



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241140

(11) (B3)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 23/02,
C 08 K 5/36

/22/ Přihlášeno 25 03 83
/21/ PV 2084-83
/32/ /31//33/ Právo přednosti od 25 03 82
/8208828/ Velká Británie

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 12 87

(72) Autor vynálezu

SCOTT GERALD, WEST MIDLANDS; AL-MALAICA SAHAR NADUM, BIRMINGHAM
/Velká Británie/

(73) Majitel patentu

CRODA SYNTHETIC CHEMICALS LIMITED, NORT HUMBERSIDE /Velká Británie/

(54) Způsob zlepšení stability termoplastického polymeru

Způsob zlepšování stability termoplastického polymeru, zejména polyethylenu nebo polypropylenu proti ultrafialovému záření spočívající v tom, že se polymer mísí po dobu 1 až 60 minut při teplotě alespoň 100 °C se sloučeninou obsahující síru, tvořenou lineárním nebo cyklickým polysulfidem obsahujícím 2 až 8 spojených atomů síry za oxidačních podmínek způsobujících konverzi této sloučeniny na účinnou stabilizující látku, přičemž se k polymeru přidává stabilizátor proti ultrafialovému záření, s tou podmínkou, že je-li stabilizátorem oxidovatelná sloučenina obsahující síru, přidává se tento stabilizátor až po oxidačním stupni, přičemž konečný stabilizovaný polymerní produkt obsahuje po případném zředění neupraveným polymerem účinnou stabilizující látku v množství odpovídajícím 0,01 až 5 % hmotnostním sloučeniny obsahující síru a 0,05 až 5 % hmotnostních stabilizátoru proti ultrafialovému záření. Oxidační podmínky se realizují buď tak, že je systém uzavřený a obsahuje hydroperoxid, nebo tak, že je systém otevřený do atmosféry.

Vynález se týká způsobu stabilizace polymerů, jako například polyolefinů.

Je známo, že pro stabilizaci polyolefinů je možno použít sloučenin obsahujících síru. V britském patentu č. 794 878 je popsána stabilizace nízkotlakých polyolefinů tetraalkylthiuramdisulfidy, například tetramethylthiuramdisulfidem v množství až do 2 % hmotnostních. V americkém patentu č. 2 582 510 je popsán podobný postup s tím rozdílem, že se jako přídatného stabilizátoru používá síry.

Burn a další, J. Inst. Petr. /1971/ 57 /558/ 319 až 330 diskutují kinetiku rozkladu kumenhydroperoxidu v přítomnosti disulfidu "za použití stejných reakčních podmínek, jako s dithiofosforečnanem zinečnatým".

Výsledky ukazují, že při nejnižší použité koncentraci $/2,5 \times 10^{-5} \text{ M}/$ je disulfid neúčinný na rozdíl od dithiofosforečnanu zinečnatého. Kinetika ukazuje rovněž úplně odlišný vliv koncentrace než je tomu v případě použití dithiofosforečnanu zinečnatého.

Disulfid může být proto vyloučen jako klíčový meziprodukt při rozkladu kumenhydroperoxidu katalyzovaném dithiofosforečnanem zinečnatým.

Howard a další, Can. J. Chem. /1973/ 51, 1543 až 1553 diskutují studii reakce dialkyldithiofosforečnanů zinečnatých a podobných sloučenin s peroxidickými radikály. Autoři uvádějí "zdálo by se, že dithiofosforečnany zinečnaté reagují s hydroperoxydy za vzniku aktivnějšího antioxidantu", ale rovněž uvádějí, že "neexistuje žádný experimentální důkaz, který by ukazoval, že peroxidické radikály reagují s organickými sloučeninami síry na atomu síry" a že sloučeniny, jako disulfid vzorce $/i\text{-PrO}/_2\text{PS}_2$, "neinhibují uatooxidaci ani nereagují s t-butylperoxy radikály při nízkých teplotách."

Howard a další, Can. J. Chem. /1976/ 54, 390 až 401 uvádějí studii reakce dialkyldithiokarbamatů a dialkyldithiofosforečnanů niklu s hydroperoxydy. O své práci tvrdí, že "přináší výsledky, které se liší od výsledků publikovaných v literatuře a že ukazuje, že od těchto komplexů niklu není možno očekávat, že by působily jako preventivní antioxidanty při teplotě okolí."

Al-Malaika a Scott, Eur. Polym. J. /1980/ 16, 503 až 509 popisují reakci dialkyldithiofosforečnanů niklu a rovněž odpovídajících dithiokarbamatů a xanthátů s hydroperoxydem v rozpuštěné v nepřítomnosti polymeru.

V každém z příkladů soli nejprve odstranily jedním mechanismem peroxid, přičemž byly převedeny na disulfidy, načež po indukční periodě, během které docházelo k další oxidaci disulfidů, se tyto látky staly antioxidanty působící odlišným mechanismem.

Al-Malaika a Scott, Eur. Polym. J. /1980/ 16, 709 až 714 uveřejnili použití dithiofosforečnanů a xanthátů niklu a odpovídajících disulfidů po stabilizaci polyethylenu za použití otevřeného nebo uzavřeného mixeru.

V práci se uvádí, že zlepšené UV stabilizace se dosahuje v důsledku oxidace disulfidu. V každém pokusu bylo množství přísady obsahující síru 0,25 mmol /0,135 g 0,0-dibutyldithiofosforečnanu niklu/ na 100 g polymeru.

Ačkoli mohou disulfidy shora popsaného typu při popsaném způsobu zpracování působit jako dobré tepelné stabilizátory, mají jen malé nebo nemají žádné účinné světelné stabilizační vlastnosti.

Nyní se zjistilo, že polymery, jako jsou polymery popsaného typu, je možno stabilizovat za použití známých stabilizátorů a za z průmyslového hlediska atraktivnějších podmínek

za vzniku produktů, které mají vysokou stabilitu, zejména dobrou stabilitu proti ultrafialovému záření.

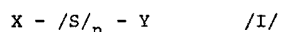
Předmětem vynálezu je způsob zlepšování stability termoplastického polymeru proti ultrafialovému záření, který se vyznačuje tím, že se polymer mísí po dobu 1 až 60 minut při teplotě alespoň 100 °C se sloučeninou obsahující síru, tvořenou lineárním nebo cyklickým polysulfidem obsahujícím 2 až 8 spojených atomů síry za oxidačních podmínek způsobujících konverzi této sloučeniny na účinnou stabilizující látku, přičemž se k polymeru přidává stabilizátor proti ultrafialovému záření, s touto podmínkou, že je-li stabilizátorem oxidovatelná sloučenina obsahující síru, přidává se tento stabilizátor až po oxidačním stupni, přičemž konečný stabilizovaný produkt obsahuje, po případném zředění neupraveným polymerem, účinnou stabilizující látku v množství odpovídajícím 0,01 až 5 % hmotnostním sloučeniny obsahující síru a 0,05 až 5 % hmotnostních stabilizátoru proti ultrafialovému záření.

Způsob podle vynálezu zahrnuje oxidační zpracování polymeru, což je v protikladu k obvyklé průmyslové praxi, kde se vyvíjí veškeré možné úsilí k tomu, aby byl vzduch vyloučen. Při způsobu podle vynálezu umožňuje záměrná oxidace převedení sloučenin obvykle pokládáných za špatné stabilizátory na velmi účinné antioxidanty.

S překvapením se zjistilo, že současné použití běžných stabilizátorů proti ultrafialovému záření může mít se sloučeninami síry synergický účinek, a to i v tom případě, že se stabilizátory proti ultrafialovému záření přidávají před mísením, přestože se obvykle oxidací stabilizátory proti ultrafialovému záření převádějí na neúčinné látky.

Sloučeninu obsahující síru, která se přidává ke směsi, je možno považovat za prekursor účinné stabilizační látky a je proto v dalším textu označována jako "prekursor". Může se používat jednoho nebo více prekursorů.

Obvykle se používá prekursorů obsahujících síru obecného vzorce I



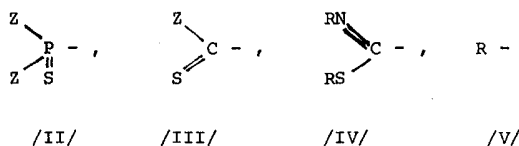
kde

n představuje celé kladné číslo a buď každý ze symbolů

X a Y, které jsou stejné nebo různé, představuje oddělenou skupinu, nebo

X a Y tvoří společně jednu spojovací dvojmocnou skupinu, přičemž přednostně alespoň jedna ze skupin X a Y obsahuje jeden nebo více atomů síry.

Pokud X a Y představují oddělené skupiny, které jsou stejné, jedná se přednostně o jednu ze skupin obecných vzorců II až V



kde

každý ze symbolů

Z představuje skupinu vzorce R_2N nebo $RO -$ a

R představuje alkyl-, aryl-, aralkyl-, heteroaryl-, heteroalkyl- nebo alkenylskupinu, z nichž každá může nést substituenty.

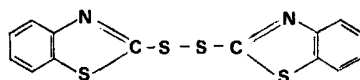
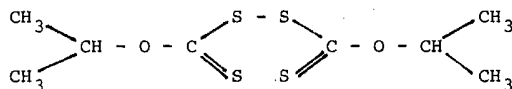
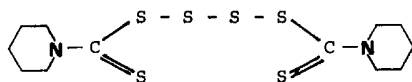
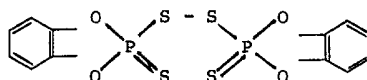
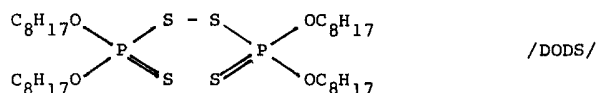
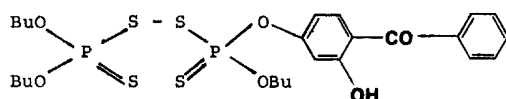
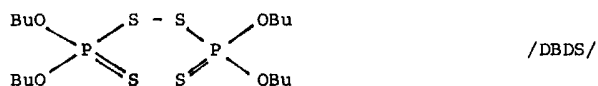
Skupina nebo skupiny R mohou rovněž tvořit část polymerního nebo oligomerního řetězce nebo v případech, kdy jsou ve stejné skupině X nebo Y přítomny dvě skupiny R, mohou být skupiny R vzájemně svázány řetězcem 2 až 4 atomů uhlíku za vzniku heterocyklického kruhu.

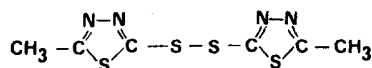
Pokud X a Y představují oddělené skupiny, které jsou odlišné, může X představovat například jednu ze shora definovaných skupin, přednostně skupinu obecného vzorce II, III nebo IV, zatímco Y může představovat analogickou skupinu, která však obsahuje skupinu R, jež může být sama o sobě stabilizační skupinou, jako například 4-benzoyl-3-hydroxyfenylskupinu.

Alternativně může být skupina Y stabilizačně účinnou skupinou proti UV záření, čímž se zavede UV stabilizátor do směsi metodou "in situ".

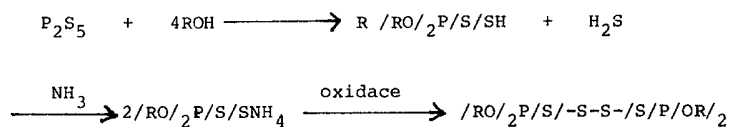
Když jsou skupiny X a Y spolu svázány, mohou být skupiny R v každém ze zbytků obecných vzorců II až V tvořeny jednou dvojmocnou skupinou, například alkylenovou skupinou obsahující 1 až 8 atomů uhlíku.

Skupiny X a Y mohou být rovněž vázány tak, že výsledný prekursor je S_8 . Symbol n má obvykle hodnotu 1 až 8, například 1 až 4 a přednostně alespoň 2. Prekursorem je tedy přednostně disulfid nebo jiný polysulfid. Jako příklady je možno uvést tyto látky /druhá z uvedených látek má zabudován UV stabilizační skupinu/:





Prekursory, jako například látky uvedené jako příklady shora, je možno všechny připravit obecnými metodami popsanými v literatuře. Tak například dithiofosfáty /obsahující skupinu obecného vzorce II/ se připravují sérií těchto reakcí.



a tyto reakce jsou popsány v Wystrack a další, J. Org. Chem. /1956/ 21, 705 a Makens a další, Anal. Chem. /1955/ 27, 1062.

Dithiokarbamáty a xantháty se mohou připravit reakcí sirouhlíku buď s aminy nebo alkoholy za vzniku odpovídajících dithiokyselin, které se převádějí na sodné soli a oxidují. Tak například disulfidy odvozené od xanthátů se mohou připravit metodou, kterou popsali Whitby a další, Trans. Roy. Soc. Can. /1929/ 23, 21.

Některé z dithiokarbamátů jsou obchodně dostupné látky používané k jiným účelům. Disulfidy, tetrasulfidy a soli zinku a niklu lze dostat na trhu.

Alternativní postup spočívá ve vytvoření sloučeniny obecného vzorce I ze soli, například ze soli niklu nebo zinku s dithiokyselinou oxidací v průběhu zpracovávání polymeru před prováděním oxidace sloučeniny obecného vzorce I, kterou vzniká účinný stabilizátor.

Vhodnými polymery pro použití při způsobu podle vynálezu jsou termoplastické polymery, jako polyolfiny, terpolymer akrylonitril-butadien-styren, terpolymer ethylen-propylen-dien, polyvinylchlorid, polystyren a nenasycené kaučuky před vulkanizací.

Přednostními polymery jsou polyolefiny. Obzvláště vhodnými polyolefiny jsou polyethylen a polypropylen.

Za účelem dosažení potřebných oxidačních podmínek se může způsob podle vynálezu provádět různými postupy. Tyto postupy lze následujícím způsobem shrnout:

Postup A - Prekursor se smísí s polymerem a směs se zpracovává v mixeru, který je otevřen do atmosféry, například v torsním rheometru.

Postup B - Směs polymeru a prekursoru se zpracovává v mixeru, který je po většinu doby zpracování uzavřen, ale který je na krátký časový úsek této doby otevřen do atmosféry. Tento postup se podobá postupu A/, ale může se jím někdy dosáhnout uspokojivějšího stupně oxidace.

Postup C - Polymer a prekursor se smísí bez styku s atmosférou, například v uzavřeném mixeru a oxidace se dosahuje přidáním vhodné sloučeniny do reakční směsi. Takovou sloučeninou může být zdroj volných radikálů, jako peroxid, například hydroperoxid.

Mísení se může provádět například po dobu 1 až 60 minut. Třicetiminutové mísení obvykle postačuje při postupu A, zatímco při postupech B a C postačuje obvykle doba do 20 minut

a často doba, která není delší než 10 minut. Při postupu B může být torsní rheometr otevřen pouze po dobu 1 minuty z celkové doby mísení 10 minut, přičemž zařízení je uzavřeno po dobu prvních pěti a posledních 4 minut z této doby.

Teplota během mísení bývá obvykle alespoň 75 °C, přednostně alespoň 100 °C a s výhodou alespoň 150 °C. Doby a teploty jsou obecně závislé na druhu polymeru. Jako typické příklady doby a teploty, zejména pro postup A je možno uvést 30 minut při 150 °C pro polyethylen a 15 minut při 180 °C pro polypropylen. Stejně teploty jsou vhodné pro stejné polymery i při ostatních postupech.

Množství použitého prekursoru se může volit tak, aby měl produkt oxidačního mísení požadovanou koncentraci stabilizátoru. Tak například se může použít 0,01 až 5, přednostně 0,03 až 3 a s výhodou 0,05 až 0,5 % hmotnostních prekursoru, vztaženo na hmotnost polymeru. Takových koncentrací je možno s úspěchem použít obzvláště při postupu C.

Obvykle se přednostně používá vyšší koncentrace prekursoru a produkt oxidačního mísení se ředí dalším polymerem. Přitom zředěný produkt může obsahovat množství antioxidantu ležící v rozmezí uvedeném bezprostředně shora.

Produkt před zředěním je možno označit výrazem "masterbatch". Masterbatch přednostně obsahuje alespoň 0,5 % hmotnostních prekursoru, vztaženo na hmotnost polymeru. Koncentrace prekursoru v polymeru použitým pro výrobu masterbatche však obvykle není vyšší než 50, přednostně než 30 % hmotnostních a s výhodou je v rozmezí od 1 do 20 a nejvýhodněji v rozmezí od 2 do 10 % hmotnostních.

Když se používá postupu C, mají vhodné peroxidy poločas rozpadu od 0,1 do 400 min při pracovní teplotě. Jako příklady peroxidů je možno uvést kumen, terc.butyl- a diisopropylbenzenhydroperoxydy, a di-terc.butyl a dikumylperoxydy.

Peroxid se přednostně volí tak, aby se během mísení spotřebovalo 0,5 až 3 g atomu kyslíku na g atom síry v prekursoru. Tohoto rozmezí se rovněž přednostně používá při postupech A a B, přičemž druhý z uvedených postupů je vhodnější, má-li se vzduch přivádět řízeným způsobem.

V obou případech se může vhodných oxidačních podmínek dosáhnout za použití technologie využívající masterbatche za daných podmínek mísení, tj. doby a teploty.

Když se používá technologie využívající masterbatchů, může se masterbatch ředit stejným nebo jiným polymerem než je polymer v masterbatchi nebo se ho může použít pro stabilizaci jiných organických látek proti oxidaci.

Ředění polymerem se může provádět v uzavřeném mixeru například po dobu 5 minut.

Jak již bylo uvedeno, UV stabilizátor se může přidat před mísením, v jeho průběhu nebo po něm a to buď v oddělené formě a/nebo ve formě chemicky vázané k prekursoru. Používá-li se technologie s tvorbou masterbatchů je vhodným okamžikem pro přidání UV stabilizátoru okamžik po smísení a před zředěním.

Přidávání během mísení se jeví účelným v menším počtu případů a to zejména při postupu C, i když otevírání uzavřeného zařízení při postupu B poskytuje vhodnou příležitost pro takové přidávání.

Nicméně, je-li to žádoucí, může se po již specifikované periodě oxidačního mísení zařadit další perioda zpracování, například pětiminutová, následující po přidání UV stabilizátoru. Často se postupuje s výhodou tak, že se alespoň část UV stabilizátoru přidává před periodou oxidačního mísení. Současně s UV stabilizátorem se mohou k polymeru přidávat i jakékoli jiné požadované přísady.

Podle vynálezu se může používat jakýchkoli látek, o kterých je známo, že vykazují UV stabilizační účinek na příslušný polymer. UV stabilizátory jsou obecně dobře známé látky a jejich příklady jsou uvedeny například v publikaci "The World Index of Polyolefin Stabilizers", red. T. J. Henman, vyd. Kogan Page, London /1982/.

Tyto sloučeniny zahrnují 2-hydroxybenzofenony, 2-hydroxyfenylbenztriazoly, stericky bráněné piperidiny a soli niklu a zinku takového typu, jako jsou látky shora popsané jako výchozí látky pro tvorbu prekursorů.

Může se používat více než jednoho UV stabilizátoru. Tak například se může jeden stabilizátor přidat před oxidačním mísením a druhý po něm. Sloučeniny neobsahující síru, které se nemohou oxidovat za vzniku účinných antioxidantů, jež způsob podle vynálezu poskytuje, se mohou přidávat v jakémkoli stadiu.

Sloučeniny, jako soli niklu a zinku popsané shora se mohou pro poskytnutí UV stability přidávat po oxidačním mísení.

UV stabilizátoru se podle vynálezu používá v takovém množství, že produkt obsahuje, po zředění, v případě použití techniky s masterbatchem, od 0,01 do 3 a přednostně od 0,1 do 1 % hmotnostního UV stabilizátoru, vztaženo na hmotnost polymeru v produktu.

Charakteristickým rysem účinných antioxidantů používaných podle vynálezu je, že na rozdíl od stabilizátorů, které jsou v současné době k dispozici na trhu, jsou prakticky netěkavé a často je nelze extrahovat například třicetihodinovou extrakcí vroucí vodou.

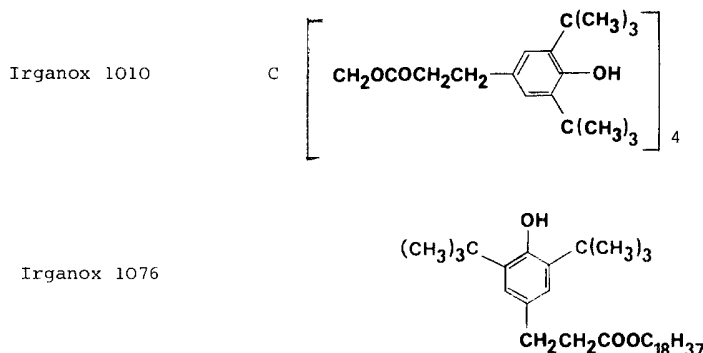
Zdá se, že se oxidací nejen vytvoří nové antioxidanty, ale navíc dojde k velmi silné asociaci mezi antioxidantem a polymerem. To činí produkty podle vynálezu nejen velmi účinnými, jak je zřejmé z dále uvedených dat, ale rovněž trvanlivějšími než jsou běžně dostupné stabilizované polymery. Polymerní produkty podle vynálezu mohou být rovněž bezbarvé.

Polyethylen upraveného způsobem podle vynálezu je možno použít například jako fólie pro fóliovníky a jako krycí fólie na zakrývání lodí. Z polypropylen upraveného způsobem podle vynálezu se vyrábějí vlákna, která mají žádoucí vlastnosti.

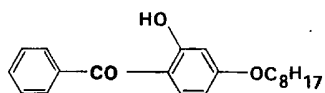
Produktů podle vynálezu je možno rovněž používat pro výrobu zahradních hadic, izolací pro elektrické, například telefonní, dráty, slunečních kolektorů, přepravek pro láhve, kufrů, automobilových nárazníků, zahradního nábytku a ochranných fólií ve stavebnictví.

Následující příklady ilustrují vynález nebo slouží pro srovnávací účely. Zkratky používané v příkladech mají tento význam: "DBDS" a "DODS" jsou prekursory obsahující síru, uvedené jako příklady shora, "TBH" označuje terc.butylhydroperoxid.

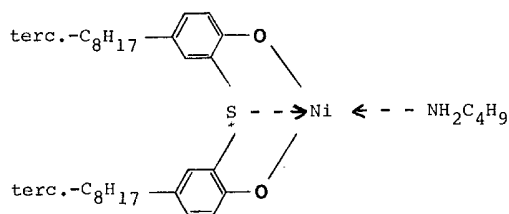
Použité stabilizátory mají následující strukturu /"Irganox", "Cyasorb" a "Tinuvin" jsou chráněné známky/:



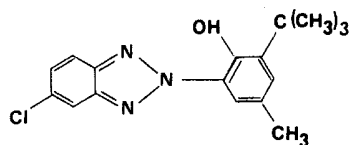
Cyasorb UV 531
HOBP



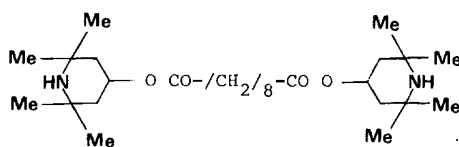
Cyasorb UV 1084



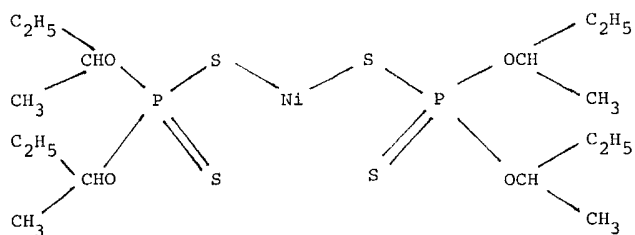
5 Tinuvin 326



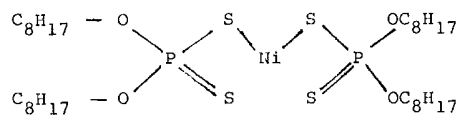
Tinuvin 770



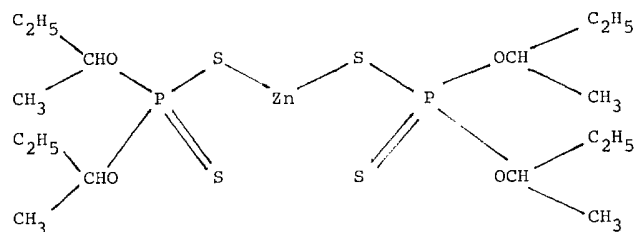
NiDSBP



NiDOP



ZnDSBP



V příkladech se používá těchto hlavních zkušebních postupů:

Karbonylové číslo a doba křehnutí

Tento postup popsali Willard a další v publikaci "Instrumental of Analysis", 5. vydání

/1974/ vyd. van Nostrand /New York/. Fólie se ozařuje v UV komoře a měří se tvorba karbo-nylových skupin pomocí infračerveného spektra /1 710 cm^{-1} /. Doba křehnutí se měří ohýbáním vzorků o 180° a zaznamenáváním doby ozáření /při 30 °C/ před tím než dojde k prasknutí vzorku.

Tepelná stálost

Doba křehnutí se měří na fólii udržované v cirkulační sušárně při 140 °C.

Index toku taveniny

Stálost taveniny se měří v Davenportově zařízení pro měření indexu toku taveniny při teplotě 230 °C pod zatížením 2,16 kg. Určuje se hmotnost vzorku vytlačeného za 10 minut v gramech.

P ř í k l a d y 1 a 2

Polyethylen o nízké hustotě se zpracovává v otevřeném mixeru po dobu 30 minut při 150 °C s 2,5 g diisopropyldithiofosforyldisulfidu /příklad 1/ nebo isopropyldithiokarbonyldisulfidu /příklad 2/ a 2,5 g HOBP, přičemž uvedená množství přísad jsou vztažena na 100 g polyethyleny.

Produkt z každého pokusu se zředí v poměru 0,1 g/100 g polyethylenem o nízké hustotě. Příslušné doby křehnutí výsledných produktů při ozařování činí 5 500 a 4 800 hodin.

Opakuje-li se postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se zpracování provádí v uzavřeném mixeru, činí doba křehnutí 2 550 hodin. Běžná kombinace UV stabilizátorů Cyasorbs UV 531, tj. HOBP a UV 1084/, z nichž každého se použije v množství 0,2 g na 100 polymeru, poskytuje po běžném zpracování v uzavřeném mixeru produkt s dobou křehnutí 3 300 hodin. Kontrolní fólie neobsahující žádné přísady má dobu křehnutí 1 050 hodin.

P ř í k l a d 3

Polypropylen se zpracovává v otevřeném mixeru po dobu 10 minut při 180 °C spolu s 2,5 g DODS na 100 g polymeru a produkt se zředí na 0,2 g/100 g přidáním 0,1 g/100 g NiDOP a 0,2 g/100 g HOBP. Doba křehnutí je nad 4 200 h.

P ř í k l a d 4

Polypropylen se zpracovává v otevřeném mixeru po dobu 15 minut při 180 °C v přítomnosti 2,5 g DODS a 2,5 g HOBP na 100 g polymeru a produkt se zředí na celkovou koncentraci přísad 0,2 % přidáním 0,2 g/100 g NiDOP. Doba křehnutí je nad 4 250 h.

Naproti tomu, běžná kombinace UV stabilizátorů uvedená v porovnávacím pokuse vzhledem k příkladům 1 a 2, přičemž každého stabilizátoru se použije v množství 0,2 g/100 g polymeru, poskytuje po obvyklém zpracování v uzavřeném mixeru produkt s dobou křehnutí při ozařování UV zářením 1 530 hodin.

Kontrolní film neobsahující žádné přísady má dobu křehnutí 90 hodin.

V dále uvedených příkladech se používá postupů, které se obecně podobají shora uvedeným příkladům. V případě, že se používá technologie s tvorbou "masterbatchů", je množství přísady přidávané před oxidačním mísením uvedeno ve sloupci "masterbatch" a jiné přísady se provádějí před ředěním stejným polymerem a pětiminutovým zpracováváním v uzavřeném mixeru /torsním theometru/.

Postupy A, B a C se provádějí obecným způsobem popsáním shora. Při postupu A se poly-

ethylen oxidačně zpracovává po dobu 30 minut a polypropylen po dobu 15 minut, při postupu B je mixer uzavřen 5 minut, otevřen 1 minutu a uzavřen 4 minuty před ředěním a postup C se provádí po dobu 10 minut.

Postup N se vyhýbá záměrné oxidaci, i když při vsázkovém provozu může docházet k menšímu rozsahu oxidace. Používá se teploty 150 °C po zpracování polyethylenu a 180 °C pro zpracování polypropylenu. Polypropylen se používá v příkladech 5 až 79 a 85 až 90 a polyethylenu v příkladech 80 až 84.

Výsledky z těchto příkladů jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Tabulka 1 ukazuje výhody oxidace prekursoru. Tabulka 2 ukazuje, že postup C může být výhodnější než postup A. Tabulka 3 ilustruje lepší vlastnosti stabilizačních systémů podle vynálezu /tabulka 3-II/ ve srovnání s obchodně dostupnými stabilizačními systémy /tabulka 3-I/ a synergismus mezi oxidovanou sloučeninou obsahující síru a běžným UV-stabilizátorem.

Tabulka 4 ilustruje použití kovových komplexů, které se zřejmě "in situ" převádějí na disulfidové prekursory. Tabulka 5 ilustruje použití jiného prekursoru a podobně, jako dvě předcházející tabulky, ukazuje výhodu zavádění alespoň jednoho UV stabilizátoru ve stupni oxidačního mísení.

Tabulky 6 a 7 ilustrují výhody vynálezu na hodnotách stability měřených indexem toku taveniny a tepelnou stálostí. Tabulka 8 ilustruje stejně tak jako tabulka 5 použití komplexu pro tvorbu prekursoru a ilustruje skutečnost, že UV stabilizátor /HOBP/ samotný ztrácí aktivitu při oxidaci, ale stává se účinnějším, když se ho používá při oxidačním mísení způsobem podle vynálezu.

Tabulka 9 ilustruje výsledky doážné po extrakci fólií, zhotovených ze zředěného masterbatche, prováděné vroucí vodou po dobu 20 hodin.

T a b u l k a 1

Příklad číslo	Masterbatch	Oxidační postup	% hmotnostní při ředění				Karbonylové číslo po 1 000 hodinách
			DBDS	S ₈	HOBP	NiDSBP	
5	2,5 % S ₈	A	-	0,2	0,2	0,1	0,11
6	2,5 % DBDS	A	0,2	-	0,2	0,1	0,11
7	2,5 % S ₈ + + 2,5 % DBDS	A	0,2	0,2	0,2	0,1	0,11
8	2,5 % S ₈ + + 2,5 % HOBP	A	-	0,2	0,2	0,1	0,10
9	2,5 % DBDS + + 2,5 % HOBP	A	0,2	-	0,2	0,1	0,10
Kontrolní přísady							
10	2,5 % S ₈	N	-	0,2	0,2	0,1	0,42
11	2,5 % DBDS	N	0,2	-	0,2	0,1	0,20
12	2,5 % S ₈ + + 2,5 % HOBP	N	-	0,2	0,2	0,1	0,30

T a b u l k a 2

Příklad číslo	Masterbatch	Oxidační % hmotnostní při ředění				Karbony- lové číslo po 1 000 h	Doba /h/ do získá- vání kar- bonylového čísla 0,5	Doba křeh- nutí /h/ číslo 0,5
		postup	DBDS	TBH	HOBP	NiDSBP		
13	2,5 % DBDS	A	0,2				350	420
14	-	C	0,2	0,1			200	550
15	-	C	0,2	0,2			650	700
16	-	C	0,1	0,2			500	650
17	2,5 % DBDS	A	0,2	-	0,2	0,2	0,045	
18	-	C	0,2	0,2	0,2	0,2	0,075	
19	2,5 % DBDS + + 2,5 HOBP	A	0,1	-	0,1	0,1		680 950
20	-	C	0,1	0,05	0,1	0,1	0,08	
21	-	C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,07	
22	-	C	0,1	0,2	0,1	0,1	0,18	
23	2,5 % DBDS + + 2,5 % TBH	C	0,2	0,2	0,2	-	0,08	
24	2,5 % DBDS + + 2,5 TBH	C	0,2	0,2	0,2	0,1	0,09	
25	2,5 % DBDS + + 2,5 % TBH	C	0,2	0,2	0,2	0,2	0,09	

T a b u l k a 3-I

Příklad číslo	Stabilizátor	Oxidační postup	% hmotnostní při ředění				Doba křehnutí /h/
			DBDS	HOBP	NiDSBP	jiné	
26	HOBP	N		0,2			400
27	HOBP	N		0,3			650
28	Cyasorb UV 1084	N				0,2	445
29	Cyasorb UV 1084	N				0,4	890
30	Tinuvin 770	N				0,2	540
31	Tinuvin 770	N				0,4	900
32	HOBP + Cyasorb UV 1084	N		0,2		0,2	1 520

Pokračování tabulky 3-I

Příklad číslo	Stabilizátor	Oxidační postup	% hmotnostní při ředění				Doba křehnutí /h/
			DBDS	HOBP	NiDSBP	jiné	
33	DBDS	N	0,1				220
34	DBDS	N	0,15				240
35	DBDS	N	0,2				280
36	Ni DSBP	N			0,1		1 050
37	Ni DSBP	N			0,15		1 500
38	Ni DOP	N				0,2	750

T a b u l k a 3-II

Příklad číslo	Masterbatch	Oxidační postup	% hmotnostní při ředění			Doba křehnutí /h/
			DBDS	HOBP	NiDSBP	
39	2,5% DBDS + + 5% HOBP + 2,5% NiDSBP	B	0,15	0,3	0,15	>5 000
40	2,5% DBDS	N	0,15	0,3	0,15	2,900
41	2,5% DBDS + + 2,5%	A	0,1	0,2	0,2	2 800
42	2,5% DBDS + + 5% HOBP	A	0,1	0,2	0,2	3 150
43	2,5% DBDS + + 5% HOBP	N	0,1	0,2	0,2	2 000
44	2,5% DBDS + + 5% HOBP	N	0,1	0,2	0,1	2 100
45	2,5% DBDS + + 5% HOBP + + 2,5% NiDSBP	B	0,1	0,2	0,1	>4 500
46	2,5% DBDS	A	0,2	0,2	0,1	2 800
47	2,5% DBDS	N	0,1	0,2	0,1	1 500

T a b u l k a 4

Příklad číslo	Masterbatch	Oxidační postup	% hmotnostní při ředění			Karbonylové číslo po 1 000 h
			ZnDSBP	HOBP	NiDSBP	
48	2,5% ZnDSBP	A	0,2	0,2	0,1	0,12
49	2,5% ZnDSBP	N	0,2	0,2	0,1	0,15

Pokračování tabulky 4

Příklad číslo	Masterbatch	Oxidační postup	% hmotnostní při ředění ZnDSBP HOBP NiDSBP			Karbonylové číslo po 1 000 h
50	2,5% ZnDSBP + + 2,5% HOBP	A	0,2	0,2	0,1	0,06
51	2,5% ZnDSBP + + 2,5% HOBP	N	0,2	0,2	0,1	0,08

T a b u l k a 5

Příklad číslo	Masterbatch	Oxidační postup	% hmotnostní při ředění DODS HOBP NiDOP			Karbonylové číslo po 1 000 h
52	2,5% DODS	A	0,2	0,2	0,2	0,060
53	5% DODS	A	0,2	0,2	0,2	0,075
54	10% DODS	A	0,2	0,2	0,2	0,085
55	2,5% DODS + + 2,5% HOBP	A	0,2	0,2	0,2	0,045

T a b u l k a 6

Příklad číslo	Masterbatch	Oxidační postup	% hmotnostní při ředění DBDS HOBP NiDSBP jiné				Doba křehnutí /h/	Index toku ta- veniny /g/10 min/
56	bez přísad	N					90	0,81
57	Irganox 1076	N				0,2	325	0,39
58	Irganox 1076	N				0,4	350	0,35
59	2,5% DBDS + + 5% HOBP + + 2,5% NiDSBP	B	0,15	0,3	0,15		>5 000	0,29
60	2,5% DBDS + + 5% HOBP + + 2,5% NiDSBP	B	0,1	0,2	0,1		>3 500	0,27
61	2,5% DBDS + + 5% HOBP	A	0,1	0,2	0,2		>3 000	0,21
62	2,5% DBDS	A	0,2	0,2	0,1		2 800	0,31
63	2,5% DBDS	A	0,2				420	0,34
64	20% DBDS	A	0,2				330	0,37
65	2,5% S ₈					0,2	480	0,34

241140		14				
Příklad číslo	Masterbatch	Oxidační postup	% hmotnostní při ředění DODS HOBP NiDOP			Doba křehnutí /h/
66	2,5% DODS	A	0,2	0,2	0,2	40
67	2,5% DODS + + 5% HOBP	A	0,13	0,27	0,2	65
68	5% DODS	A	0,2	0,2	0,2	65
69	2,5% DODS + + 2,5 % HOBP	A	0,2	0,2	0,2	65
Kontrolní příklady			Irg.	Cy.	jiné	
70	bez přísad	N				1
71	Irganox 1076	N	0,2			60
72	Irganox 1076	N	0,4			92
73	Irganox 1010	N	0,2			48
74	Irganox 1010	N	0,4			54
75	Cyasorb UV 1084	N		0,2		12
76	Cyasorb UV 1084	N		0,4		28
77	Irganox 1076 + + HOBP	N	0,2	0,2		60
78	Irganox 1076 + + Tinuvin 770	N	0,2		0,2	12
79	Cyasorb UV 1084 + + HOBP	N		0,2	0,2	16

T a b u l k a 8

Množství přísady vždy $2,5 \times 10^{-4}$ molu na 100 g

Příklad číslo	Přísada	Oxidační postup	Doba /h/ do dosažení karbonylového čísla 8,0
80	žádná	A	180
81	HOBP	A	290
82	HOBP	N	820
83	NiDSBP	A	1 550
84	NiDSBP a HOBP	A	2 520

T a b u l k a 9

Příklad číslo	Masterbatch	Oxidační postup	% hmotnostní při ředění				Karbonylové číslo po 750 h	Doba křehnutí /h/
			DBDS	HOBP	NiDSBP	Tinuvin		
85	2,5% DBDS	A	0,2	0,2	0,1		0,10	
86	2,5% DBDS	A	0,1	0,2	0,1		0,10	
87	2,5% DBDS + + 5% HOBP	A	0,1	0,2	0,2		0,09	
88	2,5% DBDS + 5% HOBP + + 2,5% NiDSBP	B	0,1	0,2	0,1		0,07	
89	2,5% DBDS + 5% HOBP + + 2,5% NiDSBP	B	0,15	0,3	0,15		0,06	
Kontrolní příklad								
90	Tinuvin 770	N				0,2	0,55 /po 350 h/	350

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob zlepšování stability thermoplastického polymeru proti ultrafialovému záření, vyznačující se tím, že se polymer mísí po dobu 1 až 60 minut při teplotě alespoň 100 °C se sloučeninou obsahující síru tvořenou lineárním nebo cyklickým polysulfidem obsahujícím 2 až 8 spojených atomů síry za oxidačních podmínek způsobujících konverzi této sloučeniny na účinnou stabilizující látku, přičemž se k polymeru přidává stabilizátor proti ultrafialovému záření, s tou podmínkou, že je-li stabilizátorem oxidovatelná sloučenina obsahující síru, přičemž konečný stabilizovaný polymerní produkt obsahuje po případném zředění neupraveným polymerem účinnou stabilizující látku v množství odpovídajícím 0,01 až 5 % hmotnostním sloučeniny obsahující síru a 0,05 až 5 % hmotnostních stabilizátoru proti ultrafialovému záření.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se mísení provádí v uzavřeném systému v přítomnosti hydroperoxidu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se mísení provádí v systému otevřeném do atmosféry.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že směs obsahuje alespoň 0,5 % hmotnostního sloučeniny obsahující síru, vztaženo na hmotnost polymeru, a produkt oxidačního mísení se ředí polymerem, který nebyl takto zpracován.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že polymerní produkt obsahuje účinnou látku v množství odpovídajícím 0,05 až 1 % hmotnostnímu sloučeniny obsahující síru.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se alespoň část stabilizátoru proti ultrafialovému záření přidává před mísením.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že stabilizátor proti ultrafialovému záření je chemicky vázán do sloučeniny obsahující síru.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že polymerní produkt obsahuje ekvivalent 0,1 až 1 % hmotnostního stabilizátoru proti ultrafialovému záření.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že polymerem je polyethylen nebo polypropylen.