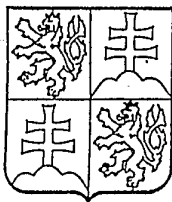


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 089

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵

C 08 K 5/13

C 08 K 5/20

C 08 L 23/02

(21) PV 4075-88.P

(22) Přihlášeno 13 06 88

(40) Zveřejněno 11 04 90

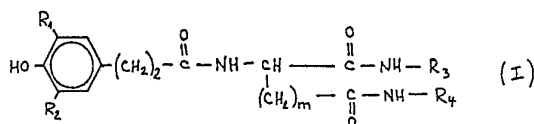
(45) Vydáno 30 09 91

(75) Autor vynálezu TOCHÁČEK Jiří RNDr. CSc., BRNO

(54)

Stabilizovaný polyolefin

(57) Polyolefiny jsou velmi účinně stabilizovány synergickými směsmi 0,01 až 1 % hmot. dialkylamidů kyselin 2-/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl) propanamido/alkylen dikarboxylových kyselin všeobecného vzorce I, kde R₁ až R₄ je C₁ až C₂₄ alkyl a m je 1 až 12 a 0,01 až 1 % hmotnostní alespoň jednoho stabilizátoru ze souboru zahrnujícího fosfitové, sírné, světelné a jiné fenolické stabilizátory.



Vynález se týká polyolefinů stabilizovaných proti degradačním účinkům tepla, světla a vzdušného kyslíku.

Jedním z nejdůležitějších předpokladů zabezpečení dlouhodobé stability plastů je použití stabilizátoru takové struktury, která by zabráňovala jeho úbytku fyzikální cestou.

V současné době je na světovém trhu již značné množství stabilizátorů použitelných pro nejrozličnější typy plastů.

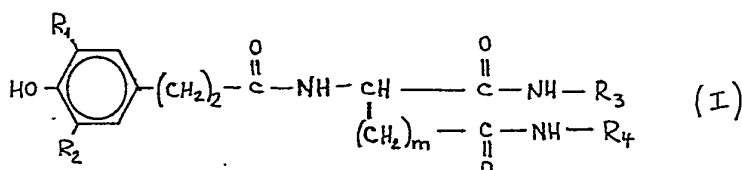
Většina z nich jsou však látky relativně nízkomolekulární, které vlivem nestejné snášenlivosti s polymerní maticí, relativně snadno těkají a jsou málo odolné vůči vypírání roztoky detergentů nebo organických rozpouštědel. Zejména extrakce může být za určitých podmínek rozhodujícím faktorem, který může v poměrně krátkém čase z polymeru zcela vyplavit stabilizační systém.

Jsou známy stabilizátory, které uvedeným vlivům odolávají, avšak použity samotné, nedávají uspokojivé výsledky. Jejich poměrně dobrá odolnost vlivům fyzikálním s sebou přináší bohužel na druhé straně nízkou pohyblivost v rámci polymerní matrice, a tím i nízkou stabilizační účinnost. Typickým příkladem je vápenatý sůl kyseliny 3 - (3,5 - ditBu - 4 - hydroxybenzyl) monoethyl fosfonové (IRGANOX 1425). Tento extrakci vysoce odolný stabilizátor je proto vhodný jen pro tepelně nenáročné aplikace, čímž je jeho použití značně omezeno. Přidáním jiných stabilizátorů jako součástí stabilizačního systému jeho účinnost vzrůstá jen částečně.

Nevýhoda nízké účinnosti je odstraněna u polyolefinů stabilizovaných podle tohoto vynálezu.

Předmětem vynálezu je stabilizovaný polyolefin obsahující fenolické anebo fosfitové anebo sирné anebo světelné stabilizátory, který obsahuje 0,01 až 1 % hmot. dialkylamidu kyseliny 2-/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl) propanamido/ alkylen dikarboxylové a 0,01 až 1 % hmot. alespoň jednoho stabilizátoru ze souboru zahrnujícího sирné, fosfitové, světelné a jiné fenolické stabilizátory, vztaženo na polyolefinovou maticí.

Dialkylamidy kyselin 2-/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl) propanamido/ alkylen dikarboxylových jsou obecného vzorce:



kde R_1 až R_4 je alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy
 m je 1 až 12

Způsob výroby z vlastností látek obecného vzorce (I) (dále jen dialkylamidů) jsou popsány v čs. autorském osvědčení č. 265 080.

Dialkylamidy jsou vysoce účinné stabilizátory termooxidační degradace plastů. Jejich předností je nejen vysoká schopnost přerušovat řetězové reakce radikálového rozkladu makromolekul za podmínek termooxidační degradace, ale i neobvykle vysoká odolnost vůči těkání a extrakci z polymeru.

Zvláště významný je u těchto stabilizátorů synergický efekt se stabilizátory jiných typů. Znamená to, že stabilizační systém vytvořený směsí například dvou nebo více složek má vyšší účinnost, než by odpovídalo prostému součtu jednotlivých komponent. Tento efekt je u dialkylamidů zvláště patrný ve směsi se stabilizátory sирnými.

Dobrý stabilizační efekt dialkylamidů se projevuje také u kompozitů, tj. u plastů (polyolefinů) obsahující plnivo (například uhlíčitán vápenatý nebo pigment, například saze). Význam těchto směsných materiálů neustále roste, výzkum je motivován stále se zvyšujícími nároky na jejich mechanické vlastnosti. Zejména automobilový průmysl je v současnosti jeden z nejfrekventovanějších odběratelů (přístrojové desky, palivové nádrže, nárazníky).

Stabilizační systém bývá do polymeru zaveden nejčastěji zahrnutím. Tento způsob stabilizace závisí zejména na typu zpracovatelského zařízení. Jednotlivé složky systému mohou být přidávány buď jednotlivě samostatnými dávkovacími zařízeními, nebo ve formě premixu, tj. předem připravené směsi. Druhý způsob je obvyklejší; protože při zpracování vyžaduje použití pouze jednoho dávkovače. Klade však vyšší nároky na vlastnosti jednotlivých stabilizátorů. Základním požadavkem je, aby premix byl pokud možno homogenní a nemohlo tak docházet k mechanickému oddělování jednotlivých složek během transportu nebo manipulace. Další podmínkou je, aby stabilizátory byly navzájem nereaktivní, a aby se nelišily příliš svou relativní těkavostí. V obou případech by tak docházelo ke změně složení směsi na cestě mezi výrobou a zpracováním, což by se negativně projevilo ve stabilizačních účincích. Jakékoliv nedodržení vzájemného hmotnostního poměru složek systému může vážně narušit vzájemné synergické působení.

Projev synergie se stabilizátory jiného typu je u popisovaných dialkylamidů zvláště významný; protože tyto systémy dvou a více různých antioxidantů mohou velmi významně prodloužit životnost plastů v reálných podmínkách aplikace. Z tohoto důvodu je třeba velmi odpovědně volit nejen povahu antioxidantu, ale i jeho synergisty, aby vysoká účinnost byla zaručena. Svými fyzikálně - chemickými vlastnostmi dialkylamidy uvedené požadavky splňují.

Nezbytnost použití stabilizačních směsí je dána také fyzikálním chováním jednotlivých antioxidantů. Nepočítaje synergické směsi fenolů se stabilizátory sirnými nebo fosfitovými, je v praxi zhueta používána kombinace dvou různých stabilizátorů fenolických. Tzv. zpracovatelského a stabilizátoru s dlouhodobým účinkem. Při zpracování, kdy je polymer vystaven i když krátkodobě, poměrně vysokému tepelně - mechanickému stresu, je nezbytná přítomnost vysoce pohyblivého účinného antioxidantu, který ochrání polymer před degradací během této relativně krátké doby. Jeho vyšší pohyblivost v rámci polymerní matrice způsobí, že druhý fenolický stabilizátor určený pro dlouhé působení, je spotřebován během zpracování relativně málo. Touto kombinací lze dosáhnout jak vysoké stabilizační účinnosti, tak i vysoké ekonomické efektivity; protože stabilizátory určené pro dlouhodobou funkci jsou v současnosti několikanásobně dražší, než stabilizátory zpracovatelské a ani zvýšenou jejich koncentrací nelze dosáhnout takového efektu, jako při kombinaci obou těchto typů. Stabilizátory typu popisovaných dialkylamidů jsou typickými stabilizátory s dlouhodobou účinností. Jejich struktura jim umožňuje dlouho setrvat v polymeru jak za vyšších teplot, tak i za podmínek solvolytických, kdy je polymer dlouhodobě vystaven působení vodných roztoků detergentů nebo organických rozpouštědel.

Dialkylamidy jsou látky pevné, s poměrně malým intervalem tání a velmi dobrou tepelnou stabilitou.

Vynález osvětlí následující příklady, % v příkladech jsou hmotnostní.

Příklad 1

Fólie polypropylenu s indexem toku 6 a tloušťce 0,5 mm s obsahem 0,1 %; respektive 0,9 % distearylaminu kyseliny 2-/3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl)propanamido/ jantarové byly použity k přípravě zkušebních vzorků pro termooxidační testy v otevřených zkumavkách při 130 °C a 150 °C. Naměřené indukční periody, to je doby potřebné k degradaci polymeru (zjištěné lomovou zkouškou), jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 2

Fólie polypropylenu o tloušťce 0,5 mm s obsahem 0,1 a 0,9 % distearylaminu kyseliny 2 - /3 - (3,5 - ditBu - 4 - hydroxyfenyl) propanamido/ jantarové a 0,1 % distearylthiodipropionátu byly použity pro stabilní testy stejné jako v příkladu 1; výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 3

Fólie polypropylenu o indexu toku 6 a tloušťce 0,5 mm s obsahem 0,1 % dinonylamidu kyseliny 2-/3-(3,5- ditBu - 4 - hydroxyfenyl) propanamido flutanové, 0,1 % tris (nonyl-fenyl) fosfitu a 0,15 % 2 - hydroxy - 4 - oktyl benzofenonu byly použity k přípravě zkušebních vzorků pro stabilní testy expozicí v Xenotestu. Indukční periody jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 4

Fólie nízkotlakého polyethylenu o tloušťce 0,5 mm s obsahem 0,15 % didodecylaminu kyseliny 2 - /3 - (3-methyl - 4 - hydroxy - 5 - tBu fenyl) propanamido/ jantarové a 0,5 % tris (nonyl-fenyl) fosfitu byly připraveny pro termooxidační testy stejně jako v příkladu 1. Hodnoty indukčních period uvádí tabulka I.

Příklad 5

Fólie polypropylenu o indexu toku 6 a tloušťce 0,5 mm s obsahem 0,15 % didodecylaminu kyseliny 2 - /3 - (3,5 - ditBu - 4 - hydroxyfenyl) propanamido/ jantarové; 0,1 % dilaurylthiodipropionátu; 0,1 % bis (2,2; 6,6 - tetramethyl - 4 - piperidin) esteru kyseliny sebakové, a 0,1 % 2,6 - ditBu - 4 - methyl fenolu byly použity k přípravě zkušebních vzorků podle příkladu 1. Hodnoty indukčních period jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 6

Fólie kopolymeru propylen-ethylen o indexu toku 6 a tloušťce 0,5 mm s obsahem 0,2 % distearylaminu kyseliny 2 - / 3 - (3,5 - ditBu - 4 - hydroxyfenyl) propanamido/ glutanové a 0,15 % 2,6 - dit Bu - 4 - methylfenolu byly použity k termooxidačním testům podle příkladu 1. Hodnoty indukčních period jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 7

Fólie polypropylenu o indexu toku 6 a tloušťce 0,5 mm s obsahem 0,05 % tris (nonyl-fenyl) fosfitu; 0,05 % distearylthiodipropionátu; 0,05 % 2 - hydroxy - 4 - oktyl benzonu; 0,1 % Irganoxu 1425 byly podrobeny stabilizačním testům; stejně jako v příkladu 1. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

s t a b i l i z á t o r

Příklad	Polymer	Dialkylamid (%)	Fosfit (%)	THIO (%)	Světelný (%)	Fenolický (%)	Indukční perioda 130 °C (dny) 150 °C	
1	PP	0,1	-	-	-	-	180	11
		0,9	-	-	-	-	250	40
2	PP	0,1	-	0,1	-	-	300	60
		0,9	-	0,1	-	-	350	100
3	PP	0,1	0,1	-	0,15	-	380	105
4	PE	0,15	0,5	-	-	-	210	80
5	PP	0,15	-	0,1	0,1	-	280	95

Pokračování tabulky I

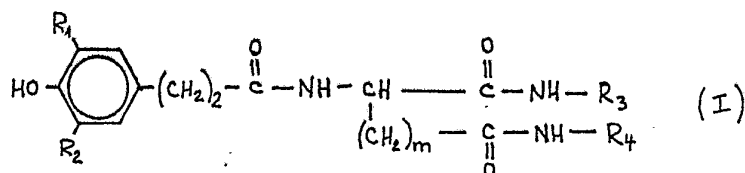
Příklad	Polymer	Dialkylamid (%)	Fosfit (%)	s t a b i l i z á t o r			Indukční perioda	
				THIO (%)	Světelný (%)	Fenolický (%)	130 °C (dny)	150 °C
6	Kopolymer propylenu s etylenem	0,2	-	-	-	0,15	280	91
7	PP	-	0,05	0,05	0,05	0,1	25	8

PP - polypropylen

PE - polyetylen

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Stabilizovaný polyolefin, obsahující fenolické, fosfitové, sirné a popřípadě také světelné stabilizátory, vyznačující se tím, že vztaženo na polyolefinovou matici, obsahuje 0,01 až 1 % hmot. dialkylamidů kyselin 2 - /3 - (3,5 - dialkyl - 4 - hydroxyfenyl) propanamido/ alkylen dikarboxylových obecného vzorce I

kde R_1 až R_4 je alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy m je 1 až 12

a 0,01 až 1 % hmot. alespoň jednoho stabilizátoru ze souboru zahrnujícího fosfitové, sirné, světelné i jiné fenolické stabilizátory.