



**ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY**

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 02 02 79

(21) PV 730-79

(40) Zverejnené 31 07 80

(45) Vydané 01 12 83

(51) Int. Cl. ³ C 08 L 23/00
C 08 K 5/34

(75)
Autor vynálezu

DURMIS JÚLIUS ing., CSc., BRATISLAVA
ČAUČÍK PAVOL ing.,
KARVAŠ MILAN ing., CSc.,
MAŠEK JÁN ing, BRATISLAVA
CAPULIAK JOZEF ing.,

SAMUHELOVÁ ZUZANA ing., SVIT,
PÁC JIŘÍ ing., CSc. a
RYŠAVÝ DRAHOŠ ing., CSc., BRNO

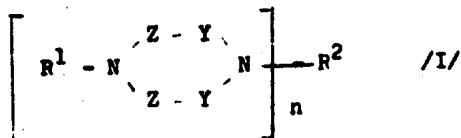
(54) Polyolefiny odolné voči atmosferickým vplyvom

1

Polymérne materiály a najmä polyolefíny podliehajú v prípade ich použitia v prírodných atmosferických podmienkach degradatívnym procesom a ich pôvodné výhodné fyzikálno-chemické a mechanické vlastnosti sa strácajú. Degradáciu spôsobuje slnečné svetlo a teplo, vzdušný kyslík, plynne priemyselné exhaláty a podobne. Na spomalenie degradatívnych procesov sa v praxi doteraz používajú deriváty 2-hydroxybenzofenónu, prípadne 2-/2-hydroxyfenyl/benzotriazolu a niekoľko ďalších menej rozšírených typov, ako prísady k polyolefínom.

Sú už popísané nové deriváty piperazínu, u ktorých sa teraz zistilo, že po pridaní do polyolefínov, spôsobujú vynikajúcu odolnosť týchto polymérov voči atmosferickým vplyvom.

Podstatou vynálezu sú polyolefíny, ktoré obsahujú 0,01 až 2 % na váhu polyméru zlúčeniny obecného vzorca I



kde n je 1 alebo 2, R^1 je alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, R^2 ak n je 1 je H, alebo normálny, alebo rozvetvený alkyl s 1 až 18 atómami uhlíka, benzyl, benzoyl,

2-hydroxybenzoyl, 3,5-dimetyl-4-hydroxybenzoyl, 3,5-ditercbutyl-4-hydroxybenzoyl, ak n je

287 832

2 je R^2 alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka, alebo skupina $-OCOXCO-$, kde X je alkylén s 1 až 10 atómami uhlíka alebo 1,2-, 1,3-, 1,4-fenylén; Y je $-CH_2-$ alebo $-CO-$; Z je $/CH_3/2C<$ alebo 

Polyolefíny, obsahujúce látky obecného vzorca I sa vyznačujú mimoriadne vysokou odolnosťou voči atmosferickým vplyvom, ako je slnečné žiarenie, teplo, dažď, prach a plynné priemyselné exhaláty. Ich odolnosť niekoľkonásobne prevyšuje odolnosť doteraz známych a v praxi používaných zmesí. Je možné ich preto použiť všade tam, kde sa vyžaduje vysoká stabilita voči poveternostným vplyvom alebo slnečnému žiareniu. Okrem toho sa táto polymérna zmes vyznačuje farebnou stálosťou, či už pri tepelnom namáhaní až do 300 °C, alebo i pri vypieraní vodou pri 90 °C.

Na chránenie zmesi pri tepelnom spracovaní je účelné k nej pridať niektorý z anti-oxidantov, ako sú napr. fenolické antioxidanty, fosfitové antioxidanty, estery kyseliny tioldipropionovej, aminické antioxidanty, dialkyldisulfidy a pod., alebo ich vzájomné kombinácie. Najvýhodnejšie sú však fenolické a fosfitové antioxidanty.

Koncentrácia jednotlivých zlúčenín v polymérnej zmesi sa volí podľa účelu aplikácie od požadovaného stupňa stability finálneho výrobku.

Pri príprave polyolefínov odolných proti atmosferickému starnutiu, ktoré sú predmetom tohto vynálezu, je možné zlúčeniny obecného vzorca I pridávať do polyméru ktorýmkoľvek známym spôsobom ako napr. dávkovaním vopred pripraveného "masterbatchu" pred tepelným spracovaním polyméru, dávkovacím čerpadlom do taveniny polyméru, impregnáciou prášku polyméru roztokom zlúčenín obecného vzorca I, následným vysušením rozpúšťadla a ďalším tepelným spracovaním.

Polyolefíny, ktoré sú predmetom vynálezu sa môžu ďalej tepelne spracovať ktorýmkoľvek z bežne používaných spôsobov spracovania plastov, ako napr. hnetením, vytlačovaním alebo vyfukovaním bez toho, aby sa znížila ich atmosferická stabilita. Zmes je možné spracovať i pri teplote 300 °C, ktorá sa môže vyskytnúť napr. v technológiach výroby polypropylénových vlákien.

Polymér použitý v predmetných zmesích môže byť ktorýkoľvek polyolefín, alebo jeho kopolymér ako napr. polyetylén nízkotlakový, polyetylén vysokotlakový, polypropylén, polystyrén a podobne.

Následujúce príklady ukazujú názorne účinnosť polymérnych zmesí, ktoré sú predmetom vynálezu v urýchlených i prírodných atmosferických testoch bez toho, aby ohrozovali podstatu vynálezu.

Príklad 1

Boli pripravené zmesi polypropylénu so stabilizátormi. K príprave zmesi sa použil nestabilizovaný polypropylén s tavným indexom 8,2 g/10 min /230 °C/. Prehľad použitých svetelných stabilizátorov je uvedený v tab. 1. Ako základný stabilizačný systém sa použila kombinácia 0,1 % 3,5-ditercbutyl-4-hydroxyfenyl-oktadecylpropionátu a 0,15 stearátu Ca.

Tabuľka č. 1

Pokles pevnosti polypropylénovej zmesi v poveternostnom starnutí
/vyjadrené v % pôv. pevnosti/

Č.	Hodnotený systém	% - pôvodnej pevnosti po expo- zícii glob. žiarenia / KJ/				
		120	250	500	750	1000
1.	Bez prídavku stab.	20	-	-	-	-
2.	0,3 % 2-hydroxy-4-oktyl-oxybenzofenónu	100	95	78	70	40
3.	0,15 % Ni-stabilizáto- ru, 0,15 % 2-hydroxy- -4-oktyl-oxybenzofenónu	100	100	95	81	75
4.	0,3 % 7,15-dimetyl- 7,15-diazadispiro- /5,1,5,3/-hexadekánu	100	100	100	100	100

Príklad 2

Spôsobom uvedeným v príklade 1 sa pripravili zmesi polyméru so stabilizátormi. Ako základný stabilizačný systém sa použila kombinácia 0,1 hm % 3,5-ditercbutyl-4-hydroxyfe-nyl-oktadecylpropionátu s 0,15 % stearátu vápenatého. Svetelné stabilizátory sa dávkovali v množstve 0,3 hm % na váhu polyméru. Pripravené vzorky zmesi vo forme fólií o hrúbke 0,15 mm sa vystavili na urýchlené starnutie v Xenoteste 450 za nasledovných podmienok; teplota na čiernom paneli 45 °C, relat. vlhkosť 60-65 %, cyklus; 170 min. chôď za sucha, 10 min. sprchovanie, beh s otáčkami. V pravidelných časových intervaloch sa odoberali vzorky, u ktorých sa meral na IR-spektrofotometri prírastok CO skupín.

Prehľad použitých UV stabilizátorov a nameraných hodnôt je uvedený v tab. 2, ako doby potrebné k stúpnutiu extinkčného koeficientu ΔExt na hodnotu 0,1.

Tabuľka č. 2

Vývoj karbonylových skupín polypropylénových
zmesí v xenoteste

Použitý stabilizátor UV	Doba /h./ potrebná k stúpnutiu ΔExt na hodn. 0,1
Nestabilizovaný polymér	160
Bez svetelného stabilizátora	600
2-hydroxy-4-oktyloxybenzofenón	1580
7,15-dimetyl-7,15-diazadispiro- /5,1,5,3/-hexadekán	4050
7-metyl-15-stearyl-7,15-diazadi- spiro/5,1,5,3/-hexadekán	4300
7,7'-dimetyl-15,15'-tetrametylén- di-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/-hexadekán	4300
7-metyl-15-oktyl-7,15-diazadispiro- /5,1,5,3/-hexadekán-14,16-dion	4000
15-benzyl-7-metyl-7,15-diazadispiro- /5,1,5,3/-hexadekán	4040

Príklad 3

Zo zmesí, ktoré sa pripravili spôsobom uvedeným v príklade 2 sa pripravili telieska, aké sa používajú na stanovenie mechanických vlastností: dĺžka teliesok 50 mm, hrúbka 0,5 mm, šírka pracovnej časti 4 mm. Telieska sa vystavili expozícii v xenoteste za podmienok uvedených v príklade 2. U exponovaných vzoriek sa zisťovala doba do skrehnutia a prelomenia tým spôsobom, že sa vzorky v pravidelných intervaloch /50, resp. 72 hod./ ohýbali o 180 °. Sledovanie sa robilo na 5 paralelných vzorkách z každej zmesi. Prehľad sledovaných zmesí a nameraných výsledkov je uvedený v tab.3.3.

Tabuľka č. 3 Doba do skrehnutia polypropylénových zmesí v xenoteste

Použitý stabilizátor	Doba do prelomenia /hod./
Bez svetelného stabilizátora	760
Nestabilizovaný polymér	200
2-hydroxy-4-oktyloxybenzofenón	2400
7,15-dimetyl-7,15-diazadispiro- /5,1,5,3/-hexadekán	6205
7-metyl-15-stearoyl-7,15-diazadispiro- /5,1,5,3/-hexadekán	6190
7,7'-dimetyl-15,15'-tetrametyléndi- spiro/5,1,5,3/-hexadekán-14,16-dion	5774
15-benzyl-7-metyl-7,15-diazadispiro- /5,1,5,3/-hexadekán	5800

Príklad 4

Zmesi uvedené v príklade 2 sa hodnotili aj z hľadiska zmeny farby po tepelnom namáhaní v lise a po praní v teplej vode. Vzorky namáhané v lise sa podrobili 10 min. lisovaniu pri t. 260 °C a tieto vzorky sa opätovne lisovali 10 min. pri 300 °C. Pranie v teplej vode sa robilo pri teplote vody 90 °C, doba prania 50 h. Vzorky sa po namáhaní podrobili meraniu na leukometri fy Zeiss, pri použití modrého filtra namerané reflexné koeficienty R f M sú uvedené v tab. 4.

Tabuľka č. 4

Použitý UV-stabilizátor	R f M		Po liniteste
	Po lisovaní 260 °C	300 °C	
Nestabilizovaný polymér	65,4	62,8	61,5
Bez svetelného stabilizátora	66,2	64,6	63,2
2-hydroxy-4-oktyloxybenzofenón	65,9	63,5	62,7
7,15-dimetyl-7,15-dispiro-/5,1,5,3/-hexadekán	68,9	68,8	68,3
7,7'-dimetyl-15,15'-tetrametylén-di-7,15- diazadispiro/5,1,5,3/-hexadekán	68,9	68,8	68,3
7-metyl-15-oktyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/- hexadekán-14,16-dion	68,9	67,5	67,2
15-benzyl-7-metyl-7,15-diazadispiro/5,1,5,3/- hexadekán	68,7	67,8	69,5

- P R E D M E T V Y N Á L E Z U