

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

245092
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 K 13/00
C 08 L 27/06

(22) Prihlášené 04 04 85

(21) (PV 2498-85)

(40) Zverejnené 16 12 85

(45) Vydané 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

KREJČÍ BOHUMIL ing.; HANZALÍK STANISLAV ing.;
BADINSKÝ MILOŠ ing., PARTIZÁNSKE; ORAVEC JÁN ing.,
DOLNÉ KRŠTEŇANY; SEMAN IVO, BARDEJOV

(54) Stabilizačný systém pre homopolyméry a/alebo kopolyméry vinylchloridu

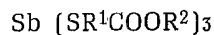
1

2

Stabilizačný systém pre polyvinylchlorid a kopolyméry vinylchloridu, ktorého hlavnou zložkou je antimonitý merkaptid, a ktorý pri zvýšenej teplote nevykazuje sfarbenie, spôsobené sulfidmi.

Vynález sa týka stabilizačného systému pre homopolyméry a/alebo kopolyméry vinylchloridu, ktorého hlavnú zložku tvorí antimonitá merkaptozlúčenina, a ktorý počas tepelného namáhania polyméru netvorí farebné zlúčeniny sulfidového typu.

Samotné antimonitné stabilizátory typu



kde R^1 je alkylén C_2 až C_4 a R^2 je alkyl alebo arylalkyl C_1 až C_{13} , ako aj stabilizačné systémy na ich báze, predstavujú účinné tepelné stabilizátory pre polyvinylchlorid a kopolyméry vinylchloridu. Ich spoločnou nevýhodou je, že okrem reakcií, pri ktorých antimon reaguje s chlorovodíkom a merkaptidový zvyšok s polyénovými sekvenciami, vznikajúcimi pri termickom štiepení polyvinylchloridu, súčasne prebieha nevratná reakcia malej časti antimonu so sírou z merkaptoskupiny za vzniku sulfidov. Tieto sú z hľadiska polyvinylchloridu chemicky inaktívne a vo výrazne pigmentovaných farebných zmesiach ich prítomnosť nie je na závädu. Iná je situácia u bielych alebo transparentných zmesí. Pri ich tepelnom namáhaní počas spracovania vzniká celá škála odtieňov od žltej cez oranžovú a červenú až po sivohnedé odtiene v závislosti na lokálnom tepelnom namáhaní zmesí, pričom tieto farebné zmeny sú nežiadúce. Pri testovaní známych stabilizačných systémov na báze antimonitých derivátov napríklad podľa NSR pat. 2 704 487 alebo NSR pat. 2 454 986 v bielych zmesiach dochádzalo pri teplotách nad 373 K k výrazným farebným zmenám zmesí. Samotné antimonitné merkaptoderiváty ani ich zmesi s oxidmi alebo soľami Ba, Ca, Cd, Zn ako aj s fosfitmi, amínmi, polyolmi a bežnými kostabilizátormi, nedávali homogénne biele zafarbenie.

Uvedený nedostatok nemá stabilizačný systém podľa vynálezu, zložený z antimon-tris-izooktylmerkaptacetátu, epoxidovej zlúčeniny, heptahydrátu síranu zinočnatého, tris-fenylfosfitu alebo jeho derivátov, ďalej zo stearátu vápenatého alebo dibutylcínmaleinátu alebo ich zmesí. Pri žlatinácii a spracovaní bielych zmesí s obsahom tohto systému nedochádza k sfarbeniu typickému pre sulfidy, ale až pri podstatne dlhšom tepelnom namáhaní alebo pri vyššej teplote k tmavnutiu materiálu vplyvom degradácie. Tepelná stabilita zmesí zodpovedá súčtu účinkov jednotlivých zložiek systému. Ku vzniku sulfidov u systému podľa vynálezu nedochádza zrejme preto, že antimon alebo merkaptidový zvyšok prednostne reagujú s ostatnými zložkami systému za vzniku bezfarebných alebo bielych produktov, ktoré tvoria medzistupne, pričom medzi konečnými produktami reakcií nie sú sulfidy. Hoci všetky zložky stabilizačného systému

podľa vynálezu sú známe ako stabilizátory alebo kostabilizátory a boli popísané aj ich synergické účinky s antimonitými derivátmi, napríklad v NSR pat. č. 2 704 487 a č. 2 454 986, ďalej v USA pat. 3 919 168 a č. 4 391 757, nebol zatiaľ popísaný celý systém a najmä jeho účinok pri potláčaní vzniku sulfidov v bielych a transparentných zmesiach.

I keď nie je presne známa interakcia jednotlivých zložiek systému a mechanizmus jeho pôsobenia pri vyšších teplotách, v rade skúšok sa ukázalo, že žiadnu z jeho zložiek nemožno vynechať alebo znížiť jej dávkovanie pod popísané rozmedzie, pretože sa stratí účinok a objaví sa sfarbenie, zodpovedajúce vzniku sulfidov.

Stabilizačný systém podľa vynálezu možno kombinovať s ďalšími prísadami, ktoré zvýšia jeho tepelný alebo svetelný stabilizačný účinok, napríklad s kovovými mydlami, benzofenonovými, triazolovými a amínovými derivátmi, dialkylcínmerkaptidmi alebo karboxylátmi, ale tieto sa nezúčastňujú pri potláčaní vzniku sulfidov.

Pr í k l a d 1

Mäkčený polyvinylchlorid pre vstrekovanie o zložení:

S-PVC (K-hodnota 65)	54	d.
di-2-etylhexylftalát	38	d.
chlorparafín	2	d.
vápenec mikromletý	1,75	d.
titanová beloba	0,9	d.
azodikarbonamid	0,15	d.
vosk E	0,2	d.
Sb-tris-izooktylmerkaptacetát	0,55	d.
epoxidová živica /ekvivalent	0,5/0,5	d.
ZnSO ₄ . 7 H ₂ O	0,1	d.
tris-nonylfenylfosfit	0,5	d.
dibutylcínmaleinát	0,8	d.
Ca-stearát	0,55	d.

Pr í k l a d 2

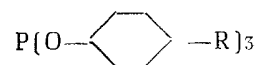
Plastisol pre odlievanie o zložení:

mikrususpenzné PVC (K-75)	20	d.
emulzné PVC (K-70)	20	d.
suspenzné PVC (K-65)	10,5	d.
di-2-etylhexylftalát	40	d.
vápenec mikromletý	2,9	d.
titanová beloba	3	d.
parciálny masťný glycerid	1	d.
Zn-oktoát	0,8	d.
silikonový olej	0,08	d.
Sb-tris-izooktylmerkaptacetát	0,6	d.
epoxidová živica /ekvivalent	0,5 / 0,4	d.
ZnSO ₄ . 7 H ₂ O	0,12	d.
tris-fenyletylfenylfosfit	0,4	d.
dibutylcínmaleinát	0,2	d.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Stabilizačný systém pre homopolyméry a/
alebo kopolyméry vinylchloridu, vyznačený
tým, že je zložený z 10 až 70 hmotnostných
percent antimon-tris-izooktylmerkaptacetá-
tu, ďalej z 5 až 50 hmotnostných percent
epoxidovej zlúčeniny s molekulovou hmot-
nosťou 150 až 3 500, obsahujúcej v moleku-
le najmenej jednu oxyranovú skupinu, ďa-
lej z 1 až 10 hmotnostných percent hepta-
hydrátu síranu zinočnatého, ďalej z 10 až

40 hmotnostných percent organofosfitu
obecného vzorca



kde R je vodík alebo alkyl alebo arylalkyl
C₂ až C₁₅, ďalej z 10 až 50 hmotnostných
percent dibutylcínmaleinátu alebo stearátu
vápenatého alebo ich zmesi.