



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207426
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 27/06

(22) Přihlášeno 04 06 79
(21) (PV 3837-79)

(40) Zveřejněno 31 03 80

(45) Vydáno 01 07 84

(75)

Autor vynálezu

MALÁČ JIŘÍ ing. CSc., GOTTWALDOV, BELYUSOVÁ MARIE ing.,
BRATISLAVA a BAŤELKA RUDOLF, NAPAJEDLÁ

(54) Směsi obsahující homopolymery anebo kopolymery vinylchloridu a další běžné přísady a odolávající oxidaci, extrakci, účinkům světla a povětrnostního stárnutí

Předmětem vynálezu jsou směsi obsahující homopolymery anebo kopolymery vinylchloridu a další běžné přísady a odolávající oxidaci, extrakci, účinkům světla a povětrnostního stárnutí, ve kterých je vysokého ochranného účinku proti degradaci světlem a vzdušným kyslíkem dosaženo přidávkou směsných tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfitů.

Použití fosfitů ve směsích pro přípravu výrobků z plastů je zdůvodněno jejich schopností bezradikálně rozkládat hydroperoxy, inhibovat kinetické degradační pochody přímou reakcí s volnými radikály a deaktivovat kovové chloridy. Antioxidační působení fosfitů ve směsi je využíváno zejména v dienových kaučucích a polyolefinech. Schopnost fosfitů vázat kovové chloridy katalyticky urychlující dehydrochloraci polymerů při tepelném namáhání a vznikající v přítomnosti primárních tepelných stabilizátorů je využívána při tepelné stabilizaci chlorobsahujících polymerů, hlavně homopolymerů a kopolymerů vinylchloridu. Ve stabilizačních systémech pro polyvinylchlorid a kopolymery vinylchloridu jsou užívány kombinace fosfitů se všemi běžnými typy kovových organických sloučenin, které se aplikují jako tepelné stabilizátory.

Velká pozornost byla věnována zejména systémům organických fosfitů s tepelnými stabilizátory

na bázi organických solí kovů alkalických zemin, bária, kadmia, vápníku, hořčíku, zinku nebo s organickými sloučeninami (US pat. 2 564 646, brit. pat. 803 081, NSR pat. 1 262 590). Kombinace kovových mýdel s organickým fosfitem a epoxisloučeninou se stala jedním ze standardních stabilizačních systémů (US pat. 2 997 454, belg. pat. 595 409).

Známy jsou také směsi se čtyřsložkovými kombinacemi, ve kterých je předcházející systém doplněn fenolickým antioxidantem (brit. pat. 841 890, NSR pat. 1 149 164, belg. pat. 615 535), případně uhlovodíkovým rozpouštědlem (belg. pat. 621 848).

K dosažení světelné stability směsí polyvinylchloridu obsahujících kovová mýdla jako tepelný stabilizátor byly navrženy kombinace trialkylfosfitu s deriváty 2-hydroxy-benzofenonu (brit. pat. 828 712, US pat. 2 951 052). Současně bylo popsáno velké množství dvou a vícesložkových stabilizačních systémů obsahujících organociničitou sloučeninu jako primární stabilizátor, organický fosfit jako sekundární stabilizátor s dalšími přísadami, například fenolickými antioxidanty, epoxisloučeninami, dusíkatými organickými sloučeninami (α -fenylindol), kyslíčníky nebo hydroxidy kovů alkalických zemin, světelnými stabilizátory a podobně (NSR pat. 2 538 409, 2 256 575,

207426

1 175 874, US pat. 3 919 165, SSSR pat. 381 223).

Popsány byly i směsi trifenyfosfitu s olovnatými karboxyláty (US pat. 2 752 319) a stabilizační systémy obsahující různé kombinace organických sloučenin zinku, vápníku a cínu s organickými fosfity (NSR pat. 2 546 900).

V souvislosti s chelatačním působením jsou organické fosfity považovány za sekundární stabilizátory do směsí polymerů a kopolymerů vinylchloridu a jsou při dávkování 0,5 až 1,0 hmot. % používány ke zlepšení tepelné stabilizačního účinku primárních tepelných stabilizátorů.

Světelně stabilizační účinek fosfitů ve směsích chlor obsahujících polymerů je v technické praxi využíván u esterů kyseliny fosforité s pentaerytrolelem (US pat. 2 961 454, 3 047 608).

Mnohé z dosud uvedených směsí obsahují fosfity, které jsou obtížně dostupné nebo jejichž použití je ekonomicky nevýhodné. Řada popsaných směsí je fyziologicky závadná a proto nepoužitelná pro zdravotně nezávadné výrobky. Vyšší těkavost některých fosfitů má za následek kromě nižšího obsahu účinné látky ve finálním výrobku rovněž zhoršení pracovního prostředí. K dalším nevýhodám některých derivátů fosforu patří jejich nízká hydrolytická stabilita. Některé z fosfitů se ze směsí také snadno extrahují, čímž opět dochází k úbytku účinné látky ve výrobku během aplikace.

Nedostatky dosavadních směsí obsahujících homopolymery anebo kopolymery vinylchloridu a další běžné přísady a odolávajících oxidaci, účinkům světla a povětrnostního stárnutí jsou podle vynálezu odstraněny tím, že na 100 hmotnostních dílů homopolymeru nebo kopolymeru vinylchloridu je použito 0,1 až 100 hmotnostních dílů, s výhodou 2 až 10 hmotnostních dílů směsných tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfitů, které mají řadu výhodných vlastností, působí ve směsi jako světelný stabilizátor a jsou již průmyslově vyráběny podle čl. pat. 115 828.

Zlepšení oxidační a světelné stability směsí a jejich povětrnostního stárnutí se vztahuje jak na polymery, tak i na kopolymery vinylchloridu. Nejběžnější jsou kopolymery vinylchloridu s vinyloly estery karboxylových kyselin, například s vinylacetátem, vinylpropionátem, vinylbutyrátem, s estery nenasycených karboxylových kyselin, například metakrylátem, butylakrylátem, metylmetakrylátem, se styrenem, propylenem, s dieny, jako jsou například butadien, s akrylonitrilem, s estery maleinové nebo fumarové kyseliny. Zvláštní skupinu kopolymerů vinylchloridu tvoří vinylchloridem roubované polymery a kopolymery, jako je například vinylchloridem roubovaný kopolymer etylen-vinylacetát, nebo vinylchloridem roubovaný chlorovaný butylkaučuk. Typickým příkladem kopolymerů vinylchloridu je vinylchlorid/vinylacetát v poměru 98 : 80 : 2–20, vinylchlorid/vinylacetát/maleinanhydrid v poměru 86 : 13 : 1, vinylchlorid/vinylidenchlorid v poměru 95 : 5, vinylchlorid/propylen v poměru 97 : 3 a vinylchlori-

dem roubovaný kopolymer etylen/vinylacetát v poměru 90–95 % VC: 5–10 % E/VAC.

Ochranné působení směsných tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfitů se projevuje i ve směsích, kde chlor obsahující polymery jsou modifikovány přídavkem makromolekulárních látek, které jsou mechanicky zamíchány do základní polymerní báze. Jako modifikační složka slouží například chlorovaný polyetylen, kopolymer etylen/vinylacetát, terpolymer akrylonitril/butadien/styren, nitrilový nebo butadien/styrenový kaučuk, deriváty kyseliny akrylové a metakrylové apod.

Směsí obsahující homopolymery anebo kopolymery vinylchloridu a směsné tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfity mohou mimo další běžné přísady obsahovat i změkčovadla jako jsou například estery aromatických a alifatických karboxylových kyselin a alkyl a arylfosfáty. Jako příklad můžeme uvést dioktylftalát, ftaláty získané esterifikací směsí lineárních alkoholů, dioktyladipát, trikresylfosfát, nebo změkčovadla polymerního typu získaná esterifikací dvojfunkčních kyselin s dvojfunkčními alkoholy.

Ve směsích podle vynálezu se příznivě projevuje přídavek epoxidických sloučenin přírodního nebo syntetického původu. Příkladem takových sloučenin jsou epoxidované estery mastných kyselin sojového, slunečnicového, olivového oleje a synteticky připravené epoxidické sloučeniny, například glycidylepoxystearát.

Zvýšení odolnosti směsí podle vynálezu vůči degradaci při tepelném zpracování, zvláště u směsí, které neobsahují změkčovadla, je možno dosáhnout dávkováním 0,1 až 5 hmotnostních % tepelných stabilizátorů. K tomuto účelu jsou vhodné zejména organické soli baria, kadmia, vápníku, zinku, hořčíku, antimonu, olovnaté stabilizátory a organociničité sloučeniny.

Dalšího zvýšení světelně stabilizačního účinku je možno dosáhnout kombinací směsných tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfitů s UV absorberem, například na bázi benzofenonu, jako je 2-hydroxy-4-metoxibenzenfenon, nebo na bázi benzotriazolu, jako je například 2(2'-hydroxy-5-metyl-fenyl) benzotriazol, případně lze použít deriváty substituovaného akrylonitrilu nebo oxanilidu.

Ve směsí podle vynálezu mohou být obsaženy i další pomocné přísady zlepšující zpracovatelnost, jako jsou maziva, přísady jako jsou plniva, pigmenty, antistatické přísady, přísady pro zvýšení houževnatosti a podobně.

Výhodou směsí s obsahem směsných tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfitů je, že jako světelný stabilizátor a antioxidant je použit ekonomicky výhodný a technicky snadno dostupný fosfit. Směsí s obsahem uvedeného fosfitu dosahují výborné odolnosti při expozici v podmínkách oxidačních prostředí i v podmínkách povětrnostního stárnutí. Vysokého účinku bylo dosaženo například i v měkčených směsích polyvinylchloridu s obsahem 20 až 60 hmotnostních % změkčovadla při použití pouhých 2 hmotnostních % směsných tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfitů bez dalších přísad.

Kromě vysokého ochranného účinku proti oxidaci a působení faktorů povětrnosti, zvláště světla a kyslíku a snížení stabilizačních nákladů směsi přináší použití směsných tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitů i další výhody. Směsi podle vynálezu mohou být připraveny i jako zdravotně nezávadné, protože uvedená směs fosfitů je fyziologicky nezávadná, odolná proti oxidaci a extrakci a vhodná i k použití do obalových materiálů určených pro přímý styk s potravinami. Vysoká odolnost proti oxidaci a výborná hydrolytická stabilita směsných tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfitů je příčinou dobré skladovatelnosti a ve spojení s nízkou extrahovatelností i zárukou řady výhodných aplikačních vlastností výrobků připravených ze směsí podle vynálezu.

V důsledku vysoké chemické a tepelné stálosti směsných tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfitů nevznikají při zpracování směsí podle vynálezu těkavé produkty, které by mohly negativně ovlivnit pracovní prostředí.

V průběhu povětrnostního stárnutí směsí podle vynálezu nedochází ke vzniku zákalu ani k migraci tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfitů na povrch výrobků a směsi bez plniv a pigmentů si zachovávají výchozí transparentci. Jelikož směsné tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfity jsou obtížně extrahovatelné, hydrolytický a tepelně stálý, nedochází v průběhu zpracování ani v průběhu použití výrobků z plastů k výrazným úbytkům účinné látky ve hmotě. Tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfity se vyznačují i dobrou snášenlivostí s dalšími složkami směsi, jako jsou změkčovadla, maziva, tepelné stabilizátory, modifikační přísady, plniva, pigmenty, atp.

Způsob realizace vynálezu je popsán v následujících příkladech praktického provedení.

Příklad 1

Byla připravena směs obsahující 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu, 50 hmotnostních dílů dioktylfthalátu jako změkčovadla a 2 hmotnostní díly směsných tris(1-fenyletyl-fenyl) fosfitů. Směs byla zamíchána ve fluidní míchačce při teplotě do 110 °C a válcována při teplotě 150 až 160 °C. Byla tak připravena fólie o vysoké transparentci (propustnost pro světlo 86,2 %). Získaná fólie byla exponována po dobu 5ti let v mírně teplé klimatické oblasti. V průběhu expozice zůstala transparentní, bez výrazné změny barvy a kvality povrchu. Neobjevila se ani bodová degradační centra charakteristická pro dlouhodobě exponovaný měkký polyvinylchlorid, nedošlo k podstatné změně mechanických vlastností vzorků, které byly hodnoceny v průběhu expozice.

Příklad 2

Přidavek tepelného stabilizátoru do směsi z příkladu 1 v množství 0,3 až 0,5 hmotnostních dílů zvýšil tepelnou stabilitu směsi bez vlivu na povětrnostní odolnost. Směs s vyšší tepelnou stabilitou může být pak bezpečně zpracovávána za vyšších teplot. Jako tepelné stabilizátory byly použity

dibutylcín-bis(izooktylmalenát) a komplexní bariurn-kadmnatý stabilizátor:

Složení směsi	Tepelná stab. 180 °C	Propustnost pro světlo
směs příkl. 1	8 min.	86,2 %
směs příkl. 1 + 0,3 hm. d. dibutylcín	12 min.	87,3 %
směs příkl. 1 + 0,5 hm. d. dibutylcín	16 min.	90,1 %
směs příkl. 1 + 0,5 hm. d. Ba-Cd stab.	15 min.	90,6 %

Příklad 3

Další zvýšení tepelné stability směsi z příkladu 1 bylo dosaženo přidavkem 1 hmotnostního dílu bariurn-kadmnatého stabilizátoru v kombinaci s 5ti hmotnostními díly epoxidovaného sojového oleje a 0,5 hmotnostními díly 2-hydroxy-4-metoxi-benzofenonu. Tato směs měla vysokou transparentci při tepelné stabilitě 90 minut a vysoké odolnosti proti povětrnostnímu stárnutí.

Příklad 4

Byla připravena neměkčená směs ze 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu, 2 hmotnostních dílů maziva, 3 hmotnostních dílů stearanu olovnatého a 5ti hmotnostních dílů směsných tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitů. Po zamíchání na fluidní míchačce byla směs granulována a pak použita k vytlačování trubek, které byly později vystaveny dlouhodobým účinkům povětrnosti zvenku a působení vodného média zevnitř. Stabilita jejich vlastností za těchto podmínek byla velmi dobrá.

Příklad 5

Měkčená směs o obsahu 100 hmotnostních dílů vinylchloridem roubovaného kopolymeru etylen/vinylacetát, 50 hmotnostních dílů změkčovadla esterového typu, 2 hmotnostních dílů barnato-kadmnatého stabilizátoru, 0,2 hmotnostních dílů UV-absorberu, 5ti hmotnostních dílů epoxisloučeniny a 0,5 hmotnostních dílů směsných tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitů byla po zamíchání válcována na průsvitnou fólii, která byla použita k pokrývání zemědělských konstrukcí. Její světelná stabilita byla velmi dobrá.

Příklad 6

Měkčená směs s obsahem 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu, 20 hmotnostních dílů chlorovaného polyetyleny, 50 hmotnostních dílů změkčovadla esterového typu, 2 hmotnostních dílů organociničitého stabilizátoru, 0,4 hmotnostních dílů UV absorberu, 3 hmotnostních dílů epoxidovaného sojového oleje, 5 hmotnostních dílů pigmentů a barviv a 5 hmotnostních dílů směsných tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitů byla laminována na barevné měkké fólie, které byly použity ke kompletaci nádrží na vodu. Získaná fólie byla vysoce odolná proti oxidaci a extrakci vodnými médii při velmi dobré stabilitě za podmínek expozice podmínkám povětrnosti.

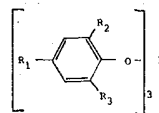
Příklad 7

Přímým zamícháním směsi s obsahem 100 hmotnostních dílů pastotvorného PVC, 5ti hmotnostních dílů kopolymeru vinylchlorid/vinylacetát, 80 hmotnostních dílů směsných tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitů a 2 hmotnostních dílů organociničitého

stabilizátoru byla získána PVC pasta, která byla použitak nánosování textilní podložky a želatínována při teplotě 170 °C. Připravený výrobek měl vysokou odolnost proti účinkům povětrnosti, oxidaci, hydrolýze i extrakci kapalnými médii.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Směsi obsahující homopolymery anebo kopolymery vinylchloridu a další běžné přísady a odolávající oxidaci, extrakci, účinkům světla a povětrnostního stárnutí, vyznačené tím, že na 100 hmotnostních dílů homopolymeru anebo kopolymeru vinylchloridu obsahují 0,1 až 100 hmotnostních dílů, s výhodou 2 až 10 hmotnostních dílů, směsných tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitů obecného vzorce



ve kterém R_1 , R_2 , R_3 představují 1-fenyletyl substituenty, případně jeden nebo dva z uvedených substituentů jsou 1-fenyletyl a zbývající jsou vodíky.