



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211665

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 24 01 80
/21/ /PV 486-80/

(51) Int. Cl.³

C 08 K 5/59
C 08 K 5/58
C 08 K 5/57
C 08 K 5/52
C 08 L 27/06

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 05 83

(75)

Autor vynálezu

VŮRŠOVÁ MARIE ing., PAPPOVÁ MÁRIA ing., MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Stabilizační kompozice na bázi antimonitých a organociničitých sloučenin

1

Předmětem vynálezu jsou stabilizační kompozice, jejichž hlavní účinnou složkou jsou organické síru obsahující sloučeniny antimonu a organociničité sloučeniny, kterými se dosahuje vysokého tepelně stabilizačního účinku v chlorobsahujících polymerech.

Organociničité sloučeniny jsou účinnými metalickými stabilizátory a jsou běžně používány při zpracování polymerů vinylchloridu. Patentová literatura, týkající se organociničitých stabilizátorů je velmi rozsáhlá a zahrnuje oblast přípravy a aplikace organociničitých sloučenin s přísadami nejrůznějšího chemického složení (US pat. 2 267 777, 2 307 157, 2 731 482, 2 832 750).

Směsné stabilizátory jsou známy v pestré škále variací a uplatnily se v průmyslu zpracování plastů (SRN pat. 2 538 409, US pat. 3 919 165, 3 803 083, 3 845 017, Brit. patent 1 060 067).

Často se v nich využívá synergický účinek vhodné kombinace jednotlivých složek stabilizačního systému, nebo levnější konstabilizátor částečně nahradí ekonomicky nákladnou účinnou složku bez podstatného ovlivnění celkové aktivity systému.

Kromě vzájemných kombinací sirných a bezsirných organociničitých stabilizátorů se vyskytují synergické směsi na bázi mono-, di- a méně často trialkylciničitých stabilizátorů.

Popsány jsou směsi mono- a dialkylciničitých sulfidů s běžnými organociničitými stabilizátory v nejrůznějších poměrech. Osvědčily se kombinace s fenolickými antioxydanty, thiosloučeninami, organickými fosfity, epoxidickými změkčovadly. Objevují se i kombinace s terpeny, polyoly, minerálními oleji apod.

211665

Vedle dříve uveřejněných směsí organociničitých sloučenin s anorganickými sloučeninami, např. tribazickým síranem olovnatým, uhličitánem hořečnatým, jsou v poslední době často uváděny směsi organociničitých sloučenin s organickými solemi kovů alkalických zemin (Ba, Cd, Mg, Zn).

Zatímco organociničité merkaptidy si získaly dominantní postavení v oblasti stabilizace PVC, význam antimonitých sloučenin byl spíše teoretický. K průmyslovému využití antimonitých stabilizátorů dochází teprve v současnosti.

Podobně jako u organociničitých stabilizátorů jsou známy i vícesložkové systémy obsahující antimonité merkaptidy a přísady rozdílného chemického složení. V SRN pat. 2 602 726 je uvedena stabilizační směs pro polymery vinylchloridu, obsahující antimonitý merkaptid a dialkylcínoxid v roztoku esterů organických kyselin.

V SRN pat. 2 454 986 se uvádí synergická směs antimonitých merkaptidů se solemi kovů alkalických zemin nebo alkalických kovů a karboxylových nebo thiokarboxylových kyselin. Synergický účinek je vztahován i na organoantimonité sloučeniny obecných vzorců R_nSbX_{3-n} , kde X znamená S, SR^1 , SR^2COOR^3 , n je 1 až 2.

SRN pat. 2 704 487 popisuje trojsložkovou kompozici složenou z antimon-tris(izooktylmerkaptacetátu), akceptoru chlorovodíku a organické sloučeniny s chelatačními vlastnostmi. V příkladech akceptorů chlorovodíku se uvádí kysličníky, hydroxidy a soli dvojmocných kovů s karboxylovými nebo merkaptokarboxylovými kyselinami, aminy, zvláště alfa-fenylindol.

Jako chelátory jsou navrhovány sloučeniny ze skupiny polyolů, polyolaminů, organických fosfitů a hydroxykarboxylových kyselin.

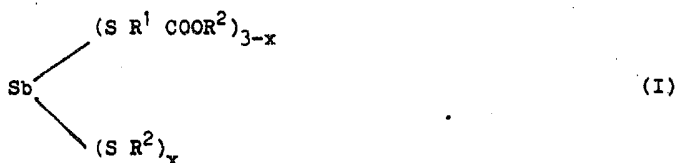
Belg. pat. 866 428 obsahuje rovněž trojsložkovou kompozici. První složka je na bázi solí alkalických kovů a nebo kovů alkalických zemin, např. $Ba(SCH_3COOC_8H_{17})_2$. Druhou složkou je síru obsahující organociničitá nebo antimonitá sloučenina s vazbou $-C-Sn-S-$, $Sb-S-$. Třetí složkou je bazický kov, tvořící organický komplex, popřípadě uhličitany kovů alkalických zemin.

Jak antimonité, tak i organociničité stabilizátory se vyznačují řadou nevýhodných aplikačních vlastností. Stabilizátory na bázi antimonitých merkaptidů jsou málo účinné v polymerech vinylchloridu v oblasti vyšších koncentrací. Antimonité merkaptidy se vyznačují nižší skladovací stabilitou, jsou vysoce citlivé na působení světelného záření, přístup vzduchu a vlhkosti. Organociničité stabilizátory, na rozdíl od antimonitých stabilizátorů, dosahují vysokého ochranného účinku v polymerech vinylchloridu při vyšším dávkování.

Při nižších koncentracích jsou méně účinné než antimonité stabilizátory a rovněž transparentnost výrobků je nižší. Vynález řeší nedostatky v působení antimonitých merkaptidů a rozšiřuje možnost jejich uplatnění i v aplikacích, vyžadujících vyšší dávkování stabilizátoru. Současně se zlepšují aplikační vlastnosti organociničitých stabilizátorů a odstraní se jejich ekonomická nevýhodnost.

Nevýhody stabilizačního působení samotných antimonitých a nebo organociničitých stabilizátorů odstraňuje kompozice podle vynálezu, složená z

95 až 5 % hmot., s výhodou 80 až 20 % hmot., antimonité síru obsahující organické sloučeniny obecného vzorce (I)



5 až 95 % hmot., s výhodou 20 až 80 % hmot., organociničitě sloučeniny obecného vzorce (II)



v kterých znamená X zbytek esteru merkaptokarboxylové kyseliny $-SR^1COOR^2$, thiolu $-SR^2$, zbytek karboxylové kyseliny $-OCOR^3$, esteru maleinové kyseliny $-OCOCH=CHOCOR^2$, zbytek ciničité soli dikarboxylové kyseliny, nebo jejich směsi, R alkyl s 1 až 8 atomy uhlíku, R^1 alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, R^2 alkyl s 1 až 18 atomy uhlíku, cykloalkyl s 5 až 7 atomy uhlíku, R^3 alkyl s 4 až 18 atomy uhlíku, x 0 až 3, n 1 až 3 a zpravidla obsahující až 40 % hmot. směsného tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitu obecného vzorce (III)



v kterém znamená R^1 , R^2 , R^3 1-fenyletyl, případně jeden nebo dva z R^1 až R^3 jsou 1-fenyletyl a zbylé jsou vodík.

R v obecném vzorci II je nejčastěji n-butyl-, n-oktyl a metyl. Z alkylenových zbytků R^1 se nejčastěji vyskytují takové, které mají 1 nebo 2 atomy uhlíku, metylén, etylén.

R^2 může být metyl, izopropyl, butyl, izooktyl, dodecyl, cyklohexyl, 2-alkoxyetyl nebo 2-alkylthioetyl.

Typickým příkladem síru obsahujících antimonitých stabilizátorů jsou sloučeniny antimon-tris(izooktylmerkaptacetát), antimon-tris(dodecylmerkaptid), antimon-tris(butyl-3-merkaptopropionát), antimon-tris(dodecylmerkaptacetát), antimon-tris(cyklohexylmerkaptacetát), dodecylmerkapt-antimon-bis(2-etylhexylmerkaptacetát) a směsi uvedených sloučenin.

Sloučeniny obecného vzorce II jsou všeobecně známy jako organociničité stabilizátory. Představují je sloučeniny jako např. di-butyl-cín-bis(izooktylmerkaptacetát), dioktyl-cín-bis(izooktylmerkaptacetát), mono-butyl-cín-tris(izooktylmerkaptacetát), dibutyl-cín-bis(dodecylmerkaptid), dimetyl-cín-bis(izooktyl-3-merkaptopropionát), dimetyl-cín-bis(dodecylmerkaptacetát), dibutyl-cín-bis(butyl-3-merkaptopropionát), dibutyl-cín-bis(izooktylmaleinát), dibutyl-cín-bis(izopropylmaleinát), dimetyl-cín-bis(izooktylmaleinát), polymerní dibutylciničitý maleinát, dibutyl-cín-bis(cyklohexylmaleinát), dioktyl-cín-bis(izooktylmaleinát), dibutyl-cín-izopropyl-cyklohexyl-maleinát, dibutyl-cín-dilaurát apod. a směsi uvedených organociničitých sloučenin.

Navrhovaná kompozice může obsahovat další přísady, které příznivě ovlivňují homogenitu kompozice, přispívají k dokonalejší dispersi stabilizačního systému v polymeru, zúčastňující se stabilizačních reakcí v průběhu degračních pochodů, a to antioxidačním působením nebo schopností deaktivovat vzniklé produkty, urychlující dehydrochlorační reakce, případně modifikující mechanické vlastnosti finálních výrobků.

Za tímto účelem se mohou přidat do kompozice podle vynálezu v množství až 40 % hmot. epoxidická změkčovadla typu epoxidovaných esterů mastných kyselin sojového nebo slunečnicového oleje, fenolické antioxidanty v množství až 30 % hmot., zvláště 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenol, 2,6-di-terc.butyl-4-alkylfenol s alkylem s 30 až 50 atomy uhlíku. Příznivě se projevuje přídavek až 40 % hmot. organických fosfitů, např. směsného tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitu, trifenyfosfitu, fosfitů na bázi pentaerytritolu a podobně.

Zlepšení disperse stabilizačního systému podle vynálezu se dosahuje přidavkem do kompozice až 40 % hmot. esterů vícesytných kyselin, např. dioktylfthalátu, dibutylfthalátu, alkyl-esterů kyseliny adipové, sebakové, esterů kyseliny fosforečné, polymerních změkčovadel na bázi polyetylenglykolu nebo polyesterů, vzniklých kondenzací dvojsytných kyselin a vícemocných alkoholů, popřípadě alkylaryléteru, např. fenylglycidyléteru, kumyl-glycidyléteru, vyšších alkoholů, polyolaminů a podobně.

Navrhované kompozice mají řadu výhodných aplikačních vlastností, kterých se dosahuje při určitém rozmezí vzájemných poměrů složek systému. Působení jednotlivých složek v polymerech se navzájem vhodně doplňuje. Z toho vyplývá, že stabilizační kompozice podle vynálezu je vysoce účinná jak při nízkých, tak i při vysokých koncentracích v polymerech vinylchloridu a řeší problémy stabilizace v širokém rozsahu aplikací.

Kromě vysokého tepelně stabilizačního účinku přináší její použití i další výhody. Kompozice se vyznačuje vyšší stálostí při skladování a manipulaci v porovnání se samotnými antimonitými sloučeninami, neboť přidavek organociničité sloučeniny kladně ovlivňuje stabilitu kapalně směsí a zamezuje vzniku pevného podílu.

V důsledku vysoké tepelné odolnosti použitých složek nevznikají při zpracování těkavé produkty, které by vedly ke zhoršení pracovního prostředí. Jednotlivé složky jsou vzájemně dobře mísitelné a nevytváří fázové rozhraní.

Stabilizační kompozice se s výhodou připravuje intenzivním mícháním všech komponent při zvýšených teplotách 40 až 100 °C po dobu 30 až 120 minut. Je možné i přímé dávkování jednotlivých složek do polymerní báze bez předcházející homogenizace.

Kompozice podle vynálezu je ekonomicky výhodná a jednotlivé složky jsou technicky snadno dostupné.

Navrhovaná stabilizační kompozice je univerzálně použitelná do nejrozličnějších aplikací měkkého, neměkčeného, houževnatého polyvinylchloridu a plastisoldů.

Další výhody, vyplývající z použití stabilizační kompozice podle vynálezu, jsou uvedeny v příkladech.

Příklad 1

Kompozice stabilizátorů se s výhodou připravuje intenzivním zamícháním všech komponent při určitém vzájemném poměru a při zvýšené teplotě v rozmezí 40 až 100 °C po dobu 30 až 120 minut. Takto byly připraveny stabilizační systémy na bázi antimonitých a organociničitých sloučenin a systémy obsahující kromě uvedených hlavních složek ještě další přísady. Složení kompozic je uvedeno v tabulce 1 a 2.

Označení použitých sloučenin:

- A antimon-tris(izooktylmerkaptacetát)
- B dibutyl-cín-bis(izooktylmerkaptacetát)
- C dibutyl-cín-bis(izooktylmaleinát)
- D dibutylcín-bis(cyklohexylmaleinát)
- E dibutyl-cín-bis(izopropylmaleinát)
- F dioktyl-cín-bis(izooktylmerkaptacetát)
- G dimetyl-cín-bis(izooktylmerkaptacetát)
- H dibutyl-cín-dilaurylmerkaptid
- J dibutyl-cín-dilaurát
- K polymerní dibutylciničitý maleinát
- L antimon-tris(laurylmerkaptid)

M	laurylmerkaptó-antimon-bis(izooktylmerkaptóacetát)
N	směsný tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfit
O	2,6 di-terc.butyl-4-metylfenol
P	izooktanol
Q	dioktyladipát
R	fenylglycidyléter
S	epoxidovaný butylester masných kyselin sojového a slunečnicového oleje

T a b u l k a 1 Složení stabilizačních kompozic na bázi antimonitých a organociničitých sloučenin

označení kompozice	Poměr složek (% hmot.)									
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K
I	80	20	-	-	-	-	-	-	-	-
II	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-
III	20	80	-	-	-	-	-	-	-	-
IV	80	-	20	-	-	-	-	-	-	-
V	80	-	-	20	-	-	-	-	-	-
VI	80	-	-	-	20	-	-	-	-	-
VII	50	-	50	-	-	-	-	-	-	-
VIII	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IX	80	-	-	-	-	-	-	-	50	-
X	50	-	-	-	-	-	-	-	20	-
XI	80	-	-	-	-	-	-	-	-	50
XII	50	-	-	-	-	-	-	-	-	20
XIII	50	-	-	-	-	-	50	-	-	-
XIV	50	-	-	-	-	50	-	-	-	-
XV	30	-	-	-	-	-	-	50	-	-
XVI	30	-	-	-	-	-	70	-	-	-
XVII	60	-	-	-	-	-	-	70	-	-
XVIII	60	-	40	-	-	-	-	-	40	-
XIX	70	-	-	-	-	-	-	30	-	-

T a b u l k a 2 Složení kompozic na bázi antimonitých a organociničitých sloučenin a dalších přísad

Označení kompozice	Poměr složek (% hmot.)								
	A	B	E	N	O	P	Q	R	S
XX	45	45	-	10	-	-	-	-	-
XXI	45	45	-	-	10	-	-	-	-
XXII	20	-	64	-	8	8	-	-	-
XXIII	45	40	-	-	-	-	-	-	-
XXIV	45	45	-	-	-	-	5	10	-
						5			5

P ř í k l a d 2

Práškové směsi, obsahující 100 hmotnostních dílů suspenzního PVC s K=62,1, 1 hmotnostní díl maziva a stabilizační kompozice I až III v koncentračním rozsahu 0,5 až 2,5 hmotnostních dílů se zamíchaly v míchačce a válcováním při teplotě 180 až 190 °C 5 min. se připravily fólie.

Získané fólie byly tepelně namáhány při 180 °C za statických podmínek a z vývoje barvy PVC se vyhodnotila tepelně stabilizační účinnost TS v min. tepelného namáhání a transparentnost fólií.

V tabulce 3 jsou uvedeny dosažené hodnoty a jsou porovnány s organociničitým a antimonitým stabilizátorem.

Kompozice I až III jsou vysoce účinné v celém koncentračním rozmezí a vyznačují se při použitém poměru složek a určitém dávkování v PVC synergickým efektem, např. při poměru složek A:B=50:50 a koncentraci 1 až 2 hmotnostní díly.

Při koncentraci nad 1,5 hmot. dílu jsou účinnější o 5 až 18 min. než organociničitá sloučenina. Připravené fólie jsou vysoce transparentní a rozpustností pro světlo 80 až 89 %.

V důsledku vysoké transparentnosti polymerních směsí jsou stabilizační systémy I až III vhodné ke stabilizaci průhledných výrobků a výrobků v pastelových barevných tónech.

Tabulka 3 Tepelná stabilita (TS) a transparentnost (T) směsí neměkč. suspenzního PVC v závislosti na obsahu a složení stabilizačního systému

Označení	Obsah (hmotnostní díly)									
	0,5		1,0		1,5		2,0		2,5	
	TS (min)	T (%)	TS (min)	T (%)	TS (min)	T (%)	TS (min)	T (%)	TS (min)	T (%)
A	35	85,0	55	87,4	67	88,0	80	87,0	75	84,7
B	25	77,9	50	81,1	72	84,0	100	85,7	130	86,9
I	38	85,4	58	87,8	80	89,0	100	87,7	120	89,1
II	35	83,0	60	87,6	90	88,5	125	87,7	130	87,2
III	30	80,1	58	83,4	85	86,1	125	86,5	165	85,5

Příklad 3

Byly připraveny směsi emulzního PVC, obsahující na 100 hmotnostních dílů polymeru 50 hmotnostních dílů dioktylfthalátu, 0,5 hmotnostního dílu maziva a kompozice v koncentračním rozsahu 0,4 až 1,2 hmotnostních dílů, homogenizací na dvouválci při teplotě 155 °C, 5 minut.

Kompozice I až III dosahují dlouhodobě tepelné účinnosti, porovnatelné s účinkem organociničitého stabilizátoru a jsou ekonomicky výhodnější. V porovnání s antimonitým stabilizátorem je tepelná stabilizace směsí, obsahujících kompozice I až III, o 10 až 20 minut vyšší. Uvedené kompozice jsou vysoce účinné v emulzním PVC, jak vyplývá z porovnání s účinkem Ba/Cd stabilizátoru.

Tabulka 4

Označení kompozice	Účinnost systémů v měkčeném emulzním PVC		
	Tepelná stabilita (min) dávkování kompozice (hmot. díly)		
	0,4	0,8	1,2
A	45	55	70
B	50	65	80
I	50	62	75
II	50	65	80
III	55	70	85
Ba/Cd	8	10	10

Příklad 4

Ze směsi obsahující 100 hmotnostních dílů suspenzního PVC, 1 hmotnostní díl maziva a 1 hmotnostní díl kompozice IV až VII byly připraveny vysoce transparentní fólie s výbornou kvalitou povrchu a se zlepšenou odolností proti účinku světelného záření a povětrnostního stárnutí. Hodnoty tepelné stability jsou uvedeny v tabulce 5. Tyto kompozice obsahují antimon-tris izooktylmerkaptacetát) a dibutylciničitě monoestery kyseliny maleinové.

Tabulka 5

Označení kompozice	Účinnost kompozic v neměkčeném suspenzním PVC Tepelná stabilita při 180 °C (min)
A	50
IV	50
V	55
VI	50
VII	55

Příklad 5

Z neměkčených směsí suspenzního PVC s obsahem 100 hmotnostních dílů polymeru, 1 hmotnostního dílu polymeru, 1 hmotnostního dílu maziva a 1 hmotnostního dílu kompozice VIII, XII až XIV byly připraveny vysoce průzračné fólie, které si zachovaly transparentnost i po 30 minutách tepelného zpracování.

Vysoké hodnoty tepelné stability (60 min) a mimořádné transparentnosti (90% propustnost pro světlo) dosahovala směs stabilizovaná kompozicí XII (50% hmot. antimon-tris/izooktylmerkaptacetátu a 50% hmot. dimetyl-cín-bis/izooktylmerkaptacetátu).

Příklad 6

Ke stabilizaci neměkčených směsí emulzního PVC byly použity kompozice obsahující v poměru 30 % hmot. ku 70 % hmot. antimon-tris(izooktylmerkaptacetát) a dimetyl-cín-bis(izooktylmerkaptacetát) (XV) a antimon-tris(izooktylmerkaptacetát) s dibutyl-cín-dilaurylmerkaptidem (XVI). Použité kompozice dosahují vyšší tepelné stability a transparentnosti směsí než jednotlivé složky (tabulka 6).

Tabulka 6 Účinnost systému v neměkčených směsích emulzního, suspenzního a modifikovaného PVC

Označení kompozice	Polymer	Tep. stabilita při 180 °C (min)	Transparentnost % původní po 30 min	
B	PVC modifi-	70	80,2	63,6
VIII	kováno kopo-	70	79,5	71,1
IX	lymerem vi-	80	80,7	76,4
VII	nylchlorid-	70	80,2	73,0
X	etylen-vi-	90	80,3	72,6
XI	nylacetát	85	80,8	74,5
A		65	80,5	75,7
XII		60	90,3	79,2
XIII	suspenzní	58	88,8	75,9
VIII	PVC	52	84,8	75,6
XIV		60	83,2	74,5
A		52	80,0	73,2

označení kompozice	Polymer	Tep. stabilita při 180 °C (min)	Transparentnost % původní po 30 min	
XV		50	67,5	66,2
XVI	emulzní	50	69,4	44,3
H	PVC	45	34,6	29,4

P ř í k l a d 7

Byly připraveny fólie ze směsí obsahujících 100 hmotnostních podílů houževnatého PVC, modifikovaného kopolymerem vinylchlorid(etylén)vinylacetát, 1 hmotnostní díl maziva a 1 hmotnostní díl kompozic VIII až XI (tabulka 6), připravených podle příkladu 1.

Kompozice IX až XI obsahují v různém poměru antimonitý merkaptid a organociničitý karboxylát. Kompozice II obsahuje 50 % hmot. antimonité a 50 % hmot. síru obsahující organociničité sloučeniny.

Fólie se vyznačovaly vysokou tepelnou stabilitou a transparentností (80% propustnost pro světlo). Kompozice, obsahující organociničitý karboxylát, se vyznačovaly vysokou stabilitou barvy bez vzniku světle žlutého zabarvení v průběhu tepelného namáhání směsí.

P ř í k l a d 8

Měkčené směsi suspenzního polyvinylchloridu, obsahující různé typy změkčovadel, byly stabilizovány 0,5 hmotnostním dílem kompozice XIV, XVII až XIX, složených z antimonitého alkylesteru kyseliny merkaptooctové a dibutylciničitého esteru kyseliny maleinové nebo dibutylciničitého laurylmerkaptidu, nebo dibutylciničitého dilaurátu.

Použité kompozice s různým poměrem antimonité a organociničité složky zabezpečily výbornou transparentnost směsí (propustnost pro světlo vyšší než 90 %) a tepelnou stabilitu, zaručující bezpečné zpracování (TS=35 až 70 minut při 180 °C).

T a b u l k a 7

Tepelně stabilizační účinnost kompozic v měkčených směsích suspenzního polyvinylchloridu.

Polymer 100 hmot. dílů	Změkčovadlo 50 hmot. dílů	Kompozice 0,5 hmot. dílů	Tepel. stab. 180 °C, min	Transparentnost (%)
suspenzní PVC	TKP	XVII	35	91,7
		XIV	38	92,7
	DOA	XVIII	60	90,4
		XIX	70	90,6

P ř í k l a d 9

Další zvýšení tepelné stability a odolnosti proti účinku světla, kyslíku a povětrnostního stárnutí a zvýšení transparentnosti směsí suspenzního polyvinylchloridu bylo dosaženo přidávkou 10 % hmot. směsných tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitů (kompozice XX podle příkladu 1).

Při dávkování 1 hmotnostní díl kompozice XX na 100 hmotnostních dílů PVC s 1 hmotnostním dílem maziva dosahovala směs 65 minut tepelné stability při 180 °C a vysoké transparentnosti (89% propustnost pro světlo).

Stabilizační kompozice je rovněž velmi účinná v PVC modifikovaném kopolymerem etylén/-vinylacetát, ve kterém dosahuje tepelné stability 85 minut a transparentnosti 80,3 % (tabulka 8).

Přídavek organického fosfitu do polymerní směsi zlepšuje odolnost proti povětrnostnímu stárnutí a proti degradaci způsobené světelným zářením a kyslíkem.

Příklad 10

Vysoké tepelné stability se dosahuje ve směsi s obsahem 100 hmotnostních dílů neměkčeného suspenzního PVC, 1 hmotnostního dílu maziva a 1 hmotnostního dílu kompozice XXI, připravené podle příkladu 1. Směs se vyznačuje zvýšenou odolností proti účinku kyslíku a povětrnostního stárnutí (tabulka 8).

Tabulka 8 Tepelná stabilita a transparentnost směsí suspenzního a houževnatého PVC s obsahem 1 hmot. dílu stabilizačních kompozic

Polymer 100 hmot. dílů	Kompozice 1 hmot. díl	Tepelná stabilita při 180 °C (min)	Transparentnost (%) původní po 30 min	
PVC suspenzní	II	60	85,6	-
	XX	65	89,0	-
	XXI	52	86,5	-
	XXIII	50	86,0	-
	XXIV	44	88,8	-
PVC houževnatý	II	85	80,5	69,5
	VII	65	80,2	73,0
	XX	85	80,3	69,5
	XXII	60	79,0	62,0
	E	45	75,0	54,4

Příklad 11

Tepelná stabilita a transparentnost PVC modifikovaného kopolymerem vinylchlorid(etylén)/vinylacetát se zvýší použitím 1 hmotnostního dílu kompozice XXII v porovnání s 1 hmotnostním dílem dibutylcinitátového izopropylmaleinátu (E), tab. 8.

Kompozice XXII podle příkladu 1 obsahuje 8 % hmot. 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenolu a 8 % hmot. 2-etylhexanolu, které přispívají jak ke zvýšení odolnosti proti fotooxidačně degračním procesům, tak i k lepší disperzi stabilizačního systému v polymeru.

Příklad 12

Kompozice, obsahující antimonitou a organociničitou sloučeninu a popřípadě další přísady se výborně osvědčily ke stabilizaci polyvinylchloridu modifikovaného 3,5 % hmot. polypropylénu.

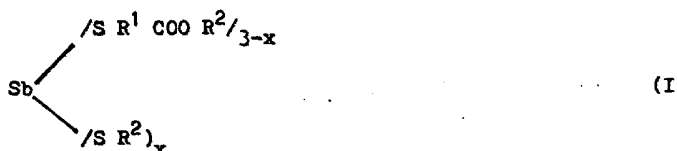
Ze 100 hmotnostních dílů polypropylenu modifikovaného PVC, 1 hmotnostního dílu maziva a 1 hmotnostního dílu kompozic II, XX, XXII byly připraveny kvalitní fólie válcováním při teplotě 170 °C. Získané fólie dosahovaly vyšší tepelné stability o 5 až 10 min. (vyšší účinek o 10 až 20 %) a vyšší transparentnosti o 10 až 15 % v porovnání s fóliemi stabilizovanými jednotlivými složkami A (antimonitá sloučenina), B (organociničitá sloučenina), jak vyplývá z výsledků v tabulce 9.

Tabulka 9 Účinnost kompozic v PVC modifikovaném polypropylenem

Kompozice	Teplotná stabilita (min)	Transparentnost (%)
A	40	67,5
B	45	65,0
II	50	79,5
XXII	44	80,5
XX	50	83,2

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Stabilizační kompozice na bázi antimonitých a organociničitých sloučenin, vyznačená tím, že obsahuje 95 až 5 % hmot., s výhodou 80 až 20 % hmot., antimonité síru obsahující organické sloučeniny obecného vzorce (I)



5 až 95 % hmot., s výhodou 20 až 80 % hmot., organociničité sloučeniny obecného vzorce (II)



v kterých znamená X zbytek esteru merkaptokarboxylové kyseliny $-\text{SR}^1\text{COOR}^2$, thiolu $-\text{SR}^2$, zbytek karboxylové kyseliny $-\text{OCOR}^3$, esteru maleinové kyseliny $-\text{OCOCH}=\text{CHOCOR}^2$, zbytek ciničité soli dikarboxylové kyseliny, nebo jejich směsi, R alkyl s 1 až 8 atomy uhlíku, R^1 alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, R^2 alkyl s 1 až 18 atomy uhlíku, cykloalkyl s 5 až 7 atomy uhlíku, alkoxyalkyl nebo alkylthioalkyl s 3 až 20 atomy uhlíku, R^3 alkyl s 4 až 18 atomy uhlíku, x 0 až 3, n 1 až 3, a popřípadě až 40 % hmot. směsného tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitu obecného vzorce (III)



v kterém znamená R^1 , R^2 , R^3 1-fenyletyl, případně jeden nebo dva z R^1 až R^3 jsou 1-fenyletyl a zbývající jsou vodík.