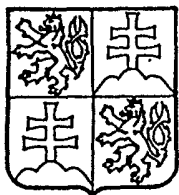


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 396

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4

C 08 K 5/13

C 08 K 5/37

C 08 L 23/00

(21) PV 4962-88.Q

(22) Přihlášeno 08 07 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 18 12 90

(75)

Autor vynálezu

KÚDELKA IVO ing. CSc.,

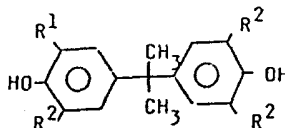
POSPÍŠIL JAN ing. DrSc., PRAHA

(54)

Způsob stabilizace polyolefinů směsí fenolického
antioxidantu se sirnými kostabilizátory

(57)

Řešení se týká stabilizace polyolefinů proti oxidaci směsí fenolického antioxidantu se sirnými kostabilizátory. Podstatou řešení je způsob stabilizace polyolefinů proti oxidaci směsí fenolického antioxidantu a sirného kostabilizátoru spočívající v tom, že se použije směs vytvořená alkylsubstituovaným 4,4'-isopropylidenbisfenolem obecného vzorce I, kde R^1 je methy., terc.butyl a R^2 je vodíkový atom, methyl, terc.butyl, a sirným stabilizátorem, vybraným ze skupiny sestávající z dialkylsulfidu, dialkyldisulfidu a dialkyl-3,3-thiodi-propionátu, kde alkyl je C_nH_{2n+1} a $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$, přičemž koncentrace bisfenolu vzorce I je 0,025 až 1,5 % hmot. a sirného kostabilizátoru 0,05 až 2 % hmot. počítáno na hmotnost polyolefinů.



(I)

Vynález se týká stabilizace polyolefinů proti oxidaci směsí fenolického antioxidantu se sirnými kostabilizátory.

Polyolefiny je nutno chránit před působením vnějších vlivů, jako jsou atmosférický kyslík, teplo, záření nebo mechanické namáhání. Na míře jejich praktického uplatnění závisí výběr stabilizátorů. Stabilizátory chránící polyolefiny před autoxidací patří podle své povahy buď mezi tzv. preventivní antioxidanty, které deaktivují hydroperoxydy, nebo mezi sloučeniny přerušující řetězový mechanismus oxidace. Použití kombinací těchto dvou mechanismů vede často k zesílení celkového stabilizačního účinku uplatněním heterosynergického efektu.

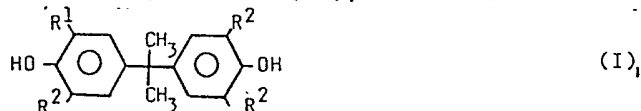
Vzhledem k vysoké teplotě používané při zpracování polyolefinů a agresivnímu prostředí, kterému jsou vystaveny výrobky z polymerů při aplikacích, je třeba, aby antioxidanty byly co nejméně těkavé a dobře snášenlivé s polymerem. Tyto podmínky splňují fenolické antioxidanty, s vhodnou molekulární strukturou.

Pro stabilizaci uhlovodíkových substrátů byly studovány různě alkylované 4,4'-isopropylidenbisfenoly (Pospíšil J., Kotulák L., Kahovec J., Eur. Polym. J. 6, 841 (1970)). V patentové literatuře byly některé z nich navrženy samostatně pro stabilizaci polyethylenů (Brit. patent č. 793 430), transparentních polyolefinů (US pat. č. 2 706 189), pryže a ropných produktů (US patent č. 2 745 726 a US patent č. 2 877 209). Fenolické antioxidanty se běžně používají ve směsi například se sirnými stabilizátory. Z patentové literatury je známá stabilizace uhlovodíkových substrátů za použití 4,4'-isopropylidenbisfenolů ve směsi se sirným kostabilizátorem a dalšími aditivy. Například pro stabilizace EPDM kaučuků byla navržena tříložková stabilizační směs složená z (a) 4,4'-isopropylidenbisfenolů, (b) dialkylsulfidů, dialkyldisulfidů nebo dialkylthiodipropionátů a (c) epoxidů nebo organických fosfitů (US patent č. 3 658 743). Pro stabilizaci polyolefinů byla navržena i směs těchto fenolů s dialkylcínthiodipropionátem (Jap. patent č. 67 19171).

Mezi účinné netěkavé fenolické antioxidanty patří různě stéricky stíněné alkyldisubstituované 4,4'-isopropylidenbisfenoly, jež byly připraveny podle čs. patentů č. 129 886 a 153 757 (Kahovec J., Pospíšil J., Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 1709 (1968)).

Nyní jsme zjistili, že účinnost těchto fenolických antioxidantů při stabilizaci polyolefinů lze podstatně zvýšit ve směsi se sirnými kostabilizátory podle předmětného vynálezu.

Předmětem vynálezu je způsob stabilizace polyolefinů proti oxidaci směsí fenolického antioxidantu a sirného kostabilizátoru, jehož podstata spočívá v tom, že se použije směs tvořená alkylsubstituovaným 4,4'-isopropylidenbisfenolem obecného vzorce I.



kde R^1 je methyl, terc. butyl a R^2 je vodíkový atom, methyl, terc. butyl, a sirným stabilizátorem, vybraným ze skupiny složené z dialkylsulfidu, dialkyldisulfidu a dialkyl-3,3-thiodipropionátu, kde alkyl je C_nH_{2n+1} a $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$, přičemž koncentrace bisfenolu vzorce I je 0,025 až 1,5 % hmot. a sirného kostabilizátoru 0,05 až 2 % hmot., počítáno na hmotnost polyolefinu.

Polyolefiny stabilizované touto směsí byly zahřívány v kyslíkové atmosféře na zpracovatelskou teplotu (vysokohustotný polyethylen = HDPE - na 150 °C, polypropylen = PP - na 180 °C), přičemž byl sledován průběh spotřeby kyslíku vzorkem. Stabilita polyolefinu byla posuzována podle délky počátečního intervalu, ve kterém nedochází ke spotřebě kyslíku, tzv. indukční perioda. Pro srovnání účinnosti navrhovaných stabilizačních směsí byla jako standard vzata účinná synergická směs 2,6-diterc. butyl-4-methylfenolu (0,005 mol/kg polymeru, tj. 0,11 % hmot.) a dioktadecyl-3,3-thiodipropionátu (0,0075 mol/kg polymeru, tj. 0,49 % hmot.). Stabilita A_{rel} vyjadřuje poměr délky

indukční periody měřeného vzorku a standardu.

Bylo prokázáno, že přidavek dialkyldisulfidů a dialkyl-3,3-thiodipropionátů k uvedeným různě stéricky stíněným alkylderivátům 4,4'-isopropylidenbisfenolu vede v PP i HDPE vždy k podstatnému (synergickému) zvýšení stabilizační účinnosti bisfenolů. Při použití dialkylsulfidů se toto synergické zvýšení neprojevovalo u obou vysoce stéricky stíněných 2,6-diterc.butyl a 2,6,2',6'-tetraterc.butyl, 4'-isopropylidenbisfenolů, zatímco synergický účinek byl největší u derivátů, obsahujících v poloze ortho k hydroxylové skupině pouze jednu terc. butylovou skupinu nebo v obou polohách ortho dvě methylenové skupiny nebo kombinaci methylové a terc. butylové skupiny (tyto fenoly patří mezi částečně stíněné, tzv. kryptofenoly).

Přidavek sulfidického rozkladače hydroperoxidů k různě stericky stíněným 4,4'-isopropylidenbisfenolům vede tedy vždy ke zvýšení jejich stabilizační účinnosti, která je přitom vyšší, většinou výrazně, než účinnost v praxi běžně používané směsi 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu s dioktadecyl-3,3-thiodipropionátem. V případě, že sirný kostabilizátor je vnitřně aktivován například karbonylovou skupinou v -poloze k sirnému atomu (dioktadecyl,3,3-thiodiprionát) nebo vazbou mezi sirnými atomy (disulfidy), je nejúčinnější struktura 4,4'-isopropylidenbisfenolického antioxidantu dána substitucí fenolických jader kombinací methylové a terc. butylové skupiny v polohách ortho každé hydroxylové skupiny, Neaktivovaný sirný kostabilizátor (dialkylsulfid) tvoří nejúčinnější směsi s méně stéricky stíněnými 4,4'-isopropylidenbisfenoly, přičemž vzniká struktura, v níž je substituována jen jedna poloha ortho každé hydroxylové skupiny, a to terc. butylovou skupinou.

Vynález je dále objasněn na příkladech provedení a v tabulce.

Příklad 1

Polypropylen obsahující jako fenolický antioxidant 2-terc.-butyl-4,4'-isopropylidenbisfenol (0,0025 mol/kg PP, tj. 0,07 % hmot.) a polypropylen (PP) obsahující stejné množství výše uvedeného fenolického antioxidantu ve směsi s dioktadecyl-3,3-thiodipropionátem (0,0075 mol/kg PP, tj. 0,49 % hmot.) byly zahřívány v atmosféře kyslíku na 180 °C. Z měření spotřeby kyslíku byla vypočtena hodnota A_{rel} pro stabilizaci PP samotným fenolem $A_{rel} = 0,61$ a pro jeho směs s dioktadecyl,3,3-thiodipropionátem $A_{rel} = 2,56$.

Příklad 2

U polypropylenu (PP) stabilizovaného 2,2'-diterc.butyl-4,4'-isopropylidenbisfenolem (0,0025 mol/kg PP, tj. 0,08 % hmot.) byla při 180 °C zjištěna hodnota $A_{rel} = 0,86$. Při sterilizaci PP směsí tohoto fenolu s didodecylsulfidem (0,075 mol/kg PP, tj. 0,28 % hmot.) dosáhla A_{rel} hodnoty 3,30.

Příklad 3

U polypropylenu (PP) stabilizovaného 2,2'-dimethyl-6,6'-terc. butyl-4,4'-isopropylidenbisfenolem (0,0025 mol/kg PP, tj. 0,09 % hmot.) byla při 180 °C hodnota $A_{rel} = 0,74$. Při stabilizaci PP směsí tohoto fenolu s dioktyldisulfidem (0,0075 mol/kg PP, tj. 0,22 % hmot.) dosáhla A_{rel} hodnoty 3,64.

Příklad 4

U vysokohustotního polyethylenu (HDPE) stabilizovaného 2,6-diterc.butyl-4,4'-isopropylidenbisfenolem (0,0025 mol/kg HDPE, tj. 0,08 % hmot.) byla při 150 °C zjištěna hodnota $A_{rel} = 0,79$. Při stabilizaci HDPE směsí tohoto fenolu s didecyl-3,3-thiopropionátem (0,0075 mol/kg HDPE, t.j. 0,17 % hmot.) dosáhla A_{rel} hodnoty 2,15.

Příklad 5

U vysokohustotního polyethylenu (HDPE) stabilizovaného 2,2'-dimethyl-4,4'-isopropylidenbisfenolem (0,0025 mol/kg HDPE, tj. 0,06 % hmot.) byla při 150 °C zjištěna hodnota $A_{rel} = 0,56$. Při stabilizaci HDPE směsí tohoto fenolu s dihexadecyldisulfidem

(0,0075 mol/kg HDPE, tj. 0,39 % hmot.) dosáhla A_{rel} hodnoty 2,42.

T a b u l k a

Příklady stabilizační účinnosti navrhovaných stabilizačních systémů v polypropylenu.

Stabilizační systém ^a	A_{rel}
2-terc.butyl-4,4'-isopropylidenbisfenol	0,61
+ dioktadecyl-3,3'-thiodipropionát	2,56
+ dioktadecyldisulfid	3,32
+ dioktadecylsulfid	1,91
2,2'-diterc.butyl-4,4'-isopropylidenbisfenol	0,86
+ dioktadecyl-3,3'-thiodipropionát	3,78
+ dioktadecyldisulfid	4,15
+ dioktadecylsulfid	4,34
2,2'-dimethyl-4,4'-isopropylidenbisfenol	0,51 ^b
+ dioktadecyl-3,3'-thiodipropionát	3,47
+ dioktadecyldisulfid	3,58
+ dioktadecylsulfid	2,23
2,6-diterc.butyl-4,4'-isopropylidenbisfenol	0,78 ^c
+ dioktadecyl-3,3'-thiodipropionát	2,20
+ dioktadecyldisulfid	3,47
+ dioktadecylsulfid	1,66
2,2'-dimethyl-6,6'-diterc-butyl-4,4'-isopropylidenbisfenol	0,74
+ dioktadecyl-3,3'-thiodipropionát	4,16
+ dioktadecyldisulfid	4,51
+ dioktadecylsulfid	3,04
2,2'-6,6'-tetraterc.butyl-4,4'-isopropylidenbisfenol	0,67
+ dioktadecyl-3,3'-thiodipropionát	2,76
+ dioktadecyldisulfid	3,46
+ dioktadecylsulfid	1,59

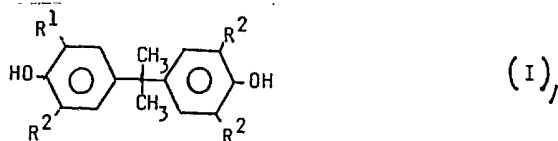
^aFenoly byly použity v koncentraci 0,0025 mol/kg PP, sirné kostabilizátory v koncentraci 0,0075 mol/kg PP.

^b A_{rel} v HDPE rovna 0,56, v kombinaci s dihexadecylsulfidem A_{rel} = 2,42.

^c A_{rel} v HDPE rovna 0,79, v kombinaci s didecyl-3,3-thiodipropionátem A_{rel} = 2,15.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob stabilizace polyolefinů proti oxidaci směsí fenolického antioxidantu se sirnými kostabilizátory vyznačující se tím, že se použije směs tvořená alkylsubstituovaným 4,4'-isopropylidenbisfenolem obecného vzorce I



kde R^1 je methyl, terc. butyl a R^2 je vodíkový atom, methyl, terc. butyl, a sirným kostabilizátorem, vybraným ze skupiny složené z dialkylsulfidu, dialkyldisulfidu a dialkyl-3,3-thiodipropionátu, kde alkyl je C_nH_{2n+1} a $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$, přičemž koncentrace bisfenolu vzorce I je 0,025 až 1,5 % hmot. a sirného kostabilizátoru 0,05 až 2 % hmot., počítáno na hmotnost polyolefinu.