



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212315

(11) (B2)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 L 23/10  
C 08 K 5/53

(22) Přihlášeno 09 01 79  
(21) (PV 205-79)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 09 01 78  
(181/78-1) Švýcarsko

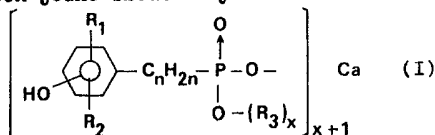
(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 12 84

(72) Autor vynálezu LINHART HELMUT, REINACH, MOSER PAUL dr., RIEHEN (Švýcarsko)  
(73) Majitel patentu CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Stabilizovaný polymer propylenu

Vynález se týká stabilizovaného polymeru propylenu proti účinkům tepla a světla obsahujícího 0,01 až 1, s výhodou 0,05 až 0,2 % hmotnostního, vztaheno na polymer, alespon jedné sloučeniny obecného vzorce I,



kde představuje

$x$  číslo 0 nebo 1,

$n$  číslo 1, 2, 3 nebo 4,

$R_1$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alkylskupinu,

$R_2$  vodík nebo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alkylskupinu a

$R_3$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  alkylskupinu.

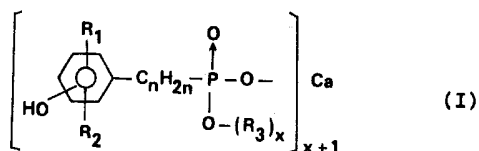
Nejvýhodnějším stabilizátorem obecného vzorce I je bis-[O-ethyl(3,5-di-terc.-butyl-4-hydroxybenzyl)fosfonát]vápenatý.

Vynález se týká použití vápenatých solí fosfonových kyselin a jejich polooesterů ke stabilizaci polypropylenů a polypropylenů stabilizovaných pomocí těchto vápenatých solí proti škodlivému účinku světla a tepla.

Z patentu USA č. 3 310 575 je známo použití kovových solí fosfonových kyselin, popřípadě jejich polooesterů ke stabilizaci organických látek. Sloučeniny popsané v tomto patentu mají však technickou nevýhodu v tom, že chráněný substrát má po zapracování těchto přísad často rušivou vlastní barvu. Dále je v příkladu 3 zveřejněné patentové přihlášky NSR DOS č. 2 517 226 ukázáno, že vápenaté soli fosfonových kyselin, popřípadě jejich polooesterů mají jako stabilizátory nízkotlakého polyethylenu horší účinnost než analogické sloučeniny, které nejsou ve formě solí.

Nyní se zjistilo, že vápenaté sloučeniny použité podle vynálezu neudělují chráněnému polypropylenů žádnou rušivou vlastní barvu, přičemž účinnost vápenatých solí je u polypropylenů vyšší než účinnost analogických fosfonových kyselin, popřípadě jejich polooesterů, které nejsou ve formě solí.

Předmětem vynálezu je stabilizovaný polymer propylenů, vyznačený tím, že obsahuje 0,01 až 1, s výhodou 0,05 až 0,2 % hmotnostního, vztaženo na polymer, alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I,



kde představuje

$x$  číslo 0 nebo 1,

$n$  číslo 1, 2, 3 nebo 4,

$\text{R}_1$   $\text{C}_1\text{--C}_6$  alkylskupinu,

$\text{R}_2$  vodík nebo  $\text{C}_1\text{--C}_6$  alkylskupinu a

$\text{R}_3$   $\text{C}_1\text{--C}_{30}$  alkylskupinu.

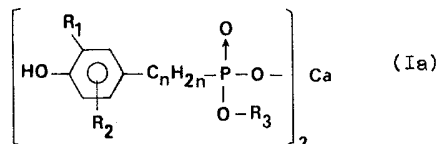
Jako příklady  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_2$  ve významu  $\text{C}_1\text{--C}_6$  alkylskupiny lze uvést methyl-, ethyl-, isopropyl-, t-butyl-, neopentyl-, t-pentyl- nebo isohexylskupinu. Přednostně jsou alespoň jeden a s výhodou oba zbytky  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_2$  vázány v polohách ortho vůči hydroxyskupině. Obzvláště význam mají sloučeniny, které obsahují v o-poloze vůči hydroxyskupině jednu nebo dvě terc.-butylskupiny.

Jako příklady  $\text{C}_1\text{--C}_{30}$  alkylskupin ve významu  $\text{R}_3$  lze uvést methyl-, ethyl-, n-propyl-, isopropyl-, n-butyl-, sek.butyl-, t-butyl-, n-pentyl-, neopentyl-, n-hexyl-, n-oktyl-, t-oktyl-, 2-ethylhexyl-, n-decyl-, n-dodecyl-, n-tetradecyl-, n-hexadecyl-, n-oktadecyl-, n-eikosyl-, n-dokosyl- nebo triakontylskupinu. Přednostně představuje  $\text{R}_3$   $\text{C}_1\text{--C}_{18}$  alkylskupinu.

$n$  může představovat číslo 1, 2, 3 nebo 4. Přednost se dává sloučeninám, ve kterých  $n$  představuje číslo 1 nebo 2, a zvláště těm sloučeninám, ve kterých  $n$  znamená číslo 1.

$x$  přednostně představuje číslo 1.

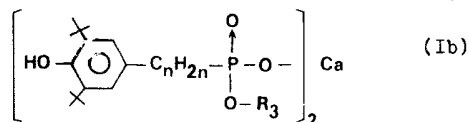
Výhodné jsou ty sloučeniny, které spadají do rozsahu obecného vzorce Ia,



kde

$n$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  a  $\text{R}_3$  mají shora uvedený význam.

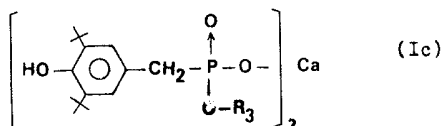
Zvláště výhodné jsou sloučeniny obecného vzorce Ib,



kde

$n$  a  $\text{R}_3$  mají shora uvedený význam.

Největší přednost se dává sloučeninám obecného vzorce Ic,



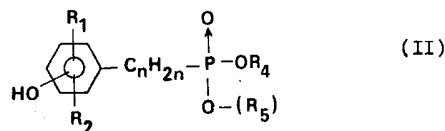
kde

$\text{R}_3$  má shora uvedený význam.

Jako příklady sloučenin obecného vzorce I lze uvést

bis-[O-ethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)fosfonát]vápenatý,  
bis-[O-n-butyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)fosfonát]vápenatý,  
bis-[O-n-oktyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)fosfonát]vápenatý,  
bis-[O-n-dodecyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)fosfonát]vápenatý,  
bis-[O-n-oktadecyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)fosfonát]vápenatý,  
bis-[O-ethyl-beta-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)ethylfosfonát]vápenatý,  
bis-[O-ethyl-beta-(3-methyl-5-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)ethylfosfonát]vápenatý,  
bis-[O-ethyl-(3,5-diisopropyl-4-hydroxybenzyl)fosfonát]vápenatý.

Sloučeniny obecného vzorce I se mohou vyrábět o sobě známým způsobem analogickými metodami, jako podle patentu USA č. 3 310 575. Tak se může například fosfonová kyselina nebo její poloester obecného vzorce II,



kde

$n$ ,  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_2$  mají shora uvedený význam,

$\text{R}_4$  představuje vodík nebo sodík a

$\text{R}_5$  představuje vodík, sodík nebo  $\text{R}_3$ , kde  $\text{R}_3$  má shora uvedený význam,

nechat reagovat s vápenatou solí ve vodě nebo směsi vody a alkoholu. Když se vychází z volné fosfonové kyseliny, popřípadě z jejího poloesteru, hodí se jako vápenatá sůl kysličník vápenatý, hydroxid vápenatý nebo uhličitán vápenatý. Když se vychází z odpovídajících sodných solí, hodí se všechny vápenaté soli, které jsou dostatečně rozpustné ve vodě, popřípadě ve směsi vody a alkoholů, jako methanolu, ethanolu, isopropylalkoholu a butanolu. Přitom přichází v úvahu například chlorid, bromid, dusičnan nebo octan vápenatý. Sloučeniny obecného vzorce II. jsou známy. Výroba těchto látek je pro odborníka běžná a provádí se například způsobem popsaným v Houben-Weyl 12 (1), 410.

Sloučeniny obecného vzorce I se hodí jako stabilizátory polypropylenů. Polypropylen může být principiálně v jakékoliv formě, například ve formě tvarovacích hmot, izolací kabelů atd. Fosfonáty vápenaté podle vynálezu se pro své dobré antioxidační a barevné vlastnosti obzvláště hodí jako přísady do polypropylenových vláken, stříže nebo filmů. Dobrou účinnost vykazují však též v kopolymerech propylenů získaných kopolymerací propylenů, například s alfa-olefiny, jako ethylenem, 1-butenem, 1-hexenem nebo 1-oktenem. Přitom je propylen obsažen v těchto kopolymerech přednostně v množství nad 70 %.

Zpracování fosfonátů vápenatých se provádí běžnými postupy, například mísením polymeru alespoň s jedním fosfonátem vápenatým, použitým podle vynálezu, za sucha a následujícím zpracováním v hnětači, na válcích nebo v extruderu. Uvedené přísady se mohou na polymer nanášet též ve formě roztoku nebo disperze, přičemž se rozpouštědlo dodatečně odpaří.

Přednostně se do chráněného substrátu zpracovává přísada v množství 0,01 až 1, s výhodou 0,05 až 0,2 % hmotnostního.

Fosfonátů vápenatých se podle vynálezu může používat buď samotných, nebo ve směsi s jinými běžnými přísadami. Když se použije směs přísad, může se dostavit synergický účinek. Jako další přísady přicházejí v úvahu například tyto látky:

#### 1. Fenolické antioxidyanty, jako

- a) jednoduché 2,6-dialkylfenoly, například 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol,
- b) bisfenoly, například 1,1,3-tris-(5-terc.butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butan nebo 4,4'-thiobis-(6-terc.butyl-3-methylfenol),
- c) hydroxybenzylaromáty, například 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)isokyanurát nebo 1,3,5-tri-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-methylbenzen,
- d) estery beta-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny s jedno- nebo více-mocnými alkoholy, jako například s oktadekanolem, thiodiethylenglykolem nebo pentaerythritem.

#### 2. UV-absorbéry a světelné stabilizátory:

2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazoly, 2,4'-bis(2'-hydroxyfenyl)-6-alkyl-s-triaziny, 2-hydroxybenzofenony, 1,3-bis-2-(2'-hydroxybenzoyl)benzeny, estery popřípadě substituovaných benzoových kyselin, akryláty, sloučeniny niklu, stericky bráněné aminy nebo diamidy kyseliny šťavelové.

#### 3. Desaktivátory kovů, například

N,N'-bis-salicyloylhydrazin.

#### 4. Fosfity, jako

tris-(nonylfenyl)fosfit nebo tris-(2,4-di-terc.butylfenyl)fosfit.

#### 5. Sloučeniny rozkládající peroxidy, jako

estery beta-thiodipropionové kyseliny.

## 6. Jiné přísady, jako

mazadla, emulgátory, pigmenty, optická zjasňovadla, látky snižující hořlavost a anti-statika.

Příklady dalších přísad, se kterými lze používat stabilizátorů podle vynálezu, jsou uvedeny například v DOS 2 427 853 na stranách 18 až 24.

Vynález je blíže vysvětlen v následujících příkladech. Procentní údaje jsou uvedeny v hmotnostních procentech, vztaženo na stabilizovanou látku.

## P ř í k l a d 1

Výroba bis-[O-ethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)fosfátu]vápenatého

328 g (1 mol) O-ethyl-4-hydroxy-3,5-di-terc.butylbenzylfosfonové kyseliny se suspenduje ve 2,5 l vody a zneutralizuje 100 ml 10 N hydroxidu sodného (pH 6,5). Vznikne čirý roztok, do kterého se při teplotě místnosti během 45 minut přikape roztok 123 g (0,525 molu) tetrahydrátu dusičnanu vápenatého ve 130 ml vody. Krystalická sraženina se odsaje, promyje 500 ml vody a pak 14 hodin suší při 70 °C za tlaku 1,47 kPa. Tak se získá bis-[O-ethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)fosfonát]vápenatý ve formě bezbarvých krystalů.

## Elementární analýza

vypočteno: C 58,75 %, H 8,12 %, P 8,92 %, Ca 5,76 %;

nalezeno: C 58,69 %, H 8,20 %, P 8,81 %, Ca 5,43 %.

Ke stejné sloučenině se dospěje též tak, že se 328 g (1 mol) O-ethyl-4-hydroxy-3,5-di-terc.butylbenzylfosfonové kyseliny a 28 g (0,5 mol) kysličníku vápenatého suspenduje v 6 l 50% vodného ethanolu a směs se tak dlouho vaří pod zpětným chladičem, až vznikne čirý roztok. Vzniklá vápenatá sůl uvedené kyseliny se izoluje tak, že se roztok odpaří asi na 1/6 objemu. Přitom se tato sůl poznenáhlu vyloučí jako krystalická sraženina, která se shora uvedeným způsobem vysuší.

## P ř í k l a d 2

1 000 dílů nestabilizovaného práškovitého polypropylenu (index toku taveniny asi 20) se v rychloběžném mísiči smísí s 1 dílem stearanu vápenatého, 2,5 dílu matovacího činidla (kysličníku titaničitého rutilové modifikace) a s přísadami uvedenými v následující tabulce. Směs se pak vytlačuje při teplotě nejvýše 220 °C a pak granuluje. Získaný granulát se zvlákní při teplotě nejvýše 280 °C na laboratorním zařízení pro vytlačování vláken na multifily. Multifily se pak na dlouhícím a skacím stroji upraví na multifily, jejichž konečný titr je 130/37 Denier a zbytková tažnost 30 %. Tyto multifily se pak navinou vždy ve čtyřech paralelních vrstvách na karton a na vzniklém návinu (tzv. zrcadle) se měří hodnoty indexu žlutosti (YI) podle normy ASTM 1 925-70. (Menší čísla znamenají lepší barvu.)

Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

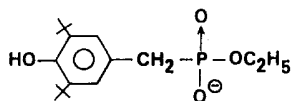
T a b u l k a I

| Přísada                 | YI   |
|-------------------------|------|
| 0                       | 2,71 |
| 0,1% Ca(L) <sub>2</sub> | 1,96 |
| 0,2% Ca(L) <sub>2</sub> | 1,90 |

pokračování tabulky

| Přísada                 | YI   |
|-------------------------|------|
| 0,1% Ba(L) <sub>2</sub> | 2,74 |
| 0,2% Ba(L) <sub>2</sub> | 2,41 |
| 0,1% H(L)               | 3,50 |
| 0,2% H(L)               | 2,68 |
| 0,1% Ni(L) <sub>2</sub> | 3,97 |
| 0,2% Ni(L) <sub>2</sub> | 4,08 |
| 0,1% Zn(L) <sub>2</sub> | 2,68 |
| 0,2% Zn(L) <sub>2</sub> | 2,59 |

L:



## Příklad 3

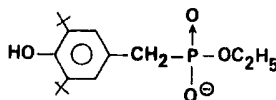
1 000 dílů nestabilizovaného práškovitého polypropyleny (index toku taveniny asi 20) se v rychloběžném mísiči smísí s 1 dílem stearanu vápenatého, 2,5 dílu matovacího činidla (kysličníku titaničitého rutilové modifikace), 6 díly dilaurylthiodipropionátu a s přísadou uvedenou v následující tabulce. Směs se pak vytlačí při teplotě nejvýše 220 °C a granuluje. Z granulátu se způsobem uvedeným v příkladě 2 vyrobí multifily a změří se jejich index žlutosti (YI).

Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

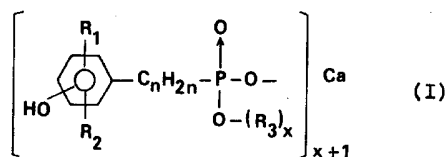
| Přísada                 | YI   |
|-------------------------|------|
| 0                       | 2,16 |
| 0,2% Ca(L) <sub>2</sub> | 1,53 |
| 0,2% Ba(L) <sub>2</sub> | 2,17 |
| 0,2% H(L)               | 2,37 |
| 0,2% Ni(L) <sub>2</sub> | 5,00 |
| 0,2% Zn(L) <sub>2</sub> | 2,75 |

L:



## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Stabilizovaný polymer propylenu, vyznačený tím, že obsahuje 0,01 až 1 s výhodou 0,05 až 0,2 % hmotnostních, vztaheno na polymer, alespoň jedné sloučeniny obecného vzorce I,



kde představuje

$x$  číslo 0 nebo 1,

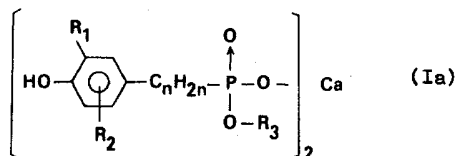
$n$  číslo 1, 2, 3 nebo 4,

$\text{R}_1$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alkylskupinu,

$\text{R}_2$  vodík nebo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alkylskupinu a

$\text{R}_3$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  alkylskupinu

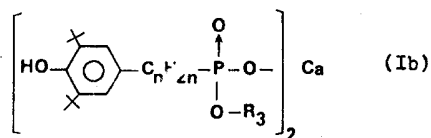
2. Stabilizovaný polymer propylenu podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje sloučeninu obecného vzorce Ia,



kde

$n$ ,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  a  $\text{R}_3$  mají shora uvedený význam.

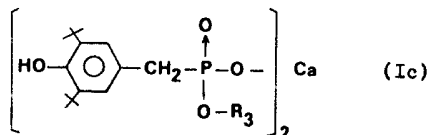
3. Stabilizovaný polymer propylenu podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce obsahuje sloučeninu obecného vzorce Ib,



kde

$n$  a  $\text{R}_3$  mají shora uvedený význam.

4. Stabilizovaný polymer propylenu podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje sloučeninu obecného vzorce Ic,



kde

$\text{R}_3$  má shora uvedený význam.

5. Stabilizovaný polymer propylenu podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje sloučeninu, ve které  $x$  znamená číslo 1 a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 1.

6. Stabilizovaný polymer propylenu podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje sloučeninu, ve které  $n$  znamená číslo 1 nebo 2 a ostatní symboly mají význam uvedený v bodě 1.

7. Stabilizovaný polymer propylenu podle bodu 1, vyznačený tím, že jako polymer propylenu obsahuje kopolymer propylenu s ethylenem, 1-butenem, 1-hexenem nebo 1-oktenem.

8. Stabilizovaný polymer propylenu podle bodu 1, vyznačený tím, že jako polymer propylenu obsahuje polypropylen ve formě nekonečných vláken, stříže nebo filmů.

9. Stabilizovaný polymer propylenu podle bodu 1, vyznačený tím, že jako sloučeninu obecného vzorce I obsahuje bis-[O-ethyl-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxybenzyl)fosfonát]vápenatý.