



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

232 097

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 18 04 83

(21) (PV 2751-83)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 08 L 23/12,  
C 08 K 5/17

(40) Zverejnené 14 05 84

(45) Vydané 01 04 87

(75)  
Autor vynálezu

CITOVICKÝ PAVOL ing. CSc.,  
CHRÁSTOVÁ VIERA ing. CSc.,  
BENISKA JOZEF prof. ing. DrSc., BRATISLAVA,  
MEJZLÍK JIŘÍ ing. CSc.,  
LESNÁ MARIE RNDr. CSc.,

SEDLÁŘ JIŘÍ ing. CSc., BRNO,  
KOŠÍK MARTIN doc. ing. CSc.,  
KARVAŠ MILAN ing. CSc.,  
DURMIS JÚLIUS ing. CSc.,  
POVAŽANCOVÁ MARTA ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob stabilizácie izotaktického polypropylénu

Vynález spadajúci do odboru chémie a technológie makromolekulových látok rieši spôsob UV stabilizácie izotaktického polypropylénu. Podstata spôsobu podľa vynálezu je v tom, že ako UV stabilizátor sa použije 0,14 až 0,8 % hmotnostných sekundárnych alicyklických aminorov so stericky bráneným atómom dusíka zo skupiny zabraňujúcej látky ako 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu, dispiro (5,1,5,3)-7,15-diazohexadekán, dispiro (5,1,5,3)-14, 16-dioxo-7,15-diazahehexadekán za prítomnosti 0,1 až 0,2 % hmotnostných antioxidantov ako 2,6-ditercbutyl-4-metyl-fenol, tris-(2,4-ditercbutyl-fenyl)-fosfit, alebo tetrakis-/5- (3,5-ditercbutyl-4-hydroxyfenyl)-3-oxo-oxopentyl/metán a 0,15 % hmotnostných stearátu vápenatého.

Polymér, stabilizovaný spôsobom podľa vynálezu, môže najstí uplatnenie v zdravotníctve, potravinárstve a všade tam, kde treba obmedzovať extrakciu chemikálií z polymérov.

Vynález sa týka spôsobu stabilizácie izotaktického polypropylénu.

Pri doterajších spôsoboch stabilizácie izotaktického polypropylénu sa používajú zväčša nízkomolekulové látky, alebo polymérne materiály so zabudovaným stabilizátorom v makromolekule. Nízkomolekulové látky bývajú kvôli zníženiu prchavosti opatrené objemnými skupinami, alebo sa spájajú dve molekuly do jedného celku. Polymérne stabilizátory sa pripravujú polymerizáciou alebo kopolymerizáciou monomérov so stabilizačným účinkom, tiež polyadíciou s polykondenzáciou, alebo polyméranalogickou premenou na polyméroch. Nízkomolekulové látky majú nevýhodu v tom, že z polyméru môžu unikáť ako pri jeho spracovaní, tak i užívaní /prchanie pri spracovateľských teplotách, vyparovanie a vypieranie/. Makromolekulové materiály sú zas zväčša málo miešateľné s polypropylénom do ktorého sa zamiešajú, pričom stabilizátory zabudované do polyméru strácajú často vplyvom obmedzenej pohyblivosti značnú časť svojej aktivity.

Uvedené nevýhody možno odstrániť spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstata je v tom, že ako UV stabilizátor sa použije 0,14 až 0,28 % hmotnostných sekundárnych alicyklických amínov so stericky bráneným atómom dusíka zo skupiny zabraňujúcej látke ako 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidín, dispiro (5,1,5,3)-7,15-diazohexadekán, dispiro (5,1,5,3)-14,16-dioxo-7,15-diazahexadekán za prítomnosti 0,1 až 0,2 % hmotnostných antioxidantov ako 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol, tris-(2,4-ditercbutylfenyl)-fosfit, alebo tetrakis-/5-(3,5-ditercbutyl-4-hydroxyfenyl)-3-oxo-2-oxopentyl/metán a 0,15 % hmotnostných stearátu vápenatého.

Význam má najmä práškový polymérny materiál s fixovaným

stabilizátorom, ktorý sa pridáva ako koncentrát fixovanej látky do polyméru pred spracovaním. Ak napr. polymérny nosič obsahuje reaktívne skupiny o koncentrácii 0,1 mol/100 g, pri 90%-nej konverzii epoxidu bude koncentrát viazať 14,1 g stabilizátora 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpipeRIDínu v 100 g. Pre koncentraciu 0,14 hmotnostných % stabilizátora treba potom zamiešať do polypropylénu približne 1 % tohoto koncentráту.

Polymérny materiál ako koncentrát fixovaného stabilizátora sa pripravuje viazaním nízkomolekulových stabilizátorov na očkovaný izotaktický polypropylén obsahujúci epoxidové, alebo chlórhydrínové skupiny /viď AO č. 218 602 a AO č. 222 090. Prostredníctvom uvedených skupín možno na polymér viazať neradikálovou reakciou látky s pohyblivým vodíkom, ako amíny a kyseliny. Pokiaľ ide o látky typu Hals /sekundárne alicyklické amíny so stericky bráneným atómom dusíka/ boli fixované prostredníctvom dusíka v alicyklickom kruhu /piperazínový typ/ alebo dusíka mimo kruhu /4-amino-piperidínový typ/. Reakcia v heterogénnych podmienkach prebieha pri teplotách okolo 100 °C dostatočnou rýchlosťou, pričom sa na fixáciu môže využiť i viac než 90 % reaktívnych skupín polypropylénového nosiča.

Pri zamiešaní koncentráту stabilizátora do polypropylénu treba pracovať v optimálnych podmienkach, aby nedošlo k mechanickej deštrukcii polyméru, najmä naočkovaného na polypropylén. Doporučujú sa vyššie pracovné teploty, pri ktorých je viskozita taveniny nižšia, a kratšie časy miešania. Naviazaný stabilizátor sa z polyméru neodštiepuje ani pri teplotách vyšších, ako sú spracovateľské pre izotaktický polypropylén. termickou analýzou koncentráту sa dokázalo, že polypropylén, obsahujúci naviazaný UV stabilizátor podľa vynálezu sa tepelne rozkladá pri teplote vyššej, ako pôvodný polymér. Stabilizátor sa nedá z polyméru ani vyprať vo vode s emulgátorom, ako sa to ukázalo pri skúške v prostredí s pH = 11 pri 90 °C počas 50 hodín.

Spôsob stabilizácie polypropylénu chemicky fixovanými nízkomolekulovými látkami typu HALS je podľa vynálezu bližšie uvedený v nasledujúcich príkladoch, pričom sa len na tieto príklady neobmedzuje.

## Príklad 1

232 097

V plastografe Brabender sa zamiešalo pri 190 °C počas 10 min pod dusíkom zmes zložená z 0,43 hmotnostných dielov kopolyméru polypropylénu obsahujúceho 0,05 hmotnostných dielov naviazaného 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidínu, 0,07 hmotnostných dielov tris-/2,4-ditercbutylfenyl-/fosfitu, 0,05 hmotnostných dielov stearátu vápenatého a 35,45 hmotnostných dielov nestabilizovaného izotaktického práškového polypropylénu. Pripravená zmes sa v ďalšom vylisovala pri teplote 260 °C počas 10 min. tlakom 19,6 MPa na fólie hrúbky 0,5 mm. Pásy fólie boli umiestnené do Xenotestu 450 a v určitých časových intervaloch podrobené IČ analýze. Z grafického záznamu bola vyhodnotená indukčná perióda v hodinách, počas ktorej došlo k prírastku absorbie karboxylových skupín polypropylénu rovnou 0,3. Súčasne sa meralo 5 paralelných vzoriek a určil sa aritmetický stred indukčnej periódy. Za rovnakých podmienok sa v Xenoteste podrobili skúške i referenčné vzorky neobsahujúce fixovaný UV stabilizátor typu HALS.

Príklady UV stabilizácie polypropylénu zhrňuje tab. 1 pri zachovaní postupu v príklade 1.

Spôsobom stabilizácie izotaktického polypropylénu podľa vynálezu sa predĺžia indukčné periódy karboxylových skupín polypropylénu v Xenoteste 450 z 600 na 7.000 hodín.

Ako vyplýva z údajov v tab. 1 najvhodnejšou látkou vo fixovanej forme pre stabilizáciu polypropylénu podľa vynálezu je 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidín. Výhodné je súčasne použiť termostabilizátor 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol resp. tris-/2,4-ditercbutylfenyl-/fosfit, obidva so stearátom vápenatým. Dôvody pre tento výber z teoretického hľadiska nie sú známe; samotný mechanizmus funkcie uvedených látok i v nízkomolekulevej forme nie je jednoduchý. Možno však demonštrovať fakt, že okrem skúmaného stabilizátora treba brať do úvahy i vplyv ostatných zložiek systému, v tomto prípade nutne prítomného termostabilizačného systému. V tab. 1 sú uvedené len tie príklady,

kde sa dosiahla indukčná perióda nad 2.100 hodín, čo je hodnota získaná za prítomnosti 0,3 % hmotnostných komerčného nízkomolekulového stabilizátora 2-hydroxy-4-oktyloxybenzofenónu s 0,1 % tetrakis-/5-(3,5-ditercbutyl-4-hydroxyfenyl)-3-oxo-2-oxapentyl-/ metánom, 0,15 % 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu a 0,15% 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu a 0,15 % stearátu vápenatého a slíži na porovnanie stabilizačnej úrovne.

Tab. 1 Príklady stabilizácie polypropylénu fixovanými látkami podľa vynálezu

| Príklad                                              | Fixovaný stabilizátor <sup>a/</sup> | Termostabilizačný <sup>b/</sup>                                        | Indukčná perióda, h                 |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Látka                                                | % hmot.                             | Látka                                                                  | % hmot. Vzorka so stabil. refer. c/ |
| 1 4-amino-                                           | 0,14                                | tris-/2,4-diterc-butylfenyl-/fosfit                                    | 0,2 3.800 900                       |
| 2 2,2,6,6-tetrametyl-piperidín                       | 0,28                                |                                                                        | 0,2 7.000 900                       |
| 3                                                    | 0,14                                | 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol                                           | 0,1 4.800 700                       |
| 4                                                    | 0,28                                | tetrakis-/5-(5,3-diterc-butyl-4-hydroxyfenyl)-3-oxo-2-oxypentyl-/metán | 0,1 6.400 600                       |
|                                                      |                                     | 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol                                           | 0,15                                |
| 5 Dispiro-/5,1,5,3/-7,15-diazaheksadekán             | 0,20                                | tris-/2,4-diterc-butylfenyl-/fosfit                                    | 0,2 2.400 900                       |
| 6                                                    | 0,20                                | 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol                                           | 0,1 3.100 700                       |
| 7 Dispiro-/5,1,5,3/-14,16-dioxo-7,15-diazaheksadekán | 0,23                                | 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol                                           | 0,1 2.600 700                       |

Pokrač. str. 6

Pokrač. tab. 1

232 097

- a/ Látka so stabilizačným účinkom bola fixovaná na izotaktický práškový polypropylén očkovaný 2,3-epoxypropylme takrylátom, ktorý obsahoval 1,5 % hmotnostných epoxidického kyslíka a to prostredníctvom epoxidových skupín. Takýto koncentrát stabilizátora sa miešal do polypropylénu v množstve potrebnom pre vytvorenie danej koncentrácie v polypropyléne. Indukčná perióda bola vyhodnotená počas pobytu skúšobných vzoriek v Xeno-teste 450. Bola vyhodnotená IČ analýzou v hodinách pre prírastok absorbie karbonylových skupín vo vzorke rovný 0,3.
  - b/ Okrem toho systém obsahoval stearát vápenatý /0,15 hmotnostných %/
  - c/ Vzorke bez fixovaného UV stabilizátora
- 

Ďalším faktorom, ktorý je dôležitý pre funkciu fixovaného stabilizátora je jeho dobrá miešateľnosť s polypropylénom, čo má umožniť jeho dobré rozptýlenie v polymérnom systéme. Je to nutné preto, lebo látka nemá možnosť dostatočnej migrácie v polyméri a vytvára lokálne koncentrácie. Ak je látka viazaná na kopolymér, ktorého jednu časť tvorí polypropylén, ako v tu popisovanom vynáleze, jej zamiešanie do polypropylénu je uľahčené.

Zamiešaním fixovaného stabilizátora do polyméru v množstve potrebnom pre jeho predpokladanú životnosť z hľadiska svetelnej stability sa pripraví hodnotný polymér, ktorý vyhovuje navyše z ekologického hľadiska. Stabilizátor z neho neuniká ani pri jeho spracovaní, ani pri jeho používaní. Polyméry takéhoto typu sú o.i. vhodné i pre použitie v zdravotníctve, potravinárstve a všade tam, kde treba stále viac, v zmysle noriem, obmedzovať extrakciu chemikálií z polymérov. Preto tendencie, riešiť všetky ingrediencie polymérov vo fixovanej forme, sú nanajvýš aktuálne. Ku komplexnému riešeniu by dopomohla syntéza látok s kombinovaným špeciálnym účinkom, ktorých aktivita by nepoklesla pod určitú hranicu ani vo fixovanej forme.

So zavedením vynálezu nie sú vo výrobnom sektore spojené nákladné investície a nevyžaduje sa ani podstatnejšia zmena v oblasti výrobných režimov používaných pri výrobe komečných polymérov. Koncentrát stabilizátora by sa pridával do polypropylénu pred jeho granulovaním.

## P R E D M E T      V Y N Á L E Z U

Spôsob stabilizácie izotaktického polypropylénu vyznačujúci sa tým, že ako UV stabilizátor sa použije 0,14 až 0,28% hmotnostných sekundárnych alicyklických amínov so stericky bráneným atómom dusíka zo skupiny zabráňujúcej látky ako 4-amino-2,2,6,6-tetrametylpiperidín, dispiro (5,1,5,3)-7,15-diazohe-  
xadekán, dispiro (5,1,5,3)-14, 16-dioxo-7,15-diazahe-  
xadekán za prítomnosti 0,1 až 0,2 % hmotnostných antioxidantov ako 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol, tris-(2,4-ditercbutylfenyl)-fosfit, alebo tetrakis-/5-(3,5-ditercbutyl-4-hydroxyfenyl)-3-oxo-2-oxo-pentyl/ metán a 0,15 % hmotnostných stearátu vápenatého.