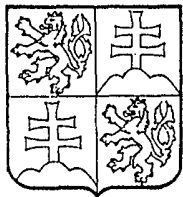


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

271 979

(21) PV 7927-88.D
(22) Prihlásené 02 12 88

(40) Zverejnené 14 03 90
(45) Vydané 23 09 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵

C 08 K 5/52

C 08 K 5/17

(75) Autor vynálezu HUMPLÍK ANTONÍN ing.,
MALÁ LUDMILA,
SOBOLÍČ TOMÁŠ ing., BRATISLAVA

(54) Prostriedok so zvýšenou odolnosťou proti
hydrolýze na stabilizáciu polymérov

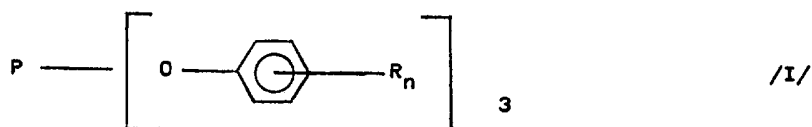
(57) Riešenie sa týka prostriedku so zvýšenou odolnosťou proti hydrolýze na stabilizáciu polymérov, pozostávajúceho z jedného alebo viacerých tris /aralkyl fenyl/ fosfitov ako účinnej látky a terciárneho amínu v množstve 0,1 až 5,0 % hmot. ako inhibítora hydrolýzy účinnej látky.
Riešenie je možné využiť v chemickom priemysle.

Vynález sa týka prostriedku so zvýšenou odolnosťou proti hydrolýze na stabilizáciu polymérov, pozostávajúceho z tris (aralkylfenyl) fosfitu ako účinnej látky a z inhibítora jej hydrolýzy.

Vzrastajúce nároky na ochranu polymerných materiálov a substrátov proti termooxidácii degradácii pri ich spracovaní, skladovaní a eksploatacii sa v súčasnosti zabezpečuje niekoľkými typmi stabilizátorov. Jednou z najvýznamnejších skupín účinných stabilizátorov pre syntetické polyméry sú organické fosfity, z ktorých sa do centra pozornosti praxe dostali v poslednej dobe najmä di- a tris- (substituované) estery kyseliny fosforitej. Tieto zlúčeniny sú kvapalné látky, vhodné najmä na stabilizáciu syntetických kaučukov, polyolefínov, vinylových polymérov, styrenových polymérov a pod. Ich spoločnou nevýhodou je tendencia absorbovať vzdušnú vlhkosť pri skladovaní, transporte a manipulácii, čo vedie k ich hydrolýze a tým aj k znižovaniu ich stabilizačnej účinnosti. Aj keď uvedené nežiadúce procesy nie sú tak výrazné ako napr. u tuhých fosfitov na báze pentaerytritolu v dôsledku menšej styčnej plochy na jednotku hmotnosti, je problém hydrolýzy závažný, nakoľko následkom hydrolýzy dochádza okrem poklesu stabilizačnej účinnosti v priamej závislosti od naadsorbovaného množstva vody aj k nežiadúcim zmenám fyzikálno-chemických vlastností, pretože pôvodne iskrivo žltohnedá, číra kvapalina sa mliečne kalí a v závislosti od množstva absorbovanej vody až hnedne, pričom sa výrazne mení jedna zo základných vlastností - číslo kyslosti. Spomenuté faktory sa veľmi negatívne prejavujú najmä pri príprave vodných emulzií fosfitových stabilizátorov pri výrobe nesfarbujuúcich syntetických kaučukov : čiastočne zhydrolyzovaný fosfit v štádiu emulzie úplne hydrolyzuje, nevratne sa rozpadáva a tým prestáva plniť funkciu stabilizátora vyrábaného kaučuku. Z uvedeného je zrejmé, že problém hydrolytickej stability kvapalných fosfitov je problémom závažným.

Z praxe a odbornej literatúry sú známe viaceré spôsoby ochrany najmä jednoduchých kvapalných organických fosfitov proti hydrolýze vzdušnou vlhkosťou. Jedným z nich je ochrana produktu proti vzdušnej vlhkosti tak, že sa tento skladuje, transportuje a spracováva v suchej atmosfére, resp. v atmosfére inertného plynu. Táto ochrana je však nákladná a nie vždy dostatočne účinná. Účinnejším spôsobom stabilizácie fosfitov proti hydrolýze je prídanie vhodného aditíva, schopného inhibovať absorpciu vzdušnej vlhkosti. Z priemyselnej praxe je známa stabilizácia nízkomolekulových kvapalných fosfitov prídavkom oxidu horečnatého alebo príbuzných látok, ktoré však počas skladovania vypadávajú vo forme usadeniny a tým prestávajú plniť svoju funkciu. Nízkomolekulové fosfity je možné stabilizovať proti účinkom vlhkosti i pomocou niektorých dusíkatých zlúčenín (US 3 553 298, US 3 703 496). Známe je tiež použitie cyklických nízkomolekulových oxidov ako napr. etylénoxid, propylénoxid, viacej však ako lapačov voľného chlorovodíka z procesu prípravy. V JP 52 225 (1977) je opísaná stabilizácia organických trifosfitov prídavkom kovových karboxylátov, zatiaľ čo v JP 51 37136 (1976) sú opísané kombinácie tuhých organických fosfitov s nízkomolekulovým polyolefínom alebo s vyšším ketónom a v JP 54 097 588(1979) s esterami, odvodenými od tetrametylpiperidínolu. Z dostupnej literatúry nie je známy žiadny spôsob zvýšenia odolnosti proti hydrolýze tris/aralkylfenyl/ fosfitov, ktoré predstavujú prakticky najnovšiu vysokoúčinnú skupinu kvapalných fosfitových stabilizátorov pre polyméry (CS 226 310).

Teraz sa zistil prostriedok so zvýšenou odolnosťou proti hydrolýze, na stabilizáciu polymérov, pozostávajúci z jednej alebo viacerých zlúčenín všeobecného vzorca I



kde R je C₇ až C₉ aralkyl, pričom ak R - je C₇ až C₈ aralkyl, n je celé číslo 1 až 3 a ak R - je C₉ aralkyl, n je celé číslo 1, ako účinnej látky a z inhibítora hydrolýzy

CS 271 979 B1

účinnnej látky podľa vynálezu. Podstatou vynálezu spočíva v tom, že prostriedok obsahuje ako inhibítor hydrolýzy účinnej látky terciárny amín v množstve 0,1 až 5 % hmotnostných. Zistilo sa tiež, že je výhodné, ak účinnou látkou prostriedku podľa vynálezu je zmesný tris /1- fenyletyl fenyl/ fosfit a inhibítorom účinnej látky trietanolamín alebo hexametyléntetramín. Ako terciárny amín vo funkcii inhibítora hydrolýzy účinnej látky prostriedku podľa vynálezu možno použiť trialkylamín, trialkanolamín alebo polyalkylpolyamín.

Predmetný fosfitový stabilizátor sa aplikuje do polymérneho substrátu v množstve 0,05 až 3 % hmotnostné, pričom najlepšie výsledky sa dosahujú v koncentračnom rozsahu 0,1 až 1,5 % hmotnostných na základný polymér. Môže sa aplikovať samotný alebo v kombinácii s ďalšími prísadami ako sú antioxidanty, svetelné stabilizátory, pigmenty, plnidlá, tenzidy, antistatiká, retardéry horenia a pod.

Môže sa pridávať do polyméru priamo pri jeho výrobe alebo pri jeho spracovaní bežnými spracovateľskými postupmi. Môže sa aplikovať aj vo forme polymérnych koncentrátov. Polymérny substrát stabilizovaný prostriedkom podľa vynálezu, môže byť spracovaný extrúziou, lisovaním, válcovaním, vstrekováním, vyfukovaním a pod. na výrobky, ako sú vlákna, fólie, pásy, profily, dosky, rúrky, nánohy na vhodný podkladový substrát, vulkanizáty a pod.

Polymérom môžu byť poly-alfa-olefíny, syntetické kaučuky, polystyrény, ABS, polyvinylchlorid a pod.

Významnou prednosťou prostriedku podľa vynálezu v porovnaní so známymi kvapalnými fenylfosfitmi a s nestabilizovanou účinnou látkou je výrazne predĺžená stabilita pri ex-
pozícii v podmienkach bežnej atmosferickej vlhkosti ako aj v hraničných podmienkach vysokej relatívnej vlhkosti. Vzhľadom na vysoký stupeň potlačenia hydrolýzy účinnej látky si prostriedok podľa vynálezu dlhodobo zachováva prakticky pôvodné chemické zloženie a fyzikálno-chemické vlastnosti a tým i dobrú skladovateľnosť, manipulovateľnosť. Odolnosť proti hydrolýze si zachováva i v polymérnom substráte, ktorý takto získava dlhodobú stabilitu. Uvedené prednosti prostriedku podľa vynálezu sa výrazne prejavujú v ekonomickej aplikácii jeho účinnej látky, pretože sa významne znížia jej straty v dôsledku hydrolýzy a predĺži sa životnosť stabilizovaných polymérnych materiálov a substrátov.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

100 g zmesného fosfitu podľa všeobecného vzorca I; kde R - je /1-fenyletyl/ fenyl a n je celé číslo 1 až 3; sa zmiešalo so skúšaným inhibítorom hydrolýzy, odvážilo sa presne 5 g zmesi a vzorka sa na Petriho miske vystavila pri teplote miestnosti pôsobeniu vzduchu s konštantnou relatívnou vlhkosťou $95 \pm 2\%$ v uzavretej sklenenej skrini a periodicky sa zaznamenávalo zvýšenie hmotnosti vzorky v dôsledku absorpcie vody. Zistené hodnoty vyjadrené v hmotnostných percentách obsahuje tabuľka 1.

Tabuľka 1

Inhibítor hydrolýzy (% hmot.)	Zvýšenie hmotnosti vzorky v % po expozícii		
	48 h	120 h	168 h
---	1,4	7,5	9,8
propylén oxid : 1,5	1,2	7,1	9,5
oxid horečnatý: 1,5	1,1	5,3	6,7
triethanolamín : 0,25	0,6	4,66	5,8
1,0	0,2	0,4	0,8
3,45	0,15	0,3	0,6

Použitie terciárneho amínu výrazne zníži absorpciu vzdušnej vlhkosti vzorkom, ktorá si na rozdiel od nestabilizovanej vzorky a vzoriek stabilizovaných propylénoxidom a oxidom horečnatým zachovala takmer nezkalený vzhľad a len nepatrne zvýšenú hodnotu čísla kyslosti.

Príklad 2

100 g tris/4-kumylfenyl/ fosfitu sa zmiešalo so skúšaným inhibítorom hydrolýzy a ďalej sa postuovalo rovnako ako v príklade 1, pričom vzorky boli voľne vystavené pôsobeniu atmosferických podmienok pri teplote miestnosti. Zistené hodnoty prírastku hmotnosti vzoriek, vyjadrené v hmotnostných percentách sú uvedené v tabuľke 2.

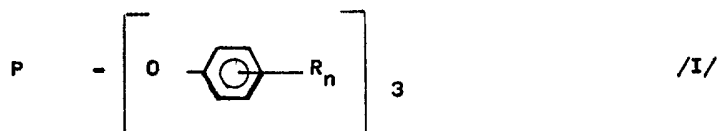
Tabuľka 2

Inhibitor hydrolýzy (% hmot.)	Zvýšenie hmotnosti vzorky v % po expozícii		
	10 dní	20 dní	30 dní
----	0,9	6,4	8,8
propylénoxid : 1,5	0,8	5,9	7,5
oxid horečnatý : 1,5	0,8	5,4	7,0
hexametylén tetramín			
: 0,25	0,1	0,4	1,3
1,0	0	0,2	0,7
2,5	0	0	0,4
4,0	0	0	0,4

Použitý terciárny amín udržal hodnoty hydrolytickej stability účinnej látky na podstatne vyššej úrovni ako v prípade nestabilizovanej vzorky a vzorky obsahujúcej propylénoxid alebo oxid horečnatý. Vysoká stabilizačná účinnosť terciárneho amínu bola potvrdená stanovením nepatrného nárastu (do 5 %) obsahu voľného 4-kumylfenolu po 30 dňovej expozícii oproti 20 až 30 % hmot. 4-kumylfenolu navyše v prípade porovnávaných inhibítorov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Prostriedok so zvýšenou odolnosťou proti hydrolýze na stabilizáciu polymérov, pozostávajúci z jednej alebo viacerých zlúčenín všeobecného vzorca I



kde R - je C₇ až C₉ aralkyl,

príčom, ak R - je C₇ až C₉ aralkyl, n je celé číslo 1 až 3

ak R - je C₉ aralkyl, n je celé číslo 1

ako účinnej látky a z inhibítora hydrolýzy účinnej látky; vyznačujúci sa tým, že ako inhibítor hydrolýzy účinnej látky obsahuje terciárny amín v množstve 0,1 až 5 % hmot.

2. Prostriedok podľa bodu 1, obsahujúci ako účinnú látku zmesný tris/(1-fenyletyl) fenyl/ fosfit, vyznačujúci sa tým, že ako inhibítor hydrolýzy účinnej látky obsahuje trietanolamín alebo hexametyléntetramín v množstve 0,1 až 5,0 % hmot.