

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 122806

Int. Cl. C 08 f 45/58 kl. 39b⁴-45/58

Patentsøknad nr. 146.753 Inngitt 10.XII 1962

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 16.VIII 1971

Prioritet begjært fra: 11.XII 1961 Italia,
nr. 22.283

Montecatini Edison S.p.A.,
Largo Guido Donegani 2, 20100 Milano, Italia.

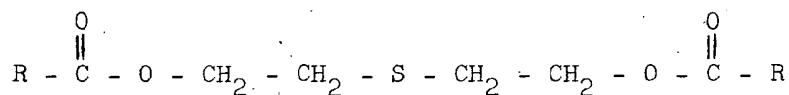
Oppfinner: Cornelio Caldo,
1-2, Largo Guido Donegani, Milano, Italia.

Fullmektig: Ingeniør Sigurd Andersen.

Stabilisert krystallinsk polyolefinmateriale.

Tillegg til patent nr. 108.925

Foreliggende oppfinnelse er en videreutvikling av oppfinnelsen ifølge patent nr. 108.925, som angår et krystallinsk polyolefinmateriale inneholdende som stabilisator en 2,2'-thiodiethanoldiester eller thioglycoldiester av den generelle formel:

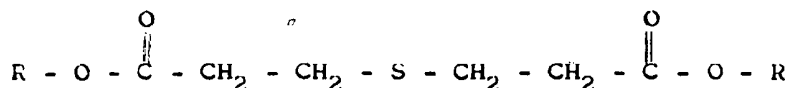


hvor R betegner et alifatisk radikal med minst 8 carbonatomer.

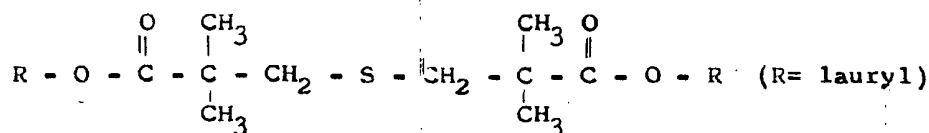
Fra norsk patentskrift nr. 99.222 er det for stabilisering av polyolefiner kjent en synergistisk virkende kombinasjon av en thiobisfenol og en 3,3'-thiodipropionsyrediester av den generelle formel:

122806

2

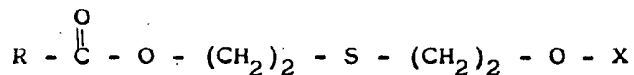


hvor R er et alkylradikal med minst 4 carbonatomer. Den uventede natur av synergismen av kombinasjonen av thiobisfenolen med disse 3,3'-thiodipropionsyrediesterne er understreket ved at det er vist at en beslektet forbindelse, dilauryl-3,3'-thiodipavalat, som har formelen:



ikke oppviser noen synergistisk virkning sammen med en thiobisfenol.

Det har nu vist seg at man ved å anvende som stabilisator for krystallinske polyolefinmaterialer en kombinasjon av en thiobisfenol og en thiodiglycolester av den generelle formel:



hvor R er et langkjedet alifatisk radikal og X er hydrogen eller en $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$ gruppe, oppnår man en markert synergistisk stabiliserende virkning.

Stabilisatorblandingen som anvendes i henhold til oppfinnelsen, kan også innbefatte forbindelser som virker som syrebindende midler, f. eks. anorganiske salter av stearinsyre, såsom kalsiumstearat.

Særlig egnede thiobisfenoler er 4,4'-thiobis-6-tert. butylmetacresol og 2,2'-thiobis-(4-t-octyl)-fenol.

Foretrukne thioestere er didodecoyl-thiodiglycolat, dodecoylthiodiglycolat, dioctadecoylthiodiglycolat og octadecoylthiodiglycolat. Stabilisatorblandingen tilsettes mest hensiktsmessig i en mengde av 0,02 - 2 vektprosent, fortrinnsvis 0,2 - 1 vektprosent, beregnet på polyolefinmaterialet. Thiobisfenolen anvendes i en mengde av fra 1 til 99 % av den totale stabilisatorblanding.

Innlemmelsen av stabilisatorblandingen i polyolefinene kan utføres ved ganske enkelt å blande stabilisatorene i form av pulvere med polyolefinet.

Stabilisatorene er forlikelige med polyolefinene i smeltet tilstand og forårsaker ingen misfarging.

De stabiliserte, krystallinske polyolefinmaterialer ifølge oppfinnelsen eger seg spesielt for fremstilling av én- og fler-fibertråder eller stapelfibre og/eller fibre i løs masse. De kan også anvendes for fremstilling av filmer, bånd og lignende formede artikler.

De følgende eksempler, som er oppført i tabellen, vil ytterligere illustrere oppfinnelsen. Det ble i samtlige eksempler benyttet en Henschel blander.

Det isotaktiske polypropylen som er anvendt i eksemplene ble fremstilt under anvendelse av stereospesifikke katalysatorer på basis av en aluminiumforbindelse og et krystallinsk halogenid av et overgangsmetall.

122806

4

Tabell

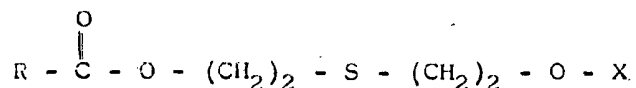
Sammensetning av blandingen:	<u>Eksempel 1</u>
a) polypropylen: Grenseviskositet ⁺) [η]	1,6
askeinnhold	0,029 %
residuum efter ekstrak-	
sjon med kokende heptan	94,4 %
b) kalsiumstearat, vektprosent (beregnet på polypropylenet)	0,3
c) stabilisator, vektprosent: didodecoyl-	
thiodiglycolat	0,5
4,4'-thiobis-6-tert.	
butyl-metacresol	0,2
Farge av smeltet blanding i prøverør ved 250°C i 10 minutter	klar
Spinnebetingelser: Skruetemperatur	210°C
Temperatur av ekstruderingshodet	220°C
Spinnedysetype	215°C
Maksimalt trykk, kg/cm ²	40/0,8 x 16 mm
Vindehastighet, m/min	50
	350
Strekning (damp, 120°C):	
Strekkeforhold	1 : 5
Egenskaper av det strukkede garn:	
Seighet g/den	5,6
Forlengelse, %	26,8
Termisk spaltning ved ekstrudering (% bibeholdelse av grenseviskositeten)	77
Stabilitet overfor akselerert termisk aldring (% gjenværende seighet efter 15 timer ved 120°C i en ovn med luftsirkulasjon)	92
Stabilitet overfor innvirkning av sollys (% gjenværende seighet efter innvirkning av sommerlys i 200 timer)	50
Stabilitet mot akselerert termisk aldring (% gjenværende seighet efter 200 timer ved 120°C i en ovn med luftsirkulasjon)	--

⁺) bestemt i tetrahydronafthalen ved 135°C

<u>Eksempel 2</u>	<u>Eksempel 3</u>	<u>Eksempel 4</u>	<u>Eksempel 5</u>	<u>Eksempel 6</u>
1,5	1,6	1,5	1,5	1,5
0,018 %	0,029 %	0,015 %	0,015 %	0,015 %
96,7 %	94,4 %	96,2 %	96,2 %	96,2 %
0,3	-	0,3	0,3	0,3
0,5	-	-	0,5	0,5
0,2	2	0,3	-	0,3
klar	klar	klar	klar	klar
230°C	210°C	250°C	250°C	250°C
240°C	220°C	250°C	240°C	250°C
220°C	215°C	250°C	250°C	250°C
60/0,8x16 mm	40/0,8x16mm	60/0,8x16 mm	60/0,8x16 mm	60/0,8x16mm
45	50	61	65	58
500	350	390	390	390
1 : 5,3	1 : 5	1 : 5	1 : 5	1 : 5
5,6	5,5	5,35	5,26	5,6
24,2	25,2	24,5	24,2	23,8
73	71	71	74	71
91	sprö	92	92	94
51	29	30	46	52
-	-	sprö (allerede efter 150 timer)	sprö (allerede efter 100 timer)	89 %

P a t e n t k r a v

1. Videreutvikling av det stabiliserte krystallinske polyolefinmateriale ifølge patent nr. 108925, idet det krystallinske polyolefinmateriale inneholder en thiobisfenol og en ytterligere thioforbindelse, k a r a k t e r i s e r t v e d at den ytterligere thioforbindelse er en thiodiglycolester av den generelle formel:



hvor R er et langkjedet alifatisk radikal og X er hydrogen eller en $\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \text{R}$ gruppe.

2. Polyolefinmateriale ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at thiodiglycolesteren er didodecoylthiodiglycolat.

Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 99.222 og 108.925 (begge 39b-22/06)

Britisk patent nr. 632.270, 713.174, 824.289

Fransk patent nr. 1.184.009 og 1.235.047 (begge 39b-22m)

U.S.patent nr. 2.356.586 (260-30.8) og 2.965.606 (260-45.75)