

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1428/83

(51) Int.Cl.6

C 08 K 5/13

(22) Indleveringsdag: 29 mar 1983

C 08 L 23/06

(41) Alm. tilgængelig: 06 okt 1983

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 09 okt 1995

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 05 apr 1982 FR 8206014

(73) Patenthaver: *SOLVAY; Rue du Prince Albert 33; 1050 Bruxelles, BE

(72) Opfinder: Jean-Jacques *Ruelle; BE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Komposition stabiliseret mod oxidativ nedbrydning indeholdende en alfa-olefinpolymer og en phenolgruppeholdig primær antioxidant

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1428-83

α -Olefinpolymere eksempelvis baseret på ethylen stabiliseres mod oxidativ nedbrydning med en primær antioxidant valgt blandt alkylerede mono-, bis- og thiobisphenoler, en sekundær antioxidant valgt blandt phenolgruppeholdige polyestere og eventuelt en tertiær antioxidant valgt blandt thioestere og organiske phosphiter og som stabilisator et calciumsalt af en mættet, alifatisk monocarboxylsyre.

De derved opnåede polymere materialer udviser dog langtidsmodstanddygtighed over for oxidative og termiske påvirkninger, der normalt medfører gulfarvning.

Den foreliggende opfindelse angår α -olefinpolymere, der er stabiliseret mod oxidativ nedbrydning. Opfindelsen angår især polymere baseret på ethylen, som er stabiliseret mod oxidativ nedbrydning med en phenolgrupp持holdig, primær antioxidant.

Det er velkendt, at alle polyolefiner udviser den ulempe, at de nedbrydes af oxidations-fænomener, som fremskyndes under indvirkning af forskellige faktorer, især under de varmebehandlinger, som medføres af polymerernes anvendelse. Denne nedbrydning medfører en forøgelse af farven og en formindskelse af de mekaniske egenskaber af sådanne genstande, som er dannet ud fra disse polyolefiner.

For at imødegå denne ulempe inkorporerer man i de polymere stabilisatorer, der betegnes som primær antioxidant, og som hyppigst er phenolgrupp持holdige antioxidant valgt blandt alkylerede mono-, bis- og thiobisphenoler, som på effektiv måde modvirker den termiske nedbrydning af den polymere under anvendelsen deraf.

Disse primære antioxidant har dog ofte den ulempe, at de er for flygtige, og at de hurtigt fjernes fra den polymere ved fordampning under fremstilling af sådanne genstande, der dannes ud fra de stabiliserede polymerer. Det er derfor blevet sædvane samtidig at anvende mindst en sekundær antioxidant, som ikke fjernes ved fordampning, og som sikrer den polymeres stabilisering over for langtids oxidativ nedbrydning.

Sædvanlige sekundære antioxidant, der hyppigst indvirker på synagistisk måde med de primære antioxidant, er f.eks. thioestere, hyppigst thiodipropionsyrederivater, og organiske phosphitter, hyppigst aromatiske phosphitter.

En anden hyppigt forekommende ulempe knyttet til phenol-
gruppeholdige, primære antioxidant, især til bispheno-
ler, består i den uønskede farvning, som de påfører polyo-
lefinerne. Dette problem, som man indtil nu ikke har fun-
5 det nogen tilfredsstillende løsning på, har især årsag i
dannelsen af farvede komplekser mellem disse antioxidant
og metallerivater stammende fra de katalysatorer, der an-
vendes ved polymerisationen, og som forbliver i form af
restindhold i den polymere, samt indbyrdes reaktion mellem
10 disse antioxidant og andre konventionelle additiver for
olefiner, såsom antistatiske midler.

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte stabili-
serede kompositioner, som indeholder en α -olefinpolymer og
15 en phenolgruppeholdig primær antioxidant, og som ikke des-
to mindre ikke udviser de oven for nævnte ulemper med hen-
syn til uønsket farvning.

Opfindelsen angår kompositioner stabiliseret mod oxidativ
20 nedbrydning indeholdende en α -olefinpolymer og en phenol-
gruppeholdig primær antioxidant valgt blandt alkylerede
mono-, bis- og thiobisphenoler, og som er ejendommelige
ved, at de samtidig indeholder en sekundær antioxidant
valgt blandt phenolgruppeholdige polyestere afledt af en
25 polyfunktionel alifatisk eller aromatisk carboxylsyre og
en alkyleret polyphenol.

Den i kompositionerne ifølge opfindelsen anvendte phenol-
gruppeholdige primær antioxidant er valgt blandt alkylere-
30 de mono-, bis- og thiobisphenoler. Man kan som eksempler
på alkylerede monophenoler nævnte 2,6-di-tert.-butyl-p-
cresol og n-octadecyl-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-
propionat. Man kan som eksempler på alkylerede bis-
phenoler nævne 2,2'-methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-

phenol) og di-(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritol. Man kan som eksempler på alkylerede thio-bisphenoler nævne 4,4'-thiobis-6-tert.-butyl-m-cresol, 4,4'-thiobis-6-tert.-butyl-o-cresol og thiodiethylen-bis-
5 (3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy)-hydrocinnamat. Man foretrækker blandt de ovenfor anførte phenolgruppelholdige antioxidant alkylerede bisphenoler, og blandt disse sidstnævnte især 2,2'-methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), som forener en ikke overdreven flygtighed med gode
10 stabiliseringssegenskaber under anvendelsen i den polymere. Sidstnævnte er dog også den phenolgruppelholdige primære antioxidant, som, når den anvendes alene, tilfører polyolefinerne den højeste grad af farvning. Anvendelsen af flere forskellige primære phenolgruppelholdige antioxidant
15 ter indgår ligeledes i den foreliggende opfindelse.

Den i kompositionerne ifølge opfindelsen anvendte sekundære antioxidant er valgt blandt phenolgruppelholdige polyester. Med udtrykket phenolgruppelholdige polyester forstås forbindelser afledt af en polyfunktionel alifatisk eller aromatisk carboxylsyre og en alkyleret polyphenol. Den polyfunktionelle carboxylsyre er fortrinsvis en aromatisk dicarboxylsyre, såsom terephthalsyre. Den alkylerede phenol er fortrinsvis en alkyleret bisphenol. Særligt
20 foretrukket er 2,2'-methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol)-terephthalat. Denne opnås i almindelighed ved om-sætning mellem terephthalsyredichlorid og et overskud af 2,2'-methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol).

30 Ifølge en foretrukken variant af opfindelsen indeholder de stabiliserede kompositioner ifølge opfindelsen yderligere en tertiær antioxidant, der er valgt blandt thioestere og organiske fosfitter. Anvendelige thioestere er på den ene side alifatiske estere af thiodipropionsyre og på den an-

- den side estere afledt af alifatiske polyoler og alkylthiopropionsyre. Som eksempler på alifatiske estere af thiodipropionsyre kan nævnes dilauryl-, distearyl- og dimyristyl-thiodipropionater. Som eksempler på estere afledt af
- 5 alifatiske polyoler og alkylthiodipropionsyre kan nævnes octamethylen-bis-(3-dodecylthiopropionat), bis-(ethylen-3-octadecyldithiopropionat)-sulfid og pentaerythritol-tetrakis-(3-thiododecylpropionat).
- 10 De organiske fosfitter der er anvendelige som tertiære antioxidant, er på den ene side trial kyl- og trial kyl-arylphosfitterne og på den anden side cycliske diphosfitter afledt af pentaerythritol. Man kan som eksempler på trial kyl- og trial kylarylphosfitter nævne trinonyl-, tri-
- 15 (nonylphenyl)- og tri[(2,4-di-tert.-butyl-5-methyl)phenyl]phosfitter. Man kan som eksempel på cycliske diphosfitter afledt af pentaerythritol nævne diphosfittet af distearyl pentaerythritol.
- 20 Man foretrækker blandt de ovenfor nævnte tertiære antioxidant estere afledt af alifatiske polyoler og alkylthiodipropionsyre, og blandt disse foretrækker man især pentaerythritol-tetrakis-(3-thiododecylpropionat).
- 25 Ved en anden foretrukken variant af opfindelsen indeholder kompositionerne, der er stabiliseret ifølge opfindelsen, ud over de ovenfor nævnte oxidanter et stabiliseringsmiddel, som er et calciumsalt af en mættet, alifatisk monocarboxylsyre. Man kan som eksempler på sådanne salte nævne
- 30 stearater, palmitater og 2-ethylhexanoater. Det foretrukne salt er calciumstearat, eftersom det på mest effektiv måde bidrager til at modvirke opståen af farvninger i forbindelser, der er stabiliseret ifølge opfindelsen. De primære, sekundære og tertiære antioxidant, såvel som den

eventuelle stabiliserende forbindelse, anvendes i sædvanlige doseringer for stabilisatorer. Sådanne doseringer er sædvanligvis på mellem 0,001 og 10 vægt-% af de α -olefinpolymere, som indgår i blandingen, fortrinsvis mellem
5 0,005 og 5%, især imellem 0,01 og 0,5%.

De α -olefinpolymere, som indgår i kompositionerne ifølge opfindelsen, er sådanne polymere, som indeholder mindst 50 molprocent, fortrinsvis mindst 75 molprocent olefiner med
10 endestillet umættethed, hvori molekylet indeholder 2 til 18, fortrinsvis 2 til 6 carbonatomer, såsom ethylen, propylen, buten-1, penten-1, methylbuten-1, hexen-1, 3- og 4-methylpenten-1 og vinylcyclohexen. Det drejer sig fortrinsvis om homopolymere af sådanne α -olefiner eller af
15 copolymere af disse α -olefiner indbyrdes eller med diolefiner indeholdende 4 til 18 carbonatomer, såsom ikke konjugerede alifatiske diolefiner, såsom f.eks. hexadien-1,4- eller sådanne som alicycliske diolefiner indeholdende en endocyclisk bro såsom f.eks. dicyclopentadien. Man opnår
20 de bedste resultater med polymere af denne art indeholdende mindst 90 molprocent, fortrinsvis mindst 95 molprocent ethylen.

Kompositionerne stabiliseret ifølge opfindelsen kan ligeledes være baseret på blandinger af to eller flere af sådanne polymere, som er beskrevet ovenfor.

De anvendelige polymere kan fremstilles ved kendte polymerisationsfremgangsmåder for α -olefiner, især ved lavtryksfremgangsmåder. Ethylenpolymere kan især være fremstillet
30 i nærvær af superaktive katalysatorsystemer baseret på organometalforbindelser og på bestanddele opnået ved den kemiske omsætning mellem magnesiumforbindelser og titanforbindelser. De opnåede polymere indeholder takket være dis-

se superaktive katalysatorsystemer i almindelighed mindre end 100 ppm (parts pr. million) og hyppigst endog mindre end 50 ppm titan i form af derivater stammende fra disse bestanddele, uden at det har været nødvendig at undergå en

5 særlig oprensningsbehandling efter polymerisationen.

De stabiliserede kompositioner ifølge opfindelsen kan ud over den polymere, de primære, sekundære og eventuel tertiære antioxidanter såvel som et eventuelt stabiliserings-

10 middel indeholde andre sædvanlige additiver såsom f.eks. andre antioxidanter, såsom petrakisphenoler, aminer, andre polymere, armeringsmidler, pigmenter, smøremidler, fyldstoffer, antistatiske midler etc.

15 Man kan inkorporere de primære og sekundære antioxidanter såvel som de øvrige additiver i den polymere på en hvilken som helst velkendt måde, f.eks. ved at imprægnere den polymere i pulverform eller i granulatform ved hjælp af en opløsning af antioxidanter eller ved at blande en opløs-

20 ning eller suspension af den polymere med en opløsning af antioxidanterne. Inkorporeringen kan f.eks. gennemføres enten i en blandemaskine eller i en formalingsmaskine, hvori opløsningsmidler afdampes, eller ved æltning over opvarmede valser eller ved ekstrudering af en blanding af

25 den polymere og den stabiliserende komposition.

De stabiliserede kompositioner ifølge opfindelsen er egnet til at anvendes ved en hvilken som helst klassisk plastmaterialebearbejdningsfremgangsmåde især ved ekstruder-

30 dering. Disse blandinger egner sig til fremstilling af folier, film, bånd, fibre og tråde, sprøjttestøbte genstande og hule legemer især til rør og tynde rør.

De stabiliserede kompositioner ifølge opfindelsen udviser udover deres fremragende modstandsdygtighed overfor podning en fremragende modstandsdygtighed overfor langtids oxidativ nedbrydning, hvorved de derved fremstillede genstande har en fremragende modstandsdygtighed overfor revnedannelse under spændinger.

Opfindelsen belyses ved følgende eksempel.

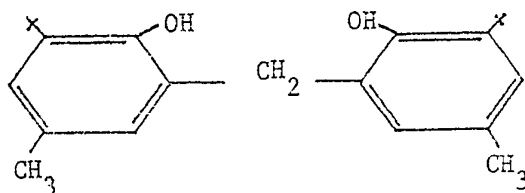
10 EKSEMPEL

Man fremstiller en stabiliseret blanding ved sammenblanding i tør tilstand af følgende bestanddele:

15 - 100 vægtdele af en ethylenpolymer, der markedsføres af firmaet "SOLVAY & CIE" under betegnelsen "ELTEX B 4002 P":

- 0,01 vægtdel 2,2'-methylen-bis-4-methyl-6-tert.-butylphenol)

20

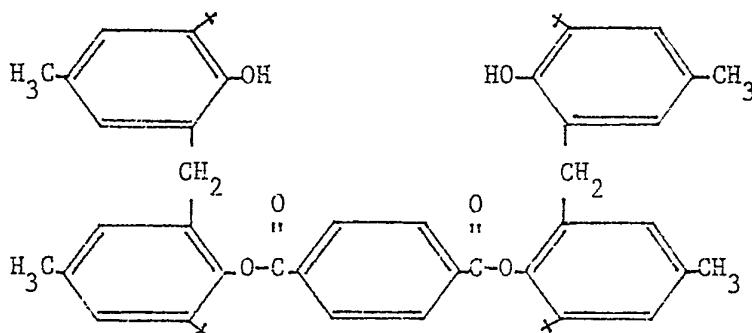


25

der markedsføres af firmaet "Société Francaise d'Organo-synthèse" under betegnelsen MBP 5;

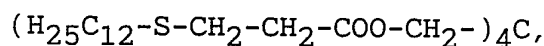
30 - 0,02 vægtdele 2,2'-methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenyl)-terephthalat

5



som markedsføres af firmaet "Société Française d'Organo-synthèse" under betegnelsen HPM 12;

- 10 - 0,03 vægtdele pentaerythritol-tetrakis-(3-thio-dodecyl-propionat)



- 15 der markedsføres af firmaet "Shipro Kasei Kaisha" under betegnelsen "SEENOX 412 S";

- 0,2 vægtdele calciumstearat.

- 20 Denne blanding (i det følgende betegnet som blanding 1) granuleres ved 220 °C i en enkelt skruet ekstruder under nitrogen-beskyttelse.

- 25 Til bedømmelse af den udstrækning, hvori blandingen 1 er blevet farvet (gulning) ved afslutningen af granuleringen deraf, har man underkastet granulat af denne blanding en måling af gulhedsindeks (i overensstemmelse med normen ASTM D 1925-70T).

- 30 I efterfølgende tabel er anført de målte resultater såvel som til sammenligning resultatet af målinger:

- af gulhedsindeks på den polymere uden additiver (ikke granuleret);
- gulhedsindeks af den polymere, hvortil alene er sat 0,01 vægtprocent af ovennævnte produkt MBP 5 (forbindelsen 2R);
- gulhedsindeks for den polymere, hvortil er sat 0,01 vægtprocent af ovennævnte produkt MBP 5, 0,03 vægtprocent af ovennævnte produkt "SEENOX 412 S" samt 0,2 vægtprocent calciumstearat (blanding 3R).

TABEL

Blanding	Polymer uden Additiver	Blanding 1 iflg. opfindelsen	Blanding 2R sammenligning	Blanding 3R sammenligning
Gulhedsindeks	-9,7	-8	+11,1	-6,6

Af disse resultater fremgår, at alene forbindelsen ifølge opfindelsen (blanding 1) fører til bevaring af en farvning, der er praktisk talt identisk med udgangsfarven; en forbindelse, som kun indeholder produktet MBP 5 som phenolgruppeholdig primær oxidant (blanding 2R) er kraftig gulfarvet allerede ved udgangen af granuleringstrinnet; og endelig lykkes det heller ikke for en blanding, som ikke indeholder phenolgruppeholdig polyester som sekundær anti-oxidant i overensstemmelse med opfindelsen (blanding 3R) at bevare sin udgangsfarve.

P a t e n t k r a v :

1. Komposition stabiliseret mod oxidativ nedbrydning inde-
5 holdende en α -olefinpolymer og en phenolgrupp持holdig primær antioxidant valgt blandt alkylerede mono-, bis- og thiobisphenoler, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere indeholder en sekundær antioxidant valgt blandt phenolgrupp持holdige polyestere afledt af en polyfunktional
10 alifatisk eller aromatisk carboxylsyre og en alkyleret polyphenol.
2. Komposition ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den sekundære antioxidant er valgt blandt phenolgrupp持holdige polyestere afledt af en aromatisk dicarboxylsyre
15 og en alkyleret bisphenol.
3. Komposition ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den sekundære antioxidant er 2,2'-methylen-bis-(4-
20 methyl-6-tert.-butylphenol)-terephthalat.
4. Komposition ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere indeholder en tertiær antioxidant valgt blandt thioestere og organiske phosphit-
25 ter.
5. Komposition ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den tertiære antioxidant er pentaeryl-thritol-tetrakis-
30 3-thiododecylpropionat).
6. Komposition ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere indeholder et calcium-salt af en mættet, alifatisk monocarboxylsyre.

7. Komposition ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved,
at calciumsaltet af en mættet, alifatisk monocarboxylsyre
er calciumstearat.
- 5 8. Komposition ifølge ethvert af kravene 1-7, k e n d e -
t e g n e t ved, at den indgående, phenolgruppelholdige,
primære antioxidant er en bisphenol.
9. Komposition ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved,
10 at den phenolgruppelholdige, primære antioxidant er 2,2'-
methylen-bis-(4-methyl-6-tert.butylphenol).
10. Komposition ifølge ethvert af kravene 1-9, k e n d e -
t e g n e t ved, at den pågældende α -olefinpolymere er en
15 polymer indeholdende mindst 90 mol-procent ethylen.