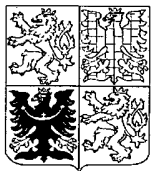


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.05.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **29.05.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/1009288**

(33) Země priority: **NL**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.04.2001**
(Věstník č. 4/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/NL99/00331**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/62997**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4251

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 K 13/02

C 08 K 5/00

C 08 L 67/02

///(C 08 K 5/00, C 08 K 5:3435, C 08 K 5:3462, C 08 K 5:353, C 08 K 5:3492, C 08 K 13/02, C 08 K 3:04, C 08 K 5:00)

(71) Přihlašovatel:
DSM N. V., Heerlen, NL;

(72) Původce:
Dijkstra Krijn, Sittard, NL;
Gijsman Pieter, Groot-Genhout, NL;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**UV stabilní polyetheresterová kopolymerní
kompozice a její použití v podobě fólie**

(57) Anotace:

Polyetheresterová kopolymerní kompozice se stabilizátorem obsahujícím 0,1 až 10 hmotnostních procent aktivního uhlí a 0,05 až 3 hmotnostní procenta stéricky bráněného světelného aminostabilizátoru (HALS). Fólie vyrobená z této kompozice se používá jako povrchová vrstva ve střešní krytině.

CZ 2000 - 4251 A3

JUDr. ...
advokát
120 00 PRAHA 2, Hájkova 2

UV stabilní polyetheresterová kopolymerní kompozice a její použití v podobě fólie.

Oblast techniky

Vynález se týká elastomerní kopolyetheresterové fólie se zlepšenou odolností vůči stárnutí pod vlivem UV záření.

Dosavadní stav techniky

Elastomerní kopolyetheresterová fólie bývá ve stále větší míře používána jako povrchová vrstva ve střešních krytinách regulující vlhkost a v rámci stavebnictví nachází i další uplatnění. V průběhu výstavby je fólie po většinu času, před tím, než jsou položeny střešní tašky, často vystavena přímému slunečnímu záření. Zejména v horských oblastech může být osvětlení UV zářením velmi intenzivní. Ozáření UV paprsky způsobuje velmi rychlé zhoršování mechanických vlastností nechráněné fólie, což má za následek, že fólie může být velmi lehce poškozena, například padajícím nářadím. V extrémnějších případech již není možné na střešní krytinu ani šlápnout, aniž by byla poškozena. Nepříznivě ovlivňovány jsou navíc i vlastnosti co se týče regulace vlhkosti.

V publikaci *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering* č.12, str.102 (1988), John Wiley and Sons, Inc., se uvádí, že kopolyetherestery mohou být v případě venkovních použití účinně chráněny před UV zářením přídavkem 0,5 až 3 hmotnostních procent aktivního uhlí. Ve stejné publikaci *Encyclopaedia vol. 15, str. 563-564 (1989)* se dále uvádí, že je nezbytná dobrá dispergace aktivního uhlí,

příčemž velikost částic by měla být mezi 15 a 25 nanometry. Tyto poznatky, díky kterým by kopolyetheresterová fólie měla dobrou UV stabilitu a zlepšenou odolnost proti smršťování působením infračerveného záření, jsou znovu opakovány v patentových nárocích evropské patentové přihlášky č. 0783016-A2. Avšak pokud jde o zmiňované výhody nebo jakýkoli zvláštní účinek, v této evropské patentové přihlášce č. 0783016-A2 pro ně autoři uvedeného vynálezu nebyli schopni poskytnout žádný experimentální důkaz. Naopak se ukazuje, že odolnost vůči UV záření kopolyetheresterové fólie obsahující saze, zejména pokud jde o membrány uvedené v nároku 14 zmíněného patentu, s tloušťkou 5 až 30 mikrometrů, se pouze nepatrně liší od UV odolnosti nestabilizovaných membrán.

UV stabilizované kopolyetheresterové fólie podle dosavadního stavu techniky se jeví jako zcela nezpůsobilé snášet tvrdé podmínky, kterým jsou fólie zejména v oblasti stavebnictví vystaveny.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je tedy kopolyetheresterová kompozice, která, i když je použita v podobě velmi tenké fólie, má podstatně zlepšenou odolnost vůči UV záření, aby bylo možné použít ji mimo jiné jako povrchovou vrstvu ve střešní krytině regulující vlhkost.

Podle předmětného vynálezu bylo tohoto cíle dosaženo s kopolyetheresterovou kompozicí obsahující stabilizátor složený z 0,1 až 10 hmotnostních procent aktivního uhlí a 0,1 až 3 hmotnostních procent stéricky bráněného aminového světelného stabilizátoru ("hindered amine light stabilizer", zkratka HALS). Využití HALS v kopolyetheresterové kompozici

za účelem zlepšení stability je známé již dlouhou dobu, je popsáno mimo jiné v japonském patentu č. 52 044869-A. Je známo, že pro zlepšení aktivity HALS jsou vhodné kombinace HALS s dalšími UV stabilizátory. V japonském patentu č. 60 015455-A, patentu Spojených států amerických č. 4,524,165-A a v japonském patentu č. 02 283754 se popisuje kombinace s triazolem a v japonském patentu č. 04 337.349-A kombinace s thioetherem. Vynálezci dosud testovali tyto i některé další kombinace UV stabilizátorů, avšak pro použití ve fólii neposkytla žádná z nich dostatečnou stabilitu.

Je velmi překvapující, že kombinace s aktivním uhlím naopak poskytuje tak výrazné zlepšení odolnosti vůči UV záření, že dokonce i velmi tenká polyetheresterová fólie může být vystavena přímému UV záření po dlouhou dobu.

Mezi kopolyetherestery obsažené v této kompozici patří kopolyetherestery odvozené od polyetherglykolů s průměrnou molekulovou hmotností 600 až 6000, glykolů, ve výhodném provedení od alkylenglykolů, například od ethylenglykolu nebo butylenglykolu a od dikarboxylových kyselin, například aromatických dikarboxylových kyselin, ve výhodném provedení od kyseliny tereftalové a naftalendikarboxylové, cykloalifatických dikarboxylových kyselin, například od kyseliny cyklohexandikarboxylové a alifatických dikarboxylových kyselin, například od kyseliny adipové.

Příklady a příprava takových kopolyetheresterů jsou popsány mimo jiné v publikaci *Thermoplastic Elastomers*, 2.vydání, Kapitola 8, Carl Hanser Verlag (1996) ISBN 1-56990-205-4, *Handbook of Thermoplastic*, ed. O. Otabisi, Chapter 17, Marcel Dekker Inc., New York 1997, ISBN

0-8247-9797-3, *Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 12, str.75-117 a v odkazech citovaných v těchto publikacích. Velké množství kopolyésterů je dostupné komerčně.

Poměr mezi polyesterovými jednotkami odvozenými od polyetherglykolu a jednotkami odvozenými od alkylenglykolu, tj. poměr mezi měkkými a tvrdými segmenty kopolyetheresteru, se může různit v rámci širokého rozmezí a u polyetheresterového kopolymeru závisí především na jeho použití. Obecně bude tento poměr zvolen tak, aby tvrdost polymeru podle Shora byla mezi 25 a 80.

Vlhkoregulační kapacita membrán zhotovených z polyetheresterového kopolymeru je dle potřeby měněna změnou tloušťky membrány nebo měněním poměru uhlík:kyslík v polyalkylenoxidglykolech v polyetheresterovém kopolymeru. Obvykle je hodnota tohoto poměru mezi 2 a 4,3, přičemž nízký poměr většinou vede ke zvýšení propustnosti pro vodní páru.

Aktivním uhlím se v tomto kontextu rozumí specifická forma uhlíku skládající se z velmi jemných primárních částecek spojených do primárních agregátů, které za běžných disperzních podmínek nejsou rozdrobeny. Tyto primární agregáty se většinou postupně spojují do podoby aglomerátů. Pro toto aktivní uhlí je charakteristická velká opticky dostupná plocha povrchu. Tato povrchová plocha je určena především velikostí primárních částecek a stupněm jejich sbalení do primárních agregátů. Aktivní uhlí může být získáno v různých provedeních co do vlastností a je komerčně dostupné v různých formách a pod rozličnými obchodními názvy. Ve výhodném provedení jsou použity saze. Výhodné je takové provedení, kdy za podmínek přípravy kompozice jsou

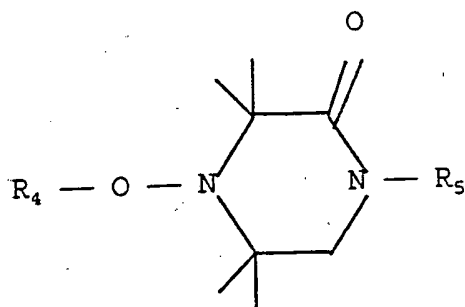
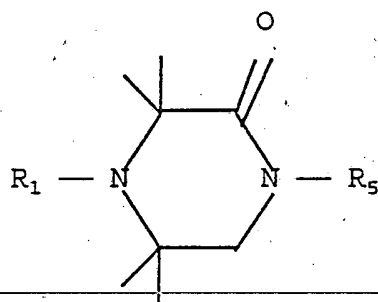
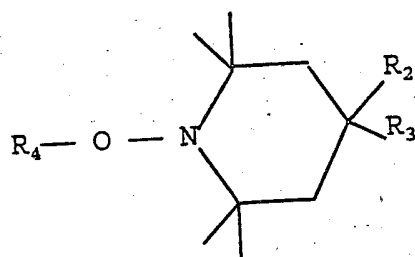
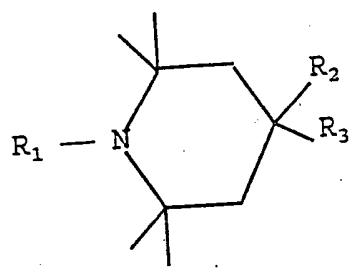
všechny aglomeráty rozdrobeny na primární agregáty, které by měly v kompozici vytvářet dobrou disperzi. Průměr primárních částic může kolísat v širokém rozmezí, například mezi 10 a 100 nanometry. Ve výhodném provedení je průměrná velikost částic vybrána tak, aby byla mezi přibližně 15 a 40 nanometry. Když jsou částice menší, výrazně klesá absorpční kapacita záření, protože může docházet k ohybu záření kolem částice. Když jsou částice větší, velmi výrazně se zmenšuje opticky dostupná plocha povrchu a průměr primárních agregátů může být někdy příliš velký, což přináší problémy při zpracování do podoby tenkých fólií.

Obsah aktivního uhlí v kompozici může v zásadě kolísat v širokém rozmezí, například mezi 0,1 a 10 hmotnostními procenty. Jelikož nižší koncentrace vykazují relativně malý účinek a při koncentracích nad 3 hmotnostní procenta je UV záření absorbováno v jen nepatrně větší míře, je ve výhodném provedení obsah omezen na rozmezí 0,5 až 5 hmotnostních procent a v ještě výhodnějším provedení na 0,5 až 3 hmotnostní procenta. Vhodná horní mez je obvykle takový obsah, při kterém povrchová vrstva kompozice právě přestává být transparentní. Pro velmi tenkou fólii je tudíž vhodný vyšší obsah uhlíku než pro fólii silnější. V neposlední řadě je také nutné připomenout, že vyšší obsahy uhlíku mají obvykle nepříznivý vliv na mechanické vlastnosti, jako například na tažnost (poměrné prodloužení při přetržení).

Stéricky bráněný aminový stabilizátor světla (HALS) kompozice podle vynálezu je stabilizátor UV záření pro kopolyetheresterové kompozice, který je sám o sobě odborníky v oboru často používán. V profesionálním světě je velmi dobře znám HALS popsáný v evropském patentu č. 000389-B1, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-(3',5'-diterc-butyl-

-4'-hydroxybenzyl)-butylmalonát, dostupný pod obchodním názvem Tinüvin 144 od společnosti Ciba-Geigy.

Termínem stérický bráněný aminový stabilizátor světla se rozumí označení látek s následujícími obecnými vzorci a jejich kombinacemi:



V těchto obecných vzorcích R_1 až R_5 představují navzájem na sobě nezávisle různé substituenty. Mezi vhodné substituenty patří například vodík, etherové skupiny, esterové skupiny, aminoskupiny, amidové skupiny, alkylové skupiny, alkenylové skupiny, alkinylové skupiny, aralkylové skupiny, cykloalkylové skupiny a arylové skupiny, přičemž jednotlivé substituenty přitom mohou obsahovat funkční skupiny; jako příklady funkčních skupin je možno uvést alkoholové skupiny, ketonové skupiny, anhydridové skupiny, iminové skupiny, siloxanové skupiny, eterové skupiny, karboxylové skupiny, aldehydové skupiny, esterové skupiny, amidové skupiny, imidové skupiny, aminové skupiny, nitrilové skupiny, eterové skupiny, uretanové skupiny a libovolné různé kombinace uvedených skupin. Stericky bráněný aminový světelný stabilizátor může také tvořit část polymeru.

Ve výhodném provedení je jako složka HALS zvolena sloučenina, která je odvozena od substituované piperidinové sloučeniny, především libovolná sloučenina odvozená od alkylsubstituované piperidylové sloučeniny, piperidinylové sloučeniny nebo piperazinonové sloučeniny a od substituovaných alkoxy-piperidinylových sloučenin. Příklady takových látek jsou :

- * 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidon;
- * 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol;
- * bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-(3',5'-diterc-butyl-4'-hydroxybenzyl)-butylmalonát;
- * di-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebakát (Tinuvin 770);
- * oligomer N-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinolu a kyseliny sukcinové (Tinuvin 622);
- * oligomer kyseliny kyanurové a N,N-di(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiaminu;

- * bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-sukcinát;
 - * bis-(1-oktyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-sebakát (Tinuvin 123);
 - * bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)sebakát (Tinuvin 765);
 - * tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-tetrakarboxylát;
 - * N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexan-1,6-diamin (Chimasorb T5);
 - * N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamin;
 - * 2,2'-[(2,2,6,6-tetramethyl-piperidiny)-imino]-bis-[ethanol];
 - * poly((6-morfolin-S-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-imino)hexamethylen-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-imino) (Cyasorb UV 3346);
 - * 5-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-2-cyklo-undecyloxazol) (Hostavin N20);
 - * 1,1'-(1,2-ethan-diyl)-bis(3,3',5,5'-tetramethyl-piperazinon);
 - * 8-acetyl-3-dotheacyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro(4,5)deka n-2,4-dion;
 - * polymethylpropyl-3-oxy-[4(2,2,6,6-tetramethyl)-piperidiny]-siloxan (Uvasil 299);
 - * 1,2,3-tris(1,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)-4-tridecylester kyseliny 1,2,3,4-butan-tetrakarboxylové;
 - * kopolymer α -methylstyren-N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)maleimidu a N-stearylmaleimidu;
-
- * polymer 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinylesteru kyseliny 1,2,3,4-butan-tetrakarboxylové
 - s beta,beta,beta,beta'-tetramethyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5.5]undekanem-3,9-diethanolem (Mark LA63);
 - * polymer 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylesteru kyseliny 2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undekan-3,9-diethanol,beta,beta-

beta',beta'-tetramethylové (Mark LA68);

* 1,3:2,4-bis-O-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyliden)-D-glucitol (HALS 7);

* oligomer 7-oxa-3,20-diazadispiro[5.1.11.2]-heneikosan-21-on,2,2,4,4-tetramethyl-20-(oxiranylmethyl)u (Hostavin N30);

* [(4-methoxyfenyl)methylen]-bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl) ester kyseliny propandiové (Sanduvor PR 31);

* N,N'-1,6-hexandiyl-bis[N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)]formamid (Uvinul 4050H).

* N,N'''-[1,2-ethandiylbis[[[4,6-bis[butyl(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]-imino]-3,1-propandiyl]]-bis[N',N''-dibutyl-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (Chimassorb 119);

* bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)ester kyseliny 1,5-dioxaspiro(5,5)undekan-3,3-dikarboxylové (Cyasorb UV-500);

* bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinyl)ester kyseliny 1,5-dioxaspiro (5,5) undekan 3,3-dikarboxylové (Cyasorb UV-516);

* N-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl-N-amino-oxaimid;

* 4-akryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidin.

* 1,5,8,12-tetrakis[2',4'-bis(1'',2'',2'',6'',6''-pentamethyl-4''-piperidinyl(butyl)amino)-1',3',5'-triazin-6'-yl]-1,5,8,12-tetraazadodekan.

HALS PB-41 (Clariant-Huningue S.A.)

Nylostab S-EED (Clariant-Huningue S.A.)

3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-pyrolidin-2,5-dion

Uvasorb HA88

1,1'-(1,2-ethandiyl)-bis-(3,3',5,5'-tetramethyl-

piperazinon) (Good-riter 3034)

1,1',1''-(1,3,5-triazin-2,4,6-triyltris((cyklohexylimino)-
-2,1-ethandiyl)-tris-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon)
(Good-riter 3150)

1,1',1''-(1,3,5-triazin-2,4,6-triyltris((cyklohexylimino)-
-2,1-ethandiyl)-tris-(3,3,4,5,5-tetramethylpiperazinon)
(Good-riter 3159).

Ve výhodném provedení je pro praktické využití použit
oligomer N-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-
piperidinolu a kyseliny sukcinové (Tinuvin 622);
poly((6-morfolin-S-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-
-4-piperidinyl)-iminohexamethylen-(2,2,6,6-tetramethyl-
-4-piperidinyl)-imino) (Cyasorb UV 3346);
polymethylpropyl-3-oxy-[4(2,2,6,6-tetramethyl)piperidinyl]-
siloxan (Uvasil 299); oligomer 7-oxa-3,20-diazaspiro-
-[5.1.11.2]heneikosan-21-on,2,2,4,4-tetramethyl-20-
-(oxiranylmethyl)u (Hostavin N30);
[(4-methoxyfenyl)methylen]-bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-
4-piperidinyl)ester kyseliny propandiové (Sanduvor PR 31);
N,N'''-[1,2-ethandiylbis[[[4,6-bis[butyl(1,2,2,6,6-
pentamethyl-4-piperidinyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]imino]-
-3,1-propandiyl]]-bis[N',N''-dibutyl-N',N''-bis(1,2,2,6,6-
pentamethyl-4-piperidinyl)-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin
(Chimassorb 119); HALS PB-41 (Clariant-Huningue S.A.);
Uvasorb HA88; 1,1',1''-(1,3,5-triazin-2,4,6-
triyltris((cyklohexylimino)-2,1-ethandiyl)-tris-(3,3,5,5-
-tetramethylpiperazinon) (Good-riter 3150) ;
1,1',1''-(1,3,5-triazin-2,4,6-triyltris((cyklohexylimino)-
-2,1-ethandiyl)-tris-(3,3,4,5,5-tetramethylpiperazinon)
(Good-riter 3159).

Obsah HALS v kompozici se v zásadě může pohybovat

v širokém rozmezí, například mezi 0,05 a 3 hmotnostními procenty, ve výhodném provedení mezi 0,1 a 2 hmotnostními procenty a v ještě výhodnějším provedení mezi 0,2 a 1 hmotnostním procentem. Jestliže je HALS použit bez aktivního uhlí, je horní mez použitelného množství výraznou měrou určena vlivem "pouštění" HALS, bylo však velmi překvapivě zjištěno, že tento vliv je méně významný v přítomnosti aktivního uhlí. Ve výhodném provedení je v polyetheresterové fólii použit vysokomolekulární HALS, například Tinuvin 622, Uvasil 299, Cyasorb UV 3346 a Chimassorb 944, což jsou oligomerní nebo polymerní sloučeniny HALS s molekulovou hmotností větší než 1500, ve výhodném provedení větší než 2000.

Proto je ve skutečnosti obsah HALS v kompozici podle vynálezu určován především koncentrací potřebnou pro dosažení požadované životnosti. Tento obsah obvykle leží mezi 0,1 a 1,0 hmotnostním procentem.

Kompozice může případně obsahovat další aditiva, například plnidla, tepelně-oxidační stabilizátory, další pomocné světelné stabilizátory, například triazoly nebo thioestery, pomocné zpracovávací prostředky, barviva, a podobně.

Kompozice může být získávána způsobem známým průměrnému odborníkovi pracujícímu v daném oboru, který bude věnovat pozornost hlavně dobré dispergaci aktivního uhlí a HALS v kompozici ve výhodném provedení metodou, při které se připraví "předsměs", ve které je ve výhodném provedení ve dvojchodém šnekovém extruderu vyráběn koncentrát aktivního uhlí (například 10 až 40 hmotnostních procent) v polyetheresteru nebo podobném zaměnitelném polymeru, který

je potom v tavenině vmícháván dle potřeby do polyetheresterového kopolymeru. K tomuto účelu je ve výhodném provedení použit rovněž dvojchodý šnekový extruder. HALS je ve výhodném provedení také přidáván ve formě předsměsi.

Ostatně je také možné začleňovat základní složky do taveniny jakoukoli jinou cestou, přičemž by měla být věnována zvláštní pozornost dosažení dobré dispergace, mimo jiné prostřednictvím téměř úplného rozložení uhlíkových aglomerátů na primární agregáty, mimo jiné pomocí velkých smykových sil nebo použitím dispergačních prostředků.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude nyní vysvětlen na základě následujících příkladů a srovnávacích experimentů. Příklady se týkají pouze jednoho typu kopolyetheresteru a specifické kombinace sazí a HALS. Ovšem je zřejmé, že jelikož mechanismus degradace kopolyetheresteru zasahuje etherové skupiny kopolyetheru, mohl by být použit jako model jakýkoli jiný kopolyetherester a jelikož aktivita aktivního uhlí spočívá v jeho velké specifické optické ploše povrchu a aktivita HALS je dána především charakterem navržené přítomné skupiny v uvedených obecných vzorcích, povedou jakékoli jiné typy aktivního uhlí a jiné HALS ke srovnatelnému výsledku.

P ř í k l a d y 1 až 15

Použité materiály:

Arnitel EM 400 : kopolyetherester s polybutylentereftalátem jako tvrdým segmentem a tetramethylenoxidem jako měkkým

segmentem, tvrdost podle Shore D = 40, od společnosti DSM, Nizozemí.

Aktivní uhlí: Black Pearls 880, předsměs v polyethyleny jako nosičovém materiálu, od společnosti Cabot, průměrná velikost částic 16 nanometrů.

HALS: Chimasorb 944, oligomer kyseliny kyanurové a N,N-di(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiaminu od společnosti Ciba-Geigy, Švýcarsko.

Experimentální část:

Kompozice uvedené v Tabulkách 1 a 2 byly získány smícháním Arnitelu EM 400, aktivního uhlí a HALS ve 30 milimetrovém dvojchodém šnekovém extruderu Werner & Pfleiderer při teplotě 245 °C, rychlosti 250 otáček za minutu a výkonnosti 10 kilogramů za hodinu. Všechny suroviny byly dávkovány do hrdla extruderu. Granule byly zpracovávány do podoby fólie pomocí 45 milimetrového jednovřetenového extruderu Battenfeld vybaveného fóliovým nástavcem Verbruggen širokým 250 milimetrů. Nastavení teploty bylo 220 °C a výstupní štěrbina byla nastavena na 0,3 milimetru. Různá tloušťka fólie byla dosahována změnou rychlosti jejího odebírání.

Stárnutí:

Stárnutí bylo provedeno expozicí vzorků fólie v zařízení Atlas WOM Ci 65A (weather-o-meter) vybaveném xenonovou lampou za následujících podmínek:

Filtry vnitřní: borosilikát "S"

vnější : borosilikát "S"

Intenzita : 0,35 W/m²/nm při 340 nanometrech

Teplota: černý standard: 67 °C.

černá deska : 73 °C.

plocha : 45 °C
Relativní vlhkost: 50 ± 10 procent
Suchý/vlhký cyklus: 102/18 minut

Vzorky byly v pravidelných intervalech vyjmuty
a podrobeny mechanickým testům.

Mechanické testování:

Tažnost fólií (prodloužení při přetržení) byla stanovována podle ASTM G 26 na zařízení pro zkoušky tahem typu Zwick 1445. Rozměry testovacího vzorku podle DIN 53504S3, hranolová část, délka: 12 milimetrů, šířka: 2 milimetry.

Kompozice a výsledky:

Životnost vzorků byla definována jako perioda, po které se prodloužení při přetržení snížilo na hodnotu menší než 100 procent.

T A B U L K A 1

Fólie s tloušťkou 100 mikrometrů						
Experiment	1	2	3	4	5*	6*
HALS, hmotn. %	0	1	0	0	1	0,5
saze, hmotn. %	0	0	1	2	2	1
životnost[hod]	24	200	150	600	7000	2000
Fólie s tloušťkou 175 mikrometrů						
Experiment	7	8	9*	10*		
HALS, hmotn. %	0,5	0	1	0,5		
saze, hmotn. %	0	1	1	2		
životnost[hod]	168	150	>7000	>7000		
Fólie s tloušťkou 25 mikrometrů						
Experiment	11	12	13*	14*	15	
HALS, hmotn. %	0	0,5	1	0,5	0	
saze, hmotn. %	1	0	1	2	0	
životnost[hod]	20	48	168	150	10	

*) Příklady podle vynálezu.

Z údajů v předchozí tabulce je patrné, že životnost velmi tenké fólie je podle očekávání podstatně kratší než životnost fólie silnější. Aktivita sazí (aktivního uhlí) a HALS, uvažovaná v případě jejich odděleného použití, se zdá být na tloušťce fólie také závislá. Zejména ve 25 mikrometrové fólii je aktivita sazí nízká. Synergický účinek kombinace saze + HALS je překvapivě velký.

U fólie s tloušťkou 100 mikrometrů bylo zjištěno, že ve srovnání se součtem samostatných účinků HALS a sazí životnost vzrůstá téměř desetinásobně.

P ř í k l a d 16

V dalším experimentu byly za stejných podmínek jako v experimentech předcházejících sledovány vlastnosti stárnutí 50 mikrometrové fólie Arnitelu PM 380*) s 1 procentem HALS a 1 procentem sazí. Po 1000 hodinách byla stále měřena tažnost 300 procent. Toto zjištění znovu dokazuje stabilitu kompozice podle vynálezu.

*) Arnitel PM 380 : polyetheresterový kopolymer s polypropylenoxidem pokrytým ethylenoxidem jako měkkým segmentem. Tvrdost podle Shora D = 38, od společnosti DSM, Nizozemí.

P ř í k l a d y 17 až 24

Zkouškám stárnutí bylo podrobena několik fólií Arnitelu EM 400 (100 mikrometrů) obsahujících různé kombinace UV stabilizátorů. Podmínky testu se lišily od podmínek testů předešlých. Intenzita byla $0,28 \text{ W/m}^2/\text{nm}$ při 340 nanometrech a teplota černé desky 50°C . Jako míra životnosti byla znovu použita doba, po které tažnost

poklesla na méně než 100 procent.

T A B U L K A 2

Experiment	17	18	19	20	21	22	23	24*
HALS Tin 144	0,5		0,25	0,5	0,0			0,5
UV stab Tin 234		0,5	0,25	0,5	0,0			
saze					0,0	0,4	1,0	1,0
Životnost [hod]	125	400	280	600	48	80	250	1500

Tin 144 = Tinuvin 144, M = 665

Tin 234 = Tinuvin 234, UV absorbér,

2(2-hydroxy-3,5-di(1,1-dimethylbenzyl)fenyl)-
2H-benzotriazol

Poznámka:

V kompozici bez sazí byla nezbytná přítomnost antioxidantu; v tomto případě to byl v množství 0,25 hmotnostních procent Irganox 1010, fenolový antioxidant od společnosti Ciba.

Tento experiment opět prokazuje velmi zesílený účinek aktivního uhlí a stabilizátoru HALS. Další výhoda kombinace podle vynálezu reprezentované experimentem 24 je, že nemusí být přidáván antioxidant.

JUDr. Karel VŠETECNA
advokát
120 00 PRAHA 2, Hálkova 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Polyetheresterová kopolymerní kompozice vyznačující se tím, že obsahuje 0,1 až 10 hmotnostních procent aktivního uhlí a 0,05 až 3 hmotnostní procenta stéricky bráněného aminového světelného stabilizátoru (HALS).
2. Polyetheresterová kopolymerní kompozice podle nároku 1 vyznačující se tím, že obsahuje 0,5 až 5 hmotnostních procent aktivního uhlí a 0,1 až 2 hmotnostní procenta HALS, ve výhodném provedení jsou tyto obsahy 0,5 až 3, respektive 0,2 až 1 hmotnostní procento.
3. Polyetheresterová kopolymerní kompozice podle nároku 1 nebo 2 vyznačující se tím, že poměr mezi tvrdými a měkkými segmenty v kopolyetheresteru je takový, že tvrdost podle Shore D je 25 až 80.
4. Polyetheresterová kopolymerní kompozice podle kteréhokoli z předchozích nároků vyznačující se tím, že poměr uhlík:kyslík v polyalkylenoxidglykolu, od kterého je polyetheresterový kopolymer odvozen, je mezi 2 a 4,3.
5. Polyetheresterová kopolymerní kompozice podle kteréhokoli z předchozích nároků vyznačující se tím, že průměrná velikost primárních částecek v uhlíkové disperzi v kompozici je 15 až 40 nanometrů.
6. Polyetheresterová kopolymerní kompozice podle kteréhokoli z předchozích nároků vyznačující se tím, že molekulová hmotnost HALS je vyšší než 1500, ve výhodném provedení vyšší než 2000.

7. Polyetheresterová kopolymerní kompozice podle nároku 6 vyznačující se tím, že HALS je vybrán ze skupiny, do které patří Tinuvin 622, Uvasil 299, Cyasorb UV 3346 a Chimassorb 944.

8. Fólie vyznačující se tím, že je zhotovena z kompozice podle kteréhokoli z nároků 1 až 7.

9. Fólie vyznačující se tím, že je vyrobena z polyetheresterové kopolymerní kompozice, která obsahuje 0,5 až 3 hmotnostní procenta aktivního uhlí a 0,1 až 2 hmotnostní procenta HALS, má tvrdost podle Shora 25 až 80 a jejíž poměr uhlík:kyslík v polyalkylenoxidglykolu, od kterého je polyéterester odvozen, je mezi 2 a 4,3, průměrná velikost částecek v uhlíkové disperzi v kompozici je 15 až 40 nanometrů a molekulová hmotnost HALS je vyšší než 2000.

10. Použití fólie podle nároku 8 nebo 9 ve stavebnictví.

11. Použití fólie podle nároku 8 nebo 9 ve střešních konstrukcích.

Zastupuje:

Dr. Miloš Všetečka