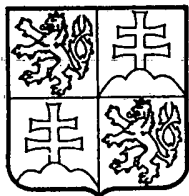


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00898-91.Y

(13) A3

5(51) C 08 K 5/3435

5/3435

(22) 02.04.91

(32) 02.04.90

(31) 90/339282

(33) DE

(40) 19.02.92

(71) LEUNA-WERKE AG, Leuna, DE

(72) Gaikowski Manfred dr., Naumburg, DE
Bernhardt Margot dr., Halle, DE
Seiffarth Klaus dr., Halle, DE
Bühler Konrad dr., Leipzig, DE
Baumann Hans-Joachim dr., Halle, DE

(54) Způsob výroby UV stabilizátoru polyolefinů

(57) Polymerní stabilizační kombinace, jejímž zpracováním do polyolefinů se dosáhne vyšší UV stabilizace; 100 hmotnostních dílů voskových až vysokomolekulárních polyolefinů, výhodně polyethylenu nebo kopolymeru ethylen - vinylacetát, se homogenizuje v tavenině s 0,5 až 100 hmotnostními díly 2, 2', 6,6' - tetramethylpiperidylesteru kyseliny akrylové nebo methakrylové v přítomnosti 0,05 až 0,5 hmotnostních procent radikálů tvořících iniciátory při teplotě 100 °C až 200 °C.

Přil.	PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	ÚŘAD	036770	07. VIII 91

- 1 -

Způsob výroby UV stabilizátoru polyolefinů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby UV stabilizátoru polyolefinů. Tyto stabilizované polyolefiny se přednostně používají na zemědělské folie a střešní povlaky.

Stav techniky

Použitelnost polymerů závisí mimo jiné na stabilitě proti UV - záření. Zvláště u polyolefinů hraje odolnost proti UV - záření velkou roli.

Je známo, že zapracováním prostorových aminů typu 4 - hydroxy - nebo 4 - amino - 2,2' - 6,6' - tetramethylpiperidin do polymeru se podstatně zvýší odolnost proti UV - záření. U tohoto nízkomolekulárního spojení jsou nevýhodné jeho vysoká prchavost a jeho dobrá rozpustnost ve vodě.

Přitom se předpokládá zvýšení molekulární hmotnosti prostorových piperidinů zesíťováním. Při tomto postupu se dosahují produkty s nízkým tlakem páry a nepatrnou rozpustností ve vodě.

Také je známo, že 4 - amino - 2,2', 6,6' - tetramethylpiperidin a 4-hydroxy-2,2', 6,6' - tetramethylpiperidin mohou reagovat s kyselinou akrylovou na uvedenou amino skupinu nebo ester piperidinu (F.E. Karrer Makrom. Chem. 181 (1980) 595-633).

Je známý homopolymerizovaný a kopolymerizovaný 2,2', 6,6' - tetramethylpiperidylester kyseliny akrylové (USP 294 949), navržený jako komonomer styrenu, akrylnitrilu, esteru kyseliny akrylové, ethylenu a vinylacetátu.

Nevýhodou mnohých těchto kopolymerů je, že na základě jejich polárního charakteru mají ohraničenou snášenlivost s polyolefiny, takže jejich účinnost bude rozhodně snížena.

Zvláště dobré stabilizace polyolefinů proti UV záření se docílí polymerní hmotou nedegradovatelnou světlem, která vykazuje co možná nepolární nosný řetěz.

Tyto produkty se vytváří přeesterováním kopolymerního ethylenesteru kyseliny akrylové 4-hydroxy-2,2', 6,6'- tetramethylpiperidinem (EP 00 63 544).

Podobně vytvořená polymerní hmota nedegradovatelná světlem se dosáhne kopolymerizací ethylenu s 2,2', 6,6'- tetramethylpiperidylesteru kyseliny akrylové (USP 4 294 949).

V JP 63-101 455 se navrhuje naroubovat na polyolefin anhydrid kyseliny maleinové a reagovat na obdrženy roubovaný produkt s 4-hydroxy nebo 4-amino-2,2', 6,6'- tetramethylpiperidinem. Nevýhoda tohoto známého postupu výroby UV stabilizátoru s podobným polyethylenovým nosným řetězcem spočívá v nižší hospodárnosti výroby. U varianty esteru je třeba velmi mnoha kroků, což stojí v cestě technické realizaci. Podobné platí také pro variantu s naroubováním anhydridu kyseliny maleinové na polymery.

Při kopolymerizaci 2,2', 6,6'- tetramethylpiperidylesteru kyseliny akrylové s ethylenem se vynakládají vyšší investiční náklady na vysokotlaké zařízení, které je pro nízkou produkci drahé.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je vyrobit polymerní stabilizátor, který zapracováním do polyolefinů vyvolává jejich vysokou stabilitu proti UV záření, vykazuje vzhledem k dobré polymerní kompatibilitě

nepatrný efekt vymývání a je průmyslově vyrobitelný. Výroba musí být realizována bez větších investičních nákladů. Vynález řeší tento problém od základu s možností mála kroků a při obejití vynaložené vysokotlaké techniky fixováním prostorových aminů na polymerní řetězce, čímž se dosáhne kvalitativně vysoce cenný UV - stabilizátor pro polyolefiny. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se 100 hmotnostních dílů voskových až vysokomolekulárních polyolefinů s 0,5 až 100 hmotnostními díly -2,2', 6,6'- tetramethylpiperidylesteru kyseliny akrylové nebo metakrylové kyseliny homogenizuje v tavenině a v přítomnosti 0,05 až 0,5 hmotnostních procent radikálů tvořících iniciátory při teplotě 100°C až 200°C proběhne zesíťovací reakce.

Jako parafinované až vysokomolekulární polyolefiny se s výhodou použije polyethylen nebo kopolymer ethylen-vinylacetat. S výhodou se také používá 10 až 30 hmotnostních dílů -2,2', 6,6'- tetramethylpiperidylester kyseliny akrylové nebo metakrylové.

Je nejúčelnější docílit reakci voskových nízkomolekulárních polymerů, jejichž molekulová hmotnost leží v rozsahu 1500 až 10 000, s piperidylakrylátem v míchačce, zatímco reakci vysokomolekulárních polymerů s molekulovou hmotností přes 20 000 v extruderu nebo hnětacím stroji.

Jako radikály tvořené iniciátory se používají obvyklé polymerní iniciátory. Volba iniciátoru se přitom řídí podle jeho poločasu rozpadu při uvedené teplotě reakce.

Podle vynálezu vyrobené zesíťované polymery se zapracují v množství 0,1 až 1 hmotnostních procent, výhodně 0,2 až 0,4 hmotnostní procenta ke stabilizovanému polyolefinu.

Příklady

Vynález je dále blíže objasněn na příkladech.

Příklad 1

Ve 2 l nádobě míchadla s argonovým proplachem a vakuovým odplynováním se roztaví 700 g polyethylenového vosku (M_n 1840, M_w 7240) pod argonovým proplachem a přidá se 300 g -2,2', 6,6'- tetramethylpiperidylesteru kyseliny akrylové. Při mísení při 120°C se přidají 4 g tert. - butylperbenzoátu a za 30 minut se teplota zvýší na 165°C. Potom se vzorek půl hodiny při 130 až 670 Pa a 165°C odplyňuje.

Obsah skupin	piperidinu	1,41 mol/kg
M_n		1280 g/mol
M_w		5020 g/mol

Příklad 2

Příklad 2 se provede analogicky podle příkladu 1. Přidává se 800 g polyethylenového vosku a 200 g 2,2', 6,6'- tetramethylpiperidylesteru kyseliny akrylové.

Obsah skupin	piperidinu	0,92 mol/kg
M_n		1500 g/mol
M_w		7710 g/mol

Příklad 3

Příklad 3 se provede analogicky podle příkladu 1. Přidává se 900 g polyethylenového vosku a 100 g 2,2', 6,6'- tetramethylpiperidylesteru kyseliny akrylové.

Obsah skupin	piperidinu	0,46 mol/kg
M_n		1530 g/mol
M_w		10200 g/mol

Příklad 4

Příklad 4 se provede analogicky podle příkladu 1. Místo polyethylenového vosku se přidává kopolymer ethylen vinylacetat s 25,5 hmotnostními % vinylacetátu (Mn 2750, Mw 7400).

Obsah skupin piperidinu	1,41 mol/kg
Mn	2430 g/mol
Mw	6850 g/mol

Příklad 5

32 g polyethylenu (Mn 21500, Mw 27700) se roztaví pod argonovým proplachem v hnětací komoře při 180°C a přidá se 8 g 2,2', 6,6'- tetramethylpiperidylesteru kyseliny akrylové a 150 mg tert. - butylperbenzoátu a 5 minut se při teplotě 180°C hněte.

Obsah skupin piperidinu	0,92 mol/kg
Mn	17900 g/mol
Mw	79600 g/mol

Příklad 6

Příklad 6 se provede analogicky k příkladu 5. Přidává se 28 g polyethylenu a 12 g 2,2', 6,6'- tetramethylpiperidylesteru kyseliny akrylové.

Obsah skupin piperidinu	1,41 mol/kg
Mn	17900 g/mol
Mw	65200 g/mol

Příklad 7

Příklad 7 se provede analogicky k příkladu 5. Místo polyethyleny se přidává kopolymer ethylen vinylacetat s 24,5 hmotnostními % vinylacetátu (M_n 15200, M_w 51700).

Obsah skupin piperidinu	0,92 mol/kg
M_n	23800 g/mol

Příklad 8

Vyzkoušení vzorku podle příkladů 1 až 7.

1. Zpracování v polyethyleny

40 g polyethyleny se vytaví pod argonovým proplachem při 180°C v hnětací komoře a přidá se 0,15 případně 0,3 hmotnostních procent produktu zesíťování vyrobeného podle příkladů 1 až 7 a hněte se. Při stejném postupu se provede pokus na slepo.

Ke srovnání se zpracuje obvyklý stabilizátor typu poly(2,2', 6,6' - tetramethylpiperidin - 1,4 - dilyloxysuccinyl oxyethylen) v koncentraci 0,15 až 0,3 hmotnostních procent.

2. Výroba zkušební folie

Vzorek s přidáním stabilizátorem se vylisuje do folie v tloušce 0,05 mm.

3. Zkoušení

Zkoušení folie se provádí se zřetelem na UV stabilitu zařízením se zkrápěním. Zkouška se považuje jako ukončená, když pásma CO dosahuje 0,1 při extinci 1815 cm^{-1} .

4. Výsledky zkoušek

Stabilizátor podle příkladu	Přidané množství stabilizátoru (hmotnostní %)	Obsah účinných skupin (nmol/kg PE)	faktor účinnosti
zkouška naslepo	0	0	1
1	0,15	2,13	4,2
	0,30	4,27	6,5
2	0,15	1,42	4,0
	0,30	2,84	5,3
3	0,15	0,71	3,0
	0,30	1,42	4,2
4	0,15	2,13	4,3
	0,30	4,27	6,6
5	0,15	1,42	3,8
	0,30	2,84	5,1
6	0,15	2,13	4,7
	0,30	4,27	6,4
7	0,15	1,42	4,3
	0,30	2,84	5,4
porovnávací	0,15	5,8	3,4
zkouška	0,30	11,6	5,1

$$\text{faktor účinnosti} = \frac{\text{doba snížení stabilizované zkoušky (h)}}{\text{doba snížení nestabilizované zkoušky (h)}}$$