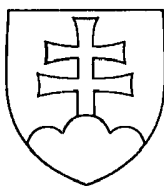


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

(21) Číslo dokumentu:

1272-95

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

D 01F 6/06

D 01F 1/10

C 08L 23/10

C 08K 5/32

C 08K 5/3435

C 08K 5/524

(22) Dátum podania: 06.04.94

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/048 086

(32) Dátum priority: 15.04.93

(33) Krajina priority: US

(40) Dátum zverejnenia: 06.11.96

(86) Číslo PCT: PCT/IB94/00056, 06.04.94

(71) Prihlasovateľ: CIBA-GEIGY AG, Basle, CH;

(72) Pôvodca vynálezu: Horsey Douglas William, Briarcliff Manor, NY, US; King Roswell E. III, Pleasantville, NY, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Stabilizované polypropylénové vlákno a spôsob zvyšovania rezistencie a tepelnej stability polypropylénového vlákna**

(57) Anotácia:

Polypropylénové vlákno je stabilizované zmesou vybraných bránených amínov, vybraných fosfitov a N,N-di-alkylhydroxylamínov s dlhým reťazcom. Tieto zmesi sú prekvapujúco účinné pri poskytovaní stability polypropylénovým vláknam, pri spracovávaní, poskytovaní dlhodobej tepelnej stability, stability proti účinkom svetla a predovšetkým rezistencie voči blednutiu pôsobením plynov v neprítomnosti bežne používaného fenolového antioxidantu.

Stabilizované polypropylénové vlákno a spôsob zvyšovania rezistencie a tepelnej stability polypropylénového vlákna

Oblasť techniky

Vynález ^{nesi} sa ~~tyka~~ stabilizovaného polypropylénového vlákna, neobsahujúceho alebo v podstate neobsahujúceho žiadny zvyčajne používaný fenolový antioxidant, so zvýšenou stabilitou voči účinkom svetla, zvýšenou dlhodobou tepelnou stabilitou a predovšetkým zvýšenou rezistenciou voči blednutiu pôsobením plynov. Toto vlákno je stabilizované účinným množstvom zmesi vybraného bráneného amínu, vybraného hydroxylamínu a vybraného fosfitu.

Doterajší stav techniky

Polypropylénové vlákno sa zvyčajne stabilizuje zmesou vybraného fenolového antioxidantu, vybraného fosfitu a vybraného stabilizátora proti účinkom svetla obsahujúceho bránené amínové zvyšky. Táto formulácia vo všeobecnosti vykazuje zodpovedajúce vlastnosti pri spracovávaní a stabilizácii voči účinkom tepla a svetla, ale nevykazuje zodpovedajúcu rezistenciu voči blednutiu pôsobením plynov, ktorá je nutná pre zachovanie farebných vlastností počas skladovania a finálneho použitia. Na trhu existuje dlho pocitovaná potreba stabilizovaného systému, ktorý môže zabrániť tomuto blednutiu pôsobením plynov a utváraniu farby, spojeným s použitím fenolových antioxidantov. Blednutie pôsobením plynov (gas fading) je v odbore známe ako zmena farby v dôsledku vystavenia plastových výrobkov vplyvom atmosféry obsahujúcej oxidy dusíka.

Podstata vynálezu

Zložky navrhnutého stabilizátorového systému pre polypropylénové vlákna sú vo všeobecnosti dobre známe ako

stabilizátory pre rad organických a polymérnych substrátov. Zložkami tohoto stabilizátorového systému pre polypropylénové vlákna je špecifická kombinácia vybraných vo forme 2,2,6,6-tetrametylpiperidínovej skupiny bránených amínov, fosfitov alebo fosfonitov a N,N-dialkylhydroxylamínov, bez prítomnosti alebo v podstate bez prítomnosti fenolového antioxidantu. Táto stabilizátorová formulácia prepožičiava polypropylénovým vláknam, o ktorých je dobre známe, že je zložitú účinne ich stabilizovať, neočakávane dobrú rezistenciu voči blednutiu pôsobením plynov a vlastnosti stability voči účinkom tepla a svetla. Tento stabilizátorový systém bez fenolového antioxidantu vykazuje najlepšiu celkovú stabilizáciu polypropylénového vlákna. Zmena farby polypropylénových vlákien používajúcich stabilizátorové systémy obsahujúce fenolové antioxidanty, pri vystavení vplyvom atmosféry obsahujúcej oxidy dusíka, t.j. podmienkam pre blednutie pôsobením plynov, spôsobuje, že sú takéto systémy pokiaľ sa jedná o túto významnú vlastnosť neprijateľné, i keď z hľadiska iných vlastností pôsobia fenolové antioxidanty zodpovedajúcim spôsobom.

Bránené amíny predstavujú veľmi dôležitú skupinu stabilizátorov voči účinkom svetla a tepla, na báze zlúčenín obsahujúcich niekde v molekule 2,2,6,6-tetrametylpiperidínový zvyšok. Tieto zlúčeniny dosiahli veľký komerčný úspech a sú v odbore dobre známe.

Podobne dosiahli veľký komerčný úspech ako stabilizátory tiež fosfonity a fosfity, ako sú látky opísané v US-A-4 360 617.

N,N-dialkylhydroxylamíny sú v odbore taktiež známe, ako sa dá zistiť v US-A-4 590 231, US-A-4 782 105, US-A-4 876 300 a US-A-4 013 510. Tieto zlúčeniny sú vhodné ako stabilizátory pôsobiace pri spracovávaní pre polyolefíny, ak sa použijú samotné alebo v kombinácii s fenolovými antioxidantmi alebo/a inými pomocnými aditívami, predovšetkým ako je uvedené v US-A-4 876 300. I keď US-A-4 876 300 vo všeobecnosti opisuje, že N,N-dialkylhydroxylamíny je možné použiť v kombinácii

s fenolovými antioxidantmi, bránenými amínmi, fosfitmi, látkami pohlcujúcimi UV žiarenie a inými aditívami, nie je špecificky opísané, že sa polypropylénové vlákna dajú účinne stabilizovať pomocou špecifických kombinácií vybraných bránených amínov, fosfitov alebo fosfonitov a N,N-dialkylhydroxylamínov. Tento vynález je teda v podstate výberom zo širokého všeobecného rozsahu US-A-4 876 300.

Kompozície podľa vynálezu sa odlišujú od kompozícií známych z doterajšieho stavu techniky niekoľkými dôležitými aspektami, uvedenými nižšie:

1. kombinácie bránených fenolových antioxidantov s fosfitmi vo všeobecnosti vykazujú veľmi zlú rezistenciu voči blednutiu pôsobením plynov,
2. samotné fosfity nemajú zodpovedajúcu účinnosť pre stabilizáciu pri spracovávaní a tepelnú stabilizáciu, a
3. fosfity s bránenými amínmi nemajú zodpovedajúcu stabilizáciu pri spracovávaní.

Kombinácia stabilizátorov poskytuje všetky z požadovaných vlastností, ktorými je rezistencia voči blednutiu pôsobením plynov, stabilita pri spracovávaní a tepelná stabilita.

Predmetom vynálezu je nájdenie stabilizátorového systému pre polypropylénové vlákna, bez prítomnosti akéhokoľvek zvyčajne používaného fenolového antioxidantu alebo v prítomnosti iba veľmi malých koncentrácií fenolového antioxidantu, ktorý umožňuje, aby polypropylénové vlákna mali zvýšenú stabilitu proti účinkom svetla a dlhodobú stabilitu proti účinkom tepla, a predovšetkým zvýšenú rezistenciu voči blednutiu pôsobením plynov, pri zachovaní stabilizácie počas spracovania porovnateľné s ľubovoľnými systémami používajúcimi fenolové antioxidanty.

Ďalším predmetom vynálezu je nájdenie spôsobu zlepšenia rezistencie voči blednutiu pôsobením plynov a zníženie

utvárania farby v polypropylénových vláknach pri použití uvedeného stabilizátorového systému bez fenolového antioxidantu.

Vynález sa týka stabilizovaného polypropylénového vlákna, neobsahujúceho alebo v podstate neobsahujúceho žiadny fenolový antioxidant, so zvýšenou stabilitou voči účinkom svetla, zvýšenou dlhodobou tepelnou stabilitou a zvýšenou rezistenciou voči blednutiu pôsobením plynov, pričom vlákno je stabilizované zmesou:

a) bráneného amínu vybraného zo skupiny zahrňujúcej

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-terc.oktylamino-s-triazínu,

produkt polykondenzácie 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej,

N,N',N'',N'''-tetrakis-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadekán,

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-morfolíno-s-triazínu,

poly[metyl-3-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yloxy)propyl]-siloxán,

bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)cyklohexyléndioxydimetylmalonát,

1,3,5-tris(N-cyklohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetrametylpiperazín-3-ón-4-yl)etyl]amino)-s-triazín

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-s-triazánu, a

poly(N-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)-amino)-s-triazín-2-yl]-1,4,7-triazanónan-omega-N'-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]amín,

b) fosfitu alebo fosfonitu vybraného zo skupiny zahrňujúcej

tris(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit,

3,9-di(2,4-diterc.butylfenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfa-[5,5]undekán,

2,2',2''-nitrilo-tris[etyl(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfit],

etyl-bis(2,4-diterc.butyl-6-metylfenyl)fosfit, a

tetrakis(2,4-diterc.butylfenyl)-4,4'-bis(difenylén)fosfonit, a

c) hydroxylamínu zvoleného zo skupiny zahrňujúcej

N,N-dioktadecylhydroxylamín,

N,N-dialkylhydroxylamín všeobecného vzorca T^1T^2NOH , kde T^1 a T^2 predstavujú zmes alkylových skupín nachádzajúcich sa v amíne hydrogenovaného loja, a

N,N-dialkylhydroxylamínový produkt vyrobený priamou oxidáciou amínu N,N-disubstituovaného zvyškami hydrogenovaného loja,

pričom hmotnostný pomer zložiek (a) : (b) : (c) sa pohybuje od 1 : 1 : 1 do 100 : 2 : 1, s výhodou 10 : 1 : 1 až 10 : 2 : 1 a najvýhodnejšie 6 : 1 : 1 až 6 : 2 : 1.

Účinné množstvo zmesi stabilizátorov predstavuje napríklad od 0,05 do 5 %, s výhodou 0,1 až 2 %, najvýhodnejšie 0,15 až 1 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť vlákna.

Stabilizovanými polypropylénovými vláknami, ktoré sú

predovšetkým zaujímavé, sú vlákna, v ktorých je zložka (a) vybraná zo skupiny zahrňujúcej

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-terc.oktylamino-s-triazínu,

produkt polykondenzácie 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej,

N,N',N'',N'''-tetrakis-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadekán,

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-morfolíno-s-triazínu,

poly[metyl-3-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yloxy)propyl]-siloxán,

bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)cyklohexyléndioxydimetylmalonát, a

1,3,5-tris(N-cyklohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetrametylpiperazín-3-ón-4-yl)etyl]amino)-s-triazín.

Stabilizovanými polypropylénovými vláknami, ktoré sú taktiež obzvlášť zaujímavé, sú vlákna, v ktorých je zložka (b) vybraná zo skupiny zahrňujúcej

tris(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit,

3,9-di(2,4-diterc.butylfenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfa-[5,5]undekán,

2,2',2''-nitrilo-tris[etyl(3,3',5,5''-tetraterc.butyl-1,1''-bifenyl-2,2'-diyl)fosfit], a

etyl-bis(2,4-diterc.butyl-6-metylfenyl)fosfit.

Stabilizovanými polypropylénovými vláknami, ktoré sú predovšetkým zaujímavé, sú vlákna, v ktorých je zložkou (c) N,N-dialkylhydroxylamínový produkt vyrobený priamou oxidáciou amínu N,N-disubstituovaného zvyškami hydrogenovaného loja.

Ďalej sa vynález taktiež týka binárneho stabilizátorového systému, kde je stabilizované polypropylénové vlákno, neobsahujúceho alebo v podstate neobsahujúceho žiadny fenolový antioxidant, so zvýšenou stabilitou voči účinkom svetla, zvýšenou dlhodobou tepelnou stabilitou a zvýšenou rezistenciou voči blednutiu pôsobením plynov, stabilizovaného zmesou:

I) bráneného amínu zvoleného zo skupiny zahrňujúcej

produkt polykondenzácie 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej,

N,N',N'',N'''-tetrakis-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametyl)piperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadekán,

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametyl)piperidínu) a 2,4-dichlór-6-morfolíno-s-triazínu,

poly[metyl-3-(2,2,6,6-tetrametyl)piperidín-4-yloxy]propyl]-siloxán,

bis(2,2,6,6-tetrametyl)piperidín-4-yl)cyklohexyléndioxydimethylmalonát,

1,3,5-tris(N-cyklohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetrametyl)piperazín-3-ón-4-yl)etyl]amino)-s-triazín, a

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametyl)piperidínu) a 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-s-triazínu, a

II) hydroxylamínu zvoleného zo skupiny zahrňujúcej

N,N-dioktadecylhydroxylamín,

N,N-dialkylhydroxylamín všeobecného vzorca T^1T^2NOH , kde T^1 a T^2 predstavujú zmes alkylových skupín nachádzajúcich sa v amíne hydrogenovaného loja, a

N,N-dialkylhydroxylamínový produkt vyrobený priamou oxidáciou amínu N,N-disubstituovaného zvyškami hydrogenovaného loja spôsobom podľa US-A-5 013 510 alebo US-A-4 898 901,

pričom hmotnostný pomer zložiek (I) : (II) sa pohybuje od 100 : 1 do 1 : 2, s výhodou 10 : 1 až 1 : 1 a najvýhodnejšie 5 : 1 až 3 : 1.

Binárne stabilizovanými polypropylénovými vláknami, ktoré sú predovšetkým zaujímavé, sú vlákna, v ktorých je zložka (I) vybraná zo skupiny zahrňujúcej

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-terc.oktylamino-s-triazínu,

produkt polykondenzácie 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej, a

N,N',N'',N'''-tetrakis-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadekán.

Binárne stabilizovanými polypropylénovými vláknami, ktoré sú predovšetkým zaujímavé, sú vlákna, v ktorých je zložkou (II) N,N-dialkylhydroxylamínový produkt vyrobený priamou oxidáciou amínu N,N-disubstituovaného zvyškami hydrogenovaného loja spôsobom podľa US-A-5 013 510 alebo US-A-4 898 901,

Účinné množstvo zmesi stabilizátorov sa pohybuje od 0,05 do 5 %, s výhodou 0,1 až 2 %, najvýhodnejšie 0,15 až 1 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť vlákna.

Vynález zahrňuje vybranú zmes stabilizátorov, ktorá neobsahuje alebo v podstate neobsahuje žiadne fenolové antioxidanty. Niektorí výrobcovia polypropylénu pridávajú malé množstvá, zvyčajne menej ako 0,01 % hmot. fenolového antioxidantu, napomáhajúceho na začiatku výroby polypropylénovej živice. Množstvo fenolového antioxidantu zostávajúceho v živici používanej pre výrobu polypropylénového vlákna je oveľa nižšie ako 0,05 % hmot. fenolového antioxidantu, ako sa používa v príkladoch US-A-4 876 300. Výraz, neobsahujúci alebo v podstate neobsahujúci fenolový antioxidant, ako sa používa v kontexte vynálezu, teda znamená, že v kompozíciách podľa vynálezu sa môže nachádzať 0 až 0,01 % hmot. fenolového antioxidantu. Do kompozícií podľa vynálezu sa zámerné nepridáva žiaden fenolový antioxidant pre dosiahnutie opísaných stabilizačných účinkov.

Ďalším veľmi významným uskutočnením vynálezu je spôsob zlepšenia rezistencie voči blednutiu pôsobením plynov a zníženie utvárania farby v stabilizovanom polypropylénovom vlákne, keď sa do tohto vlákna začlení účinne stabilizujúce množstvo zmesi stabilizátorov opísané vyššie bez straty akejkoľvek inej stabilizačnej vlastnosti.

Ešte ďalším uskutočnením vynálezu je spôsob zlepšenia rezistencie polypropylénového vlákna voči degradácii vplyvom vystavenia UV žiareniu, v porovnaní s rezistenciou, ktorá sa dá dosiahnuť pri použití stabilizátorov samotných, kedy sa do tohto vlákna začlení účinné stabilizujúce množstvo zmesi stabilizátorov opísané vyššie.

Ešte ďalším uskutočnením vynálezu je spôsob zlepšenia tepelnej stability polypropylénového vlákna, v porovnaní so stabilitou, ktorá sa dá dosiahnuť pri použití bežných stabilizátorov samotných, kedy sa do tohoto vlákna začlení účinné stabilizujúce množstvo zmesi stabilizátorov opísané vyššie.

Uvedené bránené amíny a fosfity sú bežne komerčne dostupné alebo sa dajú pripraviť pomocou publikovaných spôsobov.

N,N-dialkylhydroxylamíny sa pripravujú pomocou spôsobov opísaných v US-A-4 782 105, US-A-4 898 901 a predovšetkým US-A-5 013 510 priamou oxidáciou amínu N,N-disubstituovaného zvyškami hydrogenovaného loja pomocou peroxidu vodíka.

Polypropylénové vlákno môže taktiež obsahovať ďalšie aditíva, ako sú plnidlá a stužovacie činidlá, ako je uhličitan vápenatý, silikáty, sklenené vlákna, azbest, mastenec, kaolín, sľuda, síran bárnatý, oxidy a hydroxidy kovov, sadze, grafit a iné aditíva, napríklad plastifikátory, mazadlá, emulgátory, pigmenty, optické zjasňovacie prostriedky, činidlá pre nehorľavú úpravu a antistatické činidlá.

Bežnými stabilizačnými systémami, ako je fenolový antioxidant s fosfitom a bráneným amínom ako stabilizátorom, alebo fosfit s bráneným amínom ako stabilizátorom, sa dá dosiahnuť výborná stabilizácia polypropylénových vlákien vo vybraných oblastiach, ale všetky dôležité vlastnosti stabilizovaných polypropylénových vlákien sa dajú optimalizovať iba pomocou použitia terciárnej kombinácie vybraného bráneného amínu, vybraného hydroxylamínu a vybraného fosfitu.

Polypropylén sa vo veľkej miere používa na výrobu vlákien pre bytovú, komerčnú a automobilovú kobercovinu. Pri bielom alebo svetlo sfarbenom vlákne môže dochádzať k zmene farby z dôvodu blednutia pôsobením plynov. Polypropylénová živica, tak ako je pôvodne vyrobená, môže obsahovať veľmi nízke koncentrácie fenolového antioxidantu na stabilizáciu do času, než sa táto živica neskôr spracuje na vlákna. V každom prípade sa musia k propylénovej živici predtým, ako je možná výroba vlákna, pridať ďalšie stabilizátory. Bránené fenolové antioxidanty sú známe ako silný zdroj takejto zmeny farby, z dôvodu vytvárania chromoforov typu chinónov ako produktov oxidácie alebo ako výsledok vystavenia pôsobeniu oxidov dusíka (zmena farby známa ako "blednutie pôsobením plynov" ("gas fade")).

Je teda žiadúce odstrániť z polypropylénového vlákna zložku, ktorou je fenolový antioxidant, keď sa toto v minu-

losti uskutočňovalo, boli tým nepriaznivo ovplyvnené ostatné vlastnosti súvisiace so stabilitou polyméru. Fenolové antioxidanty chránia polymér počas spracovania taveniny, extrudovania a zvlákňovacích operácií pri vysokej teplote. Fenolové antioxidanty ďalej chránia granulovaný polymér a výsledné vlákno počas skladovania a finálneho použitia.

S prekvapením sa zistilo, že v stabilizátorovom systéme podľa vynálezu, ktorý je ternárnou kombináciou vybraného bráneného amínu, vybraného hydroxylamínu a vybraného fosfitu alebo binárnou kombináciou vybraného bráneného amínu a vybraného hydroxylamínu, sa dá fenolový antioxidant nahradiť. Uvedený systém spôsobuje stabilitu vyššiu ako je stabilita získaná pri použití bežných stabilizátorových systémov obsahujúcich ako zložku fenolový antioxidant, bez toho aby dochádzalo ku zmene farby spojenej s fenolovými antioxidantmi pri vystavení stabilizovaného polypropylénového vlákna podmienkam pre blednutie, t.j. atmosfére obsahujúcej oxidy dusíka.

Nasledujúce príklady sú uvedené iba pre ilustráciu a nie sú vytvorené tak, aby akýmkoľvek spôsobom obmedzovali povahu a rozsah vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Zlúčeniny používané v testoch:

AO A = 1,3,5-tris(3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzyl)izokyanurát

HALS 1 = produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-terc.oktylamino-s-triazínu,

HALS 2 = produkt polykondenzácie 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej,

- HALS 3 = N,N',N'',N'''-tetrakis-[4,6,-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadekán,
- HALS 4 = produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-morfolíno-s-triazínu,
- HALS 5 = poly[metyl-3-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yloxy)-propyl]siloxán,
- HALS 6 = bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)cyklohexyléndi-oxymalónát,
- HALS 7 = 1,3,5-tris(N-cyklohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-3-ón-4-yl)etyl]amino)-s-triazín
- Fos I = tris(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit,
- Fos II = 3,9-di(2,4-diterc.butylfenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfa[5,5]undekán,
- Fos III = 2,2',2''-nitrilo-tris[etyl(3,3',5,5'-tetraterc.-butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfit],
- Fos IV = etyl-bis(2,4-diterc.butyl-6-metylfenyl)fosfit, a
- HA A = N,N-dialkylhydroxylamínový produkt vyrobený priamou oxidáciou amínu N,N-disubstituovaného zvyškami hydrogenovaného loja spôsobom podľa US-A-5 013 510 alebo US-A-4 898 901,

Všetky aditíva sú uvedené v hmotnostných percentách, vzťahnuté na polypropylén. Všetky formulácie taktiež obsahujú 0,05 % hmot. stearátu vápenatého.

Príklad 1

Stabilizácia polypropylénového vlákna pri spracovávaní

Polypropylén v kvalite vhodnej na výrobu vlákien obsahujúci 0,05 % hmot. stearátu vápenatého, sa za sucha zmieša s testovanými aditívami a potom sa za tavenia pri teplote 246 °C spracuje na granuly. Z granulovanej živice, ktorá už obsahuje všetky zložky, sa potom pri teplote 274 °C vyrobí vlákno pri použití laboratórneho modelového extrudéra na výrobu vlákien (Hills). Vyrobená priadza zo 41 vlákienok sa natiahne s napínacím pomerom 1 : 3,2, čím sa dosiahne konečný denier 615/41.

Pomocou ASTM 1238-86 sa stanovujú indexy toku taveniny (melt flow rates) formulovaných granúl pred výrobou vlákien a vyrobenej priadze na vytvorenie vlákien. Čím menej sú od seba vzdialené indexy toku taveniny pred a po vyrobení vlákien, tým účinnejšia je stabilizácia pri spracovávaní pomocou stabilizátorového systému. Údaje o stabilite pri spracovávaní sú uvedené nižšie v tabuľkách 1, 2, 3 a 4.

Tabuľka 1

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		granuly	vlákno
HALS 1	0,30 %		
Fos I	0,09 %	15,4	20,7
HA A	0,01 %		
HALS 1	0,30 %		
Fos I	0,05 %	14,9	19,6
HA A	0,05 %		

Pokračovanie tabuľky 1

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		granuly	vlákno
HALS 1	0,05 %		
Fos I	0,09 %	13,6	17,7
HA A	0,01 %		
HALS 1	0,05 %		
Fos I	0,05 %	13,6	18,8
HA A	0,05 %		
AO A	0,05 %		
HALS 1	0,05 %	14,3	19,3
Fos I	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Tabuľka 2

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		granuly	vlákno
HALS 2	0,30 %		
Fos I	0,09 %	13,7	18,6
HA A	0,01 %		
HALS 2	0,30 %		
Fos I	0,05 %	13,8	18,3
HA A	0,05 %		

Pokračovanie tabuľky 2

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		granuly	vlákno
HALS 2	0,05 %		
Fos I	0,09 %	13,4	17,8
HA A	0,01 %		
HALS 2	0,05 %		
Fos I	0,05 %	14,4	18,7
HA A	0,05 %		
AO A	0,05 %		
HALS 2	0,05 %	12,9	18,1
Fos I	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Tabuľka 3

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		granuly	vlákno
HALS 3	0,30 %		
Fos I	0,09 %	13,3	19,3
HA A	0,01 %		
HALS 3	0,30 %		
Fos I	0,05 %	14,2	17,5
HA A	0,05 %		

Pokračovanie tabuľky 3

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		granuly	vlákno
HALS 3	0,05 %		
Fos I	0,09 %	14,3	18,6
HA A	0,01 %		
HALS 3	0,05 %		
Fos I	0,05 %	13,7	18,4
HA A	0,05 %		
AO A	0,05 %		
HALS 3	0,05 %	12,8	17,5
Fos I	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Tabuľka 4

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		granuly	vlákno
HALS 2	0,05 %		
Fos II	0,05 %	12,7	16,9
HA A	0,05 %		
AO A	0,05 %		
HALS 3	0,05 %	12,9	16,2
Fos I	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Preskúmaním údajov uvedených vyššie sa dá zistiť, že formulácie podľa vynálezu obsahujúce vybrané bránené amíny, fosfity a hydroxylamíny vykazujú výbornú stabilizáciu polypropylénu pri spracovávaní, ktorá je porovnateľná so stabilizátorovými systémami obsahujúcimi fenolové antioxidanty.

Príklad 2

Stabilizácia polypropylénového vlákna pri spracovávaní

Rozdiely v toku taveniny spôsobené nedostatočnou stabilitou pri spracovávaní môžu byť ešte zjavnejšie, ak sa vlákna z polypropylénu vyrábajú za prísnejších podmienok spracovania. V príklade 1 sa polypropylénové vlákna vyrábajú pri teplote 274 °C. Nie je však neobvyklé, že by sa vlákna z polypropylénu vyrábali pri oveľa vyššej teplote 302 °C. Hodnoty toku taveniny polypropylénu, z ktorého sa vyrobili vlákna pri takýchto teplotách, sú uvedené nižšie v tabuľkách 5, 6, 7 alebo 8.

Tabuľka 5

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		vlákno vyrábané pri 274 °C	vlákno vyrábané pri 302 °C
Fos I	0,15 %	14,6	26,9
Fos I	0,10 %	13,3	15,5
AO A	0,05 %		
Fos I	0,05 %	12,7	16,1
AO A	0,05 %		
Fos I	0,10 %	13,5	16,2
HA A	0,05 %		

Pokračovanie tabuľky 5

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		vlákno vyrábá- né pri 274 °C	vlákno vyrábá- né pri 302 °C
HALS 2	0,05 %	15,7	31,9
Fos I	0,10 %		
HALS 2	0,05 %		
Fos I	0,10 %	14,3	16,3
AO A	0,05 %		
HALS 2	0,05 %		
Fos I	0,05 %	13,7	17,4
HA A	0,05 %		
HALS 2	0,05 %		
Fos I	0,10 %	13,6	16,1
HA A	0,05 %		

Tabuľka 6

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		vlákno vyrábá- né pri 274 °C	vlákno vyrábá- né pri 302 °C
Fos II	0,15 %	13,7	20,1
Fos II	0,10 %	13,0	16,5
AO A	0,05 %		
HALS 2	0,05 %	15,2	22,2
Fos II	0,10 %		

Pokračovanie tabuľky 6

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		vlákno vyrábá- né pri 274 °C	vlákno vyrábá- né pri 302 °C
HALS 2	0,05 %		
Fos II	0,10 %	12,2	15,5
AO A	0,05 %		
HALS 2	0,05 %		
Fos II	0,05 %	12,4	15,5
HA A	0,05 %		
HALS 2	0,05 %		
Fos II	0,10 %	12,7	15,6
HA A	0,05 %		

Tabuľka 7

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		vlákno vyrábá- né pri 274 °C	vlákno vyrábá- né pri 302 °C
Fos I	0,15 %	14,6	26,9
Fos I	0,10 %	13,3	15,5
AO A	0,05 %		
HALS 3	0,05 %	14,8	31,4
Fos I	0,10 %		

Pokračovanie tabuľky 7

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		vlákno vyrábá- né pri 274 °C	vlákno vyrábá- né pri 302 °C
HALS 3	0,05 %		
Fos I	0,10 %	13,5	15,1
AO A	0,05 %		
HALS 3	0,05 %		
Fos I	0,05 %	12,4	16,9
HA A	0,05 %		
HALS 3	0,05 %		
Fos I	0,10 %	12,9	16,7
HA A	0,05 %		

Tabuľka 8

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		vlákno vyrábá- né pri 274 °C	vlákno vyrábá- né pri 302 °C
Fos II	0,15 %	13,7	20,1
Fos II	0,10 %	13,0	16,5
AO A	0,05 %		
HALS 3	0,05 %	14,1	22,8
Fos II	0,10 %		

Pokračovanie tabuľky 8

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny	
		vlákno vyrábá- né pri 274 °C	vlákno vyrábá- né pri 302 °C
HALS 3	0,05 %		
Fos II	0,05 %	13,1	14,9
HA A	0,05 %		
HALS 3	0,05 %		
Fos II	0,10 %	12,5	15,4
HA A	0,05 %		

Údaje v tabuľkách 5, 6, 7 a 8 jasne svedčia o tom, že v bežných stabilizátorových systémoch spôsobuje kombinácie fenolového antioxidantu a fosfitu dobrú stabilitu pri spracovávaní. Odstránenie fenolového antioxidantu v prítomnosti alebo bez prítomnosti bráneného amínu má za následok podstatné zhoršenie stabilizácie pri spracovávaní. Nahradenie fenolového antioxidantu hydroxylamínom má však za následok stabilizáciu pri spracovávaní úplne porovnateľnú so stabilizáciou vyvolávanou systémom fenolový antioxidant - fosfit.

Ako je však zrejmé z príkladu 5, prítomnosť fenolového antioxidantu v stabilizátorových systémoch má škodlivý vplyv na rezistenciu voči blednutiu pôsobením plynov.

Príklad 3

Stabilizácia polypropylénového vlákna proti účinkom svetla

Vlákna sa taktiež vystavia účinkom UV svetla a dlhodobému tepelnému starnutiu pri štandardných podmienkach.

Ponožky upletené zo stabilizovaných polypropylénových

vlákien sa exponujú v prístroji Atlas Xenon-Arc-Weather-Ometer pri použití podmienok SAE J1885 Interior Automotive pri teplote 89 °C, 0,55 kW/cm² pri 340 nm bez postrekového cyklu. Porušenie v tomto teste sa stanoví pozorovaním fyzikálneho porušenia ponožky pri jej "poškriabaní" tupou sklenenou tyčinkou. Čím dlhšie trvá, než nastane podstatné (katastrofálne) porušenie (catastrophic failure), tým účinnejší je stabilizátorový systém. Dni do porušenia sú uvedené nižšie v tabuľkách 9, 10, 11 a 12 pre každý zo stabilizátorových systémov.

Tabuľka 9

stabilizátor	množstvo	dni do porušenia vo WeatherOmetr-e
HALS 1	0,30 %	
Fos I	0,09 %	34
HA A	0,01 %	
HALS 1	0,30 %	
Fos I	0,05 %	38
HA A	0,05 %	
HALS 1	0,30 %	
AO A	0,05 %	38
Fos I	0,05 %	
HA A	0,05 %	
HALS 1	0,30 %	
AO A	0,05 %	28
Fos I	0,10 %	

Tabuľka 10

stabilizátor	množstvo	dni do porušenia vo WeatherOmetr-e
HALS 2	0,30 %	
Fos I	0,09 %	23
HA A	0,01 %	
HALS 2	0,30 %	
Fos I	0,05 %	30
HA A	0,05 %	

Tabuľka 11

stabilizátor	množstvo	dni do porušenia vo WeatherOmetr-e
HALS 3	0,30 %	
Fos I	0,09 %	38
HA A	0,01 %	
HALS 3	0,30 %	
Fos I	0,05 %	37
HA A	0,05 %	

Tabuľka 12

stabilizátor	množstvo	dni do porušenia vo WeatherOmetr-e
HALS 2	0,05 %	
Fos II	0,05 %	9
HA A	0,05 %	

Príklad 4

Dlhodobá tepelná stabilita polypropylénového vlákna

Pri dlhodobom tepelnom starnutí pri teplote 120 °C sa iné upletené ponožky zo stabilizovaného polypropylénového vlákna exponujú v peci s umelým odtahom vybavenej otáčavým zariadením. Porušenie sa opäť stanovuje ako je opísané vyššie. Čím dlhšie trvá, než nastane podstatné (katastrofálne) porušenie, tým účinnejší je stabilizátorový systém. Údaje získané v testoch sú uvedené nižšie v tabuľkách 13, 14 a 15.

Tabuľka 13

stabilizátor	množstvo	dni do porušenia pri teplote 120 °C
HALS 1	0,30 %	65
Fos I	0,09 %	
HA A	0,01 %	
HALS 1	0,30 %	61
Fos I	0,05 %	
HA A	0,05 %	

Tabuľka 14

stabilizátor	množstvo	dni do porušenia pri teplote 120 °C
HALS 2	0,30 %	40
Fos I	0,09 %	
HA A	0,01 %	
HALS 2	0,30 %	72
Fos I	0,05 %	
HA A	0,05 %	

Tabuľka 15

stabilizátor	množstvo	dni do porušenia pri teplote 120 °C
HALS 3	0,30 %	
Fos I	0,09 %	68
HA A	0,01 %	
HALS 3	0,30 %	
Fos I	0,05 %	75
HA A	0,05 %	

Príklady 5 - 6 svedčia o tom, že pokiaľ sa jedná o rezistenciu voči blednutiu pôsobením plynov, je stabilizačná zmes podľa vynálezu oveľa lepšia, pri meraní hodnôt delta E, kedy nízke čísla znamenajú menej farby. Uvedené číselné rozdiely sú podstatné a vzorky je možné ľahko vizuálne rozlíšiť.

Príklad 5

Rezistencia voči blednutiu pôsobením plynov alebo farebná stabilita polypropylénového vlákna

Iné upletené ponožky zo stabilizovaného polypropylénového vlákna sa vystaví pôsobeniu oxidov dusíka v Komore Exposure Chamber pri použití testovacej metódy AATCC Test Method 23-1988 "Colorfastness to Burnt Gas Fumes" pre 3 až 7 "cyklov". Testované vzorky sa vyberú z komory a stanoví sa zmena farby (farebná stupnica delta E) na kolorimetre Applied Color Systems Model CS-5 (zdroj svetla D65, pozorovateľ 2°). Nízke hodnoty delta E označujú menej farby a lepšiu stabilizáciu. Údaje získané v testoch sú uvedené nižšie v tabuľkách 16, 17, 18, 19, 20, 21 a 22.

Tabuľka 16

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle	
		3	7
HALS 1	0,30 %		
Fos I	0,09 %	2,4	2,8
HA A	0,01 %		
HALS 1	0,30 %		
Fos I	0,05 %	2,3	2,9
HA A	0,05 %		
HALS 1	0,30 %		
AO A	0,05 %	5,7	6,7
Fos I	0,09 %		
HA A	0,01 %		
HALS 1	0,30 %		
AO A	0,05 %	4,3	6,1
Fos I	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Tabuľka 17

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle	
		3	7
HALS 1	0,05 %		
Fos I	0,09 %	1,9	1,5
HA A	0,01 %		
HALS 1	0,05 %		
Fos I	0,05 %	1,8	1,9
HA A	0,05 %		

Pokračovanie tabuľky 17

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle	
		3	7
HALS 1	0,05 %		
AO A	0,05 %	3,8	5,2
Fos I	0,09 %		
HA A	0,01 %		
HALS 1	0,05 %		
AO A	0,05 %	3,2	5
Fos I	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Tabuľka 18

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle	
		3	7
HALS 2	0,30 %		
Fos I	0,09 %	1,6	1,5
HA A	0,01 %		
HALS 2	0,30 %		
Fos I	0,05 %	1,5	1,9
HA A	0,05 %		
HALS 2	0,30 %		
AO A	0,05 %	3,9	5,3
Fos I	0,09 %		
HA A	0,01 %		

Pokračovanie tabuľky 18

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle	
		3	7
HALS 2	0,30 %		
AO A	0,05 %	1,9	3,7
Fos I	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Tabuľka 19

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle	
		3	7
HALS 2	0,05 %		
Fos I	0,09 %	1,6	1,5
HA A	0,01 %		
HALS 2	0,05 %		
Fos I	0,05 %	1,0	1,3
HA A	0,05 %		
HALS 2	0,05 %		
AO A	0,05 %	3,8	4,9
Fos I	0,09 %		
HA A	0,01 %		
HALS 2	0,05 %		
AO A	0,05 %	2,0	3,9
Fos I	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Tabuľka 20

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle	
		3	7
HALS 3	0,30 %		
Fos I	0,09 %	2,4	2,3
HA A	0,01 %		
HALS 3	0,30 %		
Fos I	0,05 %	1,7	1,9
HA A	0,05 %		
HALS 3	0,30 %		
AO A	0,05 %	4,8	6,7
Fos I	0,09 %		
HA A	0,01 %		
HALS 3	0,30 %		
AO A	0,05 %	3,1	5,3
Fos I	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Tabuľka 21

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle	
		3	7
HALS 3	0,05 %		
Fos I	0,09 %	1,9	1,6
HA A	0,01 %		
HALS 3	0,05 %		
Fos I	0,05 %	1,2	1,3
HA A	0,05 %		

Pokračovanie tabuľky 21

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle	
		3	7
HALS 3	0,05 %		
AO A	0,05 %	4,0	5,3
Fos I	0,09 %		
HA A	0,01 %		
HALS 3	0,05 %		
AO A	0,05 %	2,3	4,6
Fos I	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Tabuľka 22

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle	
		3	7
HALS 2	0,05 %		
Fos II	0,05 %	1,5	1,8
HA A	0,05 %		
HALS 2	0,05 %		
AO A	0,05 %	1,9	3,1
Fos II	0,05 %		
HA A	0,05 %		

Príklad 6

Rezistencia voči blednutiu pôsobením plynov alebo farebná stabilita polypropylénového vlákna

Iné upletené ponožky zo stabilizovaného polypropylénového

vlákna sa vystavia pôsobeniu oxidov dusíka v Komore Exposure Chamber pri použití testovacej metódy AATCC Test Method 23-1988 "Colorfastness to Burnt Gas Fumes" pre 3 "cykly". Testované vzorky sa vyberú z komory a stanoví sa zmena farby (farebná stupnica delta E) na kolorimetri Applied Color Systems Model CS-5 (zdroj svetla D65, pozorovateľ 2°). Údaje získané v testoch sú uvedené nižšie v tabuľkách 23, 24 a 25. Nízke hodnoty delta E označujú menej farby a lepšiu stabilizáciu.

Tabuľka 23

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle 3
HALS 1	0,15 %	
Fos I	0,08 %	6,9
AO A	0,04 %	
HALS 1	0,15 %	
Fos I	0,08 %	2,4
HA A	0,04 %	
HALS 4	0,30 %	
Fos I	0,10 %	2,7
AO A	0,05 %	
HALS 4	0,30 %	
Fos I	0,05 %	1,2
HA A	0,05 %	
HALS 5	0,30 %	
Fos I	0,10 %	3,2
HA A	0,05 %	
HALS 5	0,30 %	
Fos I	0,05 %	1,0
HA A	0,05 %	

Pokračovanie tabuľky 23

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle 3
HALS 6	0,30 %	
Fos I	0,10 %	2,1
AO A	0,05 %	
HALS 6	0,30 %	
Fos I	0,05 %	1,0
HA A	0,05 %	
HALS 7	0,30 %	
Fos I	0,10 %	2,2
AO A	0,05 %	
HALS 7	0,30 %	
Fos I	0,05 %	1,0
HA A	0,05 %	

Tabuľka 24

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle 3
HALS 1	0,15 %	
Fos III	0,08 %	5,6
AO A	0,04 %	
HALS 1	0,15 %	
Fos III	0,08 %	3,8
HA A	0,04 %	

Tabuľka 25

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle 3
HALS 1	0,15 %	
Fos IV	0,08 %	4,8
AO A	0,04 %	
HALS 1	0,15 %	
Fos IV	0,08 %	2,3
HA A	0,04 %	

Preskúmanie vyššie uvedených údajov svedčí o tom, že formulácie podľa vynálezu, ktoré obsahujú iné vybrané bránené amíny, iné fosfity a hydroxylamíny poskytujú polypropylénu výbornú rezistenciu voči blednutiu pôsobením plynov a farebnú stabilitu, oveľa lepšiu ako stabilizátorové systémy obsahujúce fenolový antioxidant.

Príklad 7

Rezistencia voči blednutiu pôsobením plynov alebo farebná stabilita polypropylénového vlákna

Spôsobom podľa príkladu 6 sa meria rezistencia voči blednutiu pôsobením plynov alebo farebná stabilita polypropylénového vlákna, ak je toto vlákno chránené binárnym systémom stabilizátorov obsahujúcim bránený amín a hydroxylamín bez prítomnosti akéhokoľvek fosfitu, v porovnaní s vláknom, ktoré ďalej obsahuje fenolový antioxidant. Údaje získané v testoch sú uvedené nižšie v tabuľkách 26, 27 a 28. Nízke hodnoty delta E označujú menej farby a lepšiu stabilizáciu.

Tabuľka 26

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle 3
HALS 1	0,05 %	
Fos I	0,10 %	4,7
AO A	0,05 %	
HALS 1	0,05 %	1,0
HA A	0,10 %	
HALS 1	0,05 %	1,2
HA A	0,05 %	

Tabuľka 27

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle 3
HALS 2	0,05 %	
Fos I	0,10 %	4,1
AO A	0,05 %	
HALS 2	0,05 %	0,9
HA A	0,10 %	
HALS 2	0,05 %	0,9
HA A	0,05 %	

Tabuľka 28

stabilizátor	množstvo	delta E farby po cykle 3
HALS 3	0,05 %	
Fos I	0,10 %	4,4
AO A	0,05 %	
HALS 3	0,05 %	1,0
HA A	0,10 %	
HALS 3	0,05 %	0,9
HA A	0,05 %	

Preskúmanie vyššie uvedených údajov svedčí o tom, že binárne formulácie podľa vynálezu, ktoré obsahujú vybrané bránené amíny a hydroxylamíny poskytujú polypropylénu výbornú rezistenciu voči blednutiu pôsobením plynov a farebnú stabilitu, oveľa lepšiu ako stabilizátorové systémy obsahujúce fenolový antioxidant.

Príklad 8

Stabilizácia polypropylénového vlákna pri spracovávaní

Rozdiely v toku taveniny v dôsledku nedostatočnej stability pri spracovávaní sú celkom evidentné, ak sa z polypropylénu vyrábajú vlákna pri prísnych podmienkach spracovávaní. Predovšetkým sú evidentné, ak sa z polypropylénu vyrábajú vlákna pri teplote 302 °C. Čím nižšie sú indexy toku taveniny, tým účinnejšia je stabilizácia pri spracovávaní stabilizátorovým systémom (pozri taktiež príklad 1). Hodnoty toku taveniny polypropylénu, z ktorého sa vyrobili vlákna pri tejto teplote, sú uvedené nižšie v tabuľkách 29, 30 a 31.

Tabuľka 29

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny vlákna vyrobeného pri 302°
HALS 1	0,05 %	65
HALS 1	0,05 %	34
Fos I	0,10 %	
HALS 1	0,05 %	
Fos I	0,10 %	16
AO A	0,05 %	
HALS 1	0,05 %	
Fos I	0,05 %	18
HA A	0,05 %	
HALS 1	0,05 %	18
HA A	0,05 %	

Tabuľka 30

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny vlákna vyrobeného pri 302°
HALS 2	0,05 %	56
HALS 2	0,05 %	24
Fos I	0,10 %	
HALS 2	0,05 %	
Fos I	0,10 %	15
AO A	0,05 %	

Pokračovanie tabuľky 30

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny vlákna vyrobeného pri 302°
HALS 2	0,05 %	
Fos I	0,05 %	19
HA A	0,05 %	
HALS 2	0,05 %	18
HA A	0,05 %	

Tabuľka 31

stabilizátor	množstvo	index toku taveniny vlákna vyrobeného pri 302°
HALS 3	0,05 %	28
HALS 3	0,05 %	31
Fos I	0,10 %	
HALS 3	0,05 %	
Fos I	0,10 %	16
AO A	0,05 %	
HALS 3	0,05 %	
Fos I	0,05 %	17
HA A	0,05 %	
HALS 3	0,05 %	17
HA A	0,05 %	

Údaje v tabuľkách 29, 30 a 31 jasne svedčia o tom, že v bežných stabilizátorových systémoch spôsobuje kombinácia fenolového antioxidantu, bráneného amínu a fosfitu dobrú stabilitu pri spracovávaní. Odstránenie fenolového antioxidantu má za následok podstatné zhoršenie stabilizácie pri spracovávaní. Nahradenie fenolového antioxidantu hydroxylamínom má však za následok stabilizáciu pri spracovávaní celkom porovnateľnú so stabilizáciou vyvolávanou systémom fenolový antioxidant - fosfit, ako v prítomnosti tak v neprítomnosti fosfitovej zložky. Binárny stabilizátorový systém bránený amín plus hydroxylamín teda spôsobuje výbornú stabilizáciu pri tepelnom spracovávaní polypropylénového vlákna.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Stabilizované polypropylénové vlákno, neobsahujúce alebo v podstate neobsahujúce žiadny fenolový antioxidant, so zvýšenou stabilitou voči účinkom svetla, zvýšenou dlhodobou tepelnou stabilitou a zvýšenou rezistenciou voči blednutiu pôsobením plynov, v y z n a č e n é t ý m, že je stabilizované zmesou

a) bráneného amínu vybraného zo skupiny zahrňujúcej

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-terc.oktylamino-s-triazínu,

produkt polykondenzácie 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej,

N,N',N'',N'''-tetrakis[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadekán,

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-morfolíno-s-triazínu,

poly[metyl-3-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yloxy)propyl]-siloxán,

bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)cyklohexyléndioxydimetylmalonát,

1,3,5-tris(N-cyklohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetrametylpiperazín-3-ón-4-yl)etyl]amino)-s-triazín

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-

-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-s-triazínu, a

poly(N-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)-amino)-s-triazín-2-yl]-1,4,7-triazanónan-omega-N''-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]amín,

b) fosfitu alebo fosfonitu vybraného zo skupiny zahrňujúcej

tris(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit,

3,9-di(2,4-diterc.butylfenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfa-[5,5]undekán,

2,2',2''-nitrilotris[etyl(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1''-bifenyl-2,2''-diyl)fosfit],

etyl-bis(2,4-diterc.butyl-6-metylfenyl)fosfit, a

tetrakis(2,4-diterc.butylfenyl)-4,4''-bis(difenylén)fosfonit,
a

c) hydroxylamínu zvoleného zo skupiny zahrňujúcej

N,N-dioktadecylhydroxylamín,

N,N-dialkylhydroxylamín všeobecného vzorca T^1T^2NOH , kde T^1 a T^2 predstavujú zmes alkylových skupín nachádzajúcich sa v amíne hydrogenovaného loja, a

N,N-dialkylhydroxylamínový produkt vyrobený priamou oxidáciou amínu N,N-disubstituovaného zvyškami hydrogenovaného loja,

pričom hmotnostný pomer zložiek (a) : (b) : (c) je od 1 : 1 : 1 do 100 : 2 : 1

2. Stabilizované vlákno podľa nároku 1, v y z n a č e n é t ý m, že zložka (a) je zvolená zo skupiny zahrňujúcej

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-terc.oktylamino-s-triazínu,

produkt polykondenzácie 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej,

N,N',N'',N'''-tetrakis[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadekán,

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-morfolíno-s-triazínu,

poly[metyl-3-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yloxy)propyl]-siloxán,

bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)cyklohexyléndioxydimetylmalonát, a

1,3,5-tris(N-cyklohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetrametylpiperazín-3-ón-4-yl)etyl]amino)-s-triazín.

3. Stabilizované vlákno podľa nároku 1, v y z n a č e n é t ý m, že zložka (b) je vybraná zo skupiny zahrňujúcej

tris(2,4-diterc.butylfenyl)fosfit,

3,9-di(2,4-diterc.butylfenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfa-[5,5]undekán,

2,2',2''-nitrilotris[etyl(3,3',5,5'-tetraterc.butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfit], a

etyl-bis(2,4-diterc.butyl-6-metylfenyl)fosfit.

4. Stabilizované vlákno podľa nároku 1, v y z n a č e n é t ý m, že zložkou (c) je N,N-dialkylhydroxylamínový produkt vyrobený priamou oxidáciou amínu N,N-disubstitúovaného zvyškami hydrogenovaného loja.
5. Stabilizované vlákno podľa nároku 1, v y z n a č e n é t ý m, že hmotnostný pomer zložiek (a) : (b) : (c) je od 10 : 1 : 1 do 10 : 2 : 1
6. Stabilizované vlákno podľa nároku 1, v y z n a č e n é t ý m, že množstvo zmesi stabilizátorov je od 0,05 do 5 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť vlákna.
7. Spôsob zlepšenia rezistencie voči blednutiu pôsobením plynov a zníženiu utvárania farby v stabilizovanom polypropylénovom vlákne, bez straty akejkoľvek inej stabilizačnej vlastnosti, v y z n a č e n ý t ý m, že sa do tohto vlákna začlení zmes stabilizátorov podľa nároku 1.
8. Spôsob zlepšenia rezistencie polypropylénového vlákna voči degradácii vplyvom vystavenia UV žiarenia, v porovnaní s rezistenciou, ktorá sa dá dosiahnuť pri použití bežných stabilizátorov samotných, v y z n a č e n ý t ý m, že sa do tohto vlákna začlení zmes stabilizátorov podľa nároku 1.
9. Spôsob zlepšenia tepelnej stability polypropylénového vlákna, v porovnaní so stabilitou, ktorá sa dá dosiahnuť pri použití bežných stabilizátorov samotných, v y z n a č e n ý t ý m, že sa do tohto vlákna začlení zmes stabilizátorov podľa nároku 1.
10. Stabilizované polypropylénové vlákno, neobsahujúce alebo v podstate neobsahujúce žiadny fenolový antioxidant, so zvýšenou stabilitou voči účinkom svetla, zvýšenou dlhodobou tepelnou stabilitou a zvýšenou rezistenciou voči blednutiu pôsobením plynov, v y z n a č e n é t ý m, že je stabilizované zmesou

I) bráneného amínu zvoleného zo skupiny zahrňujúcej

produkt polykondenzácie 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej,

N,N',N'',N'''-tetrakis[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametyl-piperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadekán,

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-morfolíno-s-triazínu,

poly[metyl-3-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yloxy)propyl]-siloxán,

bis(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)cyklohexyléndioxydimetylmalonát,

1,3,5-tris(N-cyklohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetrametylpiperazín-3-ón-4-yl)etyl]amino)-s-triazín, a

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-cyklohexylamino-s-triazínu, a

II) hydroxylamínu zvoleného zo skupiny zahrňujúcej

N,N-dioktadecylhydroxylamín,

N,N-dialkylhydroxylamín všeobecného vzorca T^1T^2NOH , kde T^1 a T^2 predstavujú zmes alkylových skupín nachádzajúcich sa v amíne hydrogenovaného loja, a

N,N-dialkylhydroxylamínový produkt vyrobený priamou oxidáciou amínu N,N-disubstituovaného zvyškami hydrogenovaného loja,

pričom hmotnostný pomer zložiek (I) : (II) je od 100 : 1

do 1 : 2.

11. Stabilizované vlákno podľa nároku 10, v y z n a č e n é t ý m, že zložka (I) je vybraná zo skupiny zahrňujúcej

produkt polykondenzácie 4,4'-hexametylénbis(amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu) a 2,4-dichlór-6-terc.oktylamino-s-triazínu,

produkt polykondenzácie 1-(2-hydroxyetyl)-2,2,6,6-tetrametyl-4-hydroxypiperidínu a kyseliny jantárovej,

N,N',N'',N'''-tetrakis[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)amino)-s-triazín-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadekán.

12. Stabilizované vlákno podľa nároku 10, v y z n a č e n é t ý m, že zložkou (II) je N,N-dialkylhydroxylamínový produkt vyrobený priamou oxidáciou amínu N,N-disubstitúovaného zvyškami hydrogenovaného loja.

13. Stabilizované vlákno podľa nároku 10, v y z n a č e n é t ý m, že hmotnostný pomer zložiek (I) : (II) je od 10 : 1 do 1 : 1.

14. Stabilizované vlákno podľa nároku 10, v y z n a č e n é t ý m, že množstvo zmesi stabilizátorov je od 0,05 do 5 % hmot., vzťahnuté na hmotnosť vlákna.

15. Spôsob zlepšenia rezistencie voči blednutiu pôsobením plynov a zníženiu utvárania farby v stabilizovanom polypropylénovom vlákne, bez straty akejkoľvek inej stabilizačnej vlastnosti, v y z n a č e n ý t ý m, že sa do tohto vlákna začlení zmes stabilizátorov podľa nároku 10.

16. Spôsob zlepšenia rezistencie polypropylénového vlákna voči degradácii vplyvom vystavenia UV žiareniu, v porovnaní s rezistenciou, ktorá sa dá dosiahnuť použitím bežných stabilizátorov samotných, v y z n a č e n ý t ý m, že sa

do tohto vlákna začlení zmes stabilizátorov podľa nároku
10.