

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61 838

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.VII.1964 (P 105 140)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.II.1971

Kl. 39 b¹, 29/02

MKP C 08 f, 29/02

UKD

Właściciel patentu: Rhône — Poulenc S.A., Paryż (Francja)

Tworzywo poliolefinowe odporne na działanie tlenu

1

Wynalazek dotyczy tworzywa poliolefinowego odpornego na działanie tlenu, złożonego z polimeru olefiny o 2 — 10 atomach węgla i ze środka stabilizującego.

Wiadomo, że dla poliolefin, których przetwarzanie w stanie stopionym wymaga wysokich temperatur, mogących osiągnąć 350°C i to w ciągu dość długiego okresu czasu, problem odporności na utlenianie termiczne jest sprawą zasadniczą.

Wiadomo także, że problem ten ma jeszcze większe znaczenie, gdy chodzi o poliolefiny zawierające w swojej cząsteczce trzeciorzędowe atomy węgla, takie jak polimery i kopolimery propylenu, butenu-1, pentenów, metylopentenów i tym podobne, ponieważ obecność trzeciorzędowych atomów węgla czyni je bardziej podatnymi od liniowego polietylenu na rozpad przez utlenienie. W tych przypadkach należy stosować skuteczne środki przeciwdziałające utlenianiu. Poza tym, aby utrzymać trwałe działanie tych środków, muszą znajdować się one w bezpośrednim i stałym kontakcie z polimerem, najpierw w czasie przechowywania, a następnie w czasie kształtowania, a w końcu w samych przedmiotach ukształtowanych. Wiadomo, że przy stosowaniu pewnych dodatków do tworzyw termoplastycznych występuje po pewnym czasie migracja tych dodatków, w kierunku powierzchni polimeru, co czasami bardzo przeszkadza w uzyskaniu pożądanego rezultatu.

Do pomiaru aktywności środków przeciwdziałających

2

utlenianiu w polimerach proponowano stosowanie różnych metod.

W przypadku szczególnym poliolefin metoda opisana przez Hawkins'a i innych, J. Appl. Polym. Sci. 1, nr 1, str. 37 — 42 (1959) pozwala na dobranie środków przeciwdziałających utlenianiu, o działaniu szczególnie skutecznym. Polega ona na określeniu czasu trwałości stabilizowanego polimeru, wystawionego na działanie tlenu w komorze ogrzanej do temperatury 140°C.

Stwierdzono, że na początku okresu, w którym polimer styka się z tlenem, następuje bardzo słaba absorpcja tlenu, lub w ogóle jej nie ma, po czym nagle zwiększa się ona bardzo szybko. Okres, w czasie którego absorpcji tlenu nie ma lub jest bardzo słaba, zwany „okresem zapoczątkowania absorpcji tlenu” stanowi miarę aktywności środka przeciwdziałającego utlenianiu. W tym celu dodaje się środek przeciwdziałający utlenianiu do rozdrobnionego polimeru przez wymieszanie na sucho lub lepiej przez nasycenie polimeru roztworem lub zawiesiną przeciwutleniacza, po czym w tym drugim przypadku rozpuszczalnik odparowuje się.

Stabilizowany w ten sposób proszek polimeru można kształtować bezpośrednio stosując prasę lub, w celu zapewnienia lepszej jednorodności, można wytłaczać stabilizowany proszek przed formowaniem go w prasie. W tym ostatnim przypadku ku stabilizowany polimer poddawany jest ostrzej-

szym warunkom obróbki, a mianowicie działaniu temperatury 200°C i powyżej. W tym ostatnim przypadku potrzebny jest stabilizator bardziej aktywny niż w przypadku pierwszym.

We francuskim opisie patentowym nr 956 489 proponowano stabilizowanie polietylenu estrami tiopropionowymi wyższych alkoholi, lecz estry te nie zapewniają dostatecznego zabezpieczenia polipropylenu i innych poliolefin. Stosowano więc te estry w mieszaninie z innymi przeciwutleniaczami takimi jak sadza, dwu- i polifenole, tiodwufenole i tym podobne, które to mieszaniny posiadają o wiele lepsze działanie stabilizujące od każdego z ich składników. Jednakże dla poliolefin posiadających w łańcuchu trzeciorzędowe atomy węgla, działanie stabilizujące tych mieszanin jest niewystarczające w przypadkach, gdy poliolefiny muszą być poddane długotrwałemu działaniu termicznemu.

Obecnie stwierdzono, że można zabezpieczać poliolefiny przed rozpadem na skutek utleniania termicznego przez dodanie do nich, w przeliczeniu na masę polimeru, 0,01 — 3% dwuestru alkoholu alifatycznego o długim łańcuchu z kwasem tiodwupropionowym i 0,01 — 3% estru kwasu oksaminowego o wzorze ogólnym 1, w którym **Ar** oznacza rodnik arylenowy o jednym lub kilku pierścieniach, ewentualnie podstawiony jednym lub kilkoma rodnikami węglowodorowymi i połączony z grupą **YO** w dowolnej pozycji pierścienia, **R** oznacza rodnik alkilowy, **X** oznacza atom wodoru lub rodnik węglowodorowy alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, ewentualnie podstawiony, **Y** oznacza atom wodoru, rodnik acylowy, rodnik **-CO-D-COOR¹**, w którym **D** oznacza wiązanie lub rodnik węglowodorowy dwuwartościowy, a **R¹** oznacza rodnik alkilowy lub **Y** oznacza rodnik o wzorze 2, w którym **D**, **R**, **X** i **Ar** mają wyżej podane znaczenie.

Otrzymane w ten sposób tworzywa poliolefinowe odznaczają się doskonałą trwałością, którą oznacza się przez pomiar okresu zapoczątkowania absorpcji tlenu według testu podanego poprzednio. Zaobserwowano, że przez dodanie do poliolefin estru kwasu oksaminowego niższych alkoholi osiąga się trwałość tworzywa, wystarczającą dla warunków, w których tworzywo nie jest poddawane działaniu bardzo wysokich temperatur (na przykład stosowanie poliolefin w roztworze lub zawiesinie). O wiele wyższą trwałość tworzywa osiąga się przez dodanie do poliolefin estrów oksaminowych alkoholi alifatycznych o długim łańcuchu, a dla tworzywa które poddaje się dodatkowo formowaniu w temperaturze 200 — 250°C jedynym skutecznym dodatkiem stabilizującym jest hydroksyarylooksaminian alkoholu alifatycznego o wzorze 1, w którym **R** posiada 6 lub więcej atomów węgla.

Znanych jest już kilka pochodnych odpowiadających wzorowi ogólnemu 1, w którym **Y** oznacza atom wodoru: N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian etylu (Piutti, Ber. 31, 331 (1898), N-(3-hydroksyfenylo)-oksaminian etylu (Meyer, Ber. 32, 2117 (1899), N-(1-hydroksy-3-naftylo)-oksaminian etylu (Meyer, Ber. 44, 1963 (1911).

Nieznane są natomiast hydroksyarylooksaminiany alkoholi wyższych, zwłaszcza te, w których rodnik alkilowy zawiera więcej niż 6 atomów węgla i które są specjalnie aktywne w tworzywach stabilizowanych według wynalazku. Te estry wyższych alkoholi można wytworzyć różnymi znanymi metodami, na przykład przez przeestryfikowanie N-hydroksyarylooksaminianów niższych alkoholem alifatycznym wyższym albo przez reakcję aminofenolu z mieszanymi szczawianami alkoholi wyższych i alkoholi niższych, jak alkohol metylowy i etylowy. W pierwszym przypadku przeestryfikowanie przeprowadza się w obecności katalizatora jak kwas siarkowy lub kwas p-toluenosulfonowy.

Najlepszą wydajność uzyskuje się, jeżeli reakcję prowadzi się w obecności molowego nadmiaru alkoholu wyższego w celu zmniejszenia ilości N,N'-bis(hydroksyarylo)-oksamidów, powstających jako produkty wtórne. W drugim przypadku estry pochodnych kwasu oksaminowego otrzymuje się przez zwykłe ogrzewanie równocząsteczkowych ilości aminofenolu i mieszanego estru szczawiowego. W obu przypadkach wydajność reakcji zwiększa się przez usuwanie wydzielanego alkoholu niższego w miarę jego powstawania. Można również stosować inne znane sposoby wytwarzania amidów lub oksamidów, na przykład sposób, który polega na poddawaniu reakcji aminofenolu z chlorkiem alkoksoksalilu Cl CO COOR.

Produkty odpowiadające wzorowi 1, w którym **Y** oznacza podstawnik inny niż wodór można wytworzyć z estrów N-hydroksyarylooksaminowych według znanych metod, zwłaszcza przez działanie chlorków kwasów jedno- lub dwukarboksylowych, takich jak chlorek oksalilu lub chlorki alkilooksalilu. Można je wytworzyć także przez działanie chlorków lub estrów alkilooksalilu na hydroksyaryloaminy N-jednopo podstawione.

Estry hydroksyarylooksaminowe o wzorze 1 są produktami stałymi, rozpuszczalnymi w węglowodorach alifatycznych, cykloalifatycznych, aromatycznych i w rozpuszczalnikach takich jak ketony (aceton, metyloetyloketon), alkohole, metanol, etanol i inne na przykład czterowodorofuran. Ich rozpuszczalność w niektórych rozpuszczalnikach lotnych, które nie są ani rozpuszczalnikami ani środkami spęczniającymi dla poliolefiny, jest z korzyścią wykorzystywana przy wytwarzaniu tworzyw stabilizowanych za pomocą metody impregnacji, przy czym rozpuszczalnik usuwa się następnie każdym znanym sposobem. Polimer i środki stabilizujące można również zmieszać za pomocą znanych sposobów mechanicznych, na przykład w mieszkach walcowych lub bębnowych.

Do stabilizowania poliolefin, zawierających w cząsteczce trzeciorzędowe atomy węgla, takich jak homopolimery i kopolimery propylenu albo jego wyższych homologów, korzystne jest stosowanie mieszanin stabilizujących, zawierających jako ester kwasu tiodwupropionowego tiodwupropionian laurylu.

Przytoczone przykłady, nie ograniczając wynalazku, wyjaśniają sposób wytwarzania estrów pochodnych kwasu oksaminowego, a także ich stosowanie w mieszaninie z dwuestrami wyższych

alkoholi alifatycznych kwasu tiowupropionowego w celu stabilizacji poliolefin przed rozpadem przez utlenienie termiczne.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i nasadkę destylacyjną wprowadza się 62,7 g (0,3 mola) N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminianu etylu, wytworzonego sposobem opisanym przez Piutti i Piccoli, Chem. Ber. 31, 330-6 (1898), 62 g (0,334 mola) n-dodekanolu-1 i 1,5 g kwasu p-toluenosulfonowego. Substraty reakcji ogrzewa się mieszając do temperatury wystarczającej do usuwania etanolu w miarę jego powstawania. Po zakończeniu reakcji zawartość kolby oziębia się, a produkt reakcji rozpuszcza w 75 ml acetonu, substancje nierozpuszczalne odsącza się i przemywa na sączku 8 razy porcjami po 50 ml acetonu.

Frakcje acetonowe łączy się, a aceton usuwa przez odparowanie pod próżnią. Pozostałość roztwarza się w 300 ml eteru naftowego, w którym rozpuszcza się nieprzereagowany dodekanol. Następnie zawiesinę przesącza się i placek filtracyjny przekryształizowuje kolejno w 850 ml i 800 ml w 75%-wym roztworze etanolu, a następnie w 1000 ml cykloheksanu. Po wysuszeniu otrzymuje się 43,2 g substancji stałej, białej, o temperaturze topnienia 103°C, zidentyfikowanej na podstawie analizy wagowej i spektrografii w podczerwieni jako N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian dodecyli. Wydajność reakcji 41% w stosunku do N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminianu etylu, wprowadzonego do reakcji.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I poddaje się reakcji 20,9 g (0,1 mola) N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminianu etylu z 16,1 g (0,124 mola) n-oktanolu-1 w obecności 0,5 g kwasu p-toluenosulfonowego. Substraty ogrzewa się w ciągu 2 i 1/2 godziny w temperaturze 210°C. Masę poreakcyjną traktuje się tak jak w przykładzie I i otrzymuje w efekcie 6,6 g produktu o temperaturze topnienia 96°C, zidentyfikowanego na podstawie analizy wagowej i spektrograficznej w podczerwieni jako N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian oktylu. Wydajność 22,5%.

Przykład III. Postępując jak poprzednio reakcji przeestryfikowania poddaje się N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminianu etylu z n-heksanolem-1, w wyniku czego powstaje N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian heksyli, który oczyszczony przez przekryształizowanie z benzenu i wysuszony ma temperaturę topnienia 150°C.

Przykład IV. Do kolby trójszyjnej o pojemności 250 ml zaopatrzonej w układ mieszający i w chłodnicę zwrotną, wprowadza się 18,5 g mieszanego szczawianu etylu i n-oktadecyli, wytworzonego sposobem opisanym przez Bader'a i innych, J. Am. Chem. Soc. 74 3992-4 (1952) i 5,45 g p-aminofenolu. Substraty reakcji ogrzewa się w ciągu 2 godzin w temperaturze 160 — 180°C, następnie chłodzi się po czym masę reakcyjną rozpuszcza w 50 ml acetonu i oddziela przez odsączenie substancje nierozpuszczalne. Przesącz zagęszcza się przez odparowanie, pozostałość rozpuszcza w 100 ml eteru naftowego i zbiera na sączku substancje nierozpuszczalne. Przez przekryształizowanie tej rozpuszczalnej substancji z 250 ml 80%-owego roztwo-

ru etanolu i następne wysuszenie w suszarce otrzymuje się 3,75 g produktu o temperaturze topnienia 115°C, zidentyfikowanego na podstawie analizy wagowej i spektrograficznej w podczerwieni jako N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian oktadecyli. Wydajność 17%.

Przykład V. Do aparatu, takiego jak w przykładzie I, wprowadza się 8,6 g N-(3-hydroksy-4-metylofenylo)-oksaminianu etylu, 8 g n-dodekanolu-1 i 0,2 g kwasu p-toluenosulfonowego i ogrzewa w ciągu 2 godzin i 10 minut w temperaturze 209°C, po czym etanol usuwa się w miarę jego tworzenia. Po oziębieniu masę reakcyjną rozpuszcza się w 350 ml metyloetyloketonu, doprowadzając do temperatury wrzenia pod chłodnicą zwrotną, po czym sączy na gorąco. Przesącz zagęszcza się przez destylację pod próżnią, po czym pozostałość przekryształizowuje się kolejno z 350 ml i 90 ml 90%-owego roztworu etanolu, odsącza i suszy. Otrzymuje się 1,7 g substancji białej, o temperaturze topnienia 180°C, która na podstawie analizy wagowej i spektrograficznej w podczerwieni, zidentyfikowano jako N-(3-hydroksy-4-metylofenylo)-oksaminian dodecyli. Wydajność 12,5%.

N-(3-hydroksy-4-metylofenylo)-oksaminian etylu, stosowany jako produkt wyjściowy w tej próbie jest nowym związkiem, substancją stałą, o wyglądzie płytek i o temperaturze topnienia 226°C. Jest on nierozpuszczalny w acetonie i eterze etylowym. Wytwarza się go sposobem opisanym przez Piutti, Chem. Ber. 31, 330-6 (1898) przez reakcję szczawianu etylu z 3-hydroksy-4-metyloaniliną.

Przykład VI. Postępując według przykładu IV, przez reakcję równocząsteczkowych ilości 3-hydroksy-4-metyloaniliny z mieszanym szczawianem etylu i oktadecyli wytwarza się i wyodrębnia N-(3-hydroksy-4-metylofenylo)-oksaminian oktadecyli, produkt stały, biały o temperaturze topnienia 177°C.

Przykład VII. Do kolby trójszyjnej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, wprowadza się 20,6 g (0,129 mola) 1-amino-7-naftolu i 75 ml dwuchlorometanu. Masę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 20 — 25°C, wlewa do niej w ciągu 8 minut 23,6 g (0,173 mola) chlorku etoksyalilu. Następnie ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3 i 3/4 godziny, odpędza rozpuszczalnik pod próżnią, pozostałość roztwarza w 100 ml wody i przesącza. Odsączony produkt przemywa się najpierw 5 razy porcjami po 50 ml wody, rozpuszcza w 250 ml acetonu, otrzymany roztwór traktuje węglem aktywowanym, przesącza i odpędza aceton przez odparowanie. Pozostałość przekryształizowuje się kolejno z 300 ml i 150 ml 50%-owego roztworu etanolu, oddziela przez odsączenie, po czym suszy pod próżnią. Otrzymuje się 8,7 g substancji stałej o temperaturze topnienia 147°C, zidentyfikowanej na podstawie analizy wagowej i spektrograficznej w podczerwieni jako N-(7-hydroksynaftylo)-oksaminian etylu. Wydajność 26% w stosunku do wprowadzonego aminonaftolu.

Przykład VIII. Do kolby trójszyjnej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej we wkraplacz, chłodnicę zwrotną i układ mieszający, wprowadza się

6,35 g (0,05 mola) chlorku oksalilu, po czym wlewa w ciągu 16 minut w trakcie mieszania roztwór 13,5 g (0,05 mola) okta-dekanolu-1 w 100 ml czterochlorku węgla, utrzymując temperaturę roztworu rzędu 35°C. Następnie roztwór ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną aż do ustania wywiązywania się chlorowodoru.

Po oziębieniu wprowadza się szybko 9,25 g (0,05 mola) 4-hydroksydwufenylaminy, ogrzewa pod chłodnicą zwrotną, wlewa 3,95 g (0,05 mola) pirydyny i kontynuuje ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godzin. Następnie masę reakcyjną odstawia się na okres 16 godzin w temperaturze otoczenia. Po usunięciu czterochlorku węgla pod próżnią, pozostałość roztwarza się w 100 ml wody, odsąca substancje nierozpuszczalne i przemywa 5 razy porcjami po 100 ml wody, po czym suszy i przemywa 250 ml eteru naftowego.

Po przekrystalizowaniu z 220 ml mieszaniny etanolu z wodą (80 : 20) otrzymuje się białą substancję, którą ponownie przemywa się 2 razy porcjami po 20 ml tej samej mieszaniny rozpuszczalnika, po czym suszy i otrzymuje 17,7 g (wydajność 69,5% wydajności teoretycznej) produktu o temperaturze topnienia 83°C, zidentyfikowanego na podstawie analizy elementarnej i spektrograficznej w podczerwieni jako N-(4-hydroksyfenylo)-N-fenyllooksaminyan okta-decyłu.

Przykład IX. W kolbie o pojemności 3 l, zaopatrzonej w układ mieszający, wkraplacz i chłodnicę zwrotną, umieszcza się zawieszinę 130 g (0,3 mola) N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian okta-decyłu w 900 ml czterochlorku węgla, przy czym oksaminian ten otrzymano przez przeestryfikowanie N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminianu etylu n-okta-dekanolem. Do kolby wlewa się 45 g (0,33 mola) chlorku etoksylilu, następnie 50 ml czterochlorku węgla i mieszaninę utrzymuje pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny.

Po oziębieniu i następnym usunięciu czterochlorku węgla pod próżnią pozostałość roztwarza się 500 ml wody, odsąca substancje nierozpuszczalne i przemywa je 5 razy porcjami po 100 ml wody. Po przekrystalizowaniu otrzymanego wysuszonego produktu z 1650 ml etanolu i następnym dwukrotnym przemyciu etanolem porcjami po 100 ml i wysuszeniu otrzymuje się 144,5 g (wydajność 90%) substancji stałej, białej, o temperaturze topnienia 100°C, zidentyfikowanej na podstawie analizy wagowej i spektrograficznej w podczerwieni, jako N-(4-etoksyliloksyfenylo)-oksaminian okta-decyłu.

Przykład X. Do aparatu identycznego jak w przykładzie VIII wprowadza się 10 g (0,0231 mola) N-hydroksyfenyllooksaminyan okta-decyłu wytworzonego sposobem podanym w przykładzie IX, 2,5 g (0,0232 mola) 2,6-lutydyny i 100 ml czterochlorku węgla. Substraty miesza się, a następnie wlewa powoli 3,5 g (0,025 mola) chlorku etoksylilonylu, przy czym czas wprowadzania wynosi 53 minuty, a temperatura 25 — 28°C. Następnie mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, po czym odpędza pod próżnią czterochlorek węgla. Pozostałość roztwarza się w 100 ml wody, część nierozpuszczalną odsąca się przez filtr ze szkła spiekanego, przemywa 3 razy porcja-

mi po 250 ml wody i suszy. Następnie osad rozpuszcza się w 290 ml etanolu, ogrzewa pod chłodnicą zwrotną, traktuje węglem aktywnym i sący na gorąco.

Produkt stały otrzymany przez oziębienie odsąca się ponownie przez filtr ze szkła spiekanego, przemywa 2 razy porcjami po 25 ml etanolu, suszy i następnie przekrystalizowuje z 210 ml etanolu. Po wydzieleniu przekrystalizowanego produktu przez odsączenie i wysuszenie pod próżnią otrzymuje się 7,3 g (wydajność 57,3%) substancji stałej, białej, topniejącej w temperaturze 82°C, zidentyfikowanej na podstawie analizy wagowej i spektrograficznej w podczerwieni jako N-(p-etoksylilonylooksyfenylo)-oksaminian okta-decyłu.

Przykład XI. Do takiej samej aparatury jaką zastosowano w przykładzie VIII wprowadza się 50 ml czterochlorku węgla i 13,7 g (0,0316 mola) N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian okta-decyłu wytworzonego sposobem podanym w przykładzie IX. Następnie substraty reakcji miesza się i wlewa do nich najpierw mieszaninę 2 g (0,0158 mola) chlorku oksalilu i 25 ml czterochlorku węgla (czas dodawania 8 minut), a następnie roztwór 3,4 g (0,0316 mola) 2,6-lutydyny w 35 ml czterochlorku węgla (czas dodawania 7 minut), po czym mieszaninę ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 35 minut. Po ochłodzeniu odpędza się czterochlorek węgla pod próżnią. Pozostałość rozpuszcza się w 100 ml wody. Substancję nierozpuszczalną odsąca się, przemywa porcjami 3 razy po 100 ml wody i po wysuszeniu przekrystalizowuje z 400 ml dwumetyloformamidu.

Otrzymany produkt przemywa się kolejno najpierw 15 ml dwumetyloformamidu, a następnie 2 razy porcjami po 50 ml butanolu, po czym przekrystalizowuje ze 100 ml chlorobenzenu i po wysuszeniu otrzymuje 7,5 g (wydajność 50%) substancji białej o temperaturze topnienia 160°C, zidentyfikowanej na podstawie analizy wagowej i spektrograficznej w podczerwieni jako szczawian bis-(4-okta-decyloksyliloksyaminofenylu).

Przykład XII. Postępując jak w przykładzie XI z 14,1 g (0,0316 mola) N-(3-hydroksy-4-metylofenylo)-oksaminian okta-decyłu (który z kolei otrzymuje się przez przeestryfikowanie N-(3-hydroksy-4-metylofenylo)-oksaminianu etylu n-okta-dekanolem) otrzymuje się 7,5 g (wydajność 50%) substancji stałej, białej, o temperaturze topnienia 100°C, zidentyfikowanej na podstawie analizy wagowej i spektrograficznej w podczerwieni jako szczawian bis-(3-okta-decyloksyliloksyaminio-4-metylofenylu).

Przykład XIII. Działanie stabilizujące mieszanin według wynalazku badano przez pomiar okresu zapoczątkowującego absorpcję tlenu według metody Hawkins'a. W tym celu do handlowego polipropylenu dodano 0,3% (w przeliczeniu na masę polipropylenu) estru hydroksyarylooksaminyanowego i 0,3% tiowupropionianu laurylu. Do badań przygotowano 2 próbki. Pierwszą otrzymywano z polimeru nasyconego odpowiednią ilością roztworu acetonowego mieszaniny stabilizującej, przy czym roztwór zawierał 1% wagowy mieszaniny, a rozpuszczalnik odpędzano następnie przez odparowanie

pod próżnią. Drugą próbkę stabilizowano w ten sam sposób, następnie wytłaczano w temperaturze 200°C i krasowano na kawałki. Z mieszanin tych przez prasowanie w temperaturze 200°C wytworzono błony o grubości 0,2 mm, z których robiono próbki o wymiarach 50x5 mm.

Próby odporności na utlenianie przeprowadzano w komorze z termoregulacją w temperaturze 150°C, w atmosferze tlenu cząsteczkowego (O₂) według metody opisanej przez Hawkins'a. Dla każdej próbki wykreślano krzywą wskazującą ilość zaabsorbowanego tlenu przez gram mieszaniny stabilizowanej, jako funkcja czasu na godzinę. Odcięta punktu, odpowiadającego szybkiemu wzrostowi nachylenia, jest miarą okresu zapoczątkującego absorpcję tlenu w temperaturze 150°C.

Wyniki różnych prób podano w poniższej tabeli. Dla każdego badanego produktu podano otrzymane wyniki w próbkach z polimerem, który nie był poddany formowaniu (I) i z polimerem uprze-

dnio wytłaczanym (II). Na końcu tablicy przedstawiono wyniki prób porównawczych z N,N'-bis-(hydroksyfenylo)-oksamidami, znanymi już jako środki stabilizujące.

Z wyników zestawionych w tablicy widać, że polipropylen, do którego dodano mieszaniny stabilizujące zawierające estry hydroksyaryloksaminowe jest odporny na działanie tlenu cząsteczkowego przez wiele setek godzin, podczas gdy po dodaniu znanych wcześniej bishydroksyaryloksamidów osiąga się odporność najwyżej 60 godzin. W przypadku, gdy tworzywo było przed kształtowaniem obrabiane w temperaturze 200°C, najbardziej skutecznymi dodatkami stabilizującymi okazały się mieszaniny zawierające oksaminiany wyższych alkoholi. W tym przypadku oksaminiany niższych alkoholi wykazują mniej skuteczne działanie stabilizujące, a bishydroksyaryloksamidy nie dają żadnego efektu.

Tablica

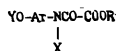
Nr próby	Pochodna oksaminowa	Okres zapoczątkowania absorpcji (godziny) tlenu			
		bez tiowupropionianu		z laurylu	
		I	II	I	II
1	2	3	4	5	6
Próba kontrolna	0			0	
1	N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian dodecyłu	2	2	410	150
2	N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian oktadecyłu	4	4	380	260
3	N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian heksadecyłu	2		250	
4	N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian etylu	1	0	180	≈10
5	N-(4-hydroksyfenylo)-oksaminian oktylu	2 1/2		170	≈100
6	N-(3-hydroksy-4-metylofenylo)-oksaminian oktadecyłu	17		350	≈300
7	N-(3-hydroksy-4-metylofenylo)-oksaminian dodecyłu	2 1/2		265	>250
8	N-(7-hydroksynaftylo)-oksaminin etylu	7		100	40
9	N-(4-hydroksyfenylo-N-fenylo)-oksaminian oktadecyłu	1		240	380
10	N-(p-etoksymalonyloksyfenylo)-oksaminian oktadecyłu	1		580	65
11	N-(p-etoksalioksyfenylo)-oksaminian oktadecyłu	1		500	240
12	szczawian bis(4-oktadecyloksyoksaliloamino-fenylo)	2 1/2		730	420
13	szczawian bis(3-oktadecyloksyoksaliloamino-4-metylofenylo)	1		935	390
14	N,N'-bis(3-hydroksyfenylo)-oksamid	1/2	0	25	0
15	N,N'-bis(4-hydroksyfenylo)-oksamid	0	0	5	0
16	N,N'-bis(2-hydroksyfenylo)-oksamid	0	0	60	0

Zastrzeżenia patentowe

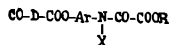
1. Tworzywo poliolefinowe złożone z polimeru olefiny o 2 — 10 atomach węgla i ze środka stabilizującego, w skład którego wchodzi dwueter kwasu tiowupropionowego i alkoholu alifatycznego o długim łańcuchu, **znamiennie tym**, że jako środek stabilizujący zawiera w przeliczeniu na masę polimeru 0,01 — 3% dwueteru kwasu tiowupropionowego z alkoholem alifatycznym o długim łańcuchu i 0,01 — 3% estru kwasu oksaminowego o wzorze ogólnym 1, w którym **Ar** oznacza rodnik arylenowy o jednym lub kilku pierścieniach, ewentualnie podstawiony jednym lub kilku rodnikami

węglowodorowymi i połączony z grupą **YO** w dowolnej pozycji pierścienia, **R** oznacza rodnik alkiłowy, **X** oznacza atom wodoru lub węglowodorowy rodnik alifatyczny, cykloalifatyczny lub aromatyczny, ewentualnie podstawiony, **Y** oznacza atom wodoru, rodnik acylowy, rodnik **-CO-D-COOR¹**, w którym **D** oznacza wiązanie lub dwuwartościowy rodnik węglowodorowy, a **R¹** oznacza rodnik alkiłowy, lub **Y** oznacza rodnik o wzorze 2, w którym **D**, **X**, **R** i **Ar** mają wyżej podane znaczenie.

2. Tworzywo według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że jako polimer zawiera homopolimer lub kopolimer propylenu albo ich wyższych homologów oraz jako ester kwasu tiowupropionowego — tiowupropionian laurylu.



WZÓR 1



WZÓR 2