



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246766

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 12 12 84
(21) (PV 9665-84)

(40) Zveřejněno 17 04 86

(45) Vydáno 15 12 87

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 23/12
C 08 L 23/18
C 08 K 5/13

(75)

Autor vynálezu

PÁC JIŘÍ ing. CSc., RYŠAVÝ DRAHOMÍR ing. CSc.,
SEDLÁŘ JIŘÍ ing. CSc., BRNO, PEŠTA PAVEL ing., LITVÍNOV,
ŠULC ZDENĚK ing., JANOV

(54) Polypropylen a jeho kopolymery s ethylenem

1

2

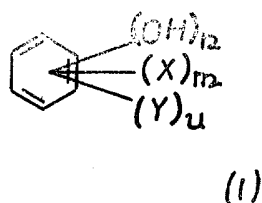
Řešení se týká polypropylenu a jeho kopolymerů s ethylenem stabilizovaných vůči termooxidační degradaci. Polymery jsou stabilizovány směsí 0,10 až 0,35 % hmotnostních 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu a 2,6-dimethyl-4-oligopropenylfenolu, jehož číselný stupeň oligomerace je 5 až 50 v hmotnostním poměru 1 : 3 až 3 : 1. Stabilizace je účinná v celém rozsahu teplot praktického použití polypropylenu.

Vynález se týká polypropylenu a kopolymerů propylenu s ethylenem stabilizovaných proti termooxidační degradaci.

Je známo, že olefinické polymery se stabilizují proti účinku kyslíku nejlépe alkyl-substituovanými hydroxyareny nebo jejich synergickými směsmi se sulfidy a fosfity.

V případě, že jsou výrobky z polypropylenu vystaveny působení slunečního záření, přidávají se do polymeru ještě světelné stabilizátory. Vedle toho obsahují polypropylen a jeho kopolymery podle druhu použití další přísady, jako mazadla, barviva, antistatické přísady a látky modifikující mechanické vlastnosti polyolefinů.

Podle AO č. 185 959 se zvláště účinné stabilizace dosáhne použitím alkylsubstituovaných hydroxyarenů struktury I.



kde

X je vodík, alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, alkoxyl s jedním až třemi atomy uhlíku,

Y je zbytek odvozený od polymerů nebo kopolymerů alfa-alkenů se dvěma až čtyřmi atomy uhlíku a index n nabývá hodnot 1 až 3, indexy m a u nabývají hodnot 1 až 2, přičemž součet $n + m + u$ není větší než 4 a střední číselný polymerační stupeň substituentu Y leží v rozmezí 5 až 50 nebo jejich směsi s nezreagovaným alkylačním činidlem obsahující alespoň 20 hmotnostních % látky obecného vzorce I.

Látky typu I jsou vysoce účinné, zejména tehdy, jsou-li kombinovány se synergickými přísadami typu sulfidů a thioesterů. Tyto kombinace vykazují vysokou účinnost při ochraně polymeru vůči termooxidační degradaci při 150 °C. Je však známo, že při zpracování poly-alfa-olefinů, které obsahují thioestery, vznikají často nepříjemně páchnoucí látky, které zhoršují pracovní prostředí a v některých případech i kvalitu výrobků, např. láhví, ve kterých zápach dlouho přetrvává.

Zkušební teplota 150 °C používaná při zkouškách degradace polyolefinů, leží poměrně vysoko nad užitnou teplotou výrobků z polypropylenu a jeho kopolymerů. Teplota praktické aplikace nepřesahuje zpravidla 70 °C a jen v mimořádných případech jsou výrobky krátkodobě vystaveny teplotám až 110 °C. Proto se postupně zavádějí zkušební testy při teplotách nižších než 150 °C.

Při těchto testech bylo s překvapením zjištěno, že při vystavení polypropylenu a

jeho kopolymerů s ethylenem působení vzdušného kyslíku při 120 °C se dosahuje nečekaně vysoké odolnosti vůči termooxidační degradaci, jestliže tyto polymery obsahují směs 2,6-diterc.butyl-4-methyl-4-methylfenolu (II) s 2,6-dimethyl-4-oligopropenylfenolem.

Předmětem vynálezu je polypropylen a jeho kopolymery s ethylenem obsahující případně mazadla, saze, pigmenty, antistatické přísady, fosfity a světelné stabilizátory, stabilizovaný synergickou směsí termooxidačních fenolických stabilizátorů, který obsahuje 0,10 až 0,35 % hmotnostních směsi 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolu a 2,6-dimethyl-4-oligopropenylfenolu, jehož číselný stupeň oligomerace je 5 až 50, v hmotnostním poměru 1 : 3 až 3 : 1.

2,6-dimethyloligopropenylfenol se zpravidla přidává do polymeru ve směsi s nezreagovaným alkylačním činidlem (označení AO 49), přičemž obsah fenolické složky, vyjádřený hmotnostní koncentrací vázaného 2,6-xylenolu se pohybuje v rozmezí 6 až 10 % hmotnostních a hmotnostní poměr 2,6-dimethyloligopropenylfenolu s nezreagovaným alkylačním činidlem je 1 : 2 až 1 : 1. V polypropylenu se hmotnostní poměr obou fenolických stabilizátorů pohybuje v rozsahu 3 : 1 až 1 : 3 a souhrnná koncentrace obou fenolických stabilizačních přísad je 0,10 procent hmotnostních až 0,35 % hmotnostních.

2,6-diterc.butyl-4-methylfenol je sloučenina používaná jako ochranná přísada polypropylenu při vysokých teplotách zpracování práškového polymeru na granulát a granulátu na konečné výrobky. Při testech dlouhodobé stability za snížených teplot vykazuje poměrně nízkou účinnost (tab. 1). Proto bylo překvapivé zjištění, že jeho kombinace s látkou AO 49 vykazuje mimořádně vysoký synergický stabilizační efekt při teplotách blížících se teplotám praktické aplikace.

Při tom, aniž by došlo k porušení tohoto synergického efektu může polymer obsahovat další látky, jako jsou světelné, nebo fosforité stabilizátory, mazadla, antistatické přísady, pigmenty, saze a podobně.

Synergický efekt při použití dvou fenolických stabilizátorů byl pozorován pouze při inhibici oxidace kapalných uhlovodíků (L. R. Mahoney a M. A. Da Rooge, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5619, 1967).

Pro praktické využití v polymerech se nepředpokládá homosynergický efekt dvou fenolů za reálný. Tak například Voigt (J. Voigt: Die stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme, Springer Verlag 1966, str. 146) vyvozuje, že výsledný účinek při stejné koncentraci obou fenolů by neměl převýšit účinek získaný pouhým zdvojnásobením koncentrace účinnější komponenty.

Polypropylén a jeho kopolymery podle tohoto vynálezu se připraví obvyklým způ-

sobem, který lze charakterizovat například tímto postupem.

Nejdříve se připraví práškový stabilizační koncentrát (masterbatch). Přitom se použije ten typ polymeru, do kterého má být stabilizační koncentrát přidáván. Do mixéru se nadávkuje polymer a práškové stabilizační přísady v poměru 60 až 80 dílů hmotnostních polymeru na 20 až 40 dílů hmotnostních stabilizačních přísad. Směs se zamíchá a vyprázdní do transportních nádob, které se pak vyprazdňují do zásobníků stabilizačního koncentrátu nad dvoušnekovými mísiči.

Stabilizační koncentrát se ze zásobníku dává kontinuuálně do dvoušnekového mísiče. Zároveň se dává do mísiče i nestabilizovaný práškový polymer. Ve dvoušnekovém mísiči se nestabilizovaný polymer důkladně promíchá jednak s práškovým stabilizačním koncentrátem, jednak s kapalnými stabilizačními přísadami, které se dávkuje čerpadlem přímo ze zásobníků do mísiče. Intenzivní mixér homogenizuje všechny komponenty směsi a roztaví směs působením střižných sil i vnějšího tepla pláště mixéru na taveninu, která teče přepadech do jednošnekového extruderu, ve kterém dosáhne teploty 200 až 280 °C. Tavenina je šnekem přetlačena přes řadu sít, vstupuje do hubice extruderu a jejími otvory prochází pod vodou. Tuhnoucí polymer je těsně pod hlavou extruderu sekán na granule. Granulát jde do sušiče granulí, kde se vlastním teplem a proudem vzduchu vysuší.

Vynález osvětluje následující příklady uvedené v tabulce 1. % v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

Použité zkratky:

PP — polypropylen

PP-PE — kopolymer propylenu s ethylenem s obsahem 1,8 % ethylenů.

AO 49 — Směs 2,6-dimethyl-4-oligopropenylfenolu s číselným stupněm oligomerace 15 s nezreagovaným alkylačním činidlem, přičemž obsah účinné látky, vyjádřený koncentrací vázaného 2,6-xylenolu je 6,3 %.

AO 6 — tris[4(1'-fenyl)ethylfenyl]ester kyseliny fosforité

S 1 — 2-[2'-hydroxy-3'-terc.butyl-5'-methylfenyl]-5-chlorbenzotriazol

S 2 — 2-hydroxy-4-n-oktyloxybenzofenon

Pro hodnocení termooxidační stability připraveného polymeru se z granulátu vyliší fólie o tloušťce 0,5 mm. Pásky o rozměrech 3 mm X 4 mm se umístí ve skleněných zkumavkách v hliníkovém bloku vyhřátém na teplotu 120 °C. Určuje se doba ve dnech, kdy se na vzorcích objeví povrchové trhliny a pásek se při ohybu láme. Tato doba je označována jako IP₁₂₀.

Tabulka 1

Termooxidační stabilita při 120 °C

Příklad číslo	Polymer	Stabilizátor druh	Stabilizátor %	Stabilizátor druh	Stabilizátor %	Stabilizátor druh	Stabilizátor %	IP ₁₂₀ dny
1	PP	AO 49	0,1	—	—	—	—	15
2	PP	AO 4K	0,1	—	—	—	—	6
3	PP	AO 49	0,1	AO 4K	0,1	—	—	123
4	PP	AO 49	0,2	—	—	—	—	27
5	PP	AO 4K	0,2	—	—	—	—	12
6	PP	AO 6	0,1	—	—	—	—	36
7	PP	AO 49	0,1	AO 4K	0,1	AO 6	0,1	160
8	PP	AO 49	0,1	AO 4K	0,1	S ₁	0,1	122
9	PP-PE	AO 49	0,15	—	—	—	—	24
10	PP-PE	AO 4K	0,15	—	—	—	—	12
11	PP-PE	AO 49	0,10	AO 4K	0,05	—	—	138
12	PP-PE	AO 49	0,05	AO 4K	0,10	—	—	117
13	PP-PE	AO 49	0,10	AO 4K	0,05	S ₂	0,2	139

Z naměřených hodnot vyplývá:

1. Stabilizační účinnost směsi látky AO 49 s 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolem charakterizovaná hodnotou IP₁₂₀, vysoce převyšuje prostý součet účinností jednotlivých stabilizátorů (srovnej příklad 1, 2 a 3). Jedná se o zcela nečekaný mimořádně výrazný synergický efekt.

2. Vysoký synergický efekt směsi látky

AO 49 s 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolem se projevuje stejně výrazně u kopolymeru jako homopolymeru (příklad 11 a 12 pro kopolymer, příklad 3 pro homopolymer).

3. Přítomnost světelných stabilizátorů stabilizační účinnost synergické směsi látky AO 49 s 2,6-diterc.butyl-4-methylfenolem nesnižuje (srovnej příklad 3 a 8 a příklad 11 a 13). Totéž platí o přítomnosti fosforitých stabilizátorů (srovnej příklad 3 a 7).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polypropylen a jeho kopolymery s ethyle-
nem, obsahující případně mazadla, saze,
pigmenty, antistatické přísady, fosfity a
světelné stabilizátory, stabilizovaný syner-
gickou směsí termooxidačních fenolických
stabilizátorů, vyznačený tím, že obsahuje

0,10 až 0,35 % hmotnostních směsi 2,6-di-
terc.butyl-4-methylfenolu a 2,6-dimethyl-4-
-oligopropenylfenolu, jehož číselný stupeň
oligomerace je 5 až 50, v hmotnostním po-
měru 1 : 3 až 3 : 1.