

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

112191

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.04.78 (P. 205820)

Pierwszeństwo: 06.04.77 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 29.01.79

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl².

C08K 5/57

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: M & T, Chemicals Inc., Stamford (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek smarny do polimerów chlorku winylu

Przedmiotem wynalazku jest środek smarny do polimerów chlorku winylu, nadający smarność i trwałość termiczną kompozycjom nieelastycznego polimeru chlorku winylu.

Jako środki smarne do kompozycji nieelastycznego polimeru chlorku winylu konwencjonalnie stosuje się parafinę i woski polietylenowe. Znane jest stosowanie tych substancji łącznie z solami kwasu stearynowego lub innych kwasów tłuszczowych o około 8–20 atomach węgla w celu modyfikacji właściwości reologicznych i stabilizacji polimeru chlorku winylu w trakcie przetwarzania. W nieobecności stabilizatora polimery chlorku winylu łatwo degradują się w wysokiej temperaturze stosowanej przy przetwarzaniu tych materiałów. Degradacja może przejawiać się wzrostem lepkości stopu, czemu może towarzyszyć odbarwienie. Przyjmuje się, że odbarwienie jest wynikiem powstawania układów sprzężonych wiązań podwójnych między sąsiadującymi atomami węgla łańcuchów polimeru. Sole kwasów tłuszczowych z metalami mogą być dodatkami niepożądanymi gdy polimer pozostaje dłuższy czas w stanie stopionym, ponieważ często przyczyniają się one do wzrostu lepkości stopu w początkowych stadiach degradacji polimeru. Zaburzenie laminarnego przepływu stopionego polimeru w urządzeniu przetwarzającym może powodować pewną degradację części strumienia polimeru, powodując wzrost lepkości tej części polimeru. Niższej lepkości materiał w górnej części strumienia wolniej poruszającego się, bardziej lepkiego materiału może przechodzić wokół i poprzez wolniej poruszający się materiał i uwidocznić się jako jasno zabarwione plamy lub pasma w uformowanym produkcie końcowym.

Przedmiotem wynalazku jest środek smarny, który nie tylko ułatwia przetwarzanie polimerów chlorku winylu lecz ponadto działa jako czynnik stabilizujący ich lepkość i barwę, a przy tym łączy się z konwencjonalnymi stabilizatorami termicznymi, również ze związkami cynoorganicznymi i solami kwasów tłuszczowych z metalami ziem alkalicznych. Środek według wynalazku składa się z mieszaniny zawierającej organiczny wosk i związek pierwiastka metalicznego. Związek pierwiastka metalicznego jest wybrany spośród tlenków i wodorotlenków cyny, antymonu i pierwiastków z grup IIa, IIIa i IVb, a organiczny wosk z grupy obejmującej utleniony polietylen, kopolimery etylenu z nienasyconymi kwasami karboksylowymi, zawierającymi jedno podwójne wiązanie i estry tych kwasów oraz estry monomerycznych i oligomerycznych kwasów jedno- i dwukarboksylowych

o 8–20 atomach węgla z alkoholami o 1–12 atomach węgla. Wolne kwasy karboksylowe lub estry stosuje się w ilości od 0,03–0,5 równoważnika, a tlenek lub wodorotlenek w ilości 0,1–5 g na 100 g nieelastycznego polimeru chlorku winylu. Ilość tlenu lub wodorotlenku znacznie przewyższa ilości stechiometryczne, wymagane w reakcji z kwasem karboksylowym lub estrem.

Czynniki smarne według wynalazku odpowiednie do zastosowania w kompozycjach polimerów obejmują polimery etylenu lub innych odpowiednich olefin, zawierające wolne grupy karboksylowe lub grupy estrowe. Grupy karboksylowe można wprowadzać przez utlenienie homopolimeru olefiny, jak etylen. Zależnie od stopnia utlenienia, polimer wykazuje liczbę kwasową około 10–30. Termin „liczba kwasowa” oznacza liczbę miligramów wodorotlenku potasu potrzebną do zobojętnienia 1 grama materiału. Alternatywnie, grupy kwasowe lub estrowe można wprowadzać przez kopolimeryzację olefiny z etylenowo nienasyconym kwasem karboksylowym, jak akrylowy lub metakrylowy lub z estrem takiego kwasu, np. z akrylanem etylu. Wykazują one liczbę kwasową lub liczbę zmydlenia od około 10–75. Liczbę zmydlenia definiuje się tak samo jak liczbę kwasową, lecz stosuje się ją do charakteryzowania estrów. Odpowiednie są również kopolimery etylenu z estrami winylowymi, jak octan winylu.

Wyżej wspomniane polimeryczne woski mają stosunkowo niski ciężar cząsteczkowy, zwykle 2000 do 15000.

Innymi odpowiednimi czynnikami smarnymi, które można stosować zamiast polimerycznego wosku, są estry jedno- i dwukarboksylowych kwasów o około 12–20 atomach węgla z alkoholami o około 1–12 atomach węgla. Odpowiednimi materiałami wyjściowymi do powyższych estrów są również dimery i trimery, otrzymywane przez kontrolowaną polimeryzację nienasyconych kwasów jedнокarboksylowych. W dalszej części opisu określa się je terminami „kwasów dimerycznych” lub „kwasów trimerycznych”.

Połączenie tlenu lub wodorotlenku metalu z polarnym czynnikiem smarnym działa synergistycznie, w tym sensie, że poziom lepkości stopu i trwałości zabarwienia polimeru chlorku winylu, jakie uzyskuje się stosując oba składniki łącznie, są wyższe niż w przypadku stosowania tych składników oddzielnie, w stężeniu równym ich stężeniu w mieszaninie. W przykładach wykazano, że efektu tego nie uzyskuje się stosując konwencjonalne woski typu parafiny lub takie środki smarne, jak stearynian wapnia. Te konwencjonalne środki smarne można stosować łącznie z materiałami polarnymi według wynalazku, uzyskując pożądaną smarność i zawartość kwasu w preparacie polimeru.

Środki smarne według wynalazku łączą się zasadniczo ze wszystkimi znanymi stabilizatorami termicznymi polimerów chlorku winylu. Jedną z głównych klas stabilizatorów stanowią związki cyanoorganiczne o wzorach 1–6, w których R i R' oznaczają jednowartościowe rodniki węglowodorowe, zwykle alkilowe, o 1–12 atomach węgla, a R'' oznacza rodnik alkilenowy o 2–8 atomach węgla. Korzystnie R oznacza rodnik metylowy, butylowy lub oktylowy, R' oznacza rodnik izooktylowy lub laurylowy a R'' oznacza rodnik etylenowy. Symbol „a” w powyższych wzorach oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2. Innymi użytecznymi związkami cyanoorganicznymi są związki zawierające 2 atomy cyny, połączone ze sobą poprzez atom siarki. Korzystnym związkiem tego typu jest związek o wzorze 7, w którym R i R' są takie same lub różne i mają znaczenia jak we wzorach 1–6, R'' jest wybrany z tej samej grupy co R, lecz nie musi być taki sam jak R.

Inną klasą związków stosowanych jako stabilizatory termiczne polimerów chlorku winylu są sole kwasów karboksylowych o 8–20 atomach węgla z metalami ziem alkalicznych, zwłaszcza wapniem i barem. Sole te można stosować same lub łącznie z solami tych samych kwasów karboksylowych z pierwiastkami z grupy IIB układu okresowego, zwłaszcza cynkiem i kadmem.

Szczegółowsze omówienie stabilizatorów termicznych polimerów chlorku winylu jest zawarte w publikacji „The Stabilization of Polyvinyl Chloride”, autorzy F. Chevasaus i R. de Broutelles. Jak wyżej wspomniano, środki smarne według wynalazku winny łączyć się z większością, jeżeli nie ze wszystkimi stabilizatorami termicznymi. Ponieważ, jak wykazano, środki smarne według wynalazku opóźniają pojawianie się odbarwienia przy przetwarzaniu stopionych polimerów chlorku winylu, przy stosowaniu tych środków wymagany jest mniejszy dodatek konwencjonalnych stabilizatorów termicznych niż w przypadku stosowania takich środków smarnych jak stearynian wapnia lub woski parafinowe.

Ilość polarnego środka smarnego w końcowym preparacie polimeru jest zależna od liczby kwasowej lub liczby zmydlenia tego środka. Na 100 g polimeru chlorku winylu przypada około 0,03 do około 0,5 równoważników grup karboksylowych /-COOH/ lub estrowych /-COOR"/. Preparat polimeru zawiera również tlenek lub wodorotlenek antymonu lub pierwiastka z grupy IIa, IIIa lub IVb układu okresowego, w ilości 0,1–5% wagowych. Do korzystnych zasadowych związków, stosowanych w środkach smarnych według wynalazku należą tlenek wapnia, wodorotlenek wapnia, wodorotlenek baru, wodorotlenek strontu, wodorotlenek cyrkonu, wodorotlenek glinu i trójtlenek antymonu. Tlenki cynku i ołowiu nie są odpowiednie, ponieważ ujemnie wpływają na

termiczną trwałość polimerów chlorku winylu, w związku z czym nie byłyby użyteczne w stężeniach wymaganych do uzyskania zwiększonej trwałości, charakteryzującej środki smarne według wynalazku.

W niniejszym opisie termin „polimer chlorku winylu” obejmuje homopolimery chlorku winylu i kopolimery, w których głównym składnikiem jest chlorek winylu, a pozostałość stanowi jeden lub więcej nienasyconych związków, kopolimeryzujących z chlorkiem winylu. Użytecznymi komonomerami są chlorek winylidenu, octan winylu i estry etylenowo nienasyconych kwasów karboksylowych, jak akrylowy i metakrylowy.

Wynalazek jest zilustrowany poniższymi przykładami, nie ograniczającymi jego zakresu. Jeżeli nie zaznaczono inaczej, części i procenty oznaczają części i procenty wagowe.

Przykład I. Przykład wykazuje, że stosując środki smarne według wynalazku uzyskuje się lepszą stabilizację lepkości stopu niż w przypadku stosowania środków dotychczasowych. Jeżeli nie zaznaczono inaczej, dane zawarte w tym i dalszych przykładach otrzymano stosując reometr obrotowy Braebender^R. Komorę mieszania utrzymywano w 200°C, a szybkość szybciej poruszającej się z dwu łopatek mieszających wynosiła 60 obrotów na minutę. Waga każdej z próbek wynosiła 62 g.

Lepkość stopionej próbki mierzono momentem obrotowym (w metrach x gram) przykładanym przez silnik dla utrzymania stałej szybkości obrotów łopatki, 60 obrotów na minutę. W dwuminutowych odstępach pobierano próbki polimeru dla oceny zabarwienia.

W skład każdej z próbek wchodziło 100 części wagowych homopolimeru chlorku winylu, 3 części węgla wapnia, powleczonego cienkim filmem kwasu stearynowego, 1 część dwutlenku tytanu, 1 część wosku parafinowego (temperatura topnienia 165°C) i 0,6 części dwubutylo-S,S'-bis/merkaptooctan izooktylu/cyny, znanego i skutecznego stabilizatora termicznego. Zmienne kompozycji łącznie z odczytami momentu obrotu, dokonywanymi w trzyminutowych odstępach z taśmy przyrządu rejestrującego, przedstawiono w poniższych tablicach. Próbki oznaczone numerami 1, 2 i 3 są próbkami kontrolnymi.

Składnik (części)	Próbka nr			
	1	2	3	4
stearynian wapnia	0,4	0	0	0
utleniony polietylen*	0,2	0,4	0	0,4
wodorotlenek wapnia	0	0	0,2	0,2

* liczba kwasowa = 15, ciężar właściwy 0,93 g/cm³, lepkość w 140°C „Brookfield” = (200 centipauzów) = 0,2 pa.s

Czas rezydencji w reometrze (minut)	Moment obrotowy (metrów x gram)			
	1	2 *	3	4
0	2260	1890	2980	1760
3	2100	1780	2380	1720
6	1880	1690	2160	1690
9	1720	1690	2110	1650
12	1750	1690	2190	1650
15	1780	1695	2280	1650
18	1800	1700	—	1655

* Odbarwienie wystąpiło wcześniej niż w próbkach 1, 3 i 4.

Czas (w minutach) wymagany do stopienia i sieciowania każdej z próbek, łącznie z czasem, w jakim moment obrotowy wymagany do mieszania stopionego polimeru pozostawał stały, zsumowano w poniższej tablicy.

	Próbka nr			
	1	2	3	4
czas stapania (minut)	3,0	4,8	1,3	5,2
czas sieciowania (minut)	13,0	16,9	10,0	21,0
czas stałego momentu obrotowego (minut)	10,0	12,1	8,7	15,8

Powyższe dane wykazują, że próbka nr 4, jedyna zawierająca zarówno wodorotlenek wapnia jak i utleniony polietylen, wykazuje najniższą lepkość stopu i najlepszą trwałość w długim odcinku czasu.

Przykład II. Stosując reometr obrotowy Braebender^R i warunki operacyjne stosowane w poprzednim przykładzie, oznaczono skuteczność środka smarnego według wynalazku jako stabilizatora polimerów chlorku winylu przy łącznym stosowaniu z konwencjonalnym stabilizatorem cynoorganicznym, dwubutylo-S-S'-bis/merkaptooctan izooktylu/cyną. Ocenę przeprowadzono odnotowując barwę próbek pobieranych w dwuminutowych odstępach czasu. Podstawowe składniki preparatów były jak w przykładzie I, z tym, że preparaty zawierały wosk parafinowy w ilości 0,5 części. Zmienne w każdej z trzech badanych próbek przedstawiono w poniższej tablicy, łącznie z zabarwieniem próbek w czasie próby trwałości termicznej.

Składnik (części)	Próbka nr		
	1	2	3
utleniony polietylen (przykład I)	0,7	0	0,4
wodorotlenek wapnia	0	0,7	0,3
Czas ekspozycji na ciepło (minut)*			
0	biała	biała	biała
2	jasnożółta	żółta	jasnożółta
4	żółta	ciemnożółta	żółta
6	brązowa	ciemnobrązowa	ciemnożółta
8	brunatna	brunatna	brązowa
10	brunatna	brunatna	brunatna
12	ciemnobrunatna	—	brunatna

* mierzony od momentu stopienia

Dane uzyskane w powyższej próbie trwałości termicznej wykazują, że połączenie polarnego środka smarnego z wodorotlenkiem wapnia nie tylko polepsza przetwarzalność polimerów chlorku winylu, lecz również znacznie polepsza trwałość termiczną tych materiałów, co pozwala na zmniejszenie w nich stężenia stabilizatorów termicznych.

Przykład III. Przeprowadzono ocenę wpływu zmian ilości tlenu lub wodorotlenku metalu w polarnym środku smarnym. Badania przeprowadzono przy użyciu reometru obrotowego w 200°C, przy szybkości 60 obrotów na minutę, stosując próbki o wadze 62 g, zawierające na 100 części homopolimeru chlorku winylu 3 części węglanu wapnia traktowanego kwasem stearynowym, 1 część dwutlenku tytanu, 0,5 części wosku parafinowego i 0,6 części dwubutylo-S,S'-bis/merkaptooctan izooktylu/cyny. Ilości wodorotlenku wapnia i utlenionego polietylenu, łącznie z barwą obserwowaną w próbie trwałości termicznej zanotowano w poniższych tablicach. W próbach trwałości termicznej za punkt odniesienia przyjęto moment stopienia próbki (minuta 0). Na wykresie zmian momentu obrotowego w czasie jest to punkt, w którym moment obrotowy przyjmuje wartość stanu stałego, stopniowo wzrastająca z postępowaniem degradacji polimeru, której wynikiem jest sieciowanie i wzrost lepkości stopu.

Składnik (części)	Próba nr.				
	1	2	3	4	5
utleniony polietylen (przykład I)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
wodorotlenek wapnia	0	0,1	0,3	0,8	1,2
czas ekspozycji na ciepło (minut)					
0	biała				
2	jasnożółta	jasnożółta	jasnożółta	jasnożółta	jasnożółta
4	żółta	żółta	żółta	żółta	żółta
6	brązowa	brązowa	brązowa	brązowa	brązowa
8	brunatna	jasnobrunatna	brązowa	ciemnożółta	żółta
10	ciemnobrunatna	ciemnobrunatna	jasnobrunatna	jasnobrązowa	jasnobrązowa
12	ciemnobrunatna	ciemnobrunatna	ciemnobrunatna	brązowa	brązowa
14	—	—	—	brązowa	brązowa
16	—	—	—	brunatna	brązowa

Składnik (części)	Próbka nr					
	6	7	8	9	10	11
wodorotlenek wapnia	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
utleniony polietylen (przykład I)	0,0	0,1	0,4	0,7	1,0	1,2
czas ekspozycji na ciepło (minut)						
0	biała	biała	biała	biała	biała	biała
2	żółta	żółta	jasnożółta	jasnożółta	jasnożółta	jasnożółta
4	ciemnożółta	ciemnożółta	żółta	żółta	żółta	żółta

6	brunatna	brązowa	ciemnożółta	ciemnożółta	ciemnożółta	ciemnożółta
8	ciemnobrunatna	brunatna	brązowa	brązowa	jasnobrązowa	jasnobrązowa
10	ciemnobrunatna	ciemnobrunatna	jasnobrunatna	jasnobrunatna	brązowa	brązowa
12	ciemnobrunatna	ciemnobrunatna	brunatna	ciemnobrunatna	brunatna	brunatna
14	—	—	—	—	ciemnobrunatna	brunatna

Szybkość odbarwienia znacznie zmniejsza obecność nawet nieznacznych ilości utlenionego polietylenu lub wodorotlenku wapnia w preparatach zawierających drugi składnik środka smarnego według wynalazku. Przedstawione dane wykazują również, że tlenek lub wodorotlenek metalu jest skuteczny w ilości od około 0,1–1,0 części na 100 części polimeru chlorku winylu, a ilością korzystną jest 0,1–0,5 części na 100 części polimeru. Zwiększenie stężenia środka według wynalazku powyżej 1,0 części na 100 części polimeru nie daje dalszego opóźnienia odbarwienia i jedynie nieznaczne polepszenie trwałości termicznej.

Polarny środek smarny jest skuteczny w stężeniach od 0,1–1,0 części na 100 części polimeru. Przy wyższych stężeniach nadmierna smarność czyni kompozycji polimerową trudną do przetworzenia lub powoduje utratę spójności.

Przykład IV. Przykład wykazuje, że polarne środki smarne o liczbie kwasowej 7–40 nadają się do stosowania jako składniki środków smarnych według wynalazku. Każdy z badanych preparatów zawierał na 100 części homopolimeru chlorku winylu 3,0 części węglanu wapnia traktowanego kwasem stearynowym, 1,0 części dwutlenku tytanu 0,5 części wosku parafinowego i 0,6 części dwubutylo-S,S'-bis/merkaptooctan izooktylu/cyny). Wodorotlenek wapnia stosowano w ilości 0,3 części, łącznie z jednym z następujących środków smarnych:

1) utleniony polietylen o liczbie kwasowej 15 i lepkości w stanie stopionym (Brookfield), (200 centipuażów) 0,2 Pa.s w 140°C

2) kopolimer etylenu z etylenowo nienasyconym kwasem karboksylowym (AC-540 produkcji Allied Chemical, Corp.), liczba kwasowa = 40 lepkość (Brookfield) = (500 centipuażów) 0,5 Pa.s w 140°C

3) utleniony polietylen o liczbie kwasowej 7 i lepkości w stanie stopionym (Brookfield) (230 centipuażów) 0,23 Pa.s w 125°C

4) nie utleniony wosk polietylenowy, (Epolene N-14P produkcji Estman Chemical Products, Inc. (o liczbie kwasowej = 0).

Woski przedstawiono w poniższej tabelicy ich numerami kolejnymi. Kompozycje oceniano za pomocą reometru obrotowego Braebender^R, w warunkach podanych w przykładzie I.

Kompozycja	Części środka smarnego				
	1	2	3	4	5 (kontrola)
1	0,7	0,7	—	—	—
2	—	—	0,4	—	—
3	—	—	—	1,4	—
4	—	—	—	—	0,7
wodorotlenek wapnia	0	0,3	0,3	0,3	0,3
Czas ogrzewania (minut)*	Barwa preparatu				
0	biała	biała	biała	biała	biała
2	jasnożółta	jasnożółta	jasnożółta	jasnożółta	jasnożółta
4	żółta	żółta	żółta	żółta	żółta
6	brązowa	ciemnożółta	ciemnożółta	żółta	brązowa
8	brunatna	brązowa	brązowa	jasnobrązowa	brunatna
10	ciemnobrunatna	jasnobrunatna	brunatna	brązowa	ciemnobrązowa
12	ciemnobrunatna	ciemnobrunatna	ciemnobrunatna	brunatna	ciemnobrunatna

* mierzony od momentu stopienia

Stosunkowo złe właściwości preparatu 5, kontroli zawierającej niepolarny środek smarny (nie utleniony polietylen) świadczą o synergistycznym polepszeniu trwałości termicznej, uzyskiwanym przez stosowanie środka smarnego według wynalazku.

Wpływ środka smarnego na właściwości reologiczne kompozycji polimerowej wykazano obserwując czas potrzebny do stopienia kompozycji i osiągnięcia równowagowej wartości momentu obrotowego (wartości momentu obrotowego stopionego polimeru od momentu stopienia do rozpoczęcia degradacji, przejawiającej się wzrostem tej wartości).

Kompozycja	Czas stapiania (minut)	Równowagowy moment obrotowy (metrów x gram)
2	4,3	1900
5	5,9	2020

Przykład V. Przykład wykazuje poprawę trwałości termicznej w wyniku zastosowania reprezentatywnych tlenków i wodorotlenków metali z zakresu wynalazku w kompozycjach polimerów chlorku winylu, zawierających polarny środek smarny.

Ocenę trwałości termicznej przeprowadzono za pomocą reometru obrotowego Braebender^R, stosując warunki jak w przykładzie I. Każda kompozycja zawierała na 100 części homopolimeru chlorku winylu 3,0 g węglanu wapnia traktowanego kwasem stearynowym, 0,5 części wosku parafinowego i 0,6 części dwubutylo-S,S'-bis/merkaptooctan /izooktylu/cyny. Pozostałe składniki każdej z 16 badanych kompozycji i barwy obserwowano w czasie prób trwałości termicznej podano w poniższych tablicach I i II. Próbkę kompozycji pobierano z reometru w dwuminutowych odstępach czasu, począwszy od momentu stopienia. Obserwowano również barwę w momencie stopienia, odnotowując ją jako barwę w czasie 0 minut.

Zasadniczo wszystkie tlenki i wodorotlenki metali, poza tlenkiem cynku i tlenkiem ołowiu, stosowane łącznie z polarnym środkiem smarnym wykazują ten sam typ synergistycznego zwiększenia trwałości termicznej, jak wodorotlenek wapnia. Przedwczesne odbarwienie, obserwowane w przypadku tlenku cynku, jest charakterystyczne dla związków cynku w kompozycjach polimeru chlorku winylu. Efekt tego samego typu, choć słabszym jest obserwowany w przypadku związków kadmu. Tlenki i wodorotlenki tych metali mogą być użyteczne jedynie w bardzo małym stężeniu i dlatego nie wchodzi w zakres wynalazku.

Szare zabarwienie, jakie nadaje kompozycji tlenek ołowiu, jest wynikiem reakcji między tlenkiem ołowiu a siarką obecną w związku cynoorganicznym, prowadzącą do siarczku ołowiu. Oczywiście, każdy silnie zabarwiony tlenek lub wodorotlenek metalu będzie działać jako pigment i nadawać kompozycji odpowiednie zabarwienie. Trwałość kompozycji zwiększy się, lecz przy danym poziomie pigmentacji.

Reakcję między tlenkiem lub wodorotlenkiem metalu a danym stabilizatorem termicznym, jak wyżej wzmiankowany związek cynoorganiczny, można wyeliminować zmieniając stabilizator.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek smarny do polimerów chlorku winylu, nadający smarność i trwałość termiczną kompozycjom nieelastycznego polimeru chlorku winylu, składający się z mieszaniny organicznego wosku i związku metalu, **znamienny tym**, że jako związek metalu zawiera związek zasadowy, taki jak tlenki i wodorotlenki cyny, antymonu i pierwiastków z grup IIa, IIIa i IVb okresowego układu pierwiastków, a jako wosk organiczny zawiera utleniony polietylen, kopolimery etylenu z zawierającymi jedno podwójne wiązanie kwasami karboksylowymi lub estrami tych kwasów albo estry jedнокarboksylowych kwasów o 8–20 atomach węgla z alkoholami o 1–12 atomach węgla, w stężeniu odpowiadającym 0,03–0,5 równoważników kwasu karboksylowego lub estru na 100 części polimeru, a związek zasadowy w stężeniu 0,1–5 części na 100 części polimeru, w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej, wymaganej w reakcji z kwasem karboksylowym lub estrem.

2. Środek według zastrze. 1, **znamienny tym**, że jako związek zasadowy zawiera wodorotlenek wapnia, tlenek wapnia, tlenek magnezu, wodorotlenek strontu, wodorotlenek baru, wodorotlenek cyrkonu, wodorotlenek glinu lub trójtlenek antymonu.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wosk organiczny zawiera wosk parafinowy.

T a b l i c a I

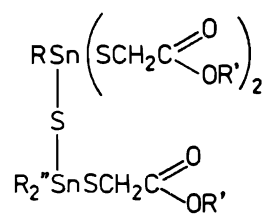
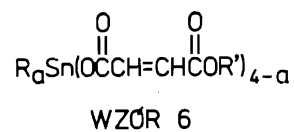
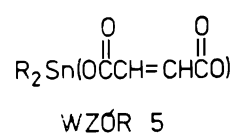
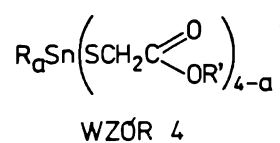
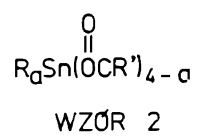
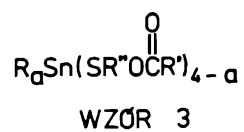
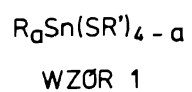
Składnik	Części															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Utleniony polietylen (przykład I)	0,7	0,7	-	0,7	-	0,7	-	0,7	-	0,7	-	0,7	-	0,7	-	0,7
Wodorotlenek wapnia	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wodorotlenek magnezu	-	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tlenek wapnia	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wodorotlenek strontu	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wodorotlenek baru*	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Wodorotlenek cyrkonu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-
Wodorotlenek glinu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-
Trojtnenek antymonu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-
Tlenek cynku (kontrola)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-
Tlenek ołowiu (kontrola)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2

* jako jednowodzien

Tablica II
Barwa próbki

Czas ekspozycji na ciepło (minut)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
2	JŻ	JŻ	Ż	JŻ	Ż	JŻ	Ż	JŻ	Ż	JŻ	Ż	JŻ	Ż	JŻ	JŻ	S
4	Ż	Ż	Br	Ż	JŻ	Ż	CŻ	Ż	Br	Ż	Br	Ż	CB	Ż	JŻ	S
6	CŻ	CŻ	Bu	JB	Bu	CŻ	Bu	JB	Bu	JB	Bu	JB	Bu	CŻ	Cz	CS
8	Br	Br	CBu	JBu	CBu	Br	CBu	Br	CBu	CB	CBu	Bu	CBu	JB	—	Bu
10	JBu	Bu	—	CBu	—	JBu	—	JBu	—	Bu	—	CBu	—	Br	—	Bu
12	CBu	Bu	—	CBu	—	Bu	—	Bu	—	CBu	—	—	—	Bu	—	CBu

B — biała
 Jż — jasno żółta
 Ż — żółta
 Cz — ciemno żółta
 JB — jasno brązowa
 Br — brązowa
 CB — ciemno brązowa
 JBu — brunatna jasno
 Bu — brunatna
 CBu — ciemno brunatna
 S — szara
 CS — ciemno szara
 Cz — czarna



WZÓR 7