



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 03.01.79 (21) 2723043/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.12.80. Бюллетень № 45

Дата опубликования описания 07.12.80

(11) 785331

(51) М. Кл.³

С 08 L 23/12

С 08 K 5/34

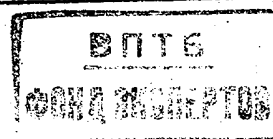
(53) УДК 678.743.2.
.048(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В. М. Левин, А. С. Чеголя, Н. Н. Петухова, Г. Н. Антипина,
В. П. Коломыцын, Л. П. Славгородский, П. Ф. Иваненко,
Н. Н. Городецкая, Ю. Н. Колесников и Э. Г. Розанцев

(71) Заявитель

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического волокна



(54) ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

Изобретение относится к полимерным композициям, включающим, например, полипропилен и ингибиторы свето- и термоокислительной деструкции. Изобретение может быть использовано в производстве изделий различного назначения на основе указанного полимера (пленки, нити для каналов, сетей, ковров, одежды, изделия из пластмасс и т.п.)

Известны стабилизированные полимерные композиции на основе полипропилена, включающие в качестве стабилизаторов различные производные бензофенона: бензон ОМ, бензон ОО, бензон ОА [1].

Недостатками производных бензофенона являются отсутствие термостабилизирующего действия на полимер, слабая эффективность как светостабилизаторов, особенно на нитях и пленках, выпотевание из него, окрашивающее действие на полимер, дефицитность сырья. В частности, в отечественной промышленности выпускается бензон-ОА с недостаточной степенью чистоты, вследствие чего имеет вязкожидкую консистенцию, которая препятствует его равномерному распределению в по-
1

2
ние бензона-ОА в полипропилен возможно практически только в растворе, что усложняет технологию получения стабилизированного полимера. Кроме того, бензон ОА имеет темно-коричневый цвет и соответственно окрашивает полимер в желто-коричневые тона.

Известны стабилизированные полимерные композиции на основе полипропилена, включающие в качестве стабилизатора производные бензотриазола, так называемые тинувины: тинувин-326-2-(2-окси-3-третбутил-5-метилфенил)-5-хлорбензотриазол; тинувин-327-2-(2-окси-3,5-дитрет-бутил-фенил)-5-хлорбензотриазол; тинувин-328-2-(2-окси-3,5-диизоамил)-бензотриазол [2].

По сравнению с бензонами эффективность тинувинов, как светостабилизаторов лишь незначительно выше, однако они также не являются термостабилизаторами, обладают небольшим окрашивающим действием, выпотевают из полимера. Для получения этих стабилизаторов в отечественной промышленности отсутствует сырье.

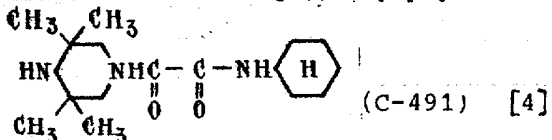
Известна стабилизированная полимерная композиция на основе полипропилена, стабилизирующая смесь которой состоит из тинувина-326, 1,1,3-трис-
20
30

-(2-метил-4-окси-5 трет-бутилфенил) бутана (топанол КА), дилаурилтиоди-пропината (ДЛТДП) при следующем соотношении компонентов вес. %:

Полипропилен	98,7
Тинувин-326	0,5
Топанол КА	0,3
ДЛТДП	0,5
Стеарат кальция	0,2 [3].

Указанная композиция обладает термостабилизирующим эффектом за счет введения топанола КА и ДЛТДП, однако недостатком ее, так же как и вышеуказанных стабилизаторов, является невысокая светостабилизирующая эффективность и окрашивающее действие на полимер.

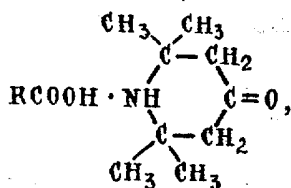
За прототип предлагаемого изобретения принята полимерная композиция на основе полипропилена, в которой в качестве стабилизатора используют N-циклогексилоксамоил-2,2,6,6-тетрамethyl-4-аминопиперидин формулы



Стабилизатор используют в сочетании с фенольными антиоксидантами, не содержащими серу, например Антиоксидант 22-46, Топанол КА, Ирганокс 1010 (в отечественной промышленности выпускаются фенольные антиоксиданты, аналогичные Ирганоксу 101 под названием фенозан-23, фенозан-28).

Недостаток указанной композиции заключается в недостаточной световой термостабилизации полипропиленового волокна.

С целью повышения световой и термостойкости, полимерная композиция, включающая полипропилен, стабилизирующую добавку, стеарат кальция и фенольный антиоксидант, не содержащий серу, в качестве стабилизирующей добавки содержит соединение общей формулы



где R - алкил с числом атомов С от 3 до 17.

3 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-бутанат (Ластар МаК),

5 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-капроат (Ластар КапК),

17 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-стеарат (Ластар СтК),

R - C₆H₅ - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-бензоат (Ластар БК),

C₆H₄OH - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-салицилат (Ластар СК),

C₆H₄COOH - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-фталат (Ластар ФК),

R=(CH₂)_n COOH при n = 0 - 8
0 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-оксалат (Ластар ЩК),

1 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-малонат (Ластар МК),

5 2 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-бутандиоват (Ластар ЯК),

3 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-пентадиоват (Ластар ГК),

10 4 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-адипинат (Ластар АК),

5 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-пимелинат (Ластар ПК),

6 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-сукцинат (Ластар СуК),

15 7 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-азелаинат (Ластар АзК),

8 - 2,2,6,6,6-4-оксопиперидин-себагинат (Ластар СебК),

при следующем соотношении компонентов, вес. %:

20 Полипропилен	98,0-99,7
Светостабилизирующая добавка	
Фенольный антиоксидант	0,1-1,0
25 Стеарат кальция	0,1-0,8
	0,1-0,2

Указанные соединения под названием Ластары представляют собой кристаллические порошки и являются наиболее простыми производными триацетонамина, получаемыми на основе доступного отечественного сырья (ацетона, аммиака, органических кислот).

35 Соединения вводят или путем смешения с порошкообразным полипропиленом или путем напыления на гранулированный полипропилен (первый способ более предпочтителен) в количестве от 0,1 до 1,0% от веса полимера (преимущественно от 0,2 до 0,5%).

Предлагаемые соединения применяют в сочетании с фенольными антиоксидантами, не содержащими серу, например, Топанол КА, пентаэритритовый эфир 3,5-дитретбутил-4-оксифенилпропионовой кислоты - фенозан 23^{*} и бис-3-(3,5-дитретбутил-4-оксифенилпропионат) диэтиленгликоля - фенозан 28). Фенозаны наиболее предпочтительны.

50 так как они хорошо совместимы с полипропиленом, имеют близкие температуры плавления (фенозан 23 - 140°C). Кроме того, в отличие от используемых в настоящее время импортных фенольных антиоксидантов (Топанол КА)

55 фенозаны производятся в СССР на основе отечественного сырья (уже налажено их производство в опытно-промышленных условиях и разрабатывается технология промышленного производства).

60 Изобретение иллюстрируется следующими примерами:

Пример 1. К 20 кг порошкообразного полипропилена добавляют стабилизатор, стеарат кальция и фенольный антиоксидант в количествах, ука-

занных в табл. 1 (п.п. 1-26) и табл. 2 (п.2). Компоненты тщательно перемешивают и смесь экструдируют при температурах по зонам 200 - 220 - 240°C. Полученную "жилку" измельчают до гранул и на агрегате фирмы "Райфенхойзер" при температурах экструдера по зонам от 240 до 280°C формуют мононить диаметром 0,2 мм, которую испытывают на свето-, термо- и атмосферостойкость.

Светостойкость нити определяют путем облучения ее Уф-светом на приборе ИС (ГОСТ 10761-64). Для облучения нить наматывают на специальные приспособления так, чтобы она располагалась вдоль лампы ЛДЦ-30 (ГОСТ 6825-61) на длину 670 мм и соприкасалась с ее поверхностью при наложении присосблений на лампы. Нити выдерживают в приборе при 90%-ной влажности до начала разрушения (обрывности). Светостойкость нити выражают временем ее облучения до разрушения в сутках.

Термостойкость определяют по времени прогревания моточков нити в часах в воздушном термостате при 150°C до начала разрушения (хрупкости). Для этого нити в виде моточков диаметром 45-50 мм подвешивают на капроновых петлях на стеклянную палочку так, чтобы нити не соприкасались друг с другом и со стенками термостата. Температуру в термостате устанавливают предварительно.

Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Атмосферостойкость определяют по сохранению прочности и удлинения нити в процентах к исходным значениям после их экспозиции на открытом воздухе под углом 45° к горизонту с обращением на юг. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Пример 2. К 5 кг порошкообразного полипропилена добавляют Топа-нол КА и ДЛТДП в количествах, указанных в п. 28 табл. 1. Смесь тща-

тельно перемешивают, после чего при перемешивании вводят предварительно приготовленный 1%-ный раствор бензона. ОА в этиловом спирте и перемешивают до получения равномерно окрашенной массы. Полученную смесь сушат в вакуум-сушилке при 60°C и остаточном давлении 350 мм рт.ст. до содержания летучих не более 0,08%. Затем смесь перерабатывают в нити и испытывают их, как в примере 1.

Результаты испытаний приведены в табл. 1 и 2.

Из данных табл. 1 следует, что светостойкость монопонитей, стабилизированных композициями на основе ластаров в 2,0-3,6 раза выше светостойкости нитей, стабилизированных композициями известных, преимущественно импортных, стабилизаторов (пп. 8, 24, 25, 26). Термостойкость полипропиленовых нитей, стабилизированных ластарами и известными импортными стабилизаторами, примерно одинакова.

Из данных табл. 2 следует, что атмосферостойкость нитей, стабилизированных композицией на основе Ластара БК (п.2), через 6 месяцев испытаний в 5 раз выше, чем соответственных нитей с добавкой индивидуального антиоксиданта фенозана 28 (п.1), в 1,3 раза выше, чем нитей с известной импортной композицией, включающей светостабилизатор Тинувин - 326, и в 2,5 раза выше, чем с известной композицией, включающей светостабилизатор бензон ОА, который к тому же интенсивно окрашивает полимер в желтый цвет. Практически, уже при 50% остаточной прочности нить считают неработоспособной, в связи с чем нити, стабилизированные индивидуальным фенозаном-28 и композицией, включающей бензон ОА, выходят из строя уже через 4 месяца испытаний на открытом воздухе.

Свето- и термостойкость полипропиленовых монопонитей диаметром 0,20 мм, стабилизированных различными композициями

Т а б л и ц а 1

№ пп	Стабилизаторы	Концентрация стабилизаторов, %	Цвет нити	Светостойкость до разрушения, сут	Термостойкость до разрыва, ч
1	2	3	4	5	6
1. Фенозан - 28		0,1	б/цв.	11	80
		0,2	"-	15	175
		0,5	б/цв.	17	211
		0,8	"-	23	247
2. Ластар БК Фенозан 28		0,1	"-	42	215
		0,2			

Продолжение табл.1

1	2	3	4	5	6
3	Ластар БК	0,3	—"	60	217
	Фенозан 28	0,2			
4	Ластар БК	1,0	—"	74	223
	Фенозан 28	0,2			
5	Ластар БК	0,1	—"	32	182
	Фенозан 28	0,1			
6	Ластар БК	0,1	—"	37	238
	Фенозан 28				
7	Ластар БК	0,5	—"	68	241
	Фенозан 28	0,5			
8	Ластар БК	0,3	—"	81	254
	Фенозан 28	0,8			
9	Ластар СК	0,3	—"	65	303
	Фенозан 28				
10	Ластар ФК	0,3	—"	63	211
	Фенозан 28	0,2			
11	Ластар Мак	0,3	—"	57	195
	Фенозан 28	0,2			
12	Ластар КапК	0,3	—"	58	198
	Фенозан 28				
13	Ластар СтК	0,3	—"	55	192
	Фенозан 28	0,2			
14	Ластар ЩК	0,3	—"	56	190
	Фенозан 28	0,2			
15	Ластар МК	0,3	б/цв.	52	196
	Фенозан 28				
16	Ластар ЯК	0,3	—"	55	203
	Фенозан 28	0,2			
17	Ластар ГК	0,3	—"	58	212
	Фенозан 28	0,2			
18	Ластар АК	0,3	—"	56	210
	Фенозан 28	0,2			
19	Ластар ПК	0,3	—"	52	205
	Фенозан 28	0,2			

Продолжение табл.1

1	2	3	4	5	6
20	Ластар СуК	0,3	—"	49	203
	Фенозан 28	0,2			
21	Ластар АзК	0,3	—"	47	198
	Фенозан 28	0,2			
22	Ластар Себ.К	0,3	—"	46	195
	Фенозан 28	0,2			
23	Ластар БК	0,3	—"	63	235
	Фенозан 22	0,2			
24	Ластар БК	0,3	—"	84	267
	Фенозан 22	0,8			
25	Ластар БК	0,3	—"	59	203
	Топанол КА	0,2			
26	Ластар БК	0,3	—"	62	238
	Топанол КА	0,8			
27	Тинувин 326	0,3	Слабо- желтый	28	242
	Топанол КА	0,3			
	ДЛТДП	0,5			
28	Бензон ОА	0,3	Желтый	23	233
	Топанол КА	0,3			
	ДЛТДП	0,5			
29	С-491	0,1	Бесвет- ный	29	63
	Ирганокс 1010	0,2			
30	С-491	0,5	—"	59	115
	Ирганокс 1010	0,5			

Атмосферостойкость полипропиленовых мононитей диаметром 0,2 мм, стабилизированных различными композициями

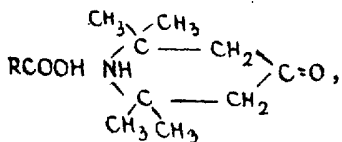
Т а б л и ц а 2

№ пп	Стабилизаторы	Содержание стабилизаторов, %	Сохранение разрывной нагрузки (р.н.) и удлинения (удл.) в % по месяцам									
			апрель		май		июнь		июль		август	
			р.н.	удл.	р.н.	удл.	р.н.	удл.	р.н.	удл.	р.н.	удл.
1	Фенозан 28	0,2	98,3	97,0	92,3	91,4	74,4	72,5	43,4	54,0	24,4	39,0
2	Ластар БК	0,3	107,1	101,4	100,0	101,4	95,5	103,0	93,0	83,4	84,0	76,0
	Фенозан 28	0,2										
	Тинувин 326	0,3	104,0	109,0	108,0	98,0	82,0	77,2	64,5	58,1	68,5	63,5
	Топанол КА	0,3										
	ДЛТДН	0,5										
4	Бензон ОА	0,3	100,0	101,0	72,0	64,3	63,3	57,0	57,2	52,0	36,3	33,4
	Топанол КА	0,3										
	ДЛТДП	0,5										
5	С-491	0,3	106,0	76,0	89,5	76,0	67,5	54,7	52,2	43,2	61,0	50,0
	Фенозан-28	0,2										

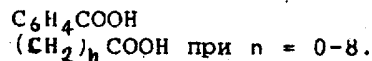
П р и м е ч а н и е. Полимерные композиции в примерах 1-4 содержат 0,2 вес. % стеарата кальция.

Формула изобретения

Полимерная композиция, включающая полипропилен, стабилизирующую добавку, стеарат кальция и фенольный антиоксидант, не содержащий серу, отличающаяся тем, что, с целью повышения свето- и термостойкости, в качестве стабилизирующей добавки она содержит соединение общей формулы



где R - алкил с числом атомов C от 3 до 17;
C₆H₅
C₆H₄OH



Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

- 5 1. "Вспомогательные вещества для полимерных материалов". М., Химия 1966, с. 54-59.
2. Стабилизаторы, ускорители, агенты вулканизации, порообразователи за рубежом. "Тамбовская правда", 1972, с. 266, 283.
3. Материалы Всесоюзной конференции "Синтез и исследование эффективности химикатов для полимерных материалов", Тамбов, 1970, вып. 4.
- 15 4. Авторское свидетельство СССР №645356, кл. C 07 D 211/58, 1976 (прототип).

Редактор П. Горькова

Составитель В. Балгин
Техред Н. Ковалева

Корректор О. Ковинская

Заказ 8756/26

Тираж 549

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб, д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4