



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

224 799

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 12 07 82

(21) (PV 5292 - 82)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 08 L 27/06  
C 08 K 5/49  
C 08 K 5/56

(40) Zveřejněno 27 05 83

(45) Vydáno 01 09 84

(75)

Autor vynálezu

PAPPOVÁ MÁRIA ing., BRATISLAVA

TOUFAR JAROSLAV ing., NAPAJEDLÁ

ŽIAK JOZEF, PRIEVIDZA

(54)

Zmes na báze polyvinylchloridu

224 799

Predmetom vynálezu sú zmesi na báze polyvinylchloridu, ktoré sa vyznačujú zvýšenou odolnosťou proti horeniu, tepelnému namáhaniu, tvorbe a hromadeniu statickej elektriny, u ktorých tieto vlastnosti sú dosahované tým, že polymer obsahuje systém triarylfosfátové zmäkčovadlo, organoantimónitý tepelný stabilizátor a etoxylovanú mastnú kyselinu ako antistatické činidlo.

V aplikáciach mäkčených PVC zmesí, kde sa vyžaduje zvýšená odolnosť finálneho výrobku voči horeniu napr. banské dopravné pásy, klinové remene, podlahoviny, nanosované textílie a folie sa používajú ako nehorľavé zmäkčovadlá rôzne typy triarylfosfátov ako napr. trikrezylfosfát, krezyl-difenylfosfát, trixylylfosfát, izopropylfenyl-difenylfosfát a ďalšie.

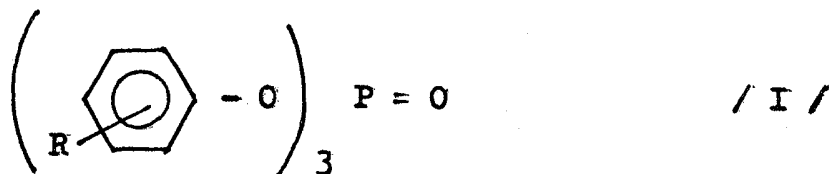
V porovnaní s inými typmi zmäkčovadiel bežne používanými pri výrobe mäkčených PVC zmesí /ftaláty, adipáty atď./ fosfátové zmäkčovadlá znižujú termickú stabilitu zmesí, čo je nutné vyvážiť zvýšeným dávkovaním bežne používaných tepelných stabilizátorov a použitie maximálne účinných typov napr. organocínitých stabilizátorov, pričom ich množstvo vzrastá s množstvom použitého fosfátového zmäkčovadla.

U výrobkov so zníženou horľavosťou sa súčasne vyžaduje aj zníženie povrchového elektrického odporu, aby sa zabránilo hromadeniu statickej elektriny na ich povrchu, nakoľko táto môže

byť príčinou vzniku výbuchu a požiaru. Za tým účelom sa do zmesí pridávajú v množstve 2 až 10% hmotnostných rôzne typy antistatických prísad, ktoré zvyšujú povrchovú a vnútornú vodivosť polymeru. Prídavok antistatických prísad je príčinou ďalšieho zníženia tepelnej stability PVC zmesí a tiež prispieva k zníženiu odolnosti zmesí voči horeniu.

Podstatného zlepšenia tepelnej stability a výborných antistatických vlastností pri zachovaní vysokej odolnosti PVC zmesí voči horeniu sa v porovnaní s doteraz používanými kombináciami tepelných stabilizátorov a antistatík dosiahne podľa tohto vynálezu tým, že ako systém retardér horenia /zmäččovadlo/ - tepelný stabilizátor - antistatická prísada sa pridá na 100 hmotnostných dielov polyvinylchloridu

5 až 100 hmotnostných dielov triarylfosfátu obecného vzorca / I /



v ktorom R predstavuje lineárny alebo rozvetvený alkyl s 1 až 12 atomami uhlíka alebo vodík,

0,2 až 5 hmotnostných dielov organickej antimonitej zlúčeniny obecného vzorca / II /



v ktorom R<sup>1</sup> predstavuje alkyl s 1 až 18 atomami uhlíka, cykloalkyl s 5 až 7 atomami uhlíka a R<sup>2</sup> predstavuje alkylén s 1 až 2 atomami uhlíka a

2 až 15 hmotnostných dielov oxetylovanej mastnej kyseliny obecného vzorca / III /



v ktorom R predstavuje CH<sub>3</sub>-/CH<sub>2</sub>/<sub>7</sub>-CH=CH - /CH<sub>2</sub>/<sub>7</sub>- a n je 2 až 16.

Typickým príkladom použitia triarylfosfátov sú krezyl-  
difenyľfosfát, tris/terc.bútyľfenyl/fosfát, tris/izopropyl-  
fenyl/fosfát, izopropylfenyľdifenyľfosfát, bis/izopropylfe-  
nyľ/fenyľfosfát a ich zmesi.

Príkladom organických zlúčenín antimonu sú antimon-tris/  
/izooktyľmerkaptoacetát/, antimon-tris/bútyľ- $\beta$ -merkaptopropio-  
nát/, antimon-tris/cyklohexyľmerkaptoacetát/ a zmesi uvedených  
zlúčenín antimonu.

Príkladom použitia oxetylovanej mastnej kyseliny je deri-  
vát kyseliny olejovej s obsahom 6 molov etylenoxidu.

Zmesi na báze polymerov vinylchloridu s navrhovaným systé-  
mom prísad podľa vynálezu môžu obsahovať ďalšie bežné prísady  
ako sú plnivá, mazadlá, pigmenty, svetelné stabilizátory, an-  
tioxidanty, ďalšie typy zmäkčovadiel, modifikátory a iné po-  
mocné látky používané v zracovateľskom procese.

Navrhovaný systém prísad je univerzálne použiteľný v naj-  
rôznejších aplikáciách mäččených polymerov vinylchloridu.

Použité prísady sa vyznačujú dobrou znášateľnosťou s poly-  
merom a ostatnými prísadami v polymernej zmesi. Vo finálnych  
výrobkoch nedochádza k migrácii prísad a získané výrobky sú  
vysoko transparentné.

Jednotlivé zložky navrhovaného systému sú vzájomne rozpust-  
né a neobmedzene miešateľné. Pri zracovateľských teplotách  
sú termicky stabilné, neprchajú a nevytvárajú látky negatívne  
ovplyvňujúce životné prostredie. Počas životnosti výrobkov  
nedochádza k úbytkom účinných zložiek systému.

Vysoká účinnosť navrhovaného systému prísad umožňuje ich  
minimálne dávkovanie do polymerných zmesí, čo sa prejavuje aj  
v ekonomických úsporách.

Výhodou použitej kombinácie prísad je aj technická a su-  
rovinová dostupnosť jednotlivých komponent a možnosť zracova-  
nia na bežných zracovateľských zariadeniach.

Spôsob realizácie vynálezu a výhody vyplývajúce z jeho použitia ozrejmujú nasledovné príklady.

Príklad 1

Prípravili sa zmesi obsahujúce 100 hmotnostných dielov suspenzného polyvinylchloridu, 70 hmotnostných dielov zmesného triarylfosfátu na báze izopropylfenolov, 10 hmotnostných dielov antistatickej prísady a 1 hmotnostný diel tepelného stabilizátora.

Ako antistatická prísada sa použil etoxylovaný derivát kyseliny olejovej, ktorý sa zrovnával s bežne používaným polyetylen-glykollaurátom. Ako tepelný stabilizátor sa použil antimontriis/izooktylmerkptoacetát/ v porovnaní s klasickým dibutylcín-izooktylmerkptoacetátom.

Zmesi boli homogenizované na dvojvalci pri teplote 155 až 160°C. Tepelná stabilita bola stanovená na základe zmeny farby folie po tepelnom namáhaní pri 180°C v prístroji Stabilimeter 03.

Z folie lisovaním boli ďalej pripravené vzorky na meranie povrchového  $r_p$  a vnútorného  $r_v$  merného odporu podľa ČSN 346460 a hodnotenie odolnosti voči horeniu metódou limitného kyslíkového čísla /LKČ/ podľa ČSN 640756.

Výsledky meraní sú uvedené v tab.č.1

Tab.č.1

| Stabilizátor                     | Antistatikum            | LKČ  | $r_v/\Omega.m/$ | $r_p/\Omega/$ | TS/min/ |
|----------------------------------|-------------------------|------|-----------------|---------------|---------|
| Sb-tris/izooktylmerkptoacetát    | polyetylen-glykollaurát | 28,5 | $8,4.10^7$      | $9,0.10^{11}$ | 57      |
|                                  | etoxyl.kyselina olejová | 30,0 | $3,6.10^7$      | $4,8.10^{11}$ | 69      |
| dibutyl-Sn-izooktylmerkptoacetát | polyetylén-glykollaurát | 28,0 | $9,2.10^7$      | $9,7.10^{11}$ | 40      |
|                                  | etoxyl.kyselina olejová | 29,5 | $4,8.10^7$      | $6,2.10^{11}$ | 46      |

V porovnaní s bežne používanými tepelnými stabilizátormi a antistatikami, kombinácia antimonitého tepelného stabilizátora s etoxylovanou kyselinou olejovou v PVC zmesiach mäččených triarylfosfátom sa vyznačuje súčasne vysokou odolnosťou voči horeniu, výbornou tepelnou stabilitou ako aj vysokou antistatickou účinnosťou.

#### Príklad 2

Aditivovaný triarylfosfát obsahujúci 10 hmotnostných % etoxylovanej kyseliny olejovej a 1 hmotnostné % antimon-tris/izooktylmerkaptoacetátu/ sa pripravil zmiešaním jednotlivých zložiek pri 40°C.

Do 75 hmotnostných dielov emulzného PVC a 25 hmotnostných dielov suspenzného PVC sa pridalo 80 hmotnostných dielov aditívovaného fosfátu, 2,5 hmotnostných dielov mikromletého vápenca a 1 hmotnostný diel sadzí. Válcovaním pri 160°C sa zhotovila folia ktorá bola použitá ako krycia vrstva banského dopravného pásu.

Do 100 hmotnostných dielov emulzného pastotvorného PVC sa pridalo 70 hmotnostných dielov aditívovaného fosfátu, 10 hmotnostných dielov mikromletého vápenca, 1 hmotnostný diel grafitu a 8 hmotnostných dielov regulátoru viskozity. Miešaním na rýchlomiešačke do teploty 38°C sa pripravila pasta, ktorou sa na impregnačnej linke pri rýchlosti 9m.min<sup>-1</sup> impregnovala nosná textilná kostra banského dopravného pásu. Želatinácia pasty sa uskutočnila v želatinačnom tuneli pri 135°C.

Lisovaním na etážovom lise pri teplote 165°C a tlaku 22MPs sa z impregnovanej textilnej kostry a krycej folii získal finálny výrobok banský dopravný pás, u ktorého okrem dobrých mechanických vlastností a tepelnej stability sa dosiahla hodnota povrchového odporu  $1,0 \cdot 10^8$  Ohmu a celková doba horenia 12 s čím výrobok plne vyhovel požadovaným parametrom vyplývajúcim z ČSN 260370 platnej pre banske dopravné pásy.

Príklad 3

224 799

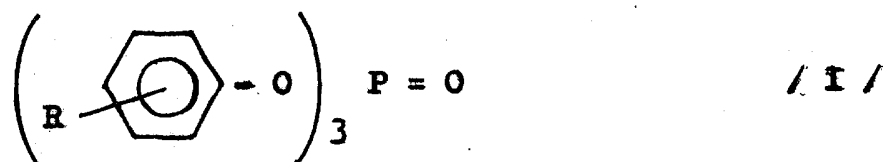
Priamym zmiešaním 100 hmotnostných dielov suspenzného PVC, 60 hmotnostných dielov krezydifenylfosfátu, 6 hmotnostných dielov oxetylovanej kyseliny olejovej a 0,6 hmotnostných dielov antimon-tris/butyl-3-merkaptopropionatu/, 5 hmotnostných dielov ~~prá~~ pigmentov a farbív sa získala zmes, ktorá sa použila na nánosovanie textilnej podložky.

Nánosovanie sa uskutočnilo pri 160°C. Získaný výrobok mal kvalitný povrch, výbornú tepelnú stabilitu /65min/160°C/, povrchový elektrický odpor  $2,7 \cdot 10^4$  Ohmu a vyhovoval všetkým parametrom odolnosti voči horeniu /horľavosť, dožeh, dĺžka zuholnatenia/, ktoré sú vyžadované pre nánosované textílie.

P R E D M E T      V Y N Á L E Z U

224 799

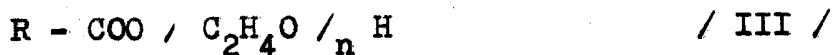
1. Zmesi na báze polyvinylchloridu so zvýšenou odolnosťou proti horeniu, odolnosťou proti tepelnému namáhaniu a s antistatickou úpravou v y z n a č e n é t ý m , že ako systém retardér horenia-tepelný stabilizátor-antistatická prísada obsahujú na 100 hmotnostných dielov polyvinylchloridu 5 až 100 hmotnostných dielov triarylfosfátu obecného vzorca



v ktorom R predstavuje linearny alebo rozvetvený alkyl s 1 až 12 atomami uhlíka alebo vodík, 0,2 až 5 hmotnostných dielov organickej antimonitej zlúčeniny obecného vzorca / II /



v ktorom R<sup>1</sup> predstavuje alkyl s 1 až 18 atomami uhlíka, cykloalkyl s 5 až 7 atomami uhlíka, a R<sup>2</sup> predstavuje alkylén s 1 až 6 atomami uhlíka a 2 až 15 hmotnostných dielov oxetylovanej mastnej kyseliny obecného vzorca / III /



v ktorom R predstavuje CH<sub>3</sub>-/CH<sub>2</sub>/<sub>7</sub>= CH-/CH<sub>2</sub>/<sub>7</sub>- a n je 2 až 16.

2. Zmesi na báze polyvinylchloridu podľa bodu 1 v y z n a č e n é t ý m , že ako triarylfosfát obsahujú zmesný triarylfosfát na báze fenolu a izopropylfenolov.

224 799

3. Zmesi na báze polyvinylchloridu podľa bodu 1 v y z n a -  
č e n é t ý m , že ako organickú antimonitú zlúčeninu  
obsahujú antimon-tris/izooktylmerkaptacetát/ alebo anti-  
mon-tris/butyl-3-merkaptopropionát/.
  
4. Zmesi na báze polyvinylchloridu podľa bodu 1 v y z n a -  
č e n é t ý m , že ako oxetylovanú masťnú kyselinu ob-  
sahujú derivát kyseliny olejovej s obsahom 6 molov etylén-  
oxidu.