ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

257057

(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 08 K 5/52,
C 08 K 5/59,
B 01 F 17/42,
B 01 F 17/44

(22) Prihlásené 04 08 86
(21) PV 5811-86.M

(40) Zverejnené 17 09 87

(45) Vydané 16 01 89

(75)
Autor vynálezu HUDECOVÁ ELEONÓRA ing., BRATISLAVA, JAVORKA MARIÁN ing., ŠAŠTÍN, PUKANČÍKOVÁ MÁRIA, ORLÍK IVO ing., BRATISLAVA

(54) Aditivované zmäkčovadlo

Aditivované zmäkčovadlo pre polyméry vinylchloridu obsahujúce
65,0 až 95,8 % hmot. triarylfosfátu,
0,2 až 5,0 % hmot. organickej antimonitej zlúčeniny,
2,0 až 15,0 % hmot. etoxylovanej mastnej kyseliny, a
2,0 až 15,0 % hmot. alkylpolyglykoléteru.

Vynález sa týka aditivovaného zmäkčovadla na báze triarylfosfátového zmäkčovadla, organoantimonitého tepelného stabilizátora, etoxylovanej kyseliny olejovej a alkylpolyglykoléteru ako antistatického činidla pre polyméry vinylchloridu.

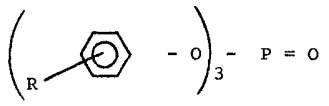
Pri mäkčení polyvinylchloridových zmesiach, kde je požiadavkou zvýšená odolnosť hotového výrobku vôči horeniu (napr. banské dopravné pásy, podlahoviny, nánosované textílie, fólie, klinové remene, koženky), sa ako nehorľavé zmäkčovadlá používajú rôzne typy triarylfosfátov ako napr. trikrezylfosfát, krezyldifenylfosfát, trixylylfosfát, izopropyldifenylfosfát apl (Darby J. Encyklopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, 228; Paltín E.: Industria Usoara 14 (9), 1967, 527). Fosfátové zmäkčovadlá však v porovnaní s bežne používanými zmäkčovadlami (ftaláty, adipáty, sebakáty ap.) vo zvýšenej miere znižujú termickú stabilitu polyvinylchloridových (PVC) zmesí, v dôsledku čoho sú potrebné zvýšené dávky tepelného stabilizátora a používanie maximálne účinných typov ako sú napr. organociničité alebo organoantimonité stabilizátory (Perry N. L.: Plasties technologie, júl 1971, 32; Špilda I., Pevlík J.: In. Horľavosť plastických hmôt, október 1972ä.

PVC výrobky so zníženou odolnosťou vôči horeniu musia vyhovovať požiadavke zníženého povrchového elektrického odporu, aby sa zabránilo hromadeniu elektrického náboja na povrchu a tak sa predišlo požiarom a výbuchom. Preto sa do nich pridávajú rôzne antistatické činidlá zvyšujúce povrchovú a vnútornú vodivosť polyméru. Nevýhodou použitia antistatických prísad do PVC zmesí je ďalšie zníženie tepelnej stability, ktorá sa musí vykompenzovať zvýšeným prídavkom tepelného stabilizátora.

Zvýšenú odolnosť vôči horeniu, zlepšenie tepelnej stability, zvýšenú odolnosť voči tvorbe a hromadeniu statickej elektriny dosahuje aditivované zmäkčovadlo na báze triarylfosfátového zmäkčovadla, organoantimonitého tepelného stabilizátora a etoxylovanej olejovej kyseliny a alkylpolyglykoléteru ako antistatických činidiel pre polyméry vinylchloridu podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že aditivované zmäkčovadlo obsahuje

65,0 až 95,8 % hmot. triarylfosfátu všeobecného vzorce I



(I),

v ktorom R znamená lineárny alebo rozvetvený alkyl s 1 až 12 atómami uhlíka alebo vodík,
0,2 až 5,0 % hmot. organickej antimonitej zlúčeniny všeobecného vzorce II

$$Sb(-SR_2COOR_1)_3 \qquad (II),$$

v ktorom R_1 znamená alkyl s 1 až 10 atómami uhlíka a R_2 znamená alkylén s 1 až 6 atómami uhlíka, 2,0 až 15,0 % hmot. etoxylovanej olejovej kyseliny všeobecného vzorca III

$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH(CH_2)_7 - COO(C_2H_4O)_nH \qquad (III),$$

v ktorom n je celé číslo 2 až 16 a 2,0 až 15 % hmot. alkylpolyglykoléteru všeobecného vzorca IV

$$R_4 - (C_2H_4O)_mH \qquad (IVä,$$

v ktorom R_4 znamená alkyl s 1 až 5 atómami uhlíka a m je celé číslo 2 až 20.

Zistilo sa, že je výhodné ak sa ako triarylfosfát použije zmesný triarylfosfát na báze fenolu a izopropylfenolov, ako organická antimonitá zlúčenina antimón - tris(izooktylmerkaptoacetát) alebo antimón - tris(butyl-3-merkaptopropionát), ako ethoxylovaná olejová kyselina derivát kyseliny olejovej

derivát kyseliny olejovej s obsahom 6 mólov etylénoxidu a ako alkylpolyglykoléter butylpolyglykoléter.

Polyvinylchloridová kompozícia podľa vynálezu môže ďalej obsahovať bežné prísady ako plnivá, pigmenty, mazadlá, svetelné stabilizátory, antioxidanty, modifikátory ako aj iné typy pomocných látok používaných v spracovateľských technológiách resp. ďalšie typy zmäkčovadiel. Je použiteľná v rôznych aplikáciách vyžadujúcich mäkčené polyméry vinylchloridu. Uvedené prísady sú dobre znášanlivé s polymérom ako aj ostatnými aditívami, vzájomne dobre rozpustené a miešateľné v každém pomere.

Výhodou polyvinylchloridovej kompozície podľa vynálezu je, že nedochádza v nej k migrácii prísad, výrobky sú vysoko transparentné. Počas životnosti výrobkov sa účinnosť jednotlivých zložiek systému neznižuje. Vysoká účinnosť zmesi prísad umožnuje minimálne dávkovanie do polymérov, čo prináša ekonomický efekt. Ďalšia výhoda spočíva v technickej a surovinovej dostupnosti jednotlivých zložiek a v možnosti ich spracovania bežnými spracovateľskými technológiami.

Uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

Aditivovaný zmesný triarylfosfát na báze izopropylfenolov, obsahujúci 1,2 % hmot. antimón-tris(izooktylmerkaptoacetátu), 10,8 % hmot. zmesi antistatických prísad (etoxylovanej kyseliny olejovej a butylpolyglykoléteru modifikovaného epoxidom) sa pripravil zmiešaním jednotlivých zložiek pri teplote 50 °C.

Do 75 dielov hmot. emulzného PVC a 25 dielov hmot. suspenzného PVC sa pridalo 85 dielov hmotnostných aditivovaného fosfátu a 9,2 dielov hmot. mikromletého vápenca. Valcovaním pri teplote 150 °C sa zhotovila fólia, ktorá sa použila ako krycia vrstva modelového dopravníkového pásu.

Do 100 dielov hmot. emulzného pastotvorného PVC sa pridalo 70 dielov hmot. aditivovaného fosfátu, 10 dielov hmot. mikromletého vápenca, 1 diel hmot. grafitu a 8 dielov hmot. regulátora viskozity. Miešaním v rýchlomiešačke do teploty 38 °C sa pripravila pasta, ktorá sa požila za impregnáciu nosnej textilnej kostry banského dopravníkového pásu na impregnačnej linke. Želatinácia pasty sa robila v želatinačnom tuneli pri teplote 135 °C.

Lisovaním na etážovou lise pri teplote 160 °C a tlaku 20 MPa sa z impregnovanej textilnej kostry a krycej fólie získal finálny dopravníkový pás, u ktorého sa meral povrchový elektrický odpor.

Výsledky v tab. 1 porovnávajú vplyv obsahu antistatických prísad v aditivovanom triarylfosfáte na povrchový elektrický odpor dopravníkových pásov; na porovnanie je uvedený ekvivalent Pliabrac 318/F (E).

T a b u ľ k a 1

Aditivované zmäkčovadlo	A	B	C	D	E
zmesný triarylfosfát na báze izopropylfenolov	88 %	88 %	88 %	88 %	86 %
etoxylovaná kyselina olejová	7,2 %	5,4 %	3,6 %	10,8 %	-
butylpolyglykoléter	3,6 %	5,4 %	7,2 %	-	-
tris(izooktylmerkaptoacetát antimonitý)	1,2 %	1,2 %	1,2 %	1,2 %	-

pokračovanie tabuľky 1

Aditivované zmäkčovadlo	A	B	C	D	E
Antistat A (etoxylovaná palmit-olejová kyselina)	-	-	-	-	10,8 %
Mellite 31 (dibutyl-cín--bis(2-etylhexylmerkapto-acetát)	-	-	-	-	1,2 %
epoxidovaný sójový olej	-	-	-	-	2 %
povrchový el. odpor [ohm]	$0,93.10^8$	$1,10.10^8$	$1,25.10^8$	$1,55.10^8$	$1,00.10^8$

P r í k l a d 2

Aditivovaný triarylfosfát (podľa príkladu 1) sa v množstve 85 dielov pridal do 75 hmotnostných dielov emulzného PVC, 25 dielov hmot. suspenzného PVC a 9,2 dielu hmot. mikromletého vápenca. Zmesi sa zhomogenizovaly na dvojvalci pri teplote 150 °C. Tepelná stabilita sa stanovila na základe zmeny farby fólie po tepelnom namáhaní 2 h pri teplote 160 °C v prístroji Stabilimeter PVC 03.

Rovnaké zmesi sa pripravili aj z aditivovaného trifenylfosfátu skladovaného pri laboratórnych podmienkach po dobu 6 mesiacov. Výsledné hodnoty tepelnej stability PVC zmesí sa porovnávali so zmesou ako v príklade I (E). Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

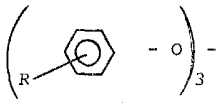
T a b u ľ k a 2

Aditivované zmäkčovadlo		A	B	C	D	E
tepelná stabilita pri 160 °C (min)	pred skladovaním	80	95	100	65	55
	po 6 mes. skladovania	75	65	70	50	45

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Aditivované zmekčovadlo na báze triarylfosfátového zmäkčovadla, organoantimonitého tepelného stabilizátora etoxylovanej mastnej kyseliny a alkylpolyglykoléteru ako antistatického činidla pre polyméry vinylchloridu vyznačujúce sa tým, že obsahuje

65,0 až 95,8 % hmot. triarylfosfátu všeobecného vzorca I



(I),

v ktorom R znamená lineárny alebo rozvetvený alkyl s 1 až 12 atómami uhlíka alebo vodík,

0,2 až 5,0 % hmot. organickej antimonitej zlúčeniny všeobecného vzorca II

$$Sb\ (-SR_2COOR_1)_3 \qquad (II),$$

v ktorom R_1 znamená alkyl s 1 až 10 atómami uhlíka a R_2 znamená alkylén s 1 až 6 atómami uhlíka,

2,0 až 15,0 % hmot. etoxylovanej kyseliny olejovej všeobecného vzorca III

$$CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7 - COO(C_2H_4O)_nH \qquad (III),$$

v ktorom n je celé číslo 2 až 16
a 2,0 až 15,0 % hmot. alkylpolyglykoléteru všeobecného vzorca IV

$$R_4 - (C_2H_4O)_mH \qquad (IV),$$

v ktorom R_4 znamená alkyl s 1 až 5 atómami uhlíka a m je celé číslo 2 až 20.