



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 201 903

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 07 78
(21) PV 4503-78

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 L 51/04

(40) Zveřejněno 31 03 80
(45) Vydáno 24 02 83

(75)

Autor vynálezu HORÁK ZDENĚK RNDr. CSc., PRAHA, ROSÍK LADISLAV ing. CSc., SEINER FRANTIŠEK ing.,
VEČERKA FRANTIŠEK ing. a VIRT JAROMÍR ing., KRALUPY NAD VLTAVOU

(54) Houževnatý polymerní materiál na bázi PS se sníženou hořlavostí a antistatickými vlastnostmi

1

Vynález se týká houževnatého polymerního materiálu na bázi polystyrenu se sníženou hořlavostí, antistatickými vlastnostmi a zlepšenou odolností vůči stárnutí.

V současné době existuje řada komerčně vyráběných polymerů, které vykazují sníženou hořlavost. Obdobně je možné se setkat s materiály, které mají antistatické vlastnosti, tj. sníženou schopnost k elektrizaci. Požadavkem v některých odvětvích elektrotechniky a spotřebního průmyslu je připravit materiály, které mají současně jak sníženou hořlavost, tak i antistatické chování a jejich další užitečné vlastnosti nejsou příliš odlišné od původního polymeru.

Hořlavost polymerního materiálu lze omezit přidávkem 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 zvyšuje obvykle přidávkem tzv. synergických činidel. Synergický efekt v kombinaci s retardéry hoření obsahujícími halogen vykazuje řada anorganických sloučenin, především však Sb_2O_3 .

Antistatických vlastností polymerů lze dosáhnout přidávkem látek, které snižují schopnost daného materiálu k elektrizaci, tzv. antistatik. Antistatika jsou v převážné většině povrchově aktivní látky, jejichž společným rysem je schopnost snižovat polarizovatelnost daného systému, což vede ke snížení elektrostatického náboje.

Přídavkem uvedených aditiv snižujících hořlavost a schopnost k elektrizaci se zhoršuje řada důležitých užitečných vlastností polymeru. Výrazný pokles bývá zaznamenáván u 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, a to nejen při působení slunečního záření a atmosferických vlivů při venkovních aplikacích, ale mnohdy již působením rozptýleného denního světla při aplikacích vnitřních.

Tyto nedostatky nemá houževnatý polymerní materiál na bázi PS s omezenou hořlavostí a antistatickými vlastnostmi který se skládá ze 75 až 85 % hm. houževnatého polystyrenu, 7 až 12 % hm. retardéru hoření, s výhodou halogenované organické sloučeniny, 3 až 6 % hm. synergického retardéru hoření, s výhodou kysličníku antimonitého, 0,5 až 5 % hm. antistatika neionogenního typu, s výhodou ethoxylované karbové kyseliny s alkylem o počtu uhlíků 12 až 18, 0,1 až 1,5 % hm. antioxidantu fenolického typu, 0,1 až 3,0 % hm. organocítní sloučeniny a/nebo 0,1 až 3,0 % hm. barnaté, kaednaté, zinečnaté nebo vápenaté soli organických kyselin nebo jejich směsi, 0,1 až 2,0 % hm. světelného stabilizátoru benzofenonového nebo benzotriazolového typu a/nebo 0,5 až 3,0 % hm. pigmentů nebo barviv s vysokou absorpcí v oblasti vlnových délek 280 až 480 nm, s výhodou pigmentu černého.

Uvedený materiál může obsahovat rovněž epoxidické sloučeniny v množství od 0,1 do 3,0 % hm. a/nebo stabilizátor fosfitového typu v množství od 0,1 do 3,0 % hm. a/nebo světelný stabilizátor ze třídy stericky stíněných cyklických aminů v množství 0,1 až 2,0 % hm.

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

Retardérem hoření se rozumí organická sloučenina obsahující brom, chlor, fosfor nebo dusík, případně kombinaci sloučenin těchto prvků. Zvláště výhodné je použití halogenovaných organických sloučenin, jako např. oktadibromdifenyloxyd, nonadibromdifenyloxyd, dekadibromdifenyloxyd, hexadibromcyklododekan, tris-dibrompropylfosfát, tris-bromkresylfosfát, chlorované i bromované parafiny apod., přičemž jsou tyto sloučeniny obvykle použity v kombinaci se synergicky působící sloučeninou antimonu, boru, molybdenu a podobně.

Antistatikem neionogenního typu se rozumí látka, která ve vodném prostředí nevytváří ionty a její rozpustnost je dána afinitou přítomných hydrofilních skupin k vodě. Zvláště výhodné jsou produkty kondenzace ethylenoxidu s mastnými kyselinami, alkoholy, aminy, amidy, merkaptany, alkylfenoly a podobně. Uvedené látky zvyšují vodivost materiálu, čímž dojde k odvádění vzniklého statického náboje z povrchu výrobku.

Jako fenolický antioxidant lze použít monojaderné, stericky stíněné fenoly, jako např. 2,6-ditercbutyl-4-metylfenol, oktadecyl-3(3',5'-ditercbutyl-4'-hydroxyfenyl)propionát, směs produktů alkylatione fonolu styrenem a pod. nebo substituované vícemocné fenoly, jako např. 2,5-ditercamlhydrochinon, hydrochinonmonobenzylether nebo substituované bisfenoly a thiobisfenoly, jako např. 2,2'-metylen-bis-(4-methyl-6-terc.butyl-fenol), 2,2'-metylen-bis(4-methyl-6-nonylfenol), 4,4'-butyliden-bis(3-methyl-6-terc.butylfenol),

4,4'-metylen-bis(2-methyl-6-terc-butylfenol), 2,2'-thiobis(4-methyl-6-terc-butylfenol), 4,4'-thio-bis-(3-methyl-6-terc-butylfenol) a pod., i fenoly vícejaderné, jako např. 1,1,3-tris(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-terc-butylfenyl)butan, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris-(3',5'-di-terc-butyl-4'-hydroxybenzyl)benzen, pentaerythritol-tetra-kis(3-/3', 5'-diterc-butyl-4-hydroxyfenyl)propionát) a pod. a to jednotlivě nebo v kombinacích.

Vhodnými organocínicími sloučeninami jsou dibutylcínmaleát, dioktylcínmaleát, di-n-oktyl-cín-di(mono-2-ethylhexylmaleát), dioktylcínmerkaptid, dibutylcín-dilaurylmerkaptid,

Jako příklad solí organických kyselin lze uvést barnatou a kademnatou sůl kyseliny laurové, směs vápenaté a zinečnaté soli kyseliny stearové, směs barnaté, kademnaté a zinečnaté soli kyseliny kaprylové a pod.

Jako světelný stabilizátor benzofenonového typu lze použít např. 2,4-dihydroxybenzofenon, 2-hydroxy-4-n-oktyl-oxybenzofenon, 2-hydroxy-4(2-ethylhexyloxybenzofenon), 2,2-dihydroxy-4-methoxybenzofenon, 2-hydroxy-4-n-butyloxybenzofenon, bis(4-ethoxy-2-hydroxybenzofenon) a pod.

Vhodnými světelnými stabilizátory benzotriazolového typu jsou např. 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazol, 2(2'-hydroxy-3',5'-diterc-butylfenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2(2'-hydroxy-3'-terc-butyl-5'-methylfenyl)-5-chlorbenzotriazol a pod.

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

Světelné stabilizátory lze používat jednotlivě nebo v libovolných kombinacích.

Vhodnými pigmenty a barvivy jsou ty, které mají vysokou absorpční schopnost v oblasti 280 až 480 nm a chrání tak polymer před účinky škodlivé složky slunečního záření. Osvědčila se řada pigmentů žluté, zelené, hnědé ale i bílé barvy. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití černé pigmentace.

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

Jako stabilizátory fosfitového typu jsou označovány estery kyseliny fosforité, jako např. tris(nonylfenyl)fosfit, tris(fenylethylfenyl)fosfit, 2,4-dinonylfenyl-di(4-monononylfenyl)fosfit, distearyl-pentaerythritoldifosfit a pod.

Houževnatý polystyren se sníženou hořlavostí připravený podle tohoto vynálezu má dobré požárně-technické charakteristiky, jako je odolnost vůči plameni a žáru, kyslíkové číslo, zhášivost a pod., které byly ověřovány pomocí široce používaných testů, jako je UL-94, ASTM D 635, ČSN 64 0756 a indexu podle Herpola.

Přítomnost ethoxylované mastné kyseliny (s výhodou kyseliny kokosové) zaručuje anti-statickou úpravu houževnatého polystyrenu se sníženou hořlavostí. Antistatické chování je zvyšováno vzájemným synergickým působením mezi Sb_2O_3 a uvedenou sloučeninou tak, že konečný povrchový odpor dosahuje hodnot $10^8 \Omega$ a průchozí odpor $10^9 \Omega$.

Odolnost vůči stárnutí je u polymerního materiálu připraveného podle vynálezu podstatně vyšší. Zásadní význam pro odolnost vůči stárnutí má přítomná kombinace antioxidantu fenolického typu s látkami, označovanými jako akceptory halogenvodíku, což jsou výše uvedené typy organocínicitých sloučenin, nebo uvedených sloučenin barnatých, kademnatých, zinečnatých nebo vápenatých, případně v kombinaci s epoxydickými sloučeninami a fosfitovými stabilizátory.

Zvláště účinná uvedená kombinace stabilizátorů je v těch případech, kdy polymer je chráněn proti působení světelného záření vhodnou pigmentací, nebo přidavkem vhodných světelných stabilizátorů benzofenonového nebo benzotriazolového typu nebo sloučeninami ze skupiny stéricky stíněných cyklických aminů, případně vhodných směsí uvedených světelných stabilizátorů.

Výhody použití polymerního materiálu dle vynálezu jsou demonstrovány následujícími příklady.

Příklad 1

Bylo připraveno 10 polymerních směsí se sníženou hořlavostí, přičemž směs A neobsahuje antistatika, směsi F a G jsou uváděny pro porovnání a směsi B, C, D, E, H, I, K, L a M odpovídají svým složením polymernímu materiálu dle vynálezu.

Směsi byly připraveny následujícím způsobem.

Na 100 hm. dílů houževnatého polystyrenu (obsahujícího 6 % polybutadienu) bylo přidáno 12 hm. dílů dekabromdifenyloxydu a 6,0 hm. dílů kysličníku antimonitého, což odpovídalo obsahu cca 11 % hm. dekabromdifenyloxydu 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 rázová houževnatost byly stanoveny podle ČSN 64 0521. Hořlavost byla hodnocena podle textu UL-94 a stanovení 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 hodnoty u hodnoceného (X) a referenčního (A) vzorku.

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

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

Elektrické vlastnosti byly hodnoceny podle DIN 53482 při relativní vlhkosti vzduchu 80 % a teplotě 25 °C.

Z výsledku hodnocení uvedených v tabulce II. je zřejmé, že u polymerních směsí připravených podle vynálezu jsou hodnoty elektrických vlastností, odolnost vůči stárnutí nebo

požárně-technické charakteristiky výrazně lepší než u porovnávacího vzorku. Kombinace všech složek podle vynálezu, antistatika, fenolického antioxidantu, akceptoru halogenvodíku, světelného stabilizátoru nebo černého pigmentu a případně též fosfitového stabilizátoru, mimořádně zlepšuje uvedené důležité vlastnosti polymerního materiálu.

Materiály připravené podle receptury A, F, G nevykazují antistatické vlastnosti. Na fázovém rozhraní polymer vzduch vzniká elektrostatický potenciál, který kromě negativního ovlivnění elektrostatického mikroklimatu pracovního prostředí přináší řadu technologických obtíží při tváření materiálu. Současně dochází ke snížení užitečných vlastností kompletovaných výrobků.

Materiál podle receptury B, s nejnižší koncentrací antistatika podle vynálezu, začíná již vykazovat pozorovatelné snížení povrchového odporu a nepříznivé elektrostatické vlastnosti jsou zcela odstraněny u materiálů připravených podle receptury C, D, E, H, I, K, L a M. Hodnoty povrchových odporů 10^9 resp. 10^8 ukazují, že na povrchu výlisků nedochází ke akumulaci elektrostatického náboje. Poločas úbytku náboje se pohybuje okolo tří až pěti minut.

T A B U L K A č. 1

	Označení vzorků											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M
Aditiva (hm.díly na 100 dílů polymeru)												
ethoxylová kyselina kokosová	-	0,5	3,0	5,0	5,0	-	-	0,5	5,0	5,0	-	-
ethoxylovaný alkylfenol	-	-	-	-	-	0,5	5,0	-	-	-	-	-
alkyl (C_{12} - C_{15})benz-sulfonát sodný	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-
trimethylbutylamonium chlorid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
batch černá	-	-	-	-	-	-	-	1,2	1,2	1,2	-	-
oktadodecyl-3(3',5'-diterc.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionát	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
dibutylcínmaleát	-	0,3	0,3	0,3	-	0,3	0,3	0,3	0,3	-	0,3	0,3
Ba-Cd sůl kyseliny laurové	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	0,3	-	-
butylester kyseliny epoxystearové	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	0,3	-	-
2-(2'hydroxy-5'-methylyfenyl)benztriazol	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	-	-	-	0,6	0,6
tris(nonylfenyl)-fosfid	-	-	-	-	0,6	-	-	-	-	0,6	-	-

T A B U L K A č. 2

Označení vzorků											
A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M
<u>Vlastnosti</u>											
Vrubová houževnatost (kJ/m ²)											
7,1	7,1	7,3	7,4	7,2	7,0	7,2	7,1	7,3	7,2	6,9	7,0
Rázová houževnatost (kJ/m ²)											
50,3	50,9	52,0	52,8	52,5	48,1	50,0	48,9	51,0	50,6	50,0	51,2
Tepelná odolnost dle Vicata (°C)											
91	90	88	82	82	90	83	90	81	81	85	83
Povrchový odpor (S ₂)											
10 ¹⁴	5.10 ¹³	5.10 ⁹	7.10 ⁸	7.10 ⁸	10 ¹⁴	5.10 ¹³	3.10 ⁹	5.10 ⁸	5.10 ⁸	8.10 ¹³	6.10 ¹²
Průchodový odpor (S ₂)											
9.10 ¹⁴	10 ¹⁴	5.10 ¹⁰	5.10 ⁹	5.10 ⁹	5.10 ¹⁴	8.10 ¹³	5.10 ¹⁰	5.10 ⁹	5.10 ⁹	10 ¹⁴	4.10 ¹³
Test Ul-94 vertikální											
V-1	V-1	V-1	V-2	V-2	V-1	V-2	V-1	V-2	V-2	V-2	V-2
Relativní životnost R (stárnutí ve veterometru)											
1	4,2	3,8	3,7	3,9	4,4	3,7	>20	>20	>20	4,1	3,8

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

- Houževnatý polymerní materiál na bázi PS se sníženou hořlavostí a antistatickými vlastnostmi a zlepšenou odolností vůči stárnutí, vyznačený tím, že se skládá z 75 % hm. až 85 % hm. houževnatého polystyrenu, 7 až 12 % hm. retardéru hoření, s výhodou halogenové sloučeniny, 3 až 6 % hm. synergického retardéru hoření, s výhodou kysličníku antimonitého, 0,5 až 5 % hm. antistatika nelonogenního typu, s výhodou ethoxylované karboxylové kyseliny s alkylem o počtu uhlíku 12 až 18, 0,1 až 1,5 % hm. antioxidantu fenolického typu, 0,1 až 3,0 % hm. organocíničitě sloučeniny a/nebo 0,1 až 3,0 % barnaté, kademnaté, zinečnaté nebo vápenaté soli organických kyselin nebo jejich směsi, 0,1 až 2,0 % hm. světelného stabilizátoru benzofenonového, benzotriazolového typu a/nebo 0,5 až 3,0 % hm. pigmentů nebo barviv s vysokou absorpcí v oblasti vlnových délek 280 až 480 nm, s výhodou pigmentu černého.
- Houževnatý polymerní materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje rovněž epoxidické sloučeniny v množství od 0,1 do 3,0 % hm.
- Houževnatý polymerní materiál podle bodu 1 a/nebo 2, vyznačený tím, že obsahuje rovněž stabilizátor fosfitového typu v množství od 0,1 do 3,0 % hm.
- Houževnatý polystyren dle bodu 1 a/nebo 2 a/nebo 3, vyznačený tím, že obsahuje rovněž světelný stabilizátor ze třídy stericky stíněných cyklických aminů v množství 0,1 až 2,0 % hm.

Cena 2,40 Kčs

TZ 6/70