/kg polypropyleny. Molární poměr fenolického antioxidantu a organoborité sloučeniny ve směsi byl 1:1. Koncentrace každé ze složek byla 0,025 nebo 0,05 mol/kg polypropyleny.

Pro uhlovodíky, které jsou oxidovány při nižších teplotách jako například tetralin, lze užít jako složku stabilizační směsi účinný jednojaderný antioxidant 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylfenol. Vzhledem k těkavosti tohoto antioxidantu je třeba pro stabilisaci substrátu oxidovaného při vysoké teplotě, jako například isotaktického polypropyleny použít

méně těkavý dvojjaderný fenolický antioxidant. Pro toto sledování byl vybrán 2,2'-metylenbis(4-methyl-6-*tert*-butylfenol).

Vynález je dále objasněn na příkladech provedení.

Příklad 1

2 g isotaktického polypropyleny prostého stabilisátorů bylo v proudě argonu důkladně mícháno s roztokem 19,6 mg 10-hydroxy-9,10-boroxarofenantrenu (koncentrace 0,05 mol/kg polypropyleny) nebo 9,8 mg (0,025 mol/kg polypropyleny) v acetonu až do úplného odpaření rozpouštědla.

Z takto stabilisovaného polypropyleny bylo naváženo po 20 g do křemenných mističek a oxidováno při 180 °C za atmosférického tlaku kyslíku. Byla měřena hodnota indukční periody. Jako standard byl použit 2,2'-metylenbis(4-*tert*-butyl-6-methylfenol), oxidovaný za stejných podmínek.

Příklad 2

Isotaktický polypropylen prostý stabilisátorů byl oxidován při 180 °C za přítomnosti 10-hydroxy-9,10-borazarofenantrenu v koncentraci 0,025 mol/kg polypropyleny a 0,05 mol/kg polypropyleny. Postup stanovení byl stejný jako v příkladu 1.

Příklad 3

Ke stabilisaci isotaktického polypropyleny oxidovaného při 180 °C bylo použito současně 2,2'-metylenbis(4-*tert*-butyl-6-methylfenolu) v koncentraci 0,05 mol/kg polypropyleny a 10-hydroxy-9,10-boroxarofenantrenu v koncentraci 0,05 mol/kg polypropyleny. Postup je stejný jako v příkladu 1.

Příklad 4

Ke stabilisaci isotaktického polypropyleny oxidovaného při 180 °C bylo použito ve směsi 2,2'-metylenbis(4-*tert*-butyl-6-methylfenolu) v koncentraci 0,05 mol/kg a 10-hydroxy-9,10-borazarofenantrenu (0,05 mol/kg polypropyleny). Postup stanovení je stejný jako v příkladu 1.

Oxidace směsi podle příkladů 1 — 4 byla provedena v aparatuře s automatickým záznamem absorpce kyslíku při teplotě 180 °Celsia. Byly měřeny indukční periody v minutách. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce.

Příklad	Stabilisátor	Indukční perioda v minutách	
		0,05 mol/kg polypropylenu	0,025 mol/kg polypropylenu
	2,2'-methylenbis(4-methyl-6-terc.butylfenol)	30 948	30 838
1.	10-Hydroxy-9,10-boroxarofenantren	587	418
2.	10-Hydroxy-9,10-borazarofenantren	372	195
3.	Směs ^{a)} 10-hydroxy-9,10-boroxarofenantrenu a 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-terc.butylfenol) 1:1	1860	1243
4.	Směs ^{a)} 10-hydroxy-9,10-borazarofenantrenu a 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-terc.butylfenol) 1:1	2104	1625

^{a)} Směsi obsahují 0,05 nebo 0,025 mol každé ze složek na kg polypropylenu.

Hodnoty indukčních period ukazují vliv koncentrace užitého antioxidantu. U všech sledovaných látek se snižuje hodnota indukční periody se snížením obsahu antioxidantu. Toto snížení je poměrně málo podstatné u 2,2'-methylenbis(4-methyl-6-terc.butylfenolu) (činí 9,5 %) a zvyšuje se od derivátu boroxarofenantrenu (28,8 %) k derivátu borazarofenantrenu (47,6 %). Samotné organoborité látky jsou tudíž ve srovnání s fenolickým antioxidantem velmi málo účinné. Použitím směsi fenolického a organoboritého stabilisátoru se však docílí významného zvýšení celkové účinnosti. Hodnota indukční periody je vždy vyšší (jen výjimečně při nízkém obsahu organoborité látky stejná), než odpovídá součtu hodnot indukčních period jednotlivých látek. Toto zvýšení účinnosti lze připsat synergismu mezi oběma typy stabilisátorů. Je způsobeno pravděpodobně současným uplatněním dvou různých mechanismů stabilisace, které se vzájemně podporují.

Další měření byla provedena s tetralinem.

Tetralin zbavený stop peroxidů byl zředěn trichlorbenzenem v poměru 1:9 a oxidován při teplotě 65 °C nebo 120 °C za atmosférického tlaku v aparatuře s automatickým záznamem absorpce kyslíku za přítomnosti stabilisátoru. Při 65 °C byl použit jako iniciátor azobisisobutyronitril (AIBN). Byl měřen čas, za který bylo substrátem absorbováno 0,05 nebo 0,01 mmolu kyslíku. Koncentrace stabilisátoru byla 10⁻⁴ mol/l iniciátoru při 65 °C 4 mol/l. Jako fenolický antioxidant byl použit 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol (BHT). Hodnoty relativní účinnosti Ar byly vypočteny ze vztahu

$$Ar = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_s - \tau_0}$$

kde

τ ... doba (v min), za kterou bylo absorbováno 0,005 (0,01) mmol kyslíku za přítomnosti stabilisátoru

τ_0 ... bez stabilisátoru

τ_s ... za přítomnosti standardu 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu (BHT)

Příklad 5

Tetralin zbavený stop peroxidů byl zředěn trichlorbenzenem v poměru 1:9. 5 ml této směsi bylo oxidováno za atm. tlaku kyslíku ve volumetrické aparatuře s automatickým záznamem absorpce kyslíku při 65 °C nebo 120 °C. Směs byla stabilisována 10-hydroxy-9,10-boroxarofenantrenem v koncentraci 0,0001 mol/l. Jako standard byl použit 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol v téže koncentraci a stejným způsobem.

Příklad 6

Tetralin zbavený stop peroxidů byl oxidován stejným způsobem jako v příkladě 5 za přítomnosti 10-hydroxy-9,10-borazarofenantrenu v koncentraci 0,0001 mol/l.

Příklad 7

Tetralin zbavený stop peroxidů byl oxidován podle postupu popsaného v příkladu 5 za přítomnosti 10-hydroxy-9,10-boroxarofenantrenu a 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu, každého v koncentraci 0,0001 mol/l.

Příklad 8

Tetralin zbavený stop peroxidů byl oxidován podle postupu v příkladu 5 za přítomnosti směsi 10-hydroxy-9,10-borazarofenantrenu a 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu, každý v koncentraci 0,0001 mol/l.

Výsledky měření oxidace jsou shrnuty v tabulkách.

Hodnoty Ar při oxidaci tetralinu při 65 °C za přítomnosti různých stabilizátorů v koncentraci 10⁻⁴ mol/l

Příklad č.	Stabilizátor	Ar _{0,05}	Ar _{0,01}
5	2,6-diterc.butyl-4-methylfenol	1,00	1,00
6	10-hydroxy-9,10-boroxarofenantren	-0,18	-0,01
7	10-hydroxy-9,10-borazarofenantren	-0,08	-0,13
8	Směs ^{a)} 10-hydroxy-9,10-boroxarofenantren + 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol 1 : 1	1,40	1,60
	Směs ^{a)} 10-hydroxy-9,10-borazarofenantren + 2,6-diterc.butyl-4-methylfenol 1 : 1	1,31	1,43

^{a)} Obsahují 10⁻⁴ mol/l každé z komponent.

Hodnoty Ar při oxidaci tetralinu při 120 °C
za přítomnosti různých stabilizátorů
v koncentraci 10⁻⁴ mol/l

Příklad č.	Stabilizátor	Ar _{0,05}	Ar _{0,01}
5	2,6-diterc.butyl-4-methylfenol	1,00	1,00
6	10-hydroxy-9,10-boroxarofenantren	0,49	0,36
7	10-hydroxy-9,10-borazarofenantren	0,37	0,41
8	Směs ^{a)} 10-hydroxy-9,10-boroxarofenantrenu + 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu	2,89	2,15
	Směs ^{a)} 10-hydroxy-9,10-borazarofenantrenu + 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu	1,77	1,36

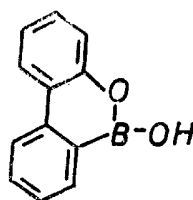
^{a)} Obsahují 10⁻⁴ mol/l komponent.

Z údajů relativních účinností je zřejmé, že samotné organoborité sloučeniny jsou při nízké teplotě oxidace tetralinu (65 °C) nevhodné jako stabilizátory; dokonce zvyšují rychlost oxidace. Ve směsi s 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolem se však projevují synergicky. Vzhledem k tomu, že organoborité látky působí při oxidaci uhlovodíků přede-

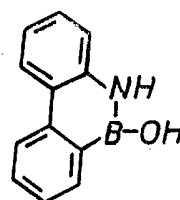
vším jako preventivní oxidanty, projevila se jejich antioxidační schopnost zřetelněji až při teplotě 120 °C. Ani tady však nedosáhla stabilizační schopnosti 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu. Ve směsi s tímto fenolickým antioxidantem se zde opět projevuje výrazný synergický účinek, a to zvláště u derivátu boroxarofenantrenu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob stabilizace nízkomolekulárních kapalných uhlovodíků a polyolefinů proti oxidaci vyznačený tím, že se použije synergická směs tvořená fenolickým antioxidantem a organoboritou sloučeninou 10-hydroxy-9,10-boroxarofenantrenem vzorce I nebo 10-hydroxy-9,10-borazarofenantrenem vzorce II, s funkcí rozkladače hydroperoxidu,



(I)



(II)

příčemž molární poměr fenolického antioxidantu a organoborité sloučeniny je 1 : 1.