

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

211881

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.³

C 08 K 5/59,
C 08 L 27/06

(22) Prihlášené 07 05 80

(21) (PV 3177-80)

(40) Zverejnené 31 07 81

(45) Vydané 16 05 83

(75)

Autor vynálezu

VÖRÖSOVÁ MARIE ing., BRATISLAVA, KREJČÍ BOHUMIL ing.,
HANZALÍK STANISLAV ing., KRÍŽ MIROSLAV ing., PARTIZÁNSKE

(54) **Stabilizačný systém pre tepelnú stabilizáciu polymérov obsahujúcich halogén**

Vynález popisuje systém pre tepelnú stabilizáciu polymérov obsahujúcich halogén, najmä plastisolov, tvrdých a mäkkých zmesí na báze polyvinylchloridu a kopolymérov vinylchloridu. Je založený na synergickom účinku zmesi organoantimonitého merkaptoderivátu obecného vzorca $Sb(SR^1COOR^2)_3$ s dibutylcínmaleinátom

a kysličníkov železitého a horečnatého. Organoantimonitý merkaptoderivát s výhodou predstavuje antimon-tris-izooktylmerkaptacetát. Stabilizačný systém podľa vynálezu je vhodný najmä pre technológie s vysokým tepelným namáhaním polyméru.

Vynález sa týka stabilizačného systému pre tepelnú stabilizáciu polymérov obsahujúcich halogén, najmä homopolymérov a kopolymérov vinylchloridu, s vysokou účinnosťou pre suspenzné i emulzné polyméry.

Najúčinnejšie známe systémy pre tepelnú stabilizáciu polymérov obsahujúcich halogén sú založené najčastejšie na organických zlúčeninách cínu, v ktorých je na dialkylcínitú alebo monoalkylcínatú skupinu viazaný jeden alebo dva organické zvyšky prostredníctvom síry, pričom tieto zlúčeniny účinkujú samotné (Brit. Pat. 1 439 751), alebo v prítomnosti kostabilizátorov (US Pat. 3 887 508). Rovnako sú známe systémy založené na tioderivátoch antimonu (US Pat. 2 456 565) a ich zmesiach s kostabilizátormi (NSR Pat. 2 704 487). Tioderiváty cínu majú vysokú stabilizačnú účinnosť, ale jednak samy, jednak ich rozkladné produkty, vznikajúce pri tepelnom zafarbení polymérov, sa vyznačujú nepríjemným zápachom. Bezsrné zlúčeniny cínu a známe antimonné deriváty majú v porovnaní s tioderivátmi cínu menší alebo menej nepríjemný zápach, ale aj nižšiu stabilizačnú účinnosť. Spoločnou nevýhodou všetkých stabilizátorov na báze cínu a antimonu je, že celkový stabilizačný účinok nerastie úmerne s ich dávkou, najmä pri vyšších koncentráciách nad 0,5 hmotového percenta vzhľadom na polymér, a preto je tepelná stabilizácia pri prehrievaní a želatinácii hrubých vrstiev polymérov obsahujúcich halogén technicky i ekonomicky náročná.

Predmetom vynálezu je systém pre tepelnú stabilizáciu polymérov obsahujúcich halogén, ktorí i pri nízkom dávkovaní organokovovej zložky dáva vysokú tepelnú stabilitu polymérov obsahujúcich halogén. Je zložený z 0,01 až 1,2 hmotového percenta organoantimonitej zlúčeniny typu $Sb(SR'COOR^2)_3$, kde R^1 je alkylén C_1 až C_4 a R^2 je alkyl alebo arylalkyl C_2 až C_6 , ďalej z 0,005 až 0,6 hmotového percenta dibutylcínmaleinátu, ďalej z 0,1 až 6 hmotových percent kyslíčnika železitého, ďalej z 0,1 až 1 hmotového percenta kyslíčnika horečnatého, pričom jednotlivé dávky sú vzťahované na polymér, obsahujúci halogén. Stabilizačný systém podľa vynálezu je založený na synergickom účinku tioderivátu antimonu a dibutylcínmaleinátu s kyslíčnikmi železitým a horečnatým.

Pri porovnaní účinnosti stabilizačného systému podľa vynálezu s účinnosťou dibutylcínmerkaptacetátu v polyvinylchloride, pričom účinnosť je vyjadrená ako doba tepelného namáhania vzorky pri 463 K do prvého momentu farebnej zmeny, rovnaké výsledky dosiahneme pri takom dávkovaní, pri ktorom súčet dávok organoantimonitej zlúčeniny a dibutylcínmaleinátu v systéme podľa vynálezu predstavuje len tretinu dávky dibutylcínmerkaptacetátu. Pritom dibutylcínmerkaptacetát patrí medzi najúčinnnejšie známe tepelné stabilizátory pre polyvinylchlorid. Pri takto zníženom dávkovaní organokovovej tiolzlúčeniny je i úmerne znížený zápach stabilizačného systému. Kyslíčniky železitý a ho-

rečnatý v systéme podľa vynálezu pôsobia okrem iného ako akceptory halogénu a halogénvodíka a tým spôsobujú zníženie ich katalytického účinku pri ďalšom rozklade polyméru. I keď kyslíčniky a halogenidy železa sú známe ako katalyzátory tepelnej degradácie vinylhalogénových polymérov, najmä polyvinylchloridu, v systéme podľa vynálezu sa tento účinok neprejavuje a s rastúcou dávkou kyslíčnika železitého v popísanom rozmedzí rastie i stabilizačný účinok systému. Rýchlosť zmeny farebného odtieňa vzorky pri ďalšom tepelnom namáhaní pri 463 K je v prítomnosti dibutylcínmerkaptacetátu takmer trojnásobne vyššia, ako v prítomnosti stabilizačného systému podľa vynálezu. Analogické výsledky k hodnoteniu účinnosti prostredníctvom farebnej zmeny dávajú i plastografické merania a ustanovenie uvoľneného halogénvodíka. Hlavným účinkom stabilizačného systému podľa vynálezu je zníženie nákladov na stabilizáciu polymérov obsahujúcich halogén voči tepelnej degradácii, zníženie zápachu výrobkov z týchto polymérov, zníženie rýchlosti uvoľňovania a množstva uvoľneného chlorovodíka a tým ochrana prostredia a zariadenia.

Príklad 1

Plastisol, zložený z 53 dielov zmesi emulzného, mikrosuspenzného a suspenzného polyvinylchloridu s priemernou K-hodnotou 70, ďalej z 42 dielov di-2-etylhexylftalátu a z 5 dielov mikromletého vápenca, je stabilizovaný systémom podľa vynálezu, zloženým z 0,12 dielu antimon-tris-izooktylmerkaptacetátu, ďalej z 0,04 dielu dibutylcínmaleinátu, ďalej z 0,5 dielu kyslíčnika železitého a z 0,15 dielu kyslíčnika horečnatého, pričom prachové zložky stabilizačného systému boli najprv predispergované v 0,5 dielu oktylsteáratu, potom zmiešané s tekutými zložkami a systém vo forme pasty pridaný k plastisolu.

Príklad 2

Mäkčená zmes, zložená z 55 dielov suspenzného a 10 dielov emulzného polyvinylchloridu s priemernou K-hodnotou 65, ďalej z 30 dielov di-2-etylhexylftalátu, ďalej z 4,6 dielov dibutylftalátu a z 0,4 dielu esterového vosku, je stabilizovaná systémom podľa vynálezu, zloženým z 0,1 dielu antimon-tris-(butyl-2-markaptopropionátu), ďalej z 0,1 dielu dibutylcínmaleinátu, ďalej z 0,3 dielu kyslíčnika železitého a z 0,15 dielu kyslíčnika horečnatého.

Príklad 3

Tvrdá zmes, zložená z 83 dielov suspenzného polyvinylchloridu s K-hodnotou 65, ďalej z 12 dielov očkovaného terpolyméru etylén-vinylacetát-vinylchlorid, ďalej z 2 dielov terpolyméru metylmetakrylát-butadién-styren, ďalej z 0,8 dielu esterového vosku, ďalej z 2 dielov kyslíčnika titaničitého a z 0,2 dielu svetelného stabilizátora na báze organofosforečnej zlúčeniny, je stabilizovaná systémom podľa vynálezu, zloženým z 0,1

dielu antimon-tris-izooktylmerkaptacetátu, ďalej z 0,015 dielu dibutylcínmaleinátu, ďalej z 0,1 dielu kysličníka železitého a z 0,3 dielu kysličníka horečnatého. Z kysličníka titaničitého, tepelného a svetelného stabilizačného systému a esterového vosku bola pripravená suchá zmes a tá rovnomerne dispergovaná v polymérnej fáze.

Stabilizačný systém podľa vynálezu je vhodný

pre tepelnú stabilizáciu najmä plastisolov, mäkkých i tvrdých zmesí na báze vinylhalogénových polymérov i kopolymérov, zmesí na báze halogénových polyéterov a chloroprénových polymérov pri tepelne náročných technológiách ich spracovania. Jeho účinnosť možno ešte zvýšiť prítomnosťou polyesterových zmäkčovadiel s číslom kyslosti menším ako 5 a hydroxylovým číslom v rozmedzí 10 až 50.

PREDMET VYNÁLEZU

Stabilizačný systém pre tepelnú stabilizáciu polymérov obsahujúcich halogén, vyznačený tým, že je zložený z 0,01 až 1,2 hmotového percenta organoantimonitej zlúčeniny typu $Sb(SR^1COOR^2)_3$, v ktorej R^1 predstavuje alkylén C_1 až C_4 a R^2 predstavuje alkyl alebo arylalkyl C_2

až C_6 , ďalej z 0,005 až 0,6 hmotového percenta dibutylcínmaleinátu, ďalej z 0,1 až 6 hmotových percent kysličníka železitého, ďalej z 0,1 až 1 hmotového percenta kysličníka horečnatého, pričom dávky zložiek systému sú vzťahované na polymér, obsahujúci halogén.