

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

255385
(11) (B1)

{22} Prihlášené 19 06 86
{21} (PV 4540-86.C)

{51} Int. Cl.⁴
C 08 L 23/00
C 08 K 5/09

{40} Zverejnené 11 06 87

{45} Vydané 15 11 88

{75}
Autor vynálezu

BARTUŠ JÁN ing. CSc., OPATOVCE nad Nitrou,
BENISKA JOZEF prof. ing. DrSc., BRATISLAVA,
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSc.,
KOSTKOVÁ VIKTÓRIA ing., PRIEVIDZA, NEDAS JOZEF ing.,
BRATISLAVA

{54} Spôsob ochrauy proti žltnutiu stabilizovaných polyolefínov

1

Ochrana proti žltnutiu stabilizovaných polyolefínov najmä polypropylénu, obsahujúcich absorbéry žiarenia, zvlášť ultrafialového na báze benzofenónu a jeho derivátov, ďalej antioxidanty a prípadne pomocné látky tak, že sa do polyolefínu jednorázove alebo po častiach pridá najmenej jedna aromatická alebo alifatická karboxylová kyselina (kyselina benzoová, kyselina 2-etylhexánová, kyselina adipová, kyselina glutárová) v množstve $1 : 10^{-3}$ až 0,5 % hmot. Spôsob je vhodný pre využitie vo výrobe i v spracovaní polymérov, zvlášť polypropylénu na plastikárske a vláknaarske výrobky.

2

Vynález rieši spôsob ochrany proti žltnutiu stabilizovaných polyolefínov, najmä polypropylénu, obsahujúcich absorbery žiarenia, zvlášť ultrafialového na báze benzofenónu a jeho derivátov, ďalej antioxidanty a ďalšie pomocné látky, aditívami prísadou alebo prísadami, reagujúcimi so zložkami stabilizačného systému na bezfarebné alebo biele komplexy.

Polyolefíny, ako polyetylén, polypropylén, polybutény sa vyznačujú pomerne nízkou termooxidačnou a fotooxidačnou stabilitou. Zvlášť náročné požiadavky sú na stabilitu izotaktického polypropylénu. Tento však navyše, na rozdiel od polyetylénu, má v dôsledku svojej štruktúry ešte nižšiu stabilitu. Aby bolo možné bežne používať výrobky z neho vyrobené, je potrebné stabilizovať ho pred spracovaním, najčastejšie však už hneď po vyrobení, či dokonca počas výroby. Ako aditíva sa používajú termooxidačné stabilizátory — najmä substituované alkylfenoly, zlúčeniny chrániace polymér pred pôsobením ultrafialového (UV) žiarenia, látky zlepšujúce spracovateľnosť, nukleačné činidlá a prípadne ďalšie zložky.

Úloha UV stabilizátorov spočíva buď v zhášaní excitovaných stavov skupín, pohlcujúcich svetelnú energiu alebo v absorpcii energetických kvánt a ich rozptylu do polyméru mechanizmom, ktorý nenapomáha degradácii, prípadne reakcii so vzniknutými radikálmi. Aj keď sa v ostatnom období značne rozširuje používanie tienených amínov ako UV stabilizátorov (HALS-y), mnohé stabilizačné systémy sú ešte založené na účinku substituovaných o-hydroxybenzofenónov. Je známe, že tieto zlúčeniny tvoria šesťčlenný kruh, obsahujúci vodíkovú väzbu. Usudzuje sa, že ich funkcia ako UV-absorbérov spočíva v premene svetelného kvanta na vibračnú energiu vodíkovej väzby (Havkins V. L.: Polymer Degradation and Stability, Springer Verlag, Berlin, 1984, s. 79). Jednou z najpoužívanejších zlúčenín tohto typu je 2-hydroxy-, 4-n-oktoxybenzofenón, známy pod komerčným označením Cyasorb UV-531 (fy Cyanamide Corp., USA).

Často používanou prísadou do polypropylénu je stearan vápenatý, ktorý tu má viacero funkcií. Slúži jednak ako nukleačné činidlo, ako deaktivátor kyslých zvyškov z katalytického systému (Haney M. A., Dark W. A.: J. Chromatogr. Sci 18, [1980], 655) a tiež ako spracovateľský pomocný prostriedok (Allen N. S., Chirinos-Padron A. J., Appleyard J. H., Henman I. J.: Polym. Degrad. Stab. 5 [1983], 105), prípadne impregnant aktívnych plnidiel ap.

Je tiež známe (Yasuda H., Yamada Y.: Utsumomiya Daigaku Kyoikugakubu Kiyo 35, [1984], 27), že zlúčeniny 2-hydroxybenzofenónového typu (BOF) vytvárajú s dvojmocnými kationmi kovov prechodného mocnenstva (M) farebné komplexy typu M^{2+} (BOF⁻)₂. V prípade Cyasorbu UV-531 a vá-

penatých solí vzniká intenzívne žltý komplex rozpustný v chloroforme aj v tavenine polymérov. Keď sa takýto komplex vytvorí in situ v roztavenom polypropyléne reakciou medzi Cyasorbom UV-531 a stearátom polypropyléne reakciou medzi Cyasorbom UV-531 a stearátom vápenatým, je tento po ochladení taveniny vytlačený z kryštálov (Ryan T. G., Calvert P. D.: Polymer 23, [1982], 877) a v amorfnej časti polyméru sa podstatne zvýši jeho koncentrácia. To sa prejaví žltým sfarbením polypropylénového granulátu, prípadne výrobkov z neho vyrobených, napr. v ákien.

V súčasnosti, pri použití uvedeného stabilizačného systému pre polyolefíny, zvlášť polypropylén, sú značné technické problémy, najmä pri výrobe bezfarebných, transparentných a bielych výrobkov na ich báze. Rieši sa buď pridávaním bielych pigmentov, znižovaním koncentrácie aditívov a tým stability polyolefínov ap.

Uvedený technický problém však rieši spôsob ochrany stabilizovaných polyolefínov, najmä polypropylénu proti žltnutiu spôsobenému spracovaním v tavenine, pričom polyolefín obsahuje ako stabilizátory absorbery žiarenia, zvlášť ultrafialového žiarenia, na báze benzofenónu a jeho derivátov, ďalej antioxidanty a poprípade obsahuje ďalšie pomocné látky tak, že do polyolefínu sa v ktorejkoľvek fáze výrobného alebo spracovateľského procesu pred spracovaním v tavenine jednorázovo alebo po častiach pridá najmenej jedna aromatica a/alebo alifatická monokarboxylová kyselina C₅ až C₂₀ a/alebo dikarboxylová kyselina C₄ až C₁₀, s výhodou kyselina adipová, kyselina benzoová, v množstve $10 \cdot 10^{-3}$ až 0,5 % hmot., počítané na polyolefín.

Výhodou spôsobu ochrany proti žltnutiu stabilizovaných polyolefínov podľa tohto vynálezu je vysoká odfarbovacia účinnosť prísad, ich technická dostupnosť a zdravotná nezávadnosť. Ďalej technická jednoduchosť spôsobu, možnosť využívať a ďalej rozširvať na nové aplikácie už osvedčené stabilizačné systémy a na nich založené receptúry formulácií polyolefínov, prísad a pomocných látok.

Spôsob ochrany proti žltnutiu polyolefínov podľa tohto vynálezu sa týka aj kopolymérov olefínov, vrátane homopolymérov a kopolymérov styrénu, hlavne takých, u ktorých sa ako stabilizačný systém používajú stabilizátory na báze benzofenónu a jeho derivátov. Ako antioxidanty prichádzajú do úvahy jednak zlúčeniny fenolového typu, ako

2,6-diterc.butyl-4-metylphenol,
2,4,6-tri-terc.butylphenol,
2-terc.butyl-4-kumylphenol,
oktadecyl-3-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionát,
2,6-di-terc.butyl-4-sek.butylphenol,
2,2-bis-(4'-hydroxyfenyl)propán,

2,2-metylén-bis(4-metyl-6-terc.butyl-fenyl),
 2,2'-metylén-bis(4,6-di-terc.butyl-fenol),
 4,4'-metylén-bis(2,6-di-terc.butylfenol),
 1,1,3-tris(2'-metyl-4'-hydroxy-5'-terc.butylfenyl)bután,
 tetrakis[metylén-3(3',5'-di-terc.butyl)-4'-hydroxyfenyl-propionát]metán,
 bis[3,3'-bis-(3'-terc.butyl-4'-hydroxy-fenyl)butyl]sukcinát,
 2,4-bis-(n-oktyltio)-6-(3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxyanilino)-1,3,5-triazín,
 4,4'-tiobis(3-metyl-6-terc.butylfenol),
 4,4'-tiobis(2-metyl-6-terc.butylfenol),
 N,N'-difenyl-p-fenyléndiamín,
 dilaurylester kyseliny tiodipropiónovej,
 okta-decylsulfid,
 pentaerytritoltetrakis(3-dodecyltio-dipropionát),
 trifenylfosfit,
 tri(4-nonyl)fosfit,
 tris[2,4-(1'-fenyletyl)fenyl]fosfit,
 tris-(2,4-di-terc.butylfenyl)fosfit,
 bis(2,4-di-terc.butylfenyl)pentaerytritoldifosfit,
 trilauryltritiofosfit,
 tetrakis(2,4-di-terc.butylfenyl)-4,4'-bifenylidéndifosfit a iné.

Ako UV stabilizátory, resp. absorbery žiarenia sa používajú substituované benzotriazoly, hlavne 2-hydroxyfenylbenzotriazoly, salicyláty ako fenylsalicylát,
 4-oktylfenylsalicylát,
 4-terc.butylfenylsalicylát;
 2-hydroxybenzofenóny a deriváty benzo-fenónu, ako
 2,4-dihydroxybenzofenón,
 2-hydroxy-4-metoxibenzenofenón,
 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimetoxibenzenofenón,
 2,2-dihydroxy-4-metoxibenzenofenón,
 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzenofenón,
 2-hydroxy-4-metoxi-4'-metylbenzenofenón,
 2-hydroxy-4-dodecyloxybenzenofenón,
 2-hydroxy-4-benzoyloxybenzenofenón,
 2,2-hydroxy-5-chlórbenzenofenón,
 2,2'-dihydroxy-4-oktyloxybenzenofenón,
 2-hydroxy-4-(1'-etylhexyloxy)benzenofenón,
 2-hydroxy-4-(2'-hydroxy-3'-akryloxy-propoxy)benzenofenón;
 cheláty a komplexy niklu, ako
 2,2'-tiobis(4-terc.oktylfenolát)-2-etylhexylamín nikelnatý,
 dibutyl-ditiokarbamat nikelnatý,
 [2,2'-tiobis(4-terc.oktylfenolát)]n-trietylamin nikelnatý,
 [2,2'-tiobis(4-terc.oktylfenolát)]-cyklohexyldietylamin nikelnatý,
 nikelnatá soľ monoetylésteru kyseliny (3',5'-di-terc.butyl-4'-hydroxybenzyl)-fosforečnej,
 2,2-tiobis(4-terc.oktylfenolát) nikelnatý,
 1-etylhexyl-2-kyano-3,3-difenylakrylát,
 etyl-2-kyano-3,3-difenylakrylát,
 2,2'-tiobis(4-terc.oktylfenolát) nikelnatý,

n-butylamin-2,2'-tiobis(4-terc.oktylfenolát) nikelnatý ap.;
 priestorovo tienené aminy, substituované oxanilidy ap.

Pomocnými látkami sú známe antioxidanty, klzné činidlá, retardéry horenia, pigmenty, protiblokovacie činidlá, plnivá, anti-statická, nadúvadlá, modifikátory farbenia, zvlášť povrchového farbenia, farbivá, optické zjasňovače, deaktivátory kovov ap.

Ako aromatické karboxylové kyseliny sú vhodné kyselina benzoová, kyselina p-hydroxybenzoová, kyseliny naftalénkarboxylové ap.

Vhodnými alifatickými monokarboxylovými kyselinami na uskutočnenie spôsobu podľa tohto vynálezu sú monokarboxylové kyseliny C₅ až C₂₀, najmä však C₈ až C₁₂, ďalej dikarboxylové kyseliny C₂ až C₁₂, najmä však kyseliny: glutárová, jantárová, adipová, sebaková. Treba však dbať, aby neobsahovali kryštalickú alebo rozpustenú vodu, či iné nízkoprúce komponenty.

Z hľadiska množstva uvedených karboxylových kyselín je spravídla dostatočné množstvo hmotnostne 0,01 až 0,1 % hmot. na polyolefín za predpokladu použitia obvyklých množstiev ostatných aditív do polymérov.

Prísady karboxylových kyselín podľa tohto vynálezu možno pridávať do polyolefínu, či polyolefínov ešte pri ich výrobe po opustení reaktora polymerizácie alebo kopolymerizácie, najvhodnejšie však ešte pred granuláciou polyméru. Prísady karboxylových kyselín možno však pridať do polymérov v ktorejkoľvek ďalšej fáze ich výroby, manipulácie s nimi, vrátane skladovania. Ďalej samostatne alebo súčasne s pridávaním iných prísad pred spracovaním alebo počas spracovania polymérov. Spôsobom podľa tohto vynálezu sa totiž zabráňuje žltnutiu alebo odstraňuje žltnutie spôsobené hlavne stabilizačným systémom polymérov.

Ďalšie podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Pri hodnotení farebných zmien, ku ktorým dochádza v tavenine polypropylénu (PP) sa ako modelová zlúčenina použije uhľovodík C₂₀H₄₂ (eikozán). Na zvýraznenie intenzity sfarbenia sa použije 50 násobne vyššia koncentrácia aditív, ako sa bežne používajú v PP. Do skúmavky sa naváži 2 g eikozánu, 0,2 g 2-hydroxy-4-n-oktoxybenzenofenónu [Cyasorbu UV-531 (CUV)] a 0,1 g stearanu vápenatého (CaSt). Zmes sa zahrieva v olejovom kúpeli pri teplote od 20 do 200 °C. Pri 150 °C, keď sa už dosiahne teplota tavenia CaSt, vzniká intenzívne žltá zrazenina, ktorá sa ďalším zahrievaním rozpustí. Ochladením pod teplotu 40 °C zmes

stuhne, pričom jej žlté sfarbenie je niekoľkonásobne intenzívnejšie, ako keď sa v zmesi nepoužije CaSt (samotný prášok Cyasorbu UV-531 je mierne žltkastý). K žltej tavenine zmesi CUV a CaSt v eikozáne sa pridá 0,02 g kyseliny benzoovej. Zmes sa odfarbí a po ochladení pod 40 °C je ešte menej žltá, ako u samotného Cyasorbu UV-531 v eikozáne.

Príklady 2 až 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len namiesto kyseliny benzoovej sa použijú ďalšie kyseliny v množstve 0,02 až 0,05 g, uvedené v tabulke 1. Vo všetkých prípadoch je produkt menej žltý, ako zmes Cyasorbu UV-531 v eikozáne.

Tabuľka 1

Použitie rôznych organických kyselín

Príklad	Kyselina druh	množstvo	Odfarbovací účinok
2	kyselina valerová	0,02	úplný
3	kyselina kaprónová	0,02	úplný
4	kyselina laurová	0,05	častočný (približne polovičný)
5	kyselina adipová	0,02	úplný

Príklad 6

Pripravuje sa vápenatý komplex (Cyasorbu UV-531) — 2-hydroxy-4-n-oktoxybenzofenónu reakciou chloridu vápenatého s CUV v roztoku etanolátu sodného. Po vysušení sa získa intenzívne žltý prášok. Ku 0,2 g komplexu v 2 g chloroformu sa pridá 0,05 gramu kyseliny adipovej, čím sa žltý roztok odfarbí.

Príklad 7

Zamieša sa zmes nestabilizovaného polypropylénového prášku s 0,2 % hmot. Cyasorbu UV-531, 0,1 % hmot. 2,6-di-terc.butyl-4-metylphenolu ako antioxidantu (AO 4K), 0,1 % hmot. stearanu vápenatého, 0,1 % di-stearyltiodipropionátu a 0,05 % hmot. kyseliny benzoovej. Zmes sa pretaví v plastomeri pri teplote 200 °C počas 5 min. Získa sa bezfarebný extrudát na rozdiel od žltého, keď sa použije granulát polypropylénu, obsahujúci inak rovnaké množstvá aditív, ale bez kyseliny benzoovej.

Príklad 8

Postupuje sa podobne ako v príklade 7, len miesto 0,05 % hmot. kyseliny benzoovej sa pridá 0,01 % hmot. kyseliny benzoovej a 0,1 % hmot. kyseliny stearovej, čím sa takisto získa bezfarebný extrudát.

Príklad 9

Postupuje sa podobne ako v príklade 7, len miesto 0,05 % hmot. kyseliny benzoovej sa pridá 0,3 % hmot. tetradecylsalicylovej kyseliny, čím sa takisto získa bezfarebný extrudát.

Príklad 10

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len miesto 0,05 % hmot. kyseliny benzoovej sa pridá 0,1 % kyseliny azelaínovej $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, čím sa takisto získa bezfarebný extrudát.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob ochrany stabilizovaných polyolefínov, najmä polypropylénu proti žltnutiu spôsobenému spracovaním v tavenine, pričom polyolefín obsahuje ako stabilizátory absorbéry žiarenia, zvlášť ultrafialového žiarenia, na báze benzofenónu a jeho derivátov, ďalej antioxidanty a popri prípade obsahuje ďalšie pomocné látky, vyznačený tým, že sa do polyolefínu v ktorejkoľvek fáze

výrobného alebo spracovateľského procesu pred spracovaním v tavenine jednorázovo alebo po častiach pridá najmenej jedna aromatická a/alebo alifatická monokarboxylová kyselina C_5 až C_{20} a/alebo dikarboxylová kyselina C_4 až C_{10} , s výhodou kyselina adipová, kyselina benzoová, v množstve 10^{-3} až 0,5 % hmot., počítané na polyolefín.