



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 022

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 08 80
(21) PV 5865-80

(51) Int. Cl.³ C 08 L 27/06
C 08 K 5/57

// C 08 K 5/59

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu VÖRÖŠOVÁ MARIE ing., PAPPOVÁ MÁRIA ing., MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Směsi na bázi homopolymerů anebo kopolymerů vinylchloridu se zvýšenou tepelnou stabilitou, odolností proti účinku světla, kyslíku a povětrnostního stárnutí

1

Předmětem vynálezu jsou směsi homopolymerů anebo kopolymerů vinylchloridu, ve kterých je zvýšené tepelné stability proti účinku světla, kyslíku a povětrnostního stárnutí dosaženo kombinací antimonitých a organociničitých sloučenin.

Organociničité a antimonité sloučeniny jsou považovány za účinné tepelné stabilizátory a jejich použití při zpracování chlorobsahujících polymerů je dobře známo. Hlavně organociničité sloučeniny, vzhledem na vysoké ochranné působení v polyvinylchloridu, našly široké využití v technické praxi.

Patentová literatura, týkající se organociničitých sloučenin jako tepelných stabilizátorů, je velmi rozsáhlá a zahrnuje oblast přípravy a aplikace organociničitých stabilizátorů a stabilizační kompozice organociničitých sloučenin s přísadami nejrůznějšího chemického složení /US pat. 2 267 777, 2 307 157, 2 731 482, 2 832 750/.

První použití antimonitých merkeptidů ke stabilizaci chlorobsahujících polymerů je zaznamenáno v US pat. 2 680 726 a 2 684 956, vydaných ve stejném časovém období jako organociničité merkeptidy. K využití antimonitých stabilizátorů v technické praxi dochází teprve v současnosti. Rozvoj antimonitých stabilizátorů je určen ekonomickou výhodností, vyplývající ze stále ceny základní suroviny a výborných aplikačních vlastností při zpracování polymerů a kopolymerů vinylchloridu.

Kromě použití samotných organociničitých anebo antimonitých sloučenin ke stabilizaci

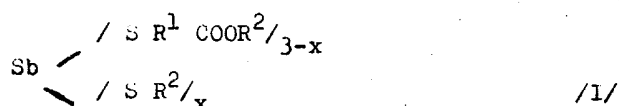
213 032

homopolymerů a kopolymerů vinylchloridu, jsou známy i směšené stabilizátory na jejich bázi, obsahující přísady různého chemického složení /US pat. 3 919 165, NSR pat. 2 538 409, NSR pat. 2 704 487, 2 454 986/.

Použití samotných buď antimonitých, nebo organociničitých stabilizátorů ve směsích na bázi homopolymerů a/nebo kopolymerů vinylchloridu přináší určité nevýhody. Stabilizátory na bázi antimonitých merkaptidů jsou málo účinné v polymerech vinylchloridu v oblasti vyšších koncentrací. V případech, kdy z důvodů dlouhodobého působení vysokých teplot nebo v důsledku zpracování vratného odpadu je vyžadováno vysoké dávkování tepelného stabilizátoru, jsou antimonité sloučeniny prakticky nepoužitelné, neboť jejich účinnost při obsahu vyšším než 2,5 hmotnostních dílů se snižuje a je ekonomicky neefektivní. Antimonité stabilizátory jsou nevhodné do polyvinylchloridu připravovaného emulzní polymerizací s vysokým obsahem zbytkového katalytického systému, neboť dochází k žlutému zbarvení směsí. Antimonité merkaptidy jsou méně stálé a jsou vysoce citlivé na působení světelného záření, přístup vzduchu a vlhkosti. Organociničité stabilizátory na rozdíl od antimonitých sloučenin dosahují vysokého ochranného účinku v polymerech vinylchloridu při vyšším dávkování. Při nižších koncentracích do 1,5 hmot. % jsou méně účinné než antimonité stabilizátory a rovněž transparentnost výrobků je nižší.

Vynález řeší nedostatky v působení antimonitých stabilizátorů a rozšiřuje možnost jejich uplatnění i v aplikacích, vyžadujících vyšší dávkování stabilizátorů a zlepšuje aplikační vlastnosti organociničitých stabilizátorů.

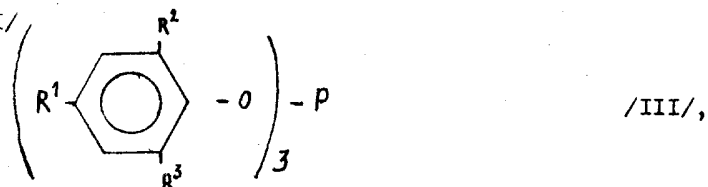
Nevýhody stabilizačního působení samotných organociničitých nebo antimonitých sloučenin se odstraní a současně se dosáhne zvýšení tepelné stability, odolnosti proti účinku světla, kyslíku a povětrnostního stárnutí tím, že ke 100 hmotnostním dílům homopolymeru nebo kopolymeru vinylchloridu se přidá 0,1 až 5 hmotnostních dílů síru obsahující organické antimonité sloučeniny obecného vzorce /I/



a 0,1 až 5 hmotnostních dílů organociničité sloučeniny obecného vzorce II



ve kterých znamená X zbytek esteru merkaptokarboxylové kyseliny $-\text{SR}^1\text{COOR}^2$, thiolu $-\text{SR}^2$, karboxylové kyseliny $-\text{OCOR}^3$, esteru maleinové kyseliny $-\text{OCOCH}=\text{CHOCOR}^2$, zbytek ciničité soli dokarboxylové kyseliny nebo jejich směsí, R alkyl s 1 až 8 atomy uhlíku, R^1 alkylén 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 zpravidla se přidá 0,02 až 2 hmotnostní díly směsného tris(1-fenyletyl-fenyl)fosfitu obecného vzorce /III/



ve kterém 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.

Typickým příkladem antimonitých stabilizátorů jsou sloučeniny antimon-tris/izooktylmerkaptoacetát/, antimon-tris-/dodecylmerkaptid/, antimon-tris/butyl-3-merkaptopropionát/, antimon-tris/cyklohexylmerkaptoacetát/, dodecylmerkaptoantimon-bis/2-ethylhexylmerkaptoacetát/ a směsi uvedených sloučenin.

Organociničitě stabilizátory představují například sloučeniny di-butyl-cín-bis/izooktylmerkaptoacetát/, di-oktyl-cín-bis/izooktylmerkaptoacetát/, mono-butyl-cín-tris/izooktylmerkaptoacetát/, di-butyl-cín-bis/dodecylmerkaptid/, di-metyl-cín-bis/izooktyl-3-merkaptopropionát/, di-metyl-cín-bis/dodecylmerkaptoacetát/, di-butyl-cín-bis/izooktyl-maleinát/, di-butyl-cín-bis/izopropylmaleinát/, di-metyl-cín-bis/izooktylmaleinát/, polymerní dibutylciničitý maleinát, di-butyl-cín-izopropyl-cyklohexylmaleinát, di-butyl-cín-di-laurát apod. a směsi uvedených sloučenin.

Směsi na bázi homopolymerů a/nebo kopolymerů vinylchloridu, obsahující navrhanou kombinaci antimonitých a organociničitých sloučenin se vyznačují vyšší tepelnou stabilitou než s dosud běžně používanými kovovými stabilizátory, což zaručuje bezpečné zpracování při vysokých teplotách nebo při dlouhodobém působení mírně zvýšených teplot.

Zlepšení tepelné stability, odolnosti proti účinku světla, kyslíku a povětrnostního stárnutí se vztahuje jak na polymery, tak i na kopolymery vinylchloridu s vinylchloridem a s vinylovými estery karboxylových kyselin, např. s vinylacetátem, vinylpropionátem, s estery nenasyčených karboxylových kyselin, např. metakrylátem, metylmetakrylátem, se styrenem, propylenem, butadienem, akrylonitrilem, s estery maleinové kyseliny. Používají se i vinylchloridem roubované polymery a kopolymery, jako například vinylchloridem roubovaný kopolymer etylén-vinylacetát.

Stabilizační systém na bázi antimonitých a organociničitých sloučenin je účinný i ve směsích, kde chlorobsahující polymery jsou modifikovány přísádkem makromolekulárních látek, které jsou mechanicky zamíchány do základní polymerní báze. Jako modifikátory slouží např. chlorovaný polyetylen, kopolymer etylen-vinylacetát, terpolymer akrylonitril-butadien-styren, butadien-styrenový kaučuk, akrylátové a metakrylátové polymery a podobně.

Směsi obsahující homopolymery a/nebo kopolymery vinylchloridu podle vynálezu mohou obsahovat další přísady, jako jsou změkčovačla, maziva, plnidla, pigmenty, antistatické přísady, nadouvačla, modifikátory houževnatosti, modifikátory tokových vlastností a další pomocné přísady, zlepšující zpracovatelnost a finální vlastnosti výrobků.

Dalšího zvýšení odolnosti materiálů, stabilizovaných uvedeným systémem, proti účinku světla, kyslíku a povětrnostního stárnutí je možno dosáhnout přísádkem 0,01 až 1,0 hmotnostního dílu světelných stabilizátorů, jako jsou například deriváty 2-hydroxy-benzofenonu, 2-/2'-hydroxyfenyl/benzotriazolu, substituované deriváty kyseliny akrylové, sterizky bráněné aminy a jiné typy světelných stabilizátorů.

Typickým příkladem světelných stabilizátorů jsou 2-hydroxy-4-metoxy-benzofenon, 2-hydroxy-4-oktoxy-benzofenon, 2-/2'-hydroxy-5-metylfenyl/benzotriazol, α -kyan- β , β' -di-fenyl-akrylát etylnatý, 1,2,2,6,6-pentametyl-piperidiny-4-stearát a jiné deriváty.

Jako světelný stabilizátor mohou být použity organické fosfity nebo organické komplexní sloučeniny na bázi niklu.

Materiály na bázi homopolymerů a/nebo kopolymerů vinylchloridu, stabilizované podle vynálezu a obsahující další běžné přísady, se vyznačují tepelnou stabilitou, zaručující bezpečné zpracování při náročných zpracovatelských technologiích a dobrou kvalitu finálních výrobků. Zpracovatelské směsi jsou bez plate-out efektu a vyznačují se mimořádnou stálostí barvy. Při praktickém použití nedochází u výrobků k výkvětu přísad, ani ke zhoršení kvality povrchu a výrobky si v průběhu dlouhodobého použití zachovávají vysoký lesk.

I když stabilizační systém je možno použít do nejrozličnějších aplikací měkkého, tvrdého i houževnatého PVC, je zvláště výhodný ke stabilizaci průhledných výrobků, neboť v průběhu zpracování a ve finálních výrobcích nedochází ani ke vzniku zákalu a ani k migraci složek stabilizačního systému na povrch výrobku, takže průhledné výrobky si zachovávají původní vynikající transparentnost.

Stabilizační systém na bázi antimonitých a organociničitých sloučenin se vyznačuje dobrou snášenlivostí s dalšími složkami směsi, jako jsou změkčovadla, maziva, modifikační přísady, antistatika, plniva, pigmenty, světelné stabilizátory atd.

V pigmentovaných směsích se použitím stabilizátorů na bázi antimonitých a organociničitých sloučenin dosahuje jasného barevného tónu.

Kombinace stabilizátorů je ekonomicky výhodná a přináší úspory na stabilizačních nákladech. Jelikož jednotlivé složky jsou obtížně extrahovatelné, hydrolyticky a tepelně stálé, nedochází v průběhu použití výrobků z plastů k výrazným ubytkům účinné látky ve hmotě.

Způsob realizace vynálezu a výhody vyplývající z použití jsou popsány v následujících příkladech praktického provedení.

Příklad 1

Z měkké směsi o obsahu 100 hmotnostních dílů suspenzního PVC, 70 hmotnostních dílů změkčovadel esterového typu, 4 hmotnostních dílů epoxidických změkčovadel, 0,5 hmotnostního dílu maziva, 0,4 hmotnostního dílu organického fosfitu, 5 hmotnostních dílů pigmentů a barviv a 0,6 hmotnostního dílu antimon-tris/izooktylmerkeptoacetátu/ a dibutyl-cín-bis/ izooktylmerkeptoacetátu/ v poměru 1:1, byl připraven granulát pro vstříkované podešve. Výrobky se vyznačovaly kvalitním povrchem a dobrými fyzikálně mechanickými a zpracovatelskými vlastnostmi.

Příklad 2

Byly připraveny pigmentované směsi, obsahující 100 hmotnostních dílů houževnatého PVC, modifikovaného kopolymerem vinylchlorid/etylen/vinylacetát, 2 hmotnostní díly maziv, 0,3 hmotnostního dílu UV-absorbéru benzofenonového typu, 3 hmotnostní díly jemně mletého uhličitanu vápenatého, 2,5 hmotnostních dílů kysličníku titaničitého a 0,6 hmotnostního dílu antimon-tris/butyl-3-merkeptopropionátu/ a 0,6 hmotnostního dílu dibutylciničitého karboxylátu. Ze směsi po zamíchání na fluidní míchačce byl připraven granulát pro vytlačování profilů pro venkovní aplikace ve stavebnictví.

Při zpracování směsí nedocházelo k výkvětu přísad a ani k plate-out efektu. Hotové výrobky byly vystaveny dlouhodobému působení povětrnostních faktorů. Výrobky se vyznačovaly

vynikající odolností vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí a výbornou stálostí barvy. Při praktickém použití nedochází ke zhoršení kvality povrchu a výrobky si zachovávají vysoký lesk.

Příklad 3

Z neměkčené směsi obsahující 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu, 2 hmotnostní díly pomocného zpracovatelského činidla, 1 hmotnostní díl maziv a 0,7 hmotnostního dílu antimon-tris/izooktylmerkaptoacetátu/, 0,6 hmotnostního dílu dibutyl-cín-bis/izooktylmerkaptoacetátu/ a 0,2 hmotnostního dílu smesného tris/1-fenyletyl-fenyl/fosfitu byla válcovaná fólie pro technické použití. Přídavkem tónovacích činidel do uvedené směsi byly získány vysoce průhledné barevné fólie.

Příklad 4

Ze směsi obsahující 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu, 3 hmotnostní díly uhličitanu vápenatého, 1 hmotnostní díl kysličníku titaničitého, 0,8 hmotnostního dílu stearenu vápenatého, 1 hmotnostní díl parafinového vosku, 0,2 hmotnostního dílu polyetylenového vosku a 0,4 hmotnostního dílu antimon-tris/cyklohexyl-3-merkaptopropionátu/ a 0,4 hmotnostního dílu dibutyl-cín-bis/izooktylmerkaptopropionátu/ byly připraveny vytlačováním trubky pro technické použití.

Výrobek se vyznačoval dobrou kvalitou povrchu, výbornými fyzikálně mechanickými vlastnostmi a odolností k extrakci kapalných médií.

Příklad 5

Měkčená směs o obsahu 100 hmotnostních dílů vinylchloridem roubovaného kopolymeru etylen-vinylacetát, 50 hmotnostních dílů změkčovačů esterového typu, 5 hmotnostních dílů epoxidické sloučeniny, 0,2 hmotnostního dílu UV-absorbéru, 0,5 hmotnostního dílu organického fosfitu a 0,4 hmotnostního dílu antimon-tris/butyl-3-merkaptopropionátu/ a 0,2 hmotnostního dílu dibutyl-cín-bis/izooktylmaleinátu/ byla po zamíchání válcovaná na průsvitnou fólii, která byla použita k pokrývání zemědělských konstrukcí. Vyznačovala se vysokou transparentností a světelnou stabilitou.

Příklad 6

Zemícháním směsi o obsahu 100 hmotnostních dílů pastotvorného PVC, 100 hmotnostních dílů změkčovačů esterového typu, 4 hmotnostních dílů pigmentů a plniv, 0,5 hmotnostního dílu antimon-tris/izooktylmerkaptoacetátu/ a 0,5 hmotnostního dílu dibutyl-cín-bis/izooktylmerkaptoacetátu/ byla získána pasta PVC, která byla použita k nánosování na textilní podložku. Připravený výrobek se vyznačoval vysokou barevnou stálostí.

Příklad 7

Měkčení směsi s antistatickou úpravou s obsahem 100 hmotnostních dílů suspenzního PVC, 80 hmotnostních dílů smesného trierylfosfátu, 10 hmotnostních dílů antistatické přísady a 0,6 hmotnostního dílu antimon-tris/izooktylmerkaptoacetátu/ a 0,6 hmotnostního dílu dibutyl-cín-bis/izooktylmerkaptoacetátu/, byly připraveny homogenizací na dvouválci při 150 °C. Takto připravené směsi dosahují 50 minut tepelné stability při 180 °C statického tepelného namáhání. Použitá kombinace zaručuje bezpečné zpracování i při vysokém obsahu antistatických přísad, které všeobecně snižují tepelnou stabilitu směsí PVC.

Stabilizační systém se vyznačuje dobrou snášenlivostí s antistatikem i dalšími přísadami a finální výrobek má velmi dobré fyzikálně mechanické a antistatické vlastnosti.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

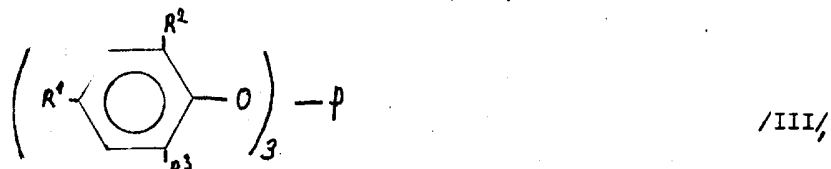
1. Směsi na bázi homopolymerů anebo kopolymerů vinylchloridu se zvýšenou tepelnou stabilitou, odolností proti účinku světla, kyslíku a povětrnostního stárnutí, obsahující další běžné přísady, vyznačené tím, že na 100 hmotnostních dílů homopolymerů anebo kopolymerů vinylchloridu obsahují 0,1 až 5 hmotnostních dílů organické antimonické sloučeniny obecného vzorce I



a 0,1 až 5 hmotnostních dílů organociničité sloučeniny obecného vzorce II/



ve kterých znamená X zbytek esteru merkaptokarboxylové kyseliny $-\text{SR}^1\text{COOR}^2$, thiolu $-\text{SR}^2$, 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 alkylén s 1 až 6 atomy uhlíku, R^2 alkyl s 1 až 8 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 dále obsahují 0,02 až 2 hmotnostní díly směsného tris/1-fenyletyl-fenyl/fosfitu obecného vzorce /III/



ve 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.

2. Směsi podle bodu 1, vyznačené tím, že jako sloučenina vzorce I se použije antimon-tris/izooktylmerkaptacetát/ a jako sloučenina obecného vzorce II se použije dibutyl-cín-bis/izooktylmerkaptacetát/.
3. Směsi podle bodu 1, vyznačené tím, že jako sloučenina obecného vzorce I se použije antimon-tris/butyl-3-merkaptopropionát/ a jako sloučenina obecného vzorce II se použije di-butyl-cín-bis/butyl-3-merkaptopropionát/.