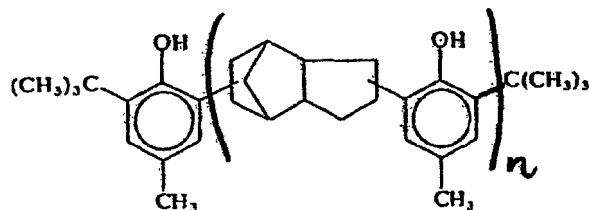


KIVONAT

A találmány egy antioxidánsra poliamid készítményre vonatkozik, amely egyetlen primer antioxidánsként egy



(I) általános képletű szterikusan gátolt fenolt tartalmaz, ahol a képletben az n -nel jelölt ismétlődési egységek száma 1–5.
Az összetétel a poliamid mellett 0,01–5 tömeg% fenti antioxidánst tartalmaz.

366/04

99983-2669E RI-me

AM

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

ANTIOXIDÁNS POLIAMIDHOZ ÉS EZT TARTALMAZÓ POLIAMID-ÖSSZETÉTEL

A találmány poliamidokban antioxidánsként hatásos
5 sztérikusan gátolt fenolra vonatkozik, valamint egy poliami-
dot és egy sztérikusan gátolt fenolt tartalmazó összetételre.

Termoplasztikus poliamidok extrudálással, fröccsöntéssel
és ehhez hasonlókkal féltermékekké és végtermékekké történő
feldolgozása során a műanyaghoz öregedésgátló szereket kell
10 hozzáadni, hogy megakadályozzuk a műanyagok feldolgozás
közben fellépő bomlás miatti megsárgulását, illetve hogy
meggátoljuk a mechanikai tulajdonságok – mint például ütés-
állóság, rideggé válással szembeni ellenállás, szakítószilárd-
ság – romlását. Ugyanez vonatkozik a végtermékek tárolására
15 és használatára is.

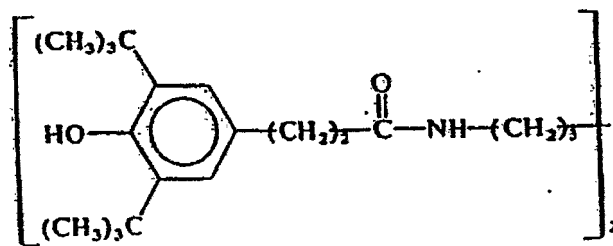
A bomlási mechanizmus még nincs teljesen tisztázva,
ugyanakkor azt feltételezik, hogy az energiabevitel és az oxi-
gén hatására gyökök, különösen peroxid-gyökök képződnek,
amelyek a láncátadás és a láncelágazás megfelelő mechaniz-
20 musain keresztül a gyökös bomlást és az oxidációt továbbít-
ják.

Ahhoz, hogy ezt meg lehessen gátolni, antioxidánsokat
adnak a műanyaghoz, amelyeket elvileg két csoportba lehet
sorolni. Különösen fontosak a gyökfogók, pl. a sztérikusan
25 gátolt fenolok, amelyek egyrészt egy hidrogéngyök átvitelével
gyököket fognak be, ami által a fenolból egy stabilizált
fenolgyök képződik; másrészt az előzőek szerint képződött
stabilizált fenolgyök egy második gyökre történő addíciójával

még ezt a gyököt is befogják. Ezeket a vegyületeket primer antioxidánsoknak nevezzük.

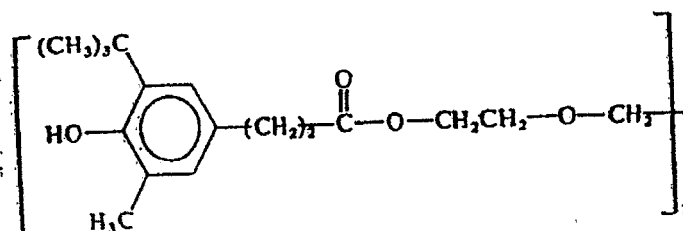
Ezen túlmenően úgynevezett szekunder antioxidánsokat is alkalmaznak, amelyek redukció közben közvetlenül hidroperoxid csoportokat építenek le, anélkül, hogy a folyamat közben újabb gyökök keletkeznének. Ebbe a csoportba tipikus képviselőként beletartoznak a foszfitok és a szerves szulfidok, különösen pedig a tioészterek [Taschenbuch der Kunststoff-Additive, 3. kiadás (1989)].

Általában olyan különböző stabilizátorokból álló rendszereket alkalmaznak, amelyek szinergetikus hatást mutatnak, habár ez nem kötelező. A poliamidoknál jelenleg a leggyakrabban alkalmazott elszíneződést meggátló antioxidáns a Ciba cég Irganox 1098 márkanévű terméke, amely egy az alábbi képlettel ábrázolható dimer fenol:



Egy további ismert antioxidáns poliamidok esetében az Irganox 254.

20

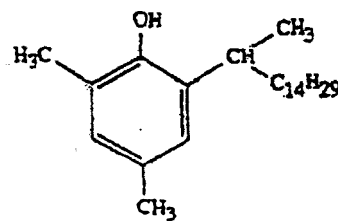


A különböző antioxidánsokról áttekintést pl. Gächter és Müller „Kunststoffadditive” című könyvében (3. kiadás, Hanser Verlag München Wien 1990) találhatunk.

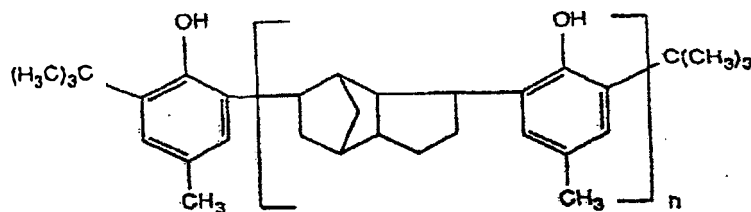
5 Az (I) általános képletű sztérikusan gátolt fenolok alkalmazását tioészterekkel és foszfitokkal kombinációban öregedésgátló szerként sztírol kopolimerek és terpolimerek esetében a DE 197 50 747 számú iratban ismertetik.

Az EP 669376 A1 számú közzétételi irat két sztérikusan
10 gátolt fenolból álló stabilizátor-keveréket ismertet, amely poliamidokban és kopoliamidokban is alkalmazható. Az egyetlen példa akrilnitril-butadién-sztírol-terpolimer stabilizálására vonatkozik egy olyan keverékkel, amely az alábbi képletű vegyületeket tartalmazza:

15



és

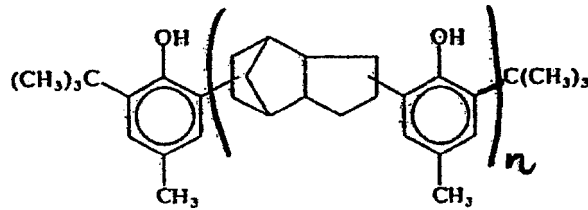


(átlag-móltömeg: 600-700)

Habár poliamidok számára számos antioxidáns ismert, továbbra is fennáll az igény javított, különösen pedig hatáso-

sabb és olcsóbb stabilizátorok iránt. A jelen találmány célja tehát javított antioxidánsok biztosítása volt.

Meglepetéssel tapasztaltuk, hogy az (I) általános képletű vegyületek



5

– ahol $n = 1-5$ – poliamidok esetében egyetlen primer antioxidánsként alkalmazva a szokásos antioxidánsokkal összevetve sokkal jobb antioxidatív hatással rendelkeznek.

A találmány szerinti megoldás ezért

10 (1) poliamid antioxidáns, amely egyetlen primer antioxidánsként a fenti (I) általános képletű vegyületet tartalmazza, valamint

(2) összetétel, amely egy poliamidot és egy (I) általános képletű vegyületet tartalmaz egyetlen primer antioxidánsként.

15 A polimerre vonatkoztatva összességében 0,01–5 tömeg%, előnyösen 0,1–3 tömeg% vegyületet használunk.

A (I) általános képletű vegyület RALOX[®]LC márkanéven kapható (Rasching GmbH, Ludwigshafen). A RALOX[®]LC-t (CAS Nr. 68610-51-5; p-krezol és diciklopentadién butilezett reakcióterméke) p-krezol és triciklo[5.2.1.0]-dekadién
20 Friedel-Crafts-reakciójával állítják elő 10:1–1:5 mólarányban, amely reakciólépést izobuténnel vagy terc-butanollal vagy terc-butilkloriddal végzett reagáltatás követ.

A termék $n = 1-5$ ismétlődő egységgel rendelkező oligomerek keveréke.

A kiindulási anyagok molaránya és az „n” szám arányától függően a vegyületek olvadáspontja 70 és 140 °C között van, 5
átlagos molekulatömegük pedig 600–800 g/mól. Ezekre jellemző, hogy nehezen párolognak, jó az elviselhetőségük, kis mértékben migrálnak és nagy az extrakcióállóságuk.

Poliamidként a találmány értelmében olyan poliamidok és kopoliamidok jöhetnek szóba, amelyeket diaminokból és dikarbonsavakból vagy a megfelelő laktámokból származtatunk, 10
ilyen pl. a poliamid 4, poliamid 6, poliamid 6/6, poliamid 6/10, poliamid 6/8, poliamid 6/12, poliamid 4/6, poliamid 11, poliamid 12. Továbbá alkalmasak az m-xilolból, diaminból és adipinsavból előállítható aromás poliamidok; hexametiléndiaminból és izo- és/vagy tereftálsavból és adott esetben egy 15
elasztomer-módosító szerből előállított poliamidok, mint például a poli-2,4,4-trimetilhexametilén-tereftálamid, poli-m-fenilén-izoftálamid; a korábbiakban megnevezett poliamidok poliolefinekkel, olfein-kopolimerekkel, ionomerekkel vagy 20
kémiaailag kötött vagy ojtott elasztomerekkel vagy poliéterekkel, pl. polietilénglikollal, polipropilénglikollal vagy politetrametilénglikollal blokk kopolimerei, továbbá EPDM-mel vagy ABS-sel módosított poliamidok vagy kopoliamidok, valamint a feldolgozás során kondenzált poliamidok (RIM-poli- 25
amidrendszerek).

A találmány szerinti, elszíneződés valamint termikus és oxidatív bomlással szemben stabilizált, fent megnevezett hőre lágyuló polimereket az alábbiak szerint állíthatjuk elő:

A műanyag-granulátumot és a fenoltípusú antioxidánst szobahőmérsékleten egymással összekeverjük, pl. egy forgókerekes keverőben és egy egy irányba forgó kétcsigás knéterrel a műanyag olvadási hőmérsékletén extrudáljuk. Az
 5 olvadékot az extrudálás után vízfürdőben lehűtjük, granuláljuk és megszáritjuk. Az így előállított félkész terméket aztán szokásos módon további stabilizálás nélkül tovább feldolgozhatjuk.

Kívánt esetben még további adalékanyagokat – mint pl.
 10 szekunder antioxidánsokat, UV-abszorbereket és fényvédőszereket, fémdezaktivátorokat, töltőanyagokat és erősítőanyagokat, lágyítószereket, csúsztatókat, emulgeátorokat, pigmenteket, optikai feherítőket, égésgátló anyagokat, antisztatikumokat és/vagy hajtóanyagokat adhatunk hozzá.

15 Szekunder antioxidánsként például az alábbiak jöhetnek szóba:

1.1. Alkiltiometilfenolok, mint pl.:

- 2,4-dioktiltiometil-6-terc-butilfenol
- 2,4-dioktiltiometil-6-metilfenol
- 20 - 2,4-dioktiltiometil-6-etilfenol
- 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol

1.2. Hidroxilezett tiodifeniléterek, mint pl.:

- 2,2'-tio-bisz(6-terc-butil-4-metilfenol)
- 2,2'-tio-bisz(4-oktilfenol)
- 25 - 4,4'-tio-bisz(6-terc-butil-3-metilfenol)
- 4,4'-tio-bisz(6-terc-butil-2-metilfenol)
- 4,4'-tio-bisz(3,6-di-szek-amilfenol)
- 4,4'-bisz(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-diszulfid

1.3. Foszfítok és foszfonitok, mint pl.

- trifenilfoszfit
- difenilalkilfoszfit
- fenildialkilfoszfit
- 5 - trisz(nonilfenil)-foszfit
- trilaurilfoszfit
- trioktadecilfoszfit
- disztearil-pentaeritrit-difoszfit
- trisz(2,4-di-terc-butilfenil)-foszfit
- 10 - diizodecilpentaeritrit-difoszfit
- bisz(2,4-di-terc-butilfenil)-pentaeritritdifoszfit
- bisz(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritdifoszfit
- biszizodeciloxi-pentaeritritdifoszfit
- bisz(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeritritdifoszfit
- 15 - bisz(2,4,6-tri-terc-butilfenil)-pentaeritritdifoszfit
- trisztearil-szorbitrifoszfit
- tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenilén-difoszfo
nit
- 6-izooktiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenz[d,g]-
20 1,3,2-dioxafoszfozin
- 6-fluor-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz[d,g]-
1,3,2-dioxafoszfozin
- bisz(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-metilfoszfit
- bisz(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-etilfoszfit

25 1.4. Peroxidbontó vegyületek, mint pl.:

- β -tio-dipropionsav-észterek, mint pl. lauril-, sztearil-,
mirisztil- vagy tridecilészter
- merkaptobenzimidazol
- 2-merkaptobenzimidazol-cinksó

- cink-dibutil-ditiokarbamát
- dioktadecildiszulfid
- pentaeritrit-tetrakis-(β -dodecilmerkaptó)-propionát

1.5. Poliamidstabilizátorok, mint pl.:

- 5 jodidokkal és/vagy foszforvegyületekkel kombinált rész-
sók és kétértékű mangánsók.

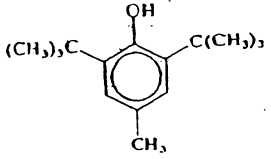
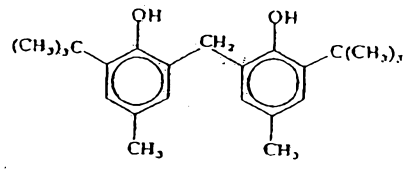
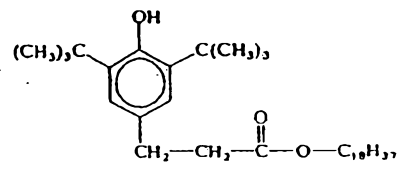
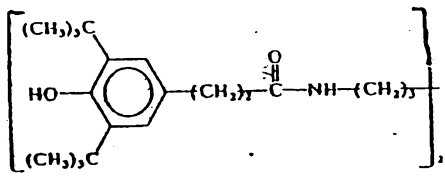
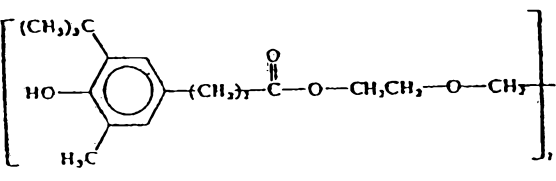
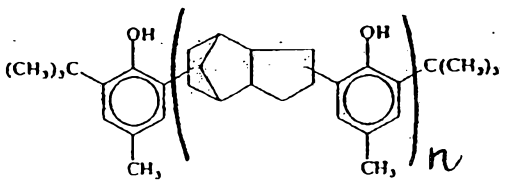
A következő példákkal bizonyítjuk a találmány szerinti
antioxidánsok nagyobb hatásosságát a technika állásából is-
10 mert szerekhez képest.

1. példa

Poliamid 6 stabilizálása

Az antioxidatív hatást dinamikus DSC-vel végzett termi-
15 kus analízissel határoztuk meg. Az eljárást pl.
Widmann/Riesen „Thermoanalyse” című könyvében (Hüthig
Buch Verlag Heidelberg, 3. kiadás, 1990, 63. old.) írják le. A
méréshez egy Mettler DSC 20 készüléket használtunk auto-
matikus tangens-kiértékeléssel. A fűtési sebesség 20 °C/perc;
20 minden egyes minta tömege mintegy 10 mg volt. Az eredmé-
nyeket az 1. táblázatban soroltuk fel. Minden egyes százalé-
kos adat tömegre vonatkozik.

1. táblázat

Azonosító szám	Antioxidáns	Általános képlet	Onset-hőmérséklet
1	kontroll (antioxidáns nélkül)		293
2	1 % Ralox BHT		295
3	1 % Ralox 46		297
4	1 % Ralox 530		300
5	1% Irganox 1098		301
6	1 % Irganox 245		301
7	1 % Ralox LC		307

Az 1. táblázat mért értékeiből látható, hogy a találmány szerinti Ralox[®] LC hatása jobb, mint az szokásos poliamid antioxidánsok (Irganox 1098, Irganox 245 stb.) hatásossága.

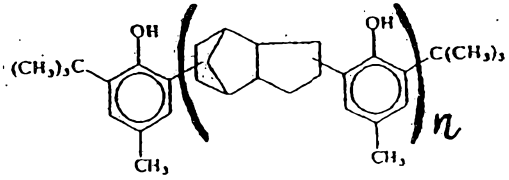
5 2. példa

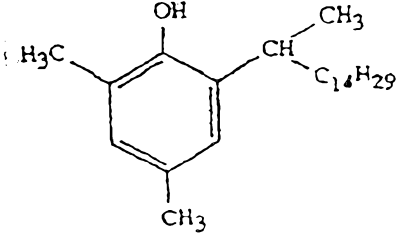
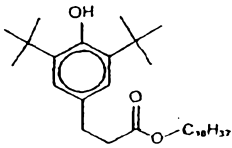
Ebben a mérési sorozatban a találmány szerinti vegyületek hatását hasonlítottuk össze az EP 699 367 szabadalmi iratból ismert stabilizátorokéval. Miután a tiszta 2-(1-metilpentadecil)-4,6-dimetilfenol kereskedelemben nem kapható, az
 10 Irganox 1141 márkanev alatt (Ciba) sztirolpolimerekhez forgalmazott keveréket alkalmaztuk (mintegy 80 % fenol és 20 % 2,6-di-terc-butil-4-propionsav-oktadecilészter). A vizsgálatokat az 1. példával azonos módon hajtottuk végre.

Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

15

2. táblázat

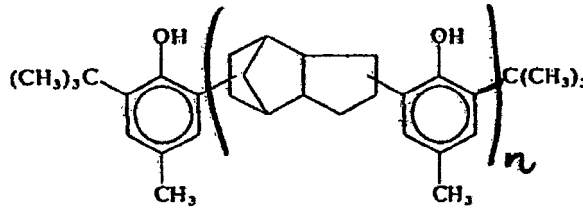
Azonosító szám	Antioxidáns	Általános képlet	Onset-hőmérséklet
9	kontroll (antioxidáns nélkül)		291
10	1 % Ralox LC		312

Azonosító szám	Antioxidáns	Általános képlet	Onset-hőmérséklet
11	1 % Irganox 1141	<p>80%</p>  <p>20%</p> 	309
12	0,5 % Ralox LC 0,5 % Irganox 1141		302

Látható, hogy a találmány szerinti vegyület (10. számú vegyület) meglepő módon mint az EP 699 367 A1 számú köz-
 5 zétételi iratból ismert kombinációval (12. számú vegyület) mint az Irganox 1141-gyel szemben (11. számú vegyület) jobb antioxidatív hatást mutat. Sőt, a kombináció poliamidokban még rosszabb antioxidatív hatást mutat, mint az Irganox 1141. Ez különösen meglepő, mert a stabilizátor kombináci-
 10 óknál gyakran szinergetikus hatások lépnek fel.

Szabadalmi igénypontok

1. Poliamidot és a poliamid össztömegére vonatkoztatva
 0,01–5 tömeg% antioxidánst tartalmazó összetétel, azzal jel-
 5 lemezve, hogy egy



(I) általános képletű szterikusan gátolt fenolt – ahol $n = 1-5$ –
 használunk egyetlen primer antioxidánsként.

2. Az 1. igénypont szerinti összetétel, azzal jellemezve,
 10 hogy a poliamid össztömegére vonatkoztatva 0,1–3 tömeg%
 antioxidánst tartalmaz.

15

A bejelentő helyett
 a meghatalmazott:

DANUBIA
 Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

20

Imre Ravadits
 Ravadits Imre
 szabadalmi ügyvivő

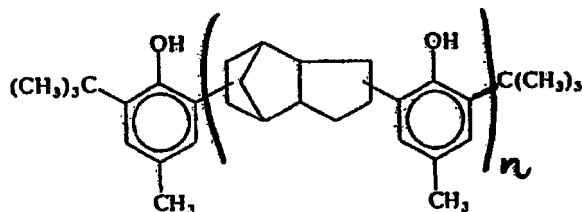
25

rajzlap nélkül
Stb.

Eredeti szabadalmi igénypontok

1. Antioxidáns poliamidhoz, azzal jellemezve, hogy egy

5



(I) általános képletű sztérikusan gátolt fenolt – ahol $n = 1-5$ – használunk egyetlen primer antioxidánsként.

2. Az 1. igénypont szerinti antioxidáns, azzal jellemezve,
10 hogy a poliamid össztömegére vonatkoztatva 0,01–5 tömeg%-ban alkalmazzuk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti antioxidáns, azzal jellemezve, hogy a polimer össztömegére vonatkoztatva 0,1–3 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

15 4. Összetétel, amely egy poliamidot és 0,01–5 tömeg% 1-3. igénypontok bármelyike szerinti antioxidánst tartalmaz.

5. A 4. igénypont szerinti összetétel, ahol az antioxidáns mennyisége 0,1–3 tömeg%.

20