



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 731

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 07 78
(21) PV 4504-78

(51) Int. Cl.³

C 08 L 51/04

(40) Zveřejněno 31 03 80
(45) Vydáno 01 04 83

(75)

Autor vynálezu ROSÍK LADISLAV ing. CSc., KRALUPY NAD VLTAVOU

HORÁK ZDENĚK RNDr.CSc., PRAHA SEINER FRANTIŠEK ing., KRALUPY NAD VLTAVOU

VEČERKA FRANTIŠEK ing., KRALUPY NAD VLTAVOU VIRT JAROMÍR ing., KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Houževnatý polymerní materiál na bázi PS se sníženou hořlavostí a zlepšenou odolností vůči světelnému stárnutí

1

Vynález se týká nepigmentovaného nebo světle pigmentovaného houževnatého polymerního materiálu se sníženou hořlavostí a zvýšenou odolností vůči stárnutí.

Hořlavost polymerního materiálu lze omezit přidávkou látek retardujících průběh chemických reakcí, které jsou podstatou hoření. Tyto látky, tzv. retardéry hoření, obsahují obvykle ve své molekule halogen, fosfor nebo dusík, případně kombinaci těchto prvků. Účinnost těchto látek se zpravidla zvyšuje přidávkou tzv. synergických činidel.

Synergický efekt v kombinaci s retardéry hoření, obsahujícími halogen, vykazuje řada anorganických sloučenin, především však kysličník antimonitý.

Přídavek retardérů hoření působí negativně na řadu důležitých vlastností polymeru. Výrazný pokles bývá zaznamenán hlavně u rázové a vrubové houževnatosti, tažnosti, tepelné odolnosti a odolnosti vůči stárnutí. Zvláště v přítomnosti bromovaných aromatických sloučenin je výrazně zhoršeno světelné stárnutí polymeru - dochází k rychlému žloutnutí materiálu a poklesu hodnot rázové houževnatosti i dalších vlastností a to nejen při působení slunečního záření a atmosferických vlivů při venkovních aplikacích, ale mnohdy již působením rozptýleného denního světla při aplikacích vnitřních. Nežádoucí barevné změny je sice možno někdy překrýt vhodnou pigmentací materiálu, avšak samotný pigment neposkytuje obvykle postačující ochranu vůči stárnutí, i když například použití černého pigmentu v kombinaci s dalšími stabilizačními přísadami může za jistých okolností odolnost proti světelnému stárnutí zlepšit.

201 731

V řadě případů však povaha aplikace vyžaduje, aby použitý materiál byl světle zbarvený, takže přidání tmavého pigmentu v dostatečně vysoké koncentraci není možné. Dopešud vyráběné polystyrenové plasty světlých odstínů podléhají působením světelného záření v přítomnosti uvedených retardérů hoření velmi výrazným změnám barvy a zhoršování mechanických vlastností současně způsobuje, že životnost výrobků z těchto plastů je relativně nízká. U řady výrobků, jako například různé spotřební předměty, kryty přístrojů, stavební profily, dekorativní materiály a podobně je nutno výrazné změny zbarvení, způsobené světelným stárnutím materiálu, pokládat za významný estetický defekt. Proto v řadě aplikací nepřicházela možnost použití světlých polystyrenových plastů se sníženou hořlavostí vůbec v úvahu.

Nyní bylo zjištěno, že tyto nedostatky lze výrazně omezit, připraví-li se houževnatý polymerní materiál dle vynálezu, který se skládá z 50 - 85 % hm. houževnatého polystyrenu, 1 - 25 % hm. chlorovaného polyetyleny, obsahujícího 25 - 45 % hm. vázaného chlóru, 5 - 15 % hm. retardérů hoření, s výhodou halogenevané organické sloučeniny, 3 - 6 % hm. synergické přísady, s výhodou kysličníku antimonitého, 0,1 - 1,5 % hm. antioxidantu fenolického typu, 0,1 - 3,0 % hm. fosfitového stabilizátoru, 0,1 - 3,0 % hm. organociničitých sloučeniny a/nebo 0,1 - 3,0 % hm. barnatých, kadmnatých, zinečnatých nebo vápenatých soli organických kyselin nebo jejich směsí a 0,1 - 2,0 % hm. světelného stabilizátoru benzenfenonového nebo benzotriazolového typu, nebo sloučeniny ze třídy stericky stíněných cyklických aminů, případně směsí uvedených světelných stabilizátorů. Dalšího zlepšení odolnosti vůči stárnutí lze dosáhnout přidávkou epoxidických sloučenin v množství od 0,1 do 3,0 % hm.

Houževnatým polystyrenem se rozumí polystyren, který obsahuje jako modifikující složku nenasycený elastomer, například polybutadien nebo jeho kopolymery, polyisopren nebo kopolymery apod. a to v množství 4 - 25 % hm.

Chlorovaný polyetylen je produkt, získaný chloračí nízkotlakého polyetyleny do obsahu 25 - 45 % hm. chlóru. Vzhledem k tomu, že při plastikaci je zpracovávána směs podrobena účinkům zvýšených teplot, je vhodné, aby použitý chlorovaný polyetylen byl účinně stabilizován proti působení zvýšených teplot.

Retardérem hoření se rozumí organická sloučenina, obsahující brom, chlóru, fosfor, nebo dusík, případně kombinaci sloučenin těchto prvků. Zvláště výhodné je použití halogenevaných organických sloučenin jako například oktadecyldibromid, nontadecyldibromid, dekadecyldibromid, hexadecyldibromid, tris-dibrompropylfosfát, trisbromkresylfosfát, chlorované i bromované parafiny apod. Tyto sloučeniny jsou obvykle použity v kombinaci se synergicky působící sloučeninou antimonu, beru, molybdenu apod., především pak s kysličníkem antimonitým.

Jako fenolické antioxidanty lze použít monojederné, stericky stíněné fenoly, jako např. 2,6-ditertbutyl-4-metylfenol, oktadecyl-3(3', 5'-ditertbutyl-4'-hydroxyfenyl)-propionát, směs produktů alkylace fenolu styrenem apod., nebo substituované vícemocné fenoly, jako např. 2,5-ditert-amylhydrochinon, hydrochinonmonobenzyléter nebo substituované bisfenoly a thio-bisfenoly, jako např. 2,2'-metylen-bis-(4-metyl-6-tercbutylfenol), 2,2'-metylen-bis(4-metyl-6-nonylfenol), 4,4'-butyliden-bis-(3-metyl-6-tercbutylfenol), 4,4'-metylen-bis(2-metyl-6-terc-butylfenol), 2,2'-thio-bis(4-metyl-6-tercbutylfenol), 4,4'-thio-bis(3-metyl-6-terc-butylfenol) apod., i fenoly vícejederné, jako např. 1,1,3-tris(2'-metyl-4'-hydroxy-5'-tercbutylfenyl)butan,

1,3,5-trimetyl-2,4,6-tris(3,5-ditercbutyl-4-hydroxy-benzyl)-benzen, pentaerythritol-tetra-kois (3-[3, 5'-ditercbutyl-4-hydroxyfenyl] propionát) apod., a to jednotlivě nebo v kombinacích.

Jako stabilizátory fosfitového typu jsou označovány estery kyseliny fosforité, jako např. tris(nonelfenyl) fosfit, tris(fenyletylfenyl) fosfit, 2,4-dinonylfenyl-di(4-monetylfenyl) fosfit, distearyl-pentaerythritoldifosfit apod.

Vhodnými organociničitými sloučeninami jsou dibutyl-címaleát, diethylcímaleát, dibutylcín-dilaurát, di-n-oktylcíndi(mono-2-ethylhexylmaleát), di-ektylcínmerkaptid, dibutylcín-dilaurylmerkaptid, dibutylcín-S,S'-di(isooktylthioglykolát) apod.

Jako příklad soli organických lze uvést barnatou a kadernatou sůl kyseliny laurové, směs vápenaté a zinečnaté soli kyseliny stearové, barnatou, kadernatou a zinečnatou sůl kyseliny kaprylové apod.

Jako světelný stabilizátor benzofenonového typu lze použít např. 2,4-dihydroxybenzofenon, 2-hydroxy-4-n-oktyloxybenzofenon, 2-hydroxy-4(2-ethylhexyloxybenzofenon, 2,2-dihydroxy-4-metoxybenzofenon, 2,7-hydroxy-4'-n-butylloxybenzofenon, bis(4-etoxy-2-hydroxybenzofenon) apod.

Vhodnými světelnými stabilizátory benzotriazolového typu jsou např. 2-(2-hydroxy-5'-metylfenyl)benzotriazol, 2-(2-hydroxy-3,5'-ditercbutylfenyl)5-chlorbenzotriazol, 2-(2-hydroxy-3-tercbutyl-5'-metylfenyl)5-chlorbenzotriazol a podobně.

Příklady vhodných světelných stabilizátorů ze třídy sloučenin, označovaných jako stéricky stíněné cyklické aminy, jsou bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sebakát nebo 2,2,6,6-tetrametyl-4-salicylaliminopiperidin-1-oxid a podobně.

Světelné stabilizátory lze použít jednotlivě, nebo v libovolných kombinacích.

Jako vhodné epoxidické sloučeniny lze použít epoxidovaný sojový olej, butylester kyseliny epoxystearové, 2-ethylhexylester kyseliny epoxystearové, fenylglycidyléter, polykondenzační produkty epichlorhydrinu a bisfenolu A a podobně.

Polymerní materiál se sníženou hořlavostí podle tohoto vynálezu má podstatně příznivější požárně-technické charakteristiky, jako je odolnost vůči plameni a žáru, kyslíkové číslo, zhasivost apod., které byly ověřovány pomocí používaných testů, jako je UL-94, ASTM D 635, ČSN 64 0756 a indexu podle Herpela.

Oproti běžným polymerním materiálům se sníženou hořlavostí, obsahujícím houževnatý polystyren a retardéry hoření, umožňuje přítomnost chloraovaného polyetyleny snížení množství retardérů hoření ve směsi. Chloraovaný polyetylen působí do jisté míry rovněž jako retardér hoření a pravděpodobně dochází i k synergickému působení mezi chloraovanou a bromaovanou sloučeninou. Tato částečná náhrada bromaovaných retardérů hoření chloraovaným polyetylenem má však kromě ekonomických přínosů i další pozitivní dopad v tom, že jsou méně zhoršovány výchozí hodnoty mechanických vlastností materiálů, jakož i jeho odolnost vůči stárnutí. Pokud jde o mechanické vlastnosti se přítomnost chloraovaného polyetyleny projevuje především ve vyšších hodnotách rázové a vrubové houževnatosti a tepelné odolnosti materiálu.

Odolnost vůči stárnutí je u polymerního materiálu podle vynálezu podstatně vyšší. Zde příznivě působí jednak přítomnost chloraovaného polyetyleny, jednak má zásadní význam kombinace antioxidantů fenolického typu s látkami, označovanými jako akceptory halogenvodíku.

201 731

Jsou tyto výše uvedené typy organociničitých sloučenin nebo uvedených sloučenin barnatých, řadematých, zinečnatých nebo vápenatých, případně v kombinaci s epoxidickými sloučeninami.

Zvláště účinná uvedená kombinace stabilizátorů je v těch případech, kdy polymer je chráněn proti působení světelného záření přísadkou vhodných světelných stabilizátorů beznorfene-levého nebo benzotriazolevého typu nebo sloučeniny ze skupiny látek, označovaných jako steric-ky stíněné cyklické aminy, případně vhodných směsí uvedených světelných stabilizátorů. V případech, kdy nelze polymer z nejrůznějších důvodů chránit proti působení světelného záření vhodnou pigmentací, nebo nemá-li použitý pigment nebo barvivo potřebnou absorpci v krátko- vlné oblasti světelného záření, je použití těchto světelných stabilizátorů nezbytné.

Dalšího zlepšení odolnosti vůči stárnutí, zvláště pokud jde o změny barvy v průběhu stárnutí, bylo dosaženo tehdy, bylo-li použití fenolického antioxidantu kombinováno s přísadkou stabilizátorů fosfitového typu (extery kyseliny fosforité).

Výhody použití polymerního materiálu dle vynálezu jsou demonstrovány následujícími příklady.

Příklad č. 1

Bylo připraveno 8 polymerních směsí se sníženou hořlavostí, přičemž směs A je uváděna pro porovnání, směsi B až H odpovídají svým složením polymernímu materiálu dle vynálezu. Směsi byly připraveny následujícím způsobem.

Na 100 hm. dílů polymeru (buď samotný houževnatý polystyren, obsahující 6 % polybutadienu, nebo směs houževnatého polystyrenu s chlороvaným polyetylenem, obsahující 36 % hm. vázaného chloru) bylo přidáno 14,5 hm. dílů dekabromdifenylexidu a 6,0 hm. dílů kysličníku antimonitého, což odpovídalo obsahu cca 12 % hm. dekabromdifenylexidu a 5 % kysličníku antimonitého ve směsi. K této základní směsi byla přidávána další aditiva v množství uvedených v tabulce I. Směs polymeru s aditivou byla homogenizována v rychlomísiči Henschel, a poté plastikována ve šnekovém vytlačovacím stroji. Z granulátu byla připravena zkušební tělesa, která byla použita pro stanovení sledovaných vlastností. Vrubová a rázivá houževnatost byly stanoveny podle ČSN 64 0612, tepelná odolnost dle Vicata podle ČSN 640 521. Hořlavost byla hodnocena podle textu UL-94 a stanovením kyslíkového čísla. Odolnost vůči stárnutí byla hodnocena ve veterometru dle ČSN 64 0772 a je v následující tabulce vyjadřována relativním indexem životnosti materiálu R, definovaným jako poměr doby expozice T_{70} % potřebné k poklesu hodnoty rázové houževnatosti na 70 % původní hodnoty u hodnoceného (X) a referenčního (A) vzorku

$$R = \frac{T_{70} \% (X)}{T_{70} \% (A)}$$

Index žlutosti byl hodnocen dle ASTM D 1925 - 70 a relativní hodnoty uváděné v tabulce vyjadřují změnu indexu žlutosti materiálu do 32 hod. osvětlování 400 W rtuťovou výbojkou přes filtr Pyrex (X), vztažené na změnu indexu žlutosti referenčního vzorku (A) za stejných podmínek

$$\text{Relativní změna indexu žlutosti} = \frac{\text{I.Ž. (X)}}{\text{I.Ž. (A)}}$$

Za referenční vzorek byl zvolen vzorek A, stabilizovaný běžným způsobem (antioxidant a světelný stabilizátor) a neobsahující chlороvaný polyetylen.

Z výsledků uvedených v tabulce je zřejmé, že u polymerních směsí připravených dle vynálezu jsou hodnoty výchozích mechanických vlastností, odolnost vůči stárnutí (jak z hlediska změny mechanických vlastností tak žloutnutí) nebo požárně-technické charakteristiky výrazně lepší než u vzorku porovnávacího. Kombinace všech složek dle vynálezu, tj. chlороvaného polyetylenу, fenolického antioxіdantu, akceptoru halogenvedіku, světelného stabilizátoru a fosfitového stabilizátoru mimořádně zlepšuje všechny důležité vlastnosti polymerního materiálu. Z vlastností, které nejsou uvedeny v tabulce I, jsou výrazně ovlivněny požárně-technické charakteristiky určené testem podle Merpela. Tak u materiálů, obsahujících chlороvaný polyetylen, klesá zapalitelnost od tepelného zářіče až u vzorků 10 % hm. a více chlороvaného polyetylenу je materiál podle zmíněné metody už nezapalitelný. Kromě obtížné zapalitelnosti materiálu se zlepší i jeho další charakteristiky, které jsou důležité z hlediska požární bezpečnosti : pokles množství vyvinutého tepla při hoření, omezení tvorby dýmů a snížení teploty v průběhu hoření.

Příklad č. 2

Postupem popsaným v příkladu č. 1 byl připraven polymerní materiál, jehož složení odpovídalo vzorku C s tím rozdílem, že dávkování dekahromdifenyloхіdu bylo sníženo na 9 hm. dílů směsi polymeru (odpovídá obsahu cca 8 % hm. ve směsi). V porovnání se vzorkem C došlo u tohoto vzorku ke zlepšení houževnatosti o 20 - 30 %, v důsledku snížení obsahu bromované sloučeniny se odolnost vůči stárnutí v porovnání se vzorkem C zlepšila ($R = 6,2$), přičemž požárně-technické charakteristiky jsou lepší než u vzorků neobsahujících chlороvaný polyetylen (tj. A). Tento příklad dokládá, že v přítomnosti chlороvaného polyetylenу je možné snížit množství retardéru hoření v polymerní směsi při zachování vyhovujících požárně-technických charakteristik

201 731

Tabulka č. 1

	Označení vzorku							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Složení směsi polymeru (hm.%)								
houževnatý polystyren	100	76	76	76	76	76	76	88
chlороvaný polyetylen	0	24	24	24	24	24	24	12
Aditiva (hm.díly na 100 dílů polymeru)								
2,6-ditercbutyl-4-metyl-fenol	-	-	-	-	0,60	0,6	-	-
oktadecyl-3(3',5'-ditercbutyl-4-hydroxy-fenyl)-propionát	0,3	0,3	0,3	0,3	-	-	0,3	0,3
dibutylcínmeleát	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-	0,3
Ba-Cd sůl kyseliny laurevé	-	-	-	-	-	-	0,3	-
butylester kyseliny epoxystearové	-	-	-	-	-	-	0,3	-
tris(nonylfenyl)fosfit	-	-	0,25	0,25	0,6	0,6	0,25	0,25
distearyl-pentaerythritol digesfit	-	0,25	-	-	-	-	-	-
2(2'-hydroxy-5-metylfenyl)benztriazol	0,6	0,6	0,6	0,6	-	-	0,6	0,6
bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)sebakát	-	-	-	0,6	-	0,6	-	-
bis(4-tercy-2-hydroxybenzofenon)	-	-	-	-	0,6	0,6	-	-

Tabulka 1 (pokračování)

	Označení vzorku							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Vlastnosti								
Vrubevá houževnatost (kJ/m ²)	9,2	12,2	12,7	11,9	12,3	12,5	12,9	10,0
Rázevá houževnatost (kJ/m ²)	52,0	56,3	51,2	53,0	55,6	56,0	55,0	48,0
Tepelná odolnost Vicat (°C)	91	90	90	89	90	91	90	89
Test UL-94 vertikální	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Kyslíkové číslo	24,0	29,8	28,8	29,5	30,1	29,0	29,8	26,1
Relativní živatnost (ve veterometru)R	1,0	9,1	8,3	12,2	5,8	8,9	8,5	7,8
Relativní změna indexu žlutosti	1,00	0,45	0,47	0,37	0,66	0,49	0,46	0,59

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

- Houževnatý polymerní materiál se sníženou hořlavostí a zlepšenou odolností vůči stárnutí na bázi PS, vyznačený tím, že se skládá z 50 - 85 % hm. houževnatého polystyrenu, 1-25 % hm. chlороvaného polyetylenu, obsahujícího 25 - 45 % hm. vázaného chlóru, 5 - 15 % hm. retardéru hoření, s výhodou halogenevané organické sloučeniny, 3 - 6 % hm. synergické přísady, s výhodou kysličníku antimonitého, 0,1 - 1,5 % hm. antioksidantu fenolického typu, 0,1 - 3,0 % hm. stabilizátoru fosfitového typu, 0,1 - 3,0 % hm. organocíničité sloučeniny a/nebo 0,1 - 3,0 % hm. barnaté, kadmnaté, zinečnaté nebo vápenaté soli organických kyselin nebo jejich směsi a 0,1 - 2,0 % hm. světelného stabilizátoru benzofenonového nebo benztriazoleového typu nebo ze třídy stericky stíněných cyklických aminů, nebo směsi uvedených světelných stabilizátorů.
- Polymerní materiál dle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje rovněž epoxidické sloučeniny v množství od 0,1 do 3,0 % hm.