

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49246

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 19.IX.1961 (P 97 355)

Pierwszeństwo: 22.IX.1960 Włochy

Opublikowano: 10.III.1965

Kl. 39b, 22/06

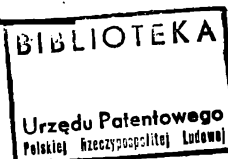
39 b³, 45/62

MKP C 08 f

UKD

Twórca wynalazku: Pietro Saccomardi

Właściciel patentu: Montecatini, Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)



Sposób stabilizowania krystalicznych poliolefin zwłaszcza izotaktycznego polipropylenu na działanie światła

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizowania krystalicznych poliolefin na działanie światła.

Wiadomo, że polimery olefin są wrażliwe na działanie światła w zakresie nadfioletu między 330 i 440 m μ (absorpcja energii połączona z fotochemicznymi reakcjami rozpadu). To zjawisko można obserwować przez wystawianie błon lub płytek z polimeru na bezpośrednie działanie światła słonecznego lub na działanie promieni wysyłanych przez lampy jarzeniowe lub lampy o łuku węglowym. Powoduje to zmiany we właściwościach mechanicznych, żółknięcie lub odbarwienie próbek, tworzenie się pęknięć powierzchniowych i zmiany we właściwościach elektrycznych.

W przypadku polipropylenu obserwowano, że pogorszenie właściwości mechanicznych i elektrycznych (takich jak np. odbojność i współczynnik strat) występuje równocześnie z tworzeniem się popękanej powierzchni badanych próbek.

Uodpornianie polipropylenu na promieniowanie nadfioletowe przez dodawanie estrów kwasu salicylowego (pochłaniacz fal o długościach niższych od 340 m μ) jest praktycznie bez znaczenia.

Stosowanie benzotiazoli także nie dało pozytywnych wyników. Najlepszymi dotychczas znanymi pochłaniaczami promieni nadfioletowych dla polipropylenu są związki należące do grupy hydroksybenzofenonu; mogą one istotnie pochłaniać światło w całym zakresie nadfioletu zawartym w widmie słonecznym, to znaczy od 300 do 400 m μ .

2

Polipropylen można skutecznie chronić przeciw promieniom słonecznym przez dodanie 2,2-dwuhydroksy-4-oktyloksybenzofenonu (pochłaniacz U. V. 314).

Substancje o tej budowie posiadają wprawdzie zdolność pochłaniania światła w części widzialnej widma, jednakże wprowadzone do polimerów powodują ich dość intensywne żółte zabarwienie.

Niektóre związki niklu stosuje się także do stabilizowania poliolefin, przy czym związki te wprowadza się do polimerów przez walcowanie, jednakże przy przekroczeniu temperatury 220—240°C następuje rozkład polimeru oraz występuje intensywne czarne zabarwienie.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że uzyskuje się poliolefiny odporne na światło oraz unika się rozpadu polimeru i powstawania czarnego zabarwienia w temperaturach wyższych od normalnie stosowanych przy formowaniu przez wytłaczanie lub wtrysk, jeżeli poliolefiny miesza się z acetyloacetonianem niklu.

Sposób według wynalazku polega na dokładnym wymieszaniu poliolefiny z acetyloacetonianem w ilości 0,05—2% wagowych i ewentualnie z przeciwutleniaczem w ilości 0,1—2% wagowych. Przeciwutleniacz polepsza odporność produktu na utlenianie. Korzystnie jako przeciwutleniacz stosuje się fenol zdolny do dobrego mieszania się z poliolefiną, zwłaszcza 2,6-dwu-III-rzęd. butylo-4-metylo-

fenol. Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny w zastosowaniu do polipropylenu składającego się głównie z izotaktycznych makromolekuł.

Mieszanie poliolefiny z pozostałymi składnikami na ogół prowadzi się w mieszalniku Bambury'ego lub mieszalniku walcowym. Jednakże mieszania można również dokonać innymi sposobami, jak przez wprowadzanie polimeru do roztworu stabilizatora w odpowiednim rozpuszczalniku i następnie odparowanie rozpuszczalnika, przez dodawanie stabilizatora bezpośrednio do poliolefiny przy końcu polimeryzacji. Działanie stabilizujące uzyskuje się także przez wprowadzanie stabilizatora bezpośrednio do wytwarzanego przedmiotu np. przez zanurzenie go w roztworze lub zawiesinie stabilizatora i odparowanie rozpuszczalnika.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek

Przykład I. Próbkę polipropylenu stabilizowane 0,2%-ami 2,6-dwu-III-rzęd. butylo-4-metylofenolu i 0,2% stearynianu wapnia zmieszano z 0,5% różnych pochłaniaczy nadfioletu przez podwójne walcowanie i oznaczano odporność wobec promieni nadfioletowych (ekspozycja w Fadeometrze).

Próbki kształtowano w temperaturze 200°C w postaci płytek 1×10 mm i poddawano ekspozycji w Fadeometrze aż do utworzenia się popekanej powierzchni. Próbki były ekspozowane pod naprężeniem zginającym (patrz rysunek).

Otrzymano następujące wyniki:

Próbka	Odporność
bez pochłaniacza nadfioletu	7 dni
z 2,2-dwuhydroksy-4-oktylooksybenzofenonem	50—55 „
z acetyloacetonianem niklu	21—26 „

Badano także odporność próbki na podwyższoną temperaturę w procesie kształtowania.

W temperaturach wzrastających od 200—280°C w ciągu od 10 do 30 minut tłoczono płytki o grubości 3 mm w prasie płytowej dociskowej pod ciśnieniem około 50 kG/cm² i badano zmiany zabarwienia.

Poliolefina zawierająca znane stabilizatory na działanie światła, wykazywała wzrastające zabarwienie, aż do czarnego przy przedłużeniu czasu tłoczenia i podwyższaniu temperatury, podczas gdy polimer zawierający acetyloacetonian niklu wykazywał słabsze zabarwienie, w najdrastyczniejszych warunkach tylko brunatno-żółtawe.

Jak wykazały doświadczenia, poliolefina zmie-

szana z acetyloacetonianem niklu jest bardziej odporna na działanie temperatury i wytrzymuje temperaturę o 20—30°C wyższą od temperatury, na którą są odporne polimery zawierające znane stabilizatory.

Przykład II. Próbkę polipropylenu stabilizowano jak w przykładzie I, mieszając składniki w mieszalniku Bambury'ego w temperaturze około 180°C w ciągu 20 minut.

Z jednolitej masy sporządzono kilka próbek, których badania prowadzone jak w przykładzie I dały takie same wyniki.

Przykład III. Próbkę polipropylenu stabilizowane przez dodatek 0,2% 2,6-dwu-III-rzęd. butylo-4-metylofenolu i 2% stearynianu wapnia zmieszano z 0,5% różnych pochłaniaczy nadfioletu. Wskaźnik topnienia polimeru tłoczonego w różnych temperaturach oznaczono według A S T M-D 1238-57, obciążenie 10 kG. Otrzymane wyniki podaje poniższa tablica, z której wynika, że rozpad (zmiany wskaźnika topnienia) próbki zawierającej znany stabilizator jest wyraźnie wyższy od próbki zawierającej acetyloacetonian niklu.

P r ó b k a	10 minut' 220° C Wskaźnik topnienia B zabarwienie	10 minut' 280° C Wskaźnik topnienia B zabarwienie
bez pochłaniacza nadfioletu	3,4 bezbarwne	3,9 bezbarwne
z 2,2-dwuhydroksy-4-oktyloksybenzofenonem	3,5 żółte	7,6 żółte
z acetyloacetonianem niklu	4,5 lekko zielone	5,7 jasno brązowe

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania krystalicznych poliolefin, zwłaszcza izotaktycznego polipropylenu na działanie światła, **znamienny tym**, że poliolefiny miesza się dokładnie z acetyloacetonianem niklu w ilości 0,05—2% wagowych i ewentualnie z przeciwutleniaczem w ilości 0,1—2% wagowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako przeciwutleniacz stosuje się związki fenolowe zdolne do mieszania się z poliolefiną, korzystnie 2,6-dwu-III-rzęd. butylo-4-metylofenol.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że acetyloacetonian niklu z poliolefiną miesza się w mieszalniku Bambury'ego lub w walcu.

