



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210309

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 27/04

(22) Prihlášené 25 08 80
(21) (PV 5796-80)

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 15 06 83

(75)
Autor vynálezu

PAPPOVÁ MÁRIA ing., VÖRÖŠOVÁ MARIE ing., ŠPILDA IVAN ing.,
HOLČÍK JÁN ing. CSc. a MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Zmesi na báze polyvinylchloridu so zvýšenou odolnosťou proti heroínu

Predmetom vynálezu sú zmesi na báze chlorobsahujúcich polymérov so zvýšenou odolnosťou proti horeniu, odolnosťou proti tepelnému namáhaniu obsahujúce triarylfosfáty v kombinácii s organickými antimonitými zlúčeninami s väzbou Sb-S a ďalšími bežnými prísadami používanými pri zpracovaní týchto polymérov.

Predmetom vynálezu sú zmesi na báze polyvinylchloridu so zvýšenou odolnosťou voči horeniu a vysokou tepelnou stabilitou, v ktorých sa tieto vlastnosti dosahujú použitím organických esterov kyseliny fosforečnej v kombinácii s antimonitými esterami merkaptokarboxylových kyselín.

Polyméry vinylchloridu majú v dôsledku vysokého obsahu chloru dostatočnú odolnosť voči horeniu. Prídavkom rôznych typov zmäkčovadiel /napr. organických esterov kyseliny ftalovej, adipovej, sebakovej/ v množstvách 20 až 150 dielov na 100 hmotnostných dielov polyméru sa dosahuje modifikácia fyzikálne-mechanických a spracovateľských vlastností, ale v dôsledku celkového poklesu obsahu chloru v zmesi výrazne stúpa ich horľavosť. Toto zvýšenie horľavosti je nutné eliminovať najmä u tých výrobkoch z polyvinylchloridu, v ktorých sa vyžaduje zvýšená odolnosť voči horeniu, ako sú napr. banské dopravné pásy s krycou vrstvou z PVC, podlahoviny, klinové remene, koženky a fólie používané v dopravných prostriedkoch, nábytkárskom priemysle a pod.

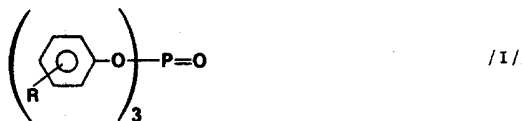
Možným riešením je použitie rôznych typov halogénobsahujúcich organických zlúčenín /chlorované parafíny, deriváty hexachlorcyklopentadienu, bromované aromatické zlúčeniny/ samotných alebo ich kombinácií s anorganickými zlúčeninami Sb_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, boritany zinku/ ako prísad do zmesi polymérov vinylchloridu a bežných typov zmäkčovadiel.

Známe sú tiež organické zlúčeniny antimonu, ktoré znižujú horľavosť polymérov, napr. antimonité deriváty alfa-hydroxykarboxylových kyselín /US pat. 3 657 179, US pat. 3 801 527/, alkalické soli antimon-glykolesterov /US pat. 3 944 586/.

Použitím týchto zlúčenín pre zníženie horľavosti zmesi polymérov vinylchloridu sa nepriaznivo ovplyvňujú mechanické vlastnosti zmesi, dochádza k poklesu mäkčiacej účinnosti, k zhoršovaniu tepelnej a svetelnej stability, znášanlivosti zložiek zmesi a pod.

Znáмым spôsobom zníženia horľavosti polymerov vinylchloridu je použitie zmäkčovadiel, ktoré zvyšujú odolnosť voči horeniu. K takým typom zmäkčovadiel patria napr. trikrezylfosfát, trixylenylfosfát, krezyldifenylfosfát, trioktylfosfát, tris/2-chloretyl/fosfát, tris/2,3-dichlorpropyl/fosfát, bromovaný trikrezylfosfát a ďalšie. Pomocou týchto fosforobsahujúcich zmäkčovadiel sa pri ich vyššom dávkovaní do polymérov vinylchloridu dosahuje zvýšenie odolnosti voči horeniu. Ich nevýhodou je, že v porovnaní so základnými typmi zmäkčovadiel majú nižšiu mäkčiacu účinnosť a zhoršujú tepelnú stabilitu zmesi. Preto pri ich použití je potrebné pridávať väčšie množstvá tepelných stabilizátorov alebo použiť účinnejšie typy kov-obsahujúcich /napr. Sn, Ba-Cd/ tepelných stabilizátorov.

Výrazné zlepšenie odolnosti voči horeniu a súčasne zvýšenie tepelnej stability sa podľa vynálezu dosiahne tým, že ako systém zmäkčovadlo-retardér horenie-tepelný stabilizátor sa ku 100 hmotnostným dielom polyvinylchloridu pridá 10 až 100 hmotnostných dielov triarylfosfátu obecného vzorca /I/



v ktorom R predstavuje lineárny alebo rozvetvený alkyl s 1 až 4 atomami uhlíka alebo vodík a 0,2 až 5 hmotnostných dielov organickej antimonitej zlúčeniny obecného vzorca /II/



v ktorom R^1 predstavuje alkyl s 1 až 12 atomami uhlíka alebo cykloalkyl s 5 až 7 atomami uhlíka a R^2 alkylén s 1 až 4 atomami uhlíka, pričom v uvedenej kombinácii organická antimonitá zlúčenina pôsobí súčasne ako vysokoúčinný tepelný stabilizátor a súčasne ako retardér horenia.

K zvýšeniu odolnosti voči horeniu v mäkkých polymeroch vinylchloridu podľa vynálezu dochádza v dôsledku využitia efektu kombinácie retardačne účinných prvkov, ako je fosfor v zmäkčovadle, antimon v tepelnom stabilizátore a halogénom v polymere.

Typickým príkladom tepelných stabilizátorov na báze antimonu sú antimon-tris/izooktylmerkaptoacetát/, antimon-tris/butyl-3-merkaptopropionát/, antimon-tris/cyklohexylmerkaptacetát/a zmesi uvedených zlúčenín.

Žiadny z ostatných bežne používaných tepelných stabilizátorov nezvyšuje odolnosť polymérov vinylchloridu voči horeniu so súčasným výrazným stabilizačným účinkom, ako uvedené typy organických zlúčenín antimonu.

Príkladom organických zlúčenín fosforu sú trikretylfosfát, kretyldifenylfosfát, tris/t-butylfenyl/fosfát, tris/dodecylfenyl/fosfát, tris/izopropylfenyl/fosfát, izopropylidifenylfosfát, terc.butylfenylidifenylfosfát.

Zmesi na báze polymérov vinylchloridu s navrhovaným systémom prísad podľa vynálezu môžu obsahovať ďalšie bežné prísady, ako sú plnivá, mazadlá, pigmenty, antistatiká, ďalšie typy zmäkčovadiel, svetelné stabilizátory, antioxidanty, modifikátory a iné pomocné látky používané pri spracovateľskom procese.

Výhodou navrhovaného systému prísad je možnosť zníženia dávkovania zložiek v dôsledku ich synergického pôsobenia, čo sa prejaví v ekonomických úsporách. Vysoká tepelná stabilita zaručuje bezpečné spracovanie aj v náročných spracovateľských postupoch.

Kompozícia podľa vynálezu je univerzálne použiteľná v najrôznejších aplikáciách mäkkých polymerov vinylchloridu a plastisolov na ich báze. Systém podľa vynálezu sa vyznačuje dobrou znášanlivosťou s polymérom a ostatnými bežnými prísadami. Vo finálnych výrobkoch nedochádza k migrácii prísad a k vzniku zákalu.

Jednotlivé zložky systému sú obtiažne extrahovateľné, hydrolyticky a tepelne stabilné a počas životnosti výrobkov nedochádza k úbytkom účinných zložiek.

Vzhľadom na vysokú tepelnú stabilitu pri použití navrhovaného systému nevznikajú pri spracovaní prchavé produkty a látky negatívne ovplyvňujúce životné prostredie. Jednotlivé zložky systému sú technicky ľahko dostupné a ekonomicky výhodné.

Spôsob realizácie vynálezu a výhody vyplývajúce z jeho použitia ozrejmuje nasledovné príklady:

P r í k l a d 1

Prípravili sa zmesi obsahujúce 100 hmotnostných dielov suspenzného polyvinylchloridu, 70 hmotnostných dielov zmesného triacylfosfátu na báze izopropylfenolov, 0,5 hmotnostného diela mazadla a 1,5 hmotnostného diela tepelného stabilizátora. Ako tepelný stabilizátor sa použil antimon-tris/izooktylmerkaptacetát/, ktorého účinok sa porovnal s dibutylcínizooktylmerkaptacetátom. Valcovaním pri 150 °C po dobu 5 min sa s predzmesí pripravili fólie k stanoveniu tepelne-stabilizačnej účinnosti v stabilimetri a k stanoveniu transparentnosti na prístroji Leukometer. Lisovaním pri 160 °C sa pripravili vzorky na vyhodnotenie horľavosti stanovenou metódou limitného kyslíkového čísla podľa ČSN 64 0756. Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Použitý stabilizátor	LKČ % O ₂	Tep. stabilita pri 180 °C, min	Transparentnosť fólie v %
antimon-tris/izooktyl- merkaptacetát/	32,5	75	84,5
dibutylcín/izooktyl- merkaptacetát/	30,0	50	76,3

Pr í k l a d 2

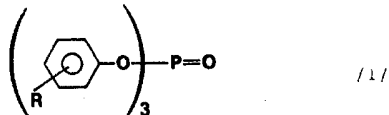
Mäkčená zmes s antistatickou úpravou s obsahom 100 hmot. dielov emulzného a suspenzného PVC v pomere 3:1, 80 hmot. dielov izobutylfenyldifenylofosfátu, 10 hmot. dielov antistatickej prísady a 1,4 hmot. dielu antimon-tris/cyklohexylmerkaptacetátu/ bola pripravená homogenizáciou na dvojválcí pri 160 °C, počas 5 min. Získaná fólia bola použitá ako krycia vrstva pri výrobe dopravníkových pásov a mala tepelnú stabilitu 55 min pri 160 °C statického namáhania. Finálny výrobok mal vysokú odolnosť voči horeniu stanovenú podľa ČSN 26 0370 a dobré fyzikálne-mechanické vlastnosti.

Pr í k l a d 3

Priamym zamiešaním nasledovných zložiek: 100 hmot. dielov emulzného PVC, 60 hmot. dielov krezyldifenylofosfátu, 30 hmot. dielov dioktylfthalátu, 1 hmot. diel antimon-tris/butyl-3-merkaptopropionátu, 5 hmot. dielov pigmentov a farbív, sa získala smes, ktorá sa použila na nanosovanie textilnej podložky. Želatinácia sa uskutočnila pri 165 °C. Získany výrobok sa vyznačoval výbornou tepelnou stabilitou, kvalitou povrchu a vyhovoval parametrom odolnosti voči horeniu /horľavosť, dožeh, dĺžka zuhoľnatenia/, ktoré sú vyžadované pre nanosované textílie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Zmesi na báze polyvinylchloridu so zvýšenou odolnosťou proti horeniu a odolnosťou proti tepelnému namáhaniu obsahujúce okrem polyvinylchloridu a zmäkčovadla retardéry horenia, tepelné stabilizátory a popripade ďalšie prísady, vyznačené tým, že ako systém zmäkčovadlo-retardér horenia-tepelný stabilizátor obsahujú na 100 hmotnostných dielov polyvinylchloridu 10-100 hmotnostných dielov triarylofosfátu obecného vzorca



v ktorom R predstavuje lineárny alebo rozvetvený alkyl s 1 až 4 atomami uhlíka alebo vodík a 0,2 až 5 hmotnostných dielov organickej antimonitej zlúčeniny obecného vzorca //II/



v ktorom R¹ predstavuje alkyl s 1 až 12 atomami uhlíka, alebo cykloalkyl s 5 až 7 atomami uhlíka a R² alkylén s 1 až 4 atomami uhlíka.

2. Zmesi na báze polyvinylchloridu podľa bodu 1, vyznačené tým, že ako organický fosfát obsahujú zmesný triarylofosfát na báze fenolu a izopropylfenolov a ako antimonitú organickej zlúčeniny obsahujú antimon-tris/izooktylmerkaptacetát/.