



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 061

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³

G 08 L 27/06

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 08 78
(21) PV 5472 - 78

(40) Zveřejněno 30 11 79
(45) Vydáno 15 10 82

(75)
Autor vynálezu KAMAS FRANTIŠEK ing., ČSc., GOTTWALDOV
SVOBODA PAVEL ing., GOTTWALDOV
KRÁLÍČEK JIŘÍ ing., GOTTWALDOV
KRÁL IVAN RNDr., GOTTWALDOV

(54)
Výrobky z polyvinylchloridu se zvýšenou stabilitou vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí

1

Předmětem vynálezu jsou výrobky z polyvinylchloridu, jeho modifikovaných variant a směsí, například fólie, desky, profily, trubky, tvarované díly, textil s nánosem apod. se zvýšenou stabilitou vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí, zahrnující mimo jiné transparentní, plněné, pigmentované a barevné varianty, tvrdé, poloměkké i měkčené výrobky, lehčené výrobky, výrobky se sníženým sklonem ke vzniku elektrostatického náboje, výrobky s nehořlavou úpravou apod.

Výroba, zpracování a aplikace polyvinylchloridu, jeho modifikovaných variant a směsí jsou více než u kteréhokoliv jiného polymeru neoddělitelně spojeny s používáním stabilizačních přísad, což přímo souvisí s nízkou aktivační energií jejich tepelného rozkladu. Komplexní ochranu proti světlu a povětrnostnímu stárnutí může výrobkům z polyvinylchloridu, jeho kopolymerů a směsí poskytnout pouze kombinace stabilizačních přísad, která je schopna interferovat s hlavními reakcemi destrukčního procesu.

Pro výrobky a jejich venkovní aplikace například ve stavebnictví a zemědělství jsou známy v podstatě tři způsoby stabilizace s rozdílným ochranným účinkem :

1. Stabilizační systémy na bázi olovnatých solí mají nejobvyklejší složení :

fosfit olova	3 až 5 hmot.d. na 100 hmot.d. polymeru	
steerát olova	1,5	- " -
chelátor	0,7	- " -
UV-absorbér	0,1-až 0,5	- " -

Jsou relativně nejméně účinné, nevhodné pro transparentní výrobky a pro použití v průmyslové atmosféře, vzhledem ke vzniku barevného sirníku. Kombinace olovnatých solí s barnato-kademnatými mýdly je kompromisem, přinářejícím mírné zlepšení pokud jde o stálost barvy výrobků, neodstraňuje však potíže s kritickým dávkováním pigmentů a křídováním při stárnutí.

2. Stabilizační systémy na bázi organocínitých sloučenin mívají typické složení

karboxilát cínu	1 až 2 hmot.d. na 100 hmot.d. polymerů
merkaptid cínu	0,5 až 1 - " -
UV-absorbér	0,1 až 0,5 - " -

Potřeby středně vysoké odolnosti výrobků na světle a při povětrnostním stárnutí uspokojují sloučeniny tohoto typu bez obsahu síry. Známé potíže se zpracováním např. neměkčeného polyvinylchloridu, stabilizovaného těmito sloučeninami, se řeší výběrem speciálních maziv, popřípadě kombinací se sirnými variantami (merkaptidy cínu) na úkor výsledného ochranného účinku před škodlivým zářením.

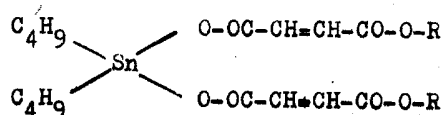
3. Stabilizační systémy na bázi barnatokademnatých solí s minimálním obsahem 10 % kadmia jsou reprezentovány klasickou trojkombinací s maximálním ochranným účinkem vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí, používanou ve většině výrobků, určených pro venkovní aplikace :

barnatokademnatý komplex pevný	2,0 až 3,5 hmot.d. na 100 hmot.d. polymeru
chelátor (org.fosfit)	0,5 až 1 - " -
epoxidovaný olej	0,5 až 1,5 - " -
UV-absorbér	0,1 až 0,5 - " -

Jejich aplikační význam a rozsah je mimo jiné určen též aspekty zpracovatelskými; barnatokademnaté sloučeniny jsou při podmínkách zpracování polymerní směsi kapalné, dobře dispergovatelné a mají zpravidla vlastní mazací účinek.

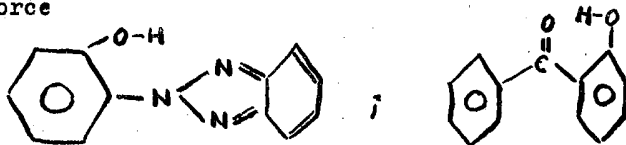
Nevýhodou systémů na bázi olovnatých, barnatých a kademnatých solí je skutečnost, že jsou nepoužitelné pro transparentní směsi a všude tam, kde je na závalu jedovatost olova a kadmia. Vzhledem k mechanismu jejich ochranného účinku jako akceptorů chlorovodíku a producentů kovových chloridů nejsou v podstatě schopné zabránit degradaci atakované povrchové vrstvy výrobků ani v kombinaci s ultrafialovými absorbéry, popřípadě synergickými přísadami typu organických fosfitů. Současné možnosti stabilizace výrobků z polyvinylchloridu, jeho modifikovaných variant a směsí, těmito systémy lze odvodit ze záruk životnosti, které se v povětrnostních podmínkách střední Evropy pohybují kolem pěti let.

Nedostatečná stabilita výrobků z polyvinylchloridu, jeho modifikovaných variant a směsí vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí je podle vynálezu zvýšena na úroveň, požadovanou spotřebiteli tím, že uvedené výrobky obsahují vícesložkový ochranný systém, sestávající z organocínitě sloučeniny typu dibutyl-cín-bis(alkyl)-esteru kyseliny maleinové obecného vzorce



kde R = metyl-, etyl-, propyl-, izopropyl-, butyl-, izobutyl-, oktyl-, izooktyl-, apod.
a nejméně dalších tří sloučenin ze skupiny přísad typu

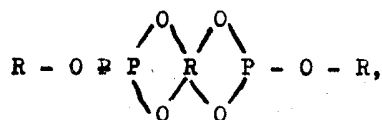
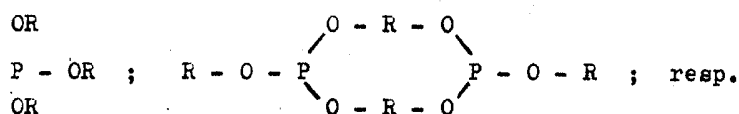
1. ultrafialových absorbérů ze skupiny substituovaných benztriazolů a/nebo benzofenonů obecného vzorce



například :

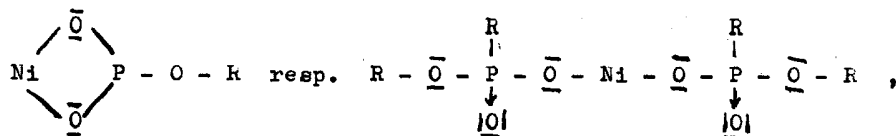
- 2-(2'-hydroxi-5'-metylfenyl) - benztriazolu,
- 2-(2'-hydroxi-3',5'-di-terc.butylfenyl) - benztriazolu,
- 2-(2'-hydroxi-3'-terc.butyl-5'-metylfenyl)-benztriazolu,
- 2-(2'-hydroxi-3'-terc.butyl-5'-metylfenyl)-5-chlór-benztriazolu,
- 2-(2'-hydroxi-3',5'-di-terc.butylfenyl)-5-chlór-benztriazolu,
- 2-hydroxi-4-metoxibenzofenonu,
- 2-hydroxi-4,4'-dimetoxibenzofenonu,
- 2-hydroxi-4-n.oktyloxibenzofenonu,
- 2,2'-dihydroxi-4-metoxibenzofenonu,
- 2,2'-dihydroxi-4,4'-dimetoxibenzofenonu,
- 2-hydroxi-5-chlórbenzofenonu,
- 2,4-dihydroxi-4-metoxibenzofenonu,
- 2,2'-dihydroxi-4-butyloxibenzofenonu,
- 2-hydroxi-4-dodecyloxibenzofenonu.

2. organických sloučenin, odvozených od kyseliny fosforité, v nichž je organický radikál vázán na fosfor přes kyslík, typu



kde R je organický radikál jako alkyl-, aryl-, aralkyl- apod.

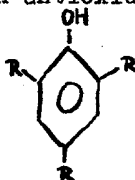
3. nikelnatých solí kyseliny fosforité, obsahujících nejméně jeden substituent s fenolicky vázanou hydroxilovou skupinou, obecného vzorce



kde R může být dále vodík, alkyl-, aryl-, aralkyl-, alkenyl-, cykloalkyl-, fenyl-, alkylovaný fenyl- apod.

4. epoxidovaných olejů nebo esterů vyšších mastných kyselin, jako jsou například kyseliny sojového a talového oleje, alkylestery těchto kyselin apod.

5. fenolických antioxidantů, zejména alkylovaných fenolů obecného vzorce



kde R je vodík nebo organický radikál

například

2,6-di-terc.butyl-4-metylfenolu,

2,4-dimetyl-6-(1-metylcyklohexyl) fenolu,

2,2'-metylen-bis-(4-metyl-6-terc.butylfenolu),

4,4'-butylidén-bis(trimetyl-6-terc.butylfenolu),

2,2'-tio-bis-(4-metyl-6-terc.butylfenolu),

esteru kyseliny beta-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxifenyl)-propionové,

styrenovaného fenolu,

směsi alkylovaných fenolů a

1,1,3-tris-(2-metyl-4-hydroxi-5-terc.butylfenolu).

6. alifatických alkoholů s nejméně šesti uhlíkovými atomy základního řetězce, například 2-ethylhexylalkoholu, decylalkoholu, cetylalkoholu, stearylalkoholu apod.

Výrobky z polyvinylchloridu, jeho modifikovaných variant a směsí, obsahující popsané vícesložkové stabilizační systémy, jsou při ozáření a v průběhu povětrnostního stárnutí zejména podstatně stálejší, než všechny dosud známé výrobky se stabilizačními systémy na bázi olovnatých a barnato-kademnatých sloučenin. Zachovávají si dlouhodobě původní vzhledové vlastnosti jako je barva a lesk exponovaného povrchu, transparence apod., ale též mechanické vlastnosti, například pevnost v tahu, tažnost, rázovou houževnatost aj. Všechny složky uvedených kombinací stabilizačních přísad jsou zdravotně nezávadné a tudíž neškodné jak při zpracování směsí, tak i při používání výrobků. Nereagují s kyslíkem síry za vzniku barevných sloučenin a výrobky jsou proto vhodné i pro aplikace v průmyslových oblastech. Ochranný systém podle vynálezu je zvláště výhodný pro transparentní směsi polyvinylchloridu a jeho kopolymerů s regulovatelnou propustností v ultrafialové a viditelné oblasti světla a pro speciální aplikace výrobků s požadovanou extrémně dlouhou dobou životnosti v povětrnostních podmínkách.

Četnost a výběr složek ochranného systému se může měnit podle povahy, účelu použití a materiálového složení výrobků. Tak například tapety z měkčeného polyvinylchloridu nemusí nutně obsahovat sloučeniny odvozené od kyseliny fosforité a jejich nikelnaté soli, epoxidované oleje nebo estery, popřípadě vyšší alifatické alkoholy, protože jde u nich převážně o aplikace tzv. střední kategorie pokud jde o agresivitu prostředí a požadavky dlouhodobé stability vlastností a navíc kombinace se změkčovadly, u nichž zpracování nečiní mimořádné potíže. Naproti tomu například fasádní obkladové prvky budou obsahovat ochranný systém, sestávající ze všech složek, které samy, nebo jejichž interakce příznivě ovlivňují jak zpracovatelnost polymerní směsi, tak zejména životnost konečných výrobků při jejich venkovních aplikacích, protože při vysokých nárocích na stabilitu vlastností výrobků v takových oblastech, jako je například stavebnictví bude optimální a ekonomická stabilizace vždy stabilizací maximální.

Některé typické výrobky a odpovídající složení jejich ochranných systémů podle vynálezu jsou uvedeny v následujících příkladech provedení :

Příklad 1

Fasádní obkladové prvky ve tvaru zkosené pyramidy, vyrobené ze suspenzního polyvinylchloridu, plněného sráženým uhličitánem vápenatým a titanovou bělobou, obsahující mnohasložkový stabilizační systém v množství 5,5 hmot.d. na 100 hmot.d. polymeru, sestávající z:

- 20 % dibutyl-cín-bis-(izopropyl-) maleinátu,
- 12 % 2-(2'-hydroxi-3'-terc.butyl-5'-metylfenyl)-5-chlórbenztriazolu,
- 10% nikelnaté soli monoetylésteru kyseliny 3,5-di-terc.butyl-4-hydroxibenzylfosforité,
- 35 % epoxidovaného sojového oleje,
- 3 % 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenolu a
- 20 % 2-etylhexylalkoholu.

Uvedená kombinace stabilizačních přísad chrání výrobky před škodlivými účinky povětrnostních faktorů, zejména slunečního záření, jeho ultrafialové a infračervené složky, a kyslíku zabezpečují výrobkům dlouhodobou stabilitu vlastností včetně kvality povrchu, přesahující dobu patnácti let, to je zhruba třikrát více, než je stabilita podobných výrobků, chráněných vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí systémy na bázi solí olova, bária a kadmia.

Příklad 2

Lisované desky o tloušťce 1,5 mm použitelné jako balkónové výplně, jsou tvořeny třemi vrstvami. Základní vrstva roubovaného kopolymeru vinylchlorid (etylén) vinylacetát je plněna sráženým uhličitánem vápenatým a stabilizována olovnatými stabilizátory proti degradaci při zpracování. Střední dekorační vrstva o tloušťce 0,2 mm je z téhož kopolymeru a vedle bílých plniv obsahuje barvicí přísady a stabilizační systém, sestávající z :

- 0,8 hmot.d.dibutyl-cín-bis-(2-etylhexyl-) maleinátu,
- 0,3 hmot.d.2,2'-dihydroxi-4-etylhexyloxibenzofenonu,
- 2,2 hmot.d.epoxidovaného sojového oleje a
- 0,2 hmot.d.bis-(2-etylhexyl-) pentaerithrityl-difosfitu, na 100 hm.d. polymeru.

Povrchová transparentní, tzv. bariérová vrstva je z polyvinylchloridu. Má tloušťku 0,2 mm a obsahuje stabilizační systém o složení :

1,7 hmot.d. dibutyl-cín-bis-(izopropyl-) maleinátu,
 0,6 hmot.d. 2'-(2'-hydroxi-5'-metylfenyl)-benztriazolu,
 0,5 hmot.d. bos-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxibenzyl-etyl-fosforitanu-Ni,
 1,5 hmot.d. epoxidovaného sojového oleje,
 0,1 hmot.d. 2,6-di-terc.butyl-4-metylfenolu a
 1,0 hmot.d. 2-etylhexylalkoholu, na 100 hmot.d. polymeru.

Životnost výrobků v povětrnostních podmínkách středoevropského klimatu daná stabilitou barevného odstínu je vyšší než 10 let.

Příklad 3

Stabilizovaná průsvitná fólie z měkčeného polyvinylchloridu, vhodná pro aplikace v zemědělství, zahradnictví případně lesním hospodářství, kde je třeba chránit rostlinné kultury před škodlivými vlivy povětrnosti, je vyrobena ze směsi 63 hmot.d. polyvinylchloridu a 32 hmot.d. dioktylfthalátu, jako změkčovačla a obsahuje dále stabilizační systém, sestávající ze
 1,5 hmot.d. dibutyl-cín-bis-(2-etylhexyl) maleinátu,
 2,25 hmot.d. epoxidovaného sojového oleje,
 1,0 hmot.d. bis-(2-etylhexyl-) pentaerythryl-difosfitu a
 0,25 hmot.d. 2,2'-dihydroxi-4-etylhexyloxibenzofenonu.

Uvedený stabilizační systém poskytuje fólii účinnou ochranu vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí, která prodlužuje její dobu životnosti ze dvou na 4 až 5 let, při čemž zachovává krycí fólii hodnoty propustnosti světla i mechanických vlastností bez nároků na zvláštní ošetřování.

Příklad 4

Okenní profily ze směsi polyvinylchloridu, modifikovaného chlórovaným polyetylénem, se zvýšenou houževnatostí a zaručenou odolností na světle a při povětrnostním stárnutí 10 let, obsahující stabilizační systém o složení (na 100 hmot.d. polymeru):

1,0 hmot.d. dibutyl-cín-bis-(izopropyl)-maleinátu,
 0,6 hmot.d. 2-(2'-hydroxi-3'-terc.butyl-5'-metylfenyl)-5-chlórbenztriazolu
 0,5 hmot.d. bis-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxibenzyl-etyl-fosforitanu) nikelnatého,
 2,0 hmot.d. epoxidovaného sojového oleje,
 1,0 hmot.d. stearylalkoholu a
 0,1 hmot.d. n-oktadecylesteru kyseliny beta-(3,5-di-terc.butyl-4-hydroxifenyl-)propionové.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Výrobky z polyvinylchloridu, jeho modifikovaných variant a směsí, se zvýšenou stabilitou vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí, vyznačené tím, že obsahují ochranný vícesložkový systém, sestávající z 0,2 - 3 hmot.dílů organocíničitě sloučeniny typu dibutyl-cín-bis-(alkyl)-maleinátu a nejméně dalších tří sloučenin typu (1) ultrafialového absorbéru ze skupiny substituovaných benztriazolů a/nebo benzofenonů, v množství 0,05 až 1,0 hmot.d., (2) organických sloučenin odvozených od kyseliny fosforité, v nichž je organický radikál vázán na fosfor přes kyslík, v množství 0,05 až 1,0 hmot.d., (3) nikelnatých solí kyseliny fosforité obsahujících nejméně jeden substituent s fenolicky vázanou hydroxilovou skupinou v množství 0,05 až 0,8 hmot.d. (4) epoxidovaných olejů nebo esterů vyšších mastných kyselin v množství 0,2 až 5,0 hmot.d., (5) fenolických antioxidantů v množství 0,01 až 0,35 hmot.d. a konečně (6) alifatických alkoholů s nejméně šesti uhlíkovými atomy základního řetězce v množství 0,1 až 3,0 hmot.d., počítáno na hmotnost polymeru.