



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205 693

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 01 79
(21) PV 647-79

(51) Int. Cl.³ C 08 K 3/26
C 08 F 114/06

(40) Zveřejněno 29 08 80
(45) Vydáno 01 09 83

(75)

Autor vynálezu PROCHÁZKOVÁ MILADA RNDr, LAITA ZDENĚK ing. CSc., BRNO a NAJMR STANISLAV ing.,
ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Plnivo pro polyvinylchlorid se stabilizačním účinkem

Vynález se týká plniv pro polyvinylchlorid na bázi uhličitane vápenatého nebo hořečnatého. Obsahuje-li srážený uhličitán 0,1 až 7 hmotnostních % solí kyseliny dusičné, zvyšuje se tepelná stabilita polyvinylchloridu. Jako plnivo lze využít uhličitany odpadající při chemickém zpracování magnezitů a dolomitů.

Při chemickém zpracování magnezitů a dolomitů vzniká jako vedlejší produkt uhličitán vápenatý, obsahující stržený dusičnan amonný a uhličitán hořečnatý. Vzhledem k obsahu dusičnanu amonného nebylo pro tento produkt jiné použití než jako hnojivo nebo přídavek do kompostů, ačkoliv srážený uhličitán vápenatý je žádané plnivo pro polyvinylchlorid (dále jen PVC).

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že dusičnan amonný a dusičnanové anionty obecně neznehodnocují uhličitán vápenatý jako plnivo do PVC, ale naopak zvyšují tepelnou stabilitu kompozitu a dokonce se tento příznivý stabilizační účinek sčítá se stabilizačním účinkem ostatních běžně používaných tepelných stabilizátorů.

Tepelná stabilita PVC není dostatečná, aby tento polymer bylo možno zpracovávat bez tepelného rozkladu, který se projevuje nejprve vznikem žlutého až hnědočerného zabarvení, provázeného později odštěpováním chlorovodíku. Proto se používá tepelných stabilizátorů, které jsou sto po určitou dobu tepelného namáhání zabránit vzniku nežádoucího zabarvení i vývoji chlorovodíku. Mezi nejběžnější tepelné stabilizátory patří organické soli vápníku, baria, kadmia, organocínité sloučeniny, dále sloučeniny olova, soli kyseliny dusité, fosforité, organické epoxidy a řada dalších sloučenin organických i anorganických. Soli kyseliny dusičné nepatří mezi známé tepelné stabilizátory a proto stabilizační účinek jejich příměsí v minerálním plnivu (uhličitánu vápenatém) je zcela překvapující. Podobného stabilizačního účinku lze též dosáhnout dodatečným přídavkem soli kyseliny dusičné k minerálnímu plnivu na bázi uhličitánu vápenatého a nebo hořečnatého.

Předmětem vynálezu je plnivo pro polyvinylchlorid se stabilizačním účinkem na bázi uhličitánu vápenatého a nebo hořečnatého, obsahující 0,1 až 7 hmotnostních % solí kyseliny dusičné.

Plnivo podle vynálezu se připraví srážením vápenatých a hořečnatých kationtů z roztoků obsahujících dusičnanové anionty kyslíčnickem uhličitým známými způsoby tak, aby velikost částic plniva byla 50 μm a 2 μm .

Jinou možností přípravy plniva je smísení uhličitánu vápenatého a nebo hořečnatého s dusičnany, jako jsou dusičnan amonný, sodný, draselný, vápenatý, barnatý, kademnatý nebo olovnatý.

Kompozit může obsahovat mimo PVC a plnivo podle vynálezu složky modifikující povrch plniva nebo zvyšující houževnatost kompozitu, např. mastné kyseliny, polyetylén, kopolymer etylén-vinylacetát nebo chlorovaný polyetylén, kde dusičnanové anionty stabilizují i tuto modifikační komponentu, dále obvyklá maziva a stabilizátory, jejichž účinek se sčítá se stabilizační účinností dusičnanových aniontů.

Je možná i povrchová úprava plniva podle vynálezu impregnací mastnými kyselinami, popřípadě kopolymerem etylénvinylacetátu a jinými známými způsoby.

205 893

Objektivním měřítkem stabilizačního účinku tepelných stabilizátorů PVC je metoda kongopapírků podle DIN 53 381, kde se indikuje počátek uvolňování chlorovodíku z prášku PVC, zahříváného na konstantní teplotu v uzavřené zkumavce.

Jiným způsobem je stanovení tepelné stability na páskovém tepelném stabilimetru, kde se sleduje doba potřebná k zežloutnutí fólie PVC, zahříváné na konstantní teplotu.

Vynález osvětlí následující příklady, které vynález nijak nevymezují ani neomezuji. Díly a procenta v příkladech uváděné jsou hmotnostní.

Příklad 1

Pro sledování vlivu dusičnanu amonného na tepelnou stabilitu směsí PVC bylo použito metody kongopapírků podle DIN 53 381. V třecí misce byly připraveny pečlivým rozmícháváním směsí, jejichž složení je uvedeno v tabulce I.

Tabulka I

Označ. směsi	PVC ¹⁾	CaCO ₃ ²⁾	MgCO ₃ ³⁾	EVA ⁴⁾	Stabilizátor Sn ⁵⁾	Stabilizátor Pb ⁶⁾	Stabilizátor epoxy
1	100	-	-	-	-	-	-
2	100	-	-	-	-	-	3
3	100	-	-	-	1,5	-	-
4	100	-	-	-	-	1,5	-
5	77	23	-	-	-	-	-
6	74	22	-	4	-	-	-
7	77	23	-	-	1,5	-	-
8	74	22	-	4	1,5	-	-
9	77	23	-	-	-	-	3
10	77	23	-	-	-	1,5	-
11	77	-	23	-	1,5	-	-
12	77	20 ⁸⁾	3 ⁸⁾	-	1,5	-	-

1) Vestolit 6 558.

2) Socal U 1, laboratorně impregnovaný 6 % kyseliny stearové.

3) Uhlíčitán hořečnatý čistý, laboratorně impregnovaný 6 % kyseliny stearové.

4) EVA kopolymer etylén-vinylacetát, s obsahem 32 % vinylacetátových skupin. Výrobek NDR Miravithen D 47 XA, nanesený na povrch plniva za tepla.

5) Organocínicíty stabilizátor Irgastab 17 MO.

6) Stearan olovnatý.

7) Butylester kyseliny epoxystearové.

8) Laboratorní vzorek, připravený srážením roztoku dusičnanu vápenatého, dusičnanu hořečnatého a dusičnanu amonného uhlíčitánem amonným v amoniakálním prostředí. Získané plnivo

obsahovalo 15 % uhličitanu hořečnatého a 0,8 % dusičnanu amonného. Plnivo bylo impregnováno 6 % kyseliny stearové.

K uvedeným směsím byl v třetí misce přidán dusičnan amonný a směsi se dokonale zhomogenizovaly. Tepelná stabilita, měřená metodou kongopapírků, je přehledně uvedena v tabulce II. Mírou stability je čas - vyjádřený v minutách, potřebný k tomu, aby se při teplotě 190 °C uvolnil chlorovodík, zabarvující kongopapírky na modro.

Tabulka II

Označ. směsi	0 %	Množství dusičnanu amonného v %				
		0,2 %	0,4 %	0,6 %	0,8 %	1 %
1	2	7	-	8	8	-
2	4	-	-	15	-	-
3	23	19	20	21	21	21
4	23	16	-	18	19	-
5	17	32	46	59	66	75
6	11	33	43	55	62	69
7	42	86	113	152	228	268
8	41	51	70	91	116	133
9	50	-	-	84	-	-
10	46	-	-	105	-	-
11	38	-	-	93	-	-
12	-	75 ¹⁾	-	-	-	-

1) Dusičnan amonný nebyl přidáván dodatečně do směsi, ale byl zabudován do částic plniva při srážení.

Příklad 2

Obdobným způsobem byla měřena tepelná stabilita směsí obsahujících dusičnan draselný. Označení směsí je vzato z příkladu 1. Tepelná stabilita, měřená stejně jako v příkladu 1, je uvedena v tabulce III.

Tabulka III

Označ. směsi	0 %	Množství dusičnanu draselného v %			
		0,2 %	0,4 %	0,6 %	0,8 %
1	2	4	-	6	7
8	41	44	-	53	51

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Plnivo pro polyvinylchlorid se stabilizačním účinkem na bázi uhličitanu vápenatého a nebo hořečnatého, vyznačené tím, že obsahuje 0,1 až 7 hmotnostních % solí kyseliny dusičné.