

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

263387

(11) (B1)

(22) Prihlášené 10 06 87

(21) PV 4244-87.F

(51) Int. Cl.⁴

C 08 K 5/37,

C 08 K 5/54

(40) Zverejnené 16 09 88

(45) vydané 14 07 89

(75)

Autor vynálezu

LIPTÁK PETER ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Polyvinylchloridové plnené zmesi so zvýšenou termostabilitou

Riešený problém spadá do oblasti káblovej a izolantskej techniky v elektrotechnickom priemysle. Účelom riešenia je využitie nového typu aditívu na zvýšenie termostability izolačného materiálu a tým predĺženie životnosti káblov. Podstatou riešenia je, že plnivo do PVC zmesi sa pred pridaním do základného, vhodne aditívovaného polyméru impregnuje 0,1 až 5,0 hmot. dielov merkaptoalkyltrialkoxysilánom na 100 hmot. dielov plniva.

Vynález sa týka plnených PVC zmesí, používaných v káblovej a izolantskej technike, ako aj v oblasti techniky, kde sú potrebné plnivom modifikované PVC zmesi so zvýšenou tepelnou a mechanickou stabilitou.

Medzi najúčinnnejšie stabilizačné systémy patria organocíničitú stabilizátory, hlavne dibutyl- alebo dioktylcíničitú zlučieniny, ďalej olovnaté stabilizátory, ako sú štvor- a trojzásaditý síran olovnatý, dvojzásaditý ftalát olovnatý, zásaditý uhličitan olovnatý. Karboxylové soli na báze Cd a Zn tvoria primárnu stabilizačnú zložku kovového stabilizačného systému, u ktorého sekundárnu, tzv. synergickú zložku tvoria karboxylové soli Ba a Ca.

Význačné miesto medzi organickými stabilizátormi majú epoxidové zlučieniny, používané často v zmesi s primárnymi stabilizátormi. Ďalšie látky zvyšujúce účinnosť kovových stabilizátorov sú organické fosfity. Tieto v dôsledku svojej chelatačnej schopnosti odstraňujú zakalenie výrobkov z PVC tým, že viažu chloridy kovov, vznikajúcich rozkladom kovových stabilizátorov. Ako organické stabilizátory sa ešte používajú estery kyseliny aminokrotónovej, 2-fenylindol a polyoly na báze pentaerytritolu, trimetylolpropánu, prípadne sorbitolu.

Účinnými nízkomolekulovými látkami bifilnej štruktúry na zlepšenie interakcie medzi plnivom a polymérom sú organokremičité spojovacie prostriedky - silány. Tieto našli uplatnenie aj v plnených PVC zmesiach. Sem patria predovšetkým nenasýtené trialkoxysilány a z nich najmä vinyltrialkoxysilán (patent GB 2 033 402). Z ostatných silánov našli v PVC zmesiach platenie ešte aminosilány tiež s anorganofilnými alkokyskupinami (patent GB 1 564 552). V niektorých zmesiach upravujú staticko-mechanické vlastnosti. Majú však aj negatívny vplyv na flexibilitu zmäkčených PVC zmesí.

Merkapto silány sa v súčasnosti používajú najmä do plnených elastomérov sietovaných sírou, prípadne kovovými oxidmi.

Vyššie uvedené stabilizačné systémy okrem zlepšenia tepelnej stálosti majú len nepatrný vplyv na iné užitočné vlastnosti plnených PVC zmesí.

Predmetom vynálezu, ktorý odstraňuje uvedené nevýhody, sú plnené PVC zmesi so zvýšenou tepelnou stabilitou, ktoré sa skladajú zo základného polyméru, plniva, stabilizačného systému a prípadne zmäkčovadla. Podstata vynálezu spočíva v tom, že plnivo je impregnované merkaptoalkyltrialkoxysilánom v množstve 0,1 až 5,0 hmot. dielov, výhodne s 0,3 až 2,5 hmot. dielov merkaptopropyltrimetoxy-, resp. trietoxysilánom na 100 hmot. dielov plniva pri izbovej teplote.

Zistilo sa, že i keď samotné merkaptosilány bez prítomnosti plniva prakticky neovplyvňujú tepelnú stabilitu polyméru, po impregnácii niektorých anorganických hydroxydov, aluminosilikátov, kysličníkov a uhličitanov kovov merkaptosilánmi možno dosiahnuť i viacnásobné zvýšenie termostability v porovnaní s analogickými systémami obsahujúcimi plnivo bez povrchovej úpravy. Dochádza teda k synergickému účinku v systéme plnivo - merkaptosilán na termostabilitu PVC. Tento synergický účinok sa zvýši v prítomnosti Pb, resp. Ca stearátu v zmesi.

Princípom predmetu vynálezu je, že plnivo impregnované merkaptosilánmi znižuje dehydrochloráciu PVC. Mechanicko-statické vlastnosti polyméru sa zlepšia.

V príkladoch uvedených v nasledovnej tabuľke sú zaradené PVC zmesi, pripravené rôznymi kombináciami plniva a ostatných aditívov kalandrovaním na dvojvalci pri 150 °C počas 5 minút (príklad 1 až 12) a pri teplote 170 °C počas 5 minút (príklad 13 a 14). Pritom príklady s nepárnym číslom predstavujú zmes bez modifikácie plniva trialkoxysilánom, párne čísla predstavujú vzorky a splnivom impregnovaným podľa vynálezu.

Z prehľadu príkladov sa ukazujú výhody synergického pôsobenia merkaptoalkyltrialkoxysilánu na termostabilitu plnených PVC zmesí, najmä v príklade 2, kde zvýšenie termostability vzorky je trojnásobné oproti vzorke č. 1, bez prídavku trialkoxysilánu.

T a b u l k a č. 1 - Príklady k predmetu vynálezu

Označenie zmesi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PVC s K hodnotou 70	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
di-2-etylhexylftalát	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	-	-
hydroxid hlinitý s priemernou veľkosťou častíc 8 μm	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hydroxid hlinitý s priemernou veľkosťou častíc 0,5 μm	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-
hydroxid hlinitý s priemernou veľkosťou častíc 0,8 μm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	30	30
hydroxid horečnatý s BET veľkosťou povrchu 8 m ² /g	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-
nekalcinovaný kaolín	-	-	30	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mikromletý vápeneč - mramor	-	-	-	-	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-
merkaptopropyltrimetoxysilán	-	1	-	0,5	-	1	-	1	-	1	-	1	-	0,5
stearát olivnatý	3	3	1	1	3	3	-	-	3	3	-	-	3	3
tribázický síran olivnatý	-	-	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
stearát vápenatý	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	-	-
stearín	-	-	-	-	-	-	3	3	-	-	-	-	-	-
Tepelná stabilita pri 200 °C podľa VDE 0271 par 17 b (min)	35	141	48	77	18	32	9	26	23	40	6	24	18	28

Uvedené merkaptosilány je možno tiež použiť z PVC zmesiach ako organokremičitý spojovací prostriedok, pretože bifilný charakter jeho štruktúry umožňuje zlepšenie interakcie medzi polymérom a plnivom. Z toho tiež vyplýva aj zvýšený stužujúci účinok medzi plnivom a polymérom, a teda zvýšenie mechanicko-statických vlastností.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Polyvinylchloridové plnené zmesi so zvýšenou termostabilitou, modifikované aditívmi a prípadne zmäkčovadlom vyznačené tým, že obsahuje plnivo vopred impregnované merkaptopropyltrimetoxi- alebo merkaptopropyltrietoxysilánom.