



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 200 791

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Přihlášeno 13 07 78
(21) PV 4695-78

(51) Int. Cl.³ C 08 K5/07

(10) Zveřejněno 31 01 80
(15) Vydáno 30 11 82

(75)
Autor vynálezu DURMIS JÚLIUS ing., CSc.
ČAUČÍK PAVOL ing.
BALOGH ALOJZ
KARVAŠ MILAN ing., CSc. a

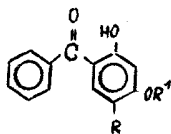
HOLČÍK JÁN ing., CSc., BRATISLAVA

(54) Svetlostabilné polymérne zmesi

1

Na svetelnú stabilizáciu polymérov sa najčastejšie používajú buď deriváty 2-/2-hydroxyfenyl/benzotriazolu alebo 2-hydroxy-4-alkoxybenzofenóny. Prídavok týchto stabilizátorov k polymérom poskytuje im odolnosť voči škodlivému pôsobeniu slnečného svetla a iných atmosferických vplyvov. Zlúčeniny doteraz používané ako svetelné stabilizátory majú niektoré nevýhody, z ktorých je možné uviesť nasledovné. Vyznačujú sa pomerne vysokou prchavosťou, čo spôsobuje problémy pri technologickom spracovaní polymérov. Okrem toho sa doteraz najčastejšie používané svetelné stabilizátory pomerne rýchlo vyprieraajú z polymérov vodou, detergentnými prostriedkami alebo organickými rozpúšťadlami.

Zistili sme, že polymérne zmesi, obsahujúce zlúčeniny 2-hydroxy-4-alkoxybenzofenónu obecného vzorca /I/



kde R je normálny alebo rozvetvený alkyl s 1-18 atómami uhlíka, cyklohexyl, metylcyklohexyl a R¹ je vodík alebo normálny alebo rozvetvený alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, vyznaču-

jú sa nielen zlepšenou odolnosťou voči škodlivému pôsobeniu ultrafialového žiarenia, ale sú odolnejšie voči svetelnej degradácii i po praní, i po tepelnom namáhaní za vyšších teplôt a súčasne pri ich spracovaní odpadajú technologické problémy spojené s prchavosťou svetelných stabilizátorov.

Ako zlúčeniny obecného vzorca /I/ možno použiť napríklad nasledovné látky:

- 2-hydroxy-4-metoxi-5-terc.butylbenzofenón
- 2-hydroxy-4-/2-etylhexyloxy/-5-terc.butylbenzofenón
- 2-hydroxy-4-n-oktyloxy-5-terc.butylbenzofenón
- 2-hydroxy-4-n-dodecyloxy-5-terc.butylbenzofenón
- 2-hydroxy-4-n-butoxy-5-terc.butylbenzofenón
- 2-hydroxy-4-n-oktyloxy-5-/1,1,3,3-tetrametylbutyl/benzofenón
- 2-hydroxy-4-n-butoxy-5-/1-fenyletyl/benzofenón
- 2-hydroxy-4-/2-etylhexyloxy/-5-cyklohexylbenzofenón

Polymérne svetlostabilné zmesi sa pripravujú pridaním stabilizátorov obecného vzorca /I/ po polymerizácii, ako napr. zamiešaním zlúčeniny ako aj ďalších aditívov do teveniny jednou z obvyklých technických metód, alebo nanosením rozpustenej alebo dispergovanej zlúčeniny na polyméry za nasledujúceho pďparenia rozpúšťadla.

Zlúčeniny obecného vzorca /I/ sa môžu k polyméru pridávať i vo forme koncentráту o koncentrácii 2,5 až 25 % hmot. týchto zlúčenín. Koncentrácia zlúčenín obecného vzorca /I/ vo výslednej polymérnej zmesi je 0,01 až 5 % hmot. počítané nastabilizovaný materiál. Prednostne sa používa koncentrácia 0,05 až 0 % hmot., zvlášť 0,1 až 0,8 % hmot. počítané na stabilizovaný materiál, do ktorého sa zlúčeniny obecného vzorca /I/ pridávajú.

Ako polyméry možno použiť napr. nízko alebo vysokohustotný polyetylén, polypropylén, polyizobutylén, polystyrén, polyvinylchlorid, polymetylmakrylát, polyakrylonitril, polyuretány, polykarbonáty, polyamidy, polysulfóny, polyester a ich vzájomné kopolyméry. Ako ďalšie prísady, s ktorými sa môžu spolu použiť stabilizátory, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, je možno menovať nasledovné:

a/ Antioxidanty ako napríklad:

- 2,6-diterc.butyl-4-metylphenol
- 2-terc.butyl-4,6-dimetylphenol
- 2,6-dimetyl-4-alkylphenol s 1⁰ až 50 atómami uhlíka
- 2,2'-tiobis-/6-terc.butyl-4-metylphenol/

2,2'-metylénbis-/6-terc.butyl-4-metylfenol/

2,2-bis-/3-terc.butyl-4-hydroxy-5-metylbenzyl/-malónovej kyseliny dioktadecylester

1,3,5-tri-/3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl/-2,4,6-trimetylbenzén

estery³ -/3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl/-propiónovej kyseliny s oktadecanolom,
2-ethylhexynolom a pentaerytritólom.

b/ Fosfity ako napríklad:

tri-/1-fenyletylfenyl/-fosfit

3,9-di-/2-ethylhexyloxy/-2,4,8,10-tetraoxo-
3,9-difosfospiro/5,5/-undekén

trifenylfosfit

trilauryltritiofosfit

tri-/2-ethylhexyl/-fosfit

d-2. Estery substituovaných benzénových kyselín ako napríklad:

fenylsalicylát

4-terc.oktylfenylsalicylát

benzoylrezorcín

dibenzoylrezorcín

3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoovej kyseliny
2,4-diterc.butylfenylester

c/ Synergické sírne prísady ako napríklad:

estery kyseliny , - trifodipropionovej
s 2-ethylhexanolom, laurylalkoholom,
stearylalkoholom

d/ UV-stabilizátory ako napr.:

d-1. Deriváty 2-/2-hydroxyfenyl/benzotriazola ako napr.:

2-/2-hydroxy-5-metylfenyl/-benzotriazol

2-/2-hydroxy-3,5-diterc.butylfenyl/-benzotriazol

2-/2-hydroxy-3,5-diterc.butylfenyl/-5-chlórbenzotriazol

2-/2-hydroxy-3-terc.butyl-5-metylfenyl/-2-chlórbenzotriazol

d-3. Nikelnaté zlúčeniny ako napríklad:

stearát nikelnatý

2-ethylhexanoát nikelnatý

nikelnaté soli diesterov kyseliny fosforečnej
s 2-ethylhexanolom, n-oktanolom, n-dodekanolom,
n-oktadecanolom, fenolom, 4-terc.butylfenolom,
4-terc.oktylfenolom, 4-1-fenyletyl/fenolom,
2,2'-tiobis-4-/1,1,3,3-tetrametylbutyl/-feno-
lát nikelnatý ako 1:1 alebo 1:2 komplex alebo
s ďalším ligandom ako n-butylamínom, trietanol-
amínom,

dibutyliditiokarbamat nikelnatý

nikelnatá soľ monoetylésteru kyseliny 4-hydroxy-
3,5-diterc.butylbenzylfosfónovej,

acetylacetonát nikelnatý

nikelnatý komplex 1:2 4-terc.butylfenylsalicy-
látu'nikelnatá soľ kyseliny 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoovej,

d-4. Aminické stabilizátory ako napríklad:

2,2,6,6-tetrametylpiperazín,

4-stearoyloxy-2,2,6,6-tetrametyl-
piperidín

bis-/2,2,6,6-tetrametylpiperidyl/-
adipát

bis-/1,2,2,6-pentametylpiperidyl/-
adipát

bis-/2,2,6,6-tetrametylpiperidyl/-se-
bakát

- d-5. Diamidy kyseliny oxálovej ako napríklad: e/ PVC - stabilizátory ako napríklad:
- 2-etoxy-5-terc.butyl-2'-etyloxanilid a jeho zmes s 2-etoxy-2'-etyl-5,4-diterc.butylloxanilidom
- báryum-kadmium a zinočnaté stearáty, organociničité, sírne i bezsírne zlúčeniny

f/ Ostatné prísady ako napríklad:

zmäkčovadlá, mazadlá, plnivá, sedze, pigmenty, optické zjasňovadlá, antistatiká a retardéry horenia.

Zlúčeniny obecného vzorca I možno pripraviť podľa postupu popísaného vo vynáleze aut. osvedčenia č. 183 262.

Svetlostabilné polymérne zmesi, ktoré sú predmetom, vynálezu, majú vyššiu atmosférickú stabilitu, nižšiu prchavosť a sú odolnejšie voči vypieraniu detergentnými prostriedkami a organickými rozpúšťadlami ako s doteraz používanými derivátmi 2-hydroxybenzofenónu.

Ďalej uvádzané príklady objasňujú bližšie podstatu vynálezu:

Príklad 1

Pripravila sa zmes izotaktického polypropylénu so stabilizátormi v miešacej komore plastografu BRABENDER pri teplote 190 °C v atmosfére dusíka. Nestabilizovaný práškový izotaktický polypropylén s indexom izotakticity 6,81 a tevným indexom 4,29 g/10 min. Prehľad použitých stabilizátorov je uvedený v tabuľke nameraných hodnôt. Z nemiešaných zmesí sa vylišovali fólie o hrúbke 0,5 mm /teplota lisovania 260 °C, doba 10 min/, ktoré sa použili k príprave skúšobných vzoriek pre hodnotenie v Xenoteste 450. V priebehu expozície v xenoteste sa vzorky podrobovali v intervale 48 resp. 72 hodín ohýbaniu a stanovovala sa doba expozície potrebná do prelomenia /skrehnutia/ vzoriek - životnosť v xenoteste. Prehľad nameraných výsledkov je uvedený v tabuľke č. 1

Tabuľka č. 1

Číslo zmesi	Zloženie stabilizačnej zmesi vo váh. %	Životnosť v xenoteste /h/
1	Bez stabilizátora	160
2	0,2 % Tri-/1-fenyletylfenyl/fosfitu/F-1/ 0,3 % -dilauryltiocipropionátu /S-1/	644
3	0,2 % F-1 0,3 % S-1 0,3 % 2-hydroxy-4-/2-ethylhexyloxy/-5-terc.-butylbenzofenonu /UV-1/	1437
4	0,1 % 2,6-diterc.butyl-4-metylfenolu /AO-1/ 0,4 % S-1	612

Pokračovanie tabuľky č. 1

5	0,1 % AO-1 0,4 % S-1 0,3 % UV-1	1475
6	0,1 % oktaedecylesteru kyseliny - /3,5-diterc.- butyl-4-hydroxy-fenylpropionovej /AO-2/ 0,4 % S-1	664
7	0,1 % AO-2 0,4 % S-1 0,3 % 2-hydroxy-4-dodecyloxy-5-terc.butyl- benzofenónu /UV-2/	1480
8	0,2 % F-1 0,3 % S-1 0,25 % UV-1 0,25 % Stearátu nikelnatého	1850
9	0,1 % AO-2 0,4 % , -distearyltiodipropionátu 0,25 % UV-1 0,25 % Ni-komplexu 4-terc.butylfenylsalicylátu	1879
10	0,2 % F-1 0,3 % S-1 0,25 % UV-1 0,25 % 2,4-ditercbutylfenylesteru kyseliny 3,5-diterc.butyl-4-hydroxybenzoovej	3750
11	0,1 % AO-2 0,25 % UV-1 0,25 % Di-/1,2,2,6,6-pentametylpiperidyl/- esteru kyseliny adipovej	5085

Príklad 2

Rovnako pripravené zmesi z izotektického polypropylénu ako v príklade 1 sa podrobili expozícii v prírodných atmosferických podmienkach. Výsledky zhrňuje tabuľka č. 2.

Tabuľka č. 2

Číslo zmesi	Zloženie stabilizačnej zmesi /% hm./	% pôvodnej pevnosti po expozícii		
		33,2 kLy	57,6 kLy	180 kLy
1	Bez stabilizátora	18	0	0
2	0,2 % F-1 0,3 % S-1	93	26	0
3	0,2 % F-1 0,3 % S-1 0,5 % UV-1	100	100	79

Príklad 3

Pripravila sa zmes stabilizátorov s nestabilizovaným vysokotlakovým polyetylénom o tavnom indexe 2 g/10 min. Zmes sa pripravovala na dvojvalci pri teplote 120 °C /doba miešania 10 minút/. Zo zhomogenizovanej zmesi sa pripravili fólie o hrúbke 0,15 mm lisovaním v elektrickom etážovom lise pri teplote 160 °C /doba lisovania 10 minút/. Z fólií sa pripravili skúšobné telieska, ktoré sa hodnotili v Xenoteste 450 pomocou IR spektrofotometra na prírastok CO skupín. Prehľad použitých stabilizátorov a nameraných hodnôt je uvedený v tabuľke č. 3.

Číslo zmesi	Zloženie stabilizačnej zmesi /% hm./	Doba potrebná na dosiahnutie ext = 0,3 /h/
1	Nestabilizovaný	910
2	0,1 % AO-1 0,1 % F-1 0,3 % UV-1	2 100
3	0,1 % AO-1 0,1 % 4,9-di-/2-etylhexyl/-difosfitpentaeritritolu 0,3 % UV-1	3 260

Príklad 4

Zmesi suspenzného PVC so stabilizátormi po zhomogenizovaní v trecej miske sa želatinovali na dvojvalci Buzuluk 200 x 400 pri teplote 150 °C po dobu 10 minút. Z vykalandrovaných zmesí sa vylisovali platničky o hrúbke 0,5 mm pri teplote 160 °C /doba lisovania 10 minút/. Z platničiek sa pripravili skúšobné vzorky k hodnoteniu zmeny mechanických vlastností v Xenoteste 450. Prehľad hodnotených svetelných stabilizátorov a nameraných hodnôt je uvedený v tabuľke č. 4.

Základná receptúra: polymér 100 d., diizooktylfталát 50 d., di-/mono-2-etylhexylmaleinan/-dibutylciničitý 2 d-, vosk E 0,5 dielu.

Tabuľka č. 4

Číslo zmesi	UV-absorbér	Zmena po expozícii 4 117 hod. /%/	
		Pevnosť	Tažnosť
1	-	43,0	0
2	0,5 d. 2-hydroxy-4-metoxibenzofenón	66,5	28,6
3	0,5 d. UV-1	87,6	57,2

Príklad 5

Zmes suspenzného PVC so stabilizátormi sa zhomogenizovala v mixeri PRAGOMIX a želatinovala sa na elektricky vyhrievanom dvojvalci pri teplote 170 °C po dobu 5 min. Z takto pripravených zmesí sa vytiahli fólie o hrúbke 0,05 mm, ktoré sa exponovali v Xenoteste 450

a hodnotili sa na vývoj chemických zmien - nárastom karbonylových skupín /spektrofotometry/. Prehľad nameraných výsledkov je v tabuľke č. 5. Základný stabilizačný systém: suspenzný PVC 100 d., vosk E 1 d., di-/mono-2-etylhexylmaleinan/-dibutylciničitý 2 d.

Tabuľka č. 5

Číslo zmesi	UV-absorbér	Po expozícii 3 179 h. C = 0
1	-	0,285
2	0,5 d. UV-1	0,086

Príklad 6

Prchavosť samotných stabilizátorov sa stanovila ako hmotový úbytok z pohára tvaru valca pri teplote 280 °C po dobu 20 minút. Povrch stabilizátora v kelímku bol 7,065 cm², výška pohára 40 mm. Pohár bol ponorený 10 mm do vytemperovaného kúpeľa z Woodovho kovu. Navážka stabilizátora bola 1,5 g. Výsledky prchavosti sú dané v tabuľke č. 6.

Tabuľka č. 6

UV - absorbér	Prchavosť g/dm ²
2-hydroxy-4-metoxybenzofenon	14,0
2-/2-hydroxy-5-metylfenyl/benzotriazol	12,9
2-hydroxy-4-oktyloxybenzofenón	5,3
UV-1	4,5

Príklad 7

Postupom uvedeným v príklade 1 pripravené zmesi izotaktického polypropylénu sa podrobili tepelnému namáhaniu v tepovzdušnej sušiarňi pri 60 a 80 °C a sledovala sa doba / /2/, počas ktorej klesne koncentrácia UV-absorbéra v polymére na polovicu pôvodnej hodnoty. Výsledky sú zhrnuté v tabuľke č. 7.

Tabuľka č. 7

UV - absorbér	/2 /h/	
	60 °C	80 °C
2-hydroxy-4-metoxybenzofenon	22	4
2-hydroxy-4-oktyloxybenzofenon	4190	740
2-/2-hydroxy-3,5-diterc.-butylfenyl/-5-chlorbenzotriazol	2920	203
UV-1	32300	1130

Príklad 8

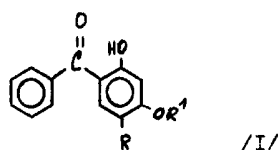
Zmesi izotaktického polypropylénu, pripravené rovnako ako je uvedené v príklade 1 sa podrobili namáhaniu v 90 °C teplej vode obsahujúcej 5 % detergentného prostriedku /Tix/ v prístroji na sledovanie vypierateľnosti - LINITEST /Original Hanau, NSR/. Výsledky vypierateľnosti sú zhrnuté v tabuľke č. 8.

Tabuľka č. 8

UV - absorbér /0,5 % hm/	Koncentrácia UV-absorbéra po 100 h, namáhania v li- nitate
2-hydroxy-4-(2-ethylhexylo- xy)-benzofenón	0,32
UV - 1	0,48

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Svetlostále polymérne zmesi, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 0,01 až 5,0 % hmotnostných zlúčeniny obecného vzorca I



kde R je normálny alebo rozvetvený alkyl s 1 - 18 atómami uhlíka, cyklohexyl, metyl-
cyklohexyl a R¹ je vodík alebo normálny alebo rozvetvený alkyl s 1 - 18 atómami uhlíka,
prípadne 0,01 až 3,0 % hmotnostných antioxidantu vybraného z nasledovných skupín:
substituovaný fenol, substituovaný triarylfosfit, estery 2,2-diodipropionovej kyseliny
s alifatickými alkoholmi,

prípadne 0,01 až 2,5 % hmotnostných kostabilizátora vybraného z nasledovných sku-
pín: substituovaný 2-(2-hydroxyfenyl)-benzotriazol, substituované fenylestery benzoových
kyselín, nikelnaté soli a komplexy organických ligandov, substituované 2,2,6,6-tetrame-
tylpiperidíny, substituované diamidy kyseliny oxálovej, substituované 2,2,6,6-tetrametyl-
piperazíny, pričom zvyšok do 100 % tvorí organický polymér zvolený zo skupiny zahrňujúcej
nízko a vysokohustotný polyetylén, polypropylén, polyizobutylén, polystyrén, polyvinyl-
chlorid, polymetylmetakrylát, polyakrylonitril, polyuretány, polykarbonáty, polyamidy,
polysulfóny, polyestery a ich vzájomné kopolyméry.

2. Svetlostále polymérne zmesi podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že ako zlúčeninu obec-
ného vzorca I obsahujú zlúčeninu, kde R je terc.butyl, 1,1,3,3-tetrametylbutyl, cyklo-
hexyl, a R¹ je metyl, etyl, n-butyl, n-oktyl, 2-ethylhexyl, n-dodecyl, n-oktadecyl a
organický polymér je polypropylén, polyetylén, polyvinylchlorid a polystyrén.