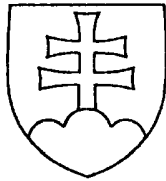


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU**

(21) Číslo dokumentu:

**1538-94**

- (22) Dátum podania: 13.12.94  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 93 15064  
(32) Dátum priority: 15.12.93  
(33) Krajina priority: FR  
(43) Dátum zverejnenia: 11.07.95  
(86) Číslo PCT:

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 08 K 5/06,  
5/07**

(71) Prihlasovateľ: Rhone-Poulenc Chimie, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Pôvodca vynálezu: Allas Michel, Melle, FR;  
Chassaing Serge, Melle, FR;  
Gay Michel, Villeurbanne, FR;  
Mur Gilles, Saint Maur des Fosses, FR;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Stabilizačný prostriedok pre chlórované polyméry**

(57) Anotácia:  
Obsahuje surový nečistený produkt, ktorý je výsledkom kondenzačnej reakcie esteru s ketónom v prítomnosti alkalického činidla, pričom uvedený surový produkt obsahuje 10 až 95 % hmotn.  $\beta$ -diketónu a je vo forme prášku.

## Stabilizačný prostriedok pre chlórované polyméry

### Oblasť techniky

Vynález sa týka stabilizačného prostriedku pre chlórované polyméry obsahujúce  $\beta$ -diketóny a tvarovaných výrobkov z nich získaných (zhotovených).

### Stav techniky

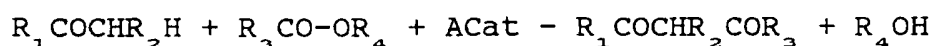
$\beta$ -diketóny sú skupinou látok, ktoré sa môžu použiť na rôzne komerčné aplikácie, najmä pri extrakcii kovov a pri stabilizácii chlórovaných polymérov.

Avšak náklady na výrobu  $\beta$ -diketónov môžu spomaliť ich rozvoj. V skutočnosti je ekonomicky nemysliteľné používať v priemysle chlórovaných polymérov (PVC) nadmieru (veľmi) drahé stabilizátory.

### Podstata vynálezu

Dlhým a nákladným výskumom sa neočakávane zistilo, že stabilizačný prostriedok pre chlórovaný polymér (PVC) obsahujúci surový nečistý produkt, ktorý je výsledkom kondenzačnej reakcie esteru s ketónom v prítomnosti alkalického činidla, pričom uvedený surový produkt obsahuje medzi 10% a 95% hmot., s výhodou medzi 20% a 85% hmot.  $\beta$ -diketón, ktorý je vo forme prášku, má pri identickej hmotnosti, stabilizačnú účinnosť aspoň rovnakú ako by mal stabilizačný prostriedok obsahujúci čistený rekryštalizovaný  $\beta$ -diketón, všetko ostatné majú rovnaké.

Kondenzačná reakcia esteru s ketónom sa môže napísať nasledovne:



kde

ACat je zvolený z amidu katiónu alebo hydridu katiónu;

$R_1$  a  $R_3$ , ktoré sú rovnaké alebo rôzne, predstavujú každý uhľovodíkový radikál prednostne majúci 1 až 30 atómov uhlíka, s výhodou 1 až 18 atómov uhlíka;

$R_2$  je vodík alebo uhľovodíkový radikál, všeobecne alkylový radikál, prednostne s najviac 4 atómami uhlíka;

$R_1$  a  $R_2$  môžu byť spojené tak, že  $\beta$ -diketón tvorí kruh;

$R_4$  predstavuje uhľovodíkový radikál.

Pokiaľ sa týka hodnoty radikálov  $R_1$ ,  $R_2$  a  $R_3$  je možné použiť široké spektrum radikálov, takže :

$R_1$  a  $R_3$ , ktoré sú rovnaké alebo rôzne predstavujú:

- lineárny alebo rozvetvený alkenylový alebo aralkylový radikál, majúci do 24 atómov uhlíka,
  - aralkylový radikál s 7 až 10 atómami uhlíka,
  - arylový alebo cykloalifatický radikál s menej ako 14 atómami uhlíka, kde cykloalifatický radikál môže voliteľne obsahovať dvojné väzby uhlík-uhlík,
- tieto radikály môžu byť substituované alebo nesubstituované, napríklad atómom halogénu, alebo arylové alebo cykloalifatické radikály metylovými alebo etylovými radikálmi.
- Uvedené radikály sa môžu tiež modifikovať prítomnosťou jednej alebo viacerých skupín vzorca:

-O-, -CO-O-, -CO- v alifatickom reťazci.

$R_1$  a  $R_3$  môžu tiež predstavovať spolu jeden bivalentný radikál majúci 2 až 5 atómov uhlíka, a ktorý môže obsahovať heteroatóm kyslík alebo dusík;

$R_2$  môže byť:

- atóm vodíka (výhodný prípad)
- substituovaný alebo nesubstituovaný alkylový radikál s 1 až 4 atómami uhlíka a ktorý sa môže prerušiť skupinami -O-, -CO-O-, alebo -CO-.

$R_4$  predstavuje alkylový radikál majúci 1 až 4 atómy uhlíka, s výhodou metylový radikál.

Katión Cat je všeobecne alkalický kov, s výhodou sodík.

Vyššie popísaná kondenzačná reakcia je známa. Je podrobnejšie opísaná najmä v nasledujúcich publikáciach:

R. Hauser et al., "The acylation of ketones to form diketones", Organic Reactions - Vol. VII, Chapter 3, p. 59-196, vydané nakladateľstvom John Wiley, New York, 1954,

Wiedman et al., C.R., 238 (1954), p. 699

Morgan et al., Ber., 58 (1925), p. 333

Livingstone et al., Am.Soc., 46 (1924), p. 881-888

Levine Robert et al., Am. Soc., 46 (1945) p. 1510-1517,

ktoré sú zahrnuté do stavu techniky.

Podľa výhodného uskutočnenia je voľba východiskových reaktantov založená na dostupnosti týchto materiálov a na účinnosti získaných reakčných produktov; preto je ako východiskový materiál používaný ester. Ako ester sa používa stearan metylnatý, ktorý môže obsahovať ako nečistoty estery iných mastných kyselín, najmä palmitán metylnatý,

- ako acetón sa používa acetofenón a
- ako alkalické činidlo natriumamid.

Doporučuje sa použiť na mol dávkovaného esteru alebo ketónu 2 moly amidu a použiť mierny molárny nadbytok (medzi 5 a 30%) ketónu vzhľadom k esteru.

Vzhľadom na prítomnosť natriumamidu je výhodne uskutočniť reakciu v inertnej atmosfére, s výhodou pod prúdom dusíka.

Reakcia sa uskutočňuje pri teplote s výhodou ležiacou medzi 30 a 70 °C. Pokiaľ sa reakcia uskutočňuje pri teplote miestnosti (20°C), je kinetika reakcie príliš pomalá. Naopak, pokiaľ je teplota príliš vysoká, napríklad nad 60°C a viac, takáto teplota podnieti na jednej strane samokondenzáciu ketónov všeobecne a acetofenónu obzvlášť, a na druhej strane tvorbu amidov.

Rozpúšťadla, ktoré sa môžu použiť sú inertné rozpúšťadlá éterového typu, najmä izopropyléter, alifatické uhľovodíky (napríklad cyklohexán) alebo tiež aromatické uhľovodíky (toluén).

Napriek tomu, že je technicky možné uskutočniť reakciu pri tlaku vyššom ako je atmosferický, je výhodné z ekonomických dôvodov, pracovať pri tlaku atmosferickom alebo tiež pri zníženom tlaku za účelom zníženia zhora uvedených teplôt do rozsahu od 35 do 55°C. Tlaky pod  $10^4$  Pa sa používajú zriedka.

Na konci reakcie sa musí prostredie okysliť. Pre tento účel sa reakčný roztok vlieva do vodného roztoku kyseliny, ktorou je s výhodou kyselina octová, kyselina chlorovodíková a kyselina sírová. Hodnota pH vodnej vrstvy je nastavená s výhodou na 1 až 3. Pri uvádzaní reaktantov do reakcie je možné uvažovať o troch nasledujúcich postupoch:

a) najskôr sa vytvorí enolátový anión acetofenónu tak, že sa acetofenón vlieva do zmesi amid/rozpúšťadlo a potom sa pridá ester,

b) rozpúšťadlo, amid a celý ester sa nadávkujú a potom sa pomaly vlieva acetofenón,

c) acetofenón a ester sa súčasne vlievajú do zmesi amid/rozpúšťadlo.

Doporučuje sa použiť cesta b) a potom okysliť reakčnú zmes v molárnom nadbytku (1,2 až 2 násobok moláru) kyselinou sírovou zriedenou na 5-20% vodou tak, aby hodnota pH bola približne 1,5. Po aspoň jednom premytí vodou, sa rozpúšťadlo odstráni akýmkoľvek vhodným spôsobom, napríklad odparením, a získa sa surový produkt ktorý je pevný pri teplote miestnosti a ktorý všeobecne obsahuje 40% až 90% hmot.  $\beta$ -diketónu.

V súlade s vynálezom sa zistilo, že tento surový produkt, je- den raz mletý a prevedený do práškovej formy sa môže priamo použiť ako prísada do stabilizačného prostriedku pre chlórovaný polymér. Tento prášok má veľkosť častíc menšiu ako 500  $\mu\text{m}$ , s výhodou menej ako 200  $\mu\text{m}$ .

Obzvlášť výhodný variant vynálezu je mletie surového produktu na takú veľkosť častíc, aby bola v rozmedzí veľkosti častíc prísad tvoriacich stabilizačný prostriedok. Prednostne môže byť táto veľkosť častíc podobná ako najmenšia veľkosť častíc rôznych prísad. Jednou z týchto prísad je síran a/alebo uhličitan horečnatý a/alebo hlinitý, napríklad typu hydrotalkitu, vodnatého zásaditého uhličitanu horečnato-hlinitého, a môže mať veľkosť častíc menej ako 100  $\mu\text{m}$ , všeobecne medzi 20 a 100  $\mu\text{m}$ , alebo ďalej je to stearan vápenatý a/alebo barnatý a môže potom mať veľkosť častíc menšiu ako 100  $\mu\text{m}$ , všeobecne medzi 50 a 100  $\mu\text{m}$ .

Na dosiahnutie požadovanej veľkosti častíc sa môžu použiť všetky známe techniky obzvlášť:

- a) zrážanie z rozpúšťadla
- b) kryogenické mletie
- c) sušenie rozprašovaním v studenom proti-

prúdnom alebo súprúdnom prúde.

Pri spôsobe a) sa pevný surový produkt z reakcie rozpustí vo vhodnom rozpúšťadle, napríklad etanole alebo metanole pri teplote miestnosti, rozpúšťadlo sa oddestiluje pri zníženom tlaku  $10^3$  Pa a potom sa vstrekuje dusík.

Podľa techniky b) sa kvapalný dusík a surový reakčný produkt zavedú do mlyna pričom surový reakčný produkt je v kusoch od niekoľkých málo mm do niekoľkých málo cm, získaných hrubým mletím alebo tiež technikou "vločkovanie reakčného roztoku".

"Vločkovanie" umožňuje odstránenie rozpúšťadla z reakčného roztoku tým, že sa roztok nechá prejsť kontinuálne chladeným rotujúcim bubnom. Produkt, stuhnutý na povrchu bubna, sa získa škrabkou presne v tvare "vločiek".

Namiesto kvapalného dusíka je možné použiť iný kvapalný inertný plyn ako kvapalný kysličník uhličitý  $\text{CO}_2$ .

Podľa techniky c) sa surový reakčný produkt rozprašuje v tavenom stave cez protiprúdne alebo supprúdne prúdiaci plyn inertný voči produktu, ako vzduch ochudobnený o kyslík. Získajú sa mikročastice produktu, ktorých veľkosť môže byť bez problémov menšia ako  $100 \mu\text{m}$  a môže byť až do rozsahu  $100 \mu\text{m}$ .

Podľa dobre známych techník, sa môže surový reakčný produkt rekryštalizovať z vhodného rozpúšťadla, všeobecne etanolu. Rekryštalizovaný produkt, oddelený od materského lúhu jednoduchou filtráciou, sa nachádza v práškovej forme a je tvorený v podstate  $\beta$ -diketónmi.

Pre určité aplikácie je potrebné použiť čistené  $\beta$ -diketóny. Použitie  $\beta$ -diketónov s čistotou vyššou ako 95 % hmot. v stabilizačných prostriedkoch pre vrúbľované polyméry nie je súčasťou predmetného vynálezu.

Naproti tomu sa podľa vynálezu zistilo, že materské lúhy po odstránení kryštalizačného rozpúšťadla akoukoľvek vhodnou metódou (napríklad, odparením alebo vyššie uvedenou vločkovou

technikou), vedú k pevnému rekryštalizačnému zvyšku obsahujú-  
cemu všeobecne najmenej 10% a väčšinou medzi 20 a 40%  $\beta$ -diket-  
tónov, a že tento rekryštalizačný zvyšok, tiež prevedený do  
práškovej formy, má pre identické hmotnosti, stabilizačný úči-  
nok na polyméry, ktorý sa rovná účinku, ako by mal stabilizač-  
ný prostriedok rovnakej hmotnosti na báze rekryštalizovaného  
čisteného  $\beta$ -diketónu.

Tieto ťažké pevné rekryštalizačné zvyšky (rezíduá) sa používa-  
jú rovnakým spôsobom ako surový reakčný produkt a spracovávajú  
sa na prášok rovnakými metódami.

Prijateľná stabilizácia chlórovaných polymérov a najmä PVC  
častejšie vyžaduje spoločné použitie niekoľkých stabilizáto-  
rov, ktoré pôsobia spôsobom komplementárnym alebo synergickým.

Preto môžu stabilizačné prostriedky podľa vynálezu okrem suro-  
vého reakčného produktu a/alebo ťažkých zvyškov (rezíduí) rek-  
ryštalizácie v práškovej forme, obsahovať účinné množstvo naj-  
menej jednej prísady vybranej zvlášť z:

- a) uhličitan a/alebo síran horečnato a/alebo hlinitý,  
špeciálne typu hydrotalkitov. Takéto produkty sú napríklad  
opísané v patentoch US-A-4,299,759, US-A-4,427,816, EP-A-453,  
379 a EP-A-509,864,
- b) organický alkohol alebo polyol v súlade s náukou v  
patentoch FR-A-2,356,674 a FR-A-2,356,695,
- c) zlúčenina olova, špeciálne opísaná Leonardom I. Nassom  
v Encyklopedia of PVC (1976), strany 299-303,
- d) soľ kovu vybraného z vápnika, bárya, horčíka a stroncia  
(EP-A-391,311),
- e) organická zlúčenina zinku (EP-A-391,811)
- f) organický fosfát, najmä trialkyl alebo alkyl a fenyl  
alebo trifenyl fosfáty (EP-A-391,811),
- g) organická zlúčenina cínu (EP-A-509,864),
- h) polyorganosiloxánový olej (EP-A-509,864),
- i) epoxidy, ktoré sú všeobecne komplexné zlúčeniny, všeo-  
becne epoxidované polyglyceridy, epoxidovaný ľanový olej alebo  
epoxidované rybíe oleje (rybí tuk),
- j) bežné pomocné prísady ako fenolické antioxidanty alebo

prostriedky proti UV žiareniu ako benzofenóny, benzotriazoly alebo stéricky blokované amíny (všeobecne známe pod označením Hals).

Všeobecne je vhodný každý typ PVC, akýkoľvek je spôsob jeho prípravy: bloková, suspenzná, emulzná alebo iný typ polymerizácie a akákoľvek je jeho vnútorná viskozita.

Homopolyméry vinylchloridu sa môžu tiež chemicky modifikovať, napríklad chloráciou. Mnohé kopolyméry vinylchloridu sa môžu stabilizovať proti účinku tepla, to znamená proti žltnutiu a degradácii. Sú to najmä kopolyméry získané kopolymerizáciou vinylchloridu s inými monomérmi majúcimi polymerizovateľnú etylenickú väzbu, ako napríklad, vinylacetát alebo vinylidenchlorid; kyselina maleínová alebo fumarová alebo jej estery; olefíny ako etylén, propylén alebo hexén; akrylové alebo metakrylové estery; styrén; alebo vinylétery ako vinylododecyléter.

Tieto kopolyméry všeobecne obsahujú aspoň 50% hmot. vinylchloridových jednotiek a s výhodou aspoň 80% hmot. vinylchloridových jednotiek.

Kompozície podľa vynálezu môžu obsahovať zmesi na báze chlórovaných polymérov obsahujúcich menšie množstvo iných polymérov, ako halogénovaných polyolefínov alebo akrylonitril-butadien-styrénové kopolyméry.

Polyvinylchlorid samotný alebo v zmesi s inými polymérmi je najviac používaný chlórovaný polymér v kompozíciach podľa vynálezu.

Kompozície podľa vynálezu môžu byť rigidné zmesi (tuhé zmesi), to znamená bez plastifikátorov, alebo semi-rigidné (polotuhé zmesi), to znamená so zníženým obsahom plastifikátora, ako napríklad pre aplikácie v stavebníctve, výrobu rôznych profilov alebo elektrických káblov alebo kompozície obsahujúce len prísady pre potravinárstvo, napríklad na výrobu fliaš.

Tieto zmesi môžu často obsahovať tiež prísady na zvýšenie



rázuvzdornosti, ako napríklad metakrylát-butadien-styrénový kopolymér.

Môžu to však byť tiež zmäkčené zmesi ako napríklad na výrobu filmov pre poľnohospodárstvo.

Použité zmäkčovadlá sú známe zlúčeniny ako napríklad alkylftaláty. Často sa používa di(2-etylhexyl)ftalát (všeobecne známy ako dioktylftalát).

Pokiaľ kompozícia obsahuje plastifikátor, jeho obsah je všeobecne v rozmedzí od 5% do 20% hmot. s ohľadom na hmotnosť chlórovaného polyméru.

Prítomnosť zásaditého uhličitanu horečnato-hlinitého v kompozíciách podľa vynálezu prináša rad výhod.

Tak v kompozíciách obsahujúcich zlúčeniny olova, zásaditý uhličitan horečnato-hlinitý podľa vzorca (i) umožňuje zníženie množstva zlúčeniny olova a voliteľne kadmia, pokiaľ je prítomné, bez zníženia tepelnej stability polyméru, čo je pozitívny prvok, pretože zlúčeniny, ktoré majú určitý stupeň toxicity sú čiastočne nahradené zlúčeninou potenciálnej potravinárskej akosti.

Vkladanie rôznych stabilizátorov alebo pomocných prísad sa všeobecne uskutočňuje pri chlórovanom polyméru v práškovej forme, väčšinou sa vopred pripraví predzmes rôznych pevných pomocných prísad.

Je samozrejmé možné pripraviť zmes 2 alebo viac podstatných zlúčenín kompozície podľa vynálezu pred ich vkladáním do chlórovaného polyméru.

Môžu sa použiť všetky známe metódy pre inkorporáciu rôznych stabilizátorov alebo pomocných prísad do polyméru. Napríklad homogenizácia polymérnej kompozície sa môže uskutočniť vo valcovom miešacom zariadení alebo na miesiacom zariadení pri teplote, pri ktorej sa kompozícia skvapalní, normálne pre PVC medzi 150 °C a 200 °C, a po dostatočne dlhý čas, radovo niekoľko málo minút až niekoľko desiatín minút.

Vynález je ďalej ilustrovaný príkladmi.

Všetky uvedené diely a percentá sú hmotnostné, pokiaľ nie je výslovne povedané niečo iné.

### Príklady uskutočnenia vynálezu

#### Príklad 1

##### Príprava surového reakčného produktu P1

Do 2000 cm<sup>3</sup> reaktora pozostávajúceho zo spätného chladiča a dobrého miešadla a s možnosťou pripojenia buď k vákuu alebo k zdroju dusíka sa nadávkuje: 260 ml toluénu a potom, pod dusíkovou clonou, 78 g NaNH<sub>2</sub>.

Teplota prostredia sa privedie na 40 °C a udržiava sa po celý čas reakcie a dokončenie je pri tejto teplote.

Celé zariadenie je pod tlakom 6.10<sup>4</sup>Pa.

Vleje sa 310 g technického metylstearanu (obsahujúci 10% metylpalmitanu).

120 g acetofenónu sa prilieva počas 3 hodín.

Po ukončení dávkovania acetofenónu sa reakčná zmes nechá 45 minút miešať pri teplote 40°C a pod tlakom 6.10<sup>4</sup> Pa.

Toluénový roztok sa ešte horúci vleje do roztoku kyseliny sírovej zriedenej na 10% tak, aby pH vodnej vrstvy po usadení bolo 1,5.

Po dvoch praniach sa toluénový roztok odparí prevedením roztoku cez kontinuálne chladený otáčajúci sa bubon, aby vznikol surový produkt P1 vo forme "vločiek". Napríklad 420 g pevného produktu pri 20°C obsahuje 78% β-diketónov (výťažok 82%) (GPC chromatografická analýza = gelová permeačná chromatografia).

#### Príklad 2

##### Príprava ťažkých zvyškov (rezíduí) H1

Zopakuje sa presne postup podľa príkladu 1. Získaný surový produkt, zbavený toluénu, sa rozpustí v 1500 ml etanolu.

Uskutoční sa filtrácia a produkt sa odsaje do sucha na frite č.2. Produkt sa premyje 2 x 500 ml etanolu a odsaje do sucha. Získa sa 304 g čistého produktu P1, s obsahom 970 % hmot.  $\beta$ -diketónov. Odparením filtrátu sa získa produkt, známy ako ťažký produkt H1, majúci teplotu topenia medzi 40 a 45°C, a ktorý obsahuje 28% hmot.  $\beta$ -diketónov (GPC chromatografická analýza).

### Príklad 3

#### Príprava práškoveho P1

Do sférického (guľového) miešaného reaktora opatreného prostriedkami na chladenie a trojlistovým miešadlom na dne nádoby sa nadávkujú pri 20°C 3 diely etanolu, obsahujúceho 7% vody, a počas 1 hodiny sa pridáva 1 diel P1, pripraveného postupom podľa Príkladu 1 a zohriateho na 70°C. Teplota obsahu reaktora sa udržiava medzi 20 a 25°C. V reaktore sa aplikuje znížený tlak  $2 \cdot 10^3$  Pa a destiluje sa etanol, pritom je treba dávať pozor, aby teplota v tele reakčných zložiek neprekročila 25°C. Potom sa injektuje dusík až do zmiznutia stôp vody. Získa sa svetlo žltý prášok P1, ktorého veľkosť častíc je približná 120  $\mu\text{m}$ .

### Príklad 4

#### Príprava práškoveho H1

Zopakuje sa postup podľa príkladu 3 s tým rozdielom, že 1 diel východiskového produktu P1 je nahradený 1 dielom ťažkého produktu H1 získaného postupom podľa príkladu 2. Získa sa gaštanový prášok s veľkosťou častíc približne 130  $\mu\text{m}$ .

### Príklad 5

Pomocou závitovkového podávača sa do kladivového mlyna pozostávajúceho z 1 mm sita nadávkuje rýchlosťou 1 diel/hod produkt P1 z príkladu 1 a rýchlosťou 0,3 dielov/hod kvapalným dusíkom. Mletý produkt sa získava pneumatickou dopravou k filtračnému

separačnému systému a získa sa biely prášok s veľkosťou častíc 50  $\mu\text{m}$ .

Analogický prášok sa získa nahradením P1 s H1 a kvapalného dusíka kvapalným  $\text{CO}_2$ .

#### Príklad 6

##### Príprava práškového P1

Produkt P1 získaný postupom podľa príkladu 1 sa rýchlosťou 1 diel/hod pri teplote 70°C dávkuje cez rozstrekovací krúžok do hlavy "perlovacej" veže pracujúcej v protiprúdnom systéme. Protiprúdnym smerom prechádza približne 10 dielov/hod vzduchu obsahujúceho 8% (obj.) kyslíka a udržiavaného pri teplote medzi 15 a 20°C. 1 diel/hod P1 sa získava späť pri päťke veže vo forme sférických mikroperiel s veľkosťou častíc 40  $\mu\text{m}$ . Vzduch ochudobnený o kyslík sa po filtrácii a ochladení na 15/20°C recykluje do päty veže.

Získava sa prášok, ktorého veľkosť častíc je 100  $\mu\text{m}$ . Analogický výsledok sa dosiahne nahradením P1 s H1.

#### Príklad 7

Východiskovým materiálom je prášková semi-rigidná (polotuhá) kompozícia PVC majúca nasledujúce zloženie:

- |   |             |
|---|-------------|
| - Práškový polyvinylchlorid (PVC) pripravený suspenznou polymeráciou a predávaný pod názvom Solvic 271 GB | 100 dielov  |
| - DOP (dioktylfthalát)  | 25 dielov   |
| - Etylhexanoát vápenatý (etylkapronan)  | 0,4 diely   |
| - Kaprylan zinočnatý  | 0,15 dielov |
| - Phosphite OS 150 <sup>R</sup> (difenyilizododecylfosfit)  | 1,0 diel    |
| - Polárny polyetylénový vosk PE 191 <sup>R</sup> , predávaný Hoechst                                      | 1,0 diel    |
| - Irganox 1076 <sup>R</sup> antioxidant predávaný fou Ciba-Geigy  | 0,1 diel    |
| - Epoxidovaný sójový olej   | 3,0 diely   |

Z tejto kompozície, ktorá sa používa ako porovnávací, sa pripraví rôzne vzorky prídáním 0,1, 0,2 a 0,3 dielov buď prášku H1, získaného podľa príkladu 5 alebo kryštalického prášku P1 získaného podľa príkladu 2 na 100 dielov PVC živice, homogenizáciou s použitím laboratórneho miešadla CNTA B17.

Z takto získaných práškov sa pripravili dosky s hrúbkou 1 mm, a to valcovaním materiálu počas 10 min pri 180°C vo valcovom mlyne.

Z takto získanej dosky sa vyrežú skúšobné telieska s dĺžkou 27,5 cm a šírkou 2 cm. Tieto skúšobné telieska, umiestnené na etažovej doske, sa potom vsunú do pece pri teplote 190°C a odoberajú konštantnou rýchlosťou (0,45 cm/min) počas 1 hodiny. Toto umožňuje získanie tepelnej degradácie skúšobných teliesok ako funkciu času (Metrastat test).

Tepelná degradácia sa kvantifikuje pomocou štandardných veličín ( $Y$ ,  $x$ ,  $y$ ) meraním zmeny indexu žltnutia ako časovej funkcie s použitím chronometra Minolta CR 200<sup>R</sup>. Toto umožňuje získať tri významné porovnávací parametre, najmä:

- počiatočné zafarbenie (IC = initial colouring) čo je index žltnutia pri expozícii počas 2,5 minút (chyba  $\Delta Y = 1,5$ );
- stabilita zafarbenia (CS=colouring stability) (hodnotená v minútach), zodpovedá dobe, pri ktorej sa index žltnutia mení o 2 body (chyba  $\Delta t = 2$  min);
- dlhodobá tepelná stabilita (LTTS = long-term thermal stability) (hodnotená v minútach) alebo čas spálenia, je čas, kedy sa objaví degradácie (stmavnutie) skúšobného telieska (nepresnosť - chyba  $\Delta T = 4$  min).

Získané výsledky sú zhrnuté v tabuľke 1 nižšie.

Pri hodnotení tabuľky sa ukazuje, že použitie H1 (rekryštalizované ťažké zvyšky) dáva lepšie výsledky ako P1. Tento jav je viac výrazný pre stabilitu zafarbenia.

Naviac H1, podobne ako P1, zlepšuje dlhodobú stabilitu.

Tabuľka 1

Aditív v dieloch na sto dielov PVC živice	Počiatkové zafarbenie (I.C) (%)	Stabilita zafarbenia (C.S.) (min.)	Dlhodobá tepelná stabilita (LTTS) (min.)
Porovnávací vzorka	13,6	7,8	37
0,1 PP1	9,4	20	33
0,2 PP1	8,8	18,2	33
0,3 PP1	9,8	21	37
0,1 H1	10,2	20,6	36
0,2 H1	10,5	22	38
0,3 H1	10,7	24,8	44

## Príklad 8

Východiskovým materiálom je PVC kompozícia (nemäkčená zmes), ktorá má nasledujúce zloženie:

- PVC práškové pripravené suspenznou polymeráciou a predávané pod názvom S 110 P (Atochem) 100 dielov
- Stearan vápenatý, stabilizátor predávaný fou. Atochem pod označením Stavivor PSME 0,7 "
- Stearan zinočnatý, stabilizátor predávaný fou. Atochem pod označením ZN 70 0,8 "
- Didecylfenylfosfit, stabilizátor predávaný Ciba-Geigy pod označením Irgastab CH 300 0,8 "
- Polyvinylalkohol, stabilizátor RP Chimie pod označením Rhodiastab PVAL 0,2 "
- Hydrotalkit (hydrogénuhličitan horečnatohlinitý) predávaný pod označením Alcamizer 4 fou. Mitsui 0,2 "
- Mletý uhličitan vápenatý, plnivo predávané pod označením Omyalite 95T fou Omya 9,5 "
- Kysličník titanu, pigment predávaný fou. Kronos pod označením CL 2220 5 "

- Prostriedok na zlepšenie rázovej pevnosti (akrylový polymér), predávaný fou.Rohm and Haas pod názvom Paraloid KM 355 6,5 "
- Mazadlá predávané pod fou. Henkel pod názvom
  - Loxiol G60 (ester aromatickej kyseliny dikarboxylovej a alifatického mastného alkoholu) 0,6 "
  - Loxiol G21 (voskový ester) 0,3 "
  - Loxiol G21 (kyselina 12-hydroxystearová) 0,2 "

Z tejto kompozície sa pripravia dve vzorky pridaním:

- 0,25 dielov produktu P1 z príkladu 5
- 0,25 dielov produktu PP1 z príkladu 2.

Každá vzorka sa homogenizuje 10 min. pri rýchlosti 4 500 ot/min s použitím laboratórnej miešačky typu CNTA B17.

Tieto prášky sú východiskový materiál na uskutočnenie skúšky dynamickej termostability s použitím plastigrafu Brabender<sup>®</sup>. Toto zariadenie pozostáva z:

- elektrického motora spojeného s pohonom pre kontinuálnu alebo nekontinuálnu zmenu rýchlosti (0 až 200 ot/min),
- termostatického kúpeľa s elektronickou proporcionálnou reguláciou teploty silikónovým olejom,
- miešacieho zariadenia, pozostávajúceho z nádoby s dvojitým plášťom, čo umožňuje zohrievanie cirkulácie silikónového oleja, a z dvoch rotorov upevnených bajonetovými uzatváracími systémami,
- a chronometra.

Každý zo skúšobných materiálov sa do uvedeného miešacieho zariadenia nadáva v množstve 52 g násypkou a piestom, ktorý je poháňaný hmotnosťou 5 kg. Každých 5 minút sa potom odoberá vzorka, aby sa získala peleta, a to dovtedy, pokiaľ zmes stmavne alebo sa spáli.

Index bielosti (WT = whiteness index), podľa štandardných veľičín CIE (L, a, b) normy ASTM Standard E313, a index žltnutia

(YI = yellowing index), meraný podľa štandardných veličín (Y, x, y) normy ASTM Standard D1925 sa meria na každej pelete za-farbením, s použitím chromometra Minolta CR 200<sup>R</sup>.

Tepelná degradácia každej zmesi sa získa ako funkcia času. Získané výsledky sú zhrnuté v tabuľke 2 nižšie:

Tabuľka 2

Čas	Produkt P1 (Príklad 5)	Produkt PP1 (Príklad 2)
5 min	YI = 7,3 WI = 63,5	YI = 6,7 WI = 65,3
10 min	YI = 7,4 WI = 63,7	YI = 8,3 WI = 62,2
15 min	YI = 8,3 WI = 61,3	YI = 9,2 WI = 59,5
20 min	YI = 8,1 WI = 61,3	YI = 9,1 WI = 60,0
25 min	YI = 8,4 WI = 61,1	Pálenie - " -
30 min	Pálenie	

WI = index bielosti  
YI = index žltnutia

Výsledky v tabuľke ukazujú, že mletý surový produkt P1 má lepšiu tepelnú stabilitu ako rekryštalizovaný produkt PP1; jeho index žltnutia sa mení menej rýchlo s časom a bielosť sa udrzuje pri vyšších hodnotách ako tých získaných s produktom PP1.

#### Príklad 9

Východiskovým materiálom je prášok semirigidnej (polotuhej) PVC kompozície, ktorá má nasledujúce zloženie:

- PVC práškové pripravené suspenznou polymerizáciou  
a predávané pod názvom SOLVIC 271 GB 100 dielov



- DOP (dioktylfталát)	25 dielov
- 2-etyhexanoát vápenatý	0,4 dielov
- Octan zinočnatý	0,15 dielov
- Phosphite OS 150 <sup>R</sup> (difenyl-izo-decylofosfit)	1,0 diel
- PE 191 <sup>R</sup> polárny polyetylénový vosk predávaný Hoechst	1,0 diel
- Organox 1076 <sup>R</sup> antioxidant predávaný fou. Ciba-Geigy	0,1 dielov
- epoxidovaný sójový olej	3 diely.

Z tejto kompozície, ktorá sa použije ako porovnávacía, sa pripraví rôzne vzorky prídáním 0,1, 0,2 alebo 0,3 dielov na 100 dielov PVC živice práškového P1 a L1 získaných podľa príkladu 5, a kryštalizovaného práškového PP1 získaného v príklade 2 a homogenizovaním počas 10 minút pomocou laboratórneho miešadla CNTA B17.

Z takto získaných práškov sa pripraví dosky s hrúbkou 1 mm, a to valcovaním materiálu počas 10 minút pri 180°C na valcovom mlyne.

Z takto získanej dosky sa vyrežú skúšobné telieska s dĺžkou 27,5 cm a šírkou 2 cm. Tieto skúšobné telieska, umiestnené na posuvnej doske, sa potom vsunú do pece pri teplote 190°C a vyberajú sa konštantnou rýchlosťou (0,45 cm/min) počas 1 hodiny. Toto umožňuje získanie tepelnej degradácie skúšobných teliesok ako funkcie času zdržiavania (MetraStat test).

Tepelná degradácia sa kvantifikuje meraním zmeny indexu žltnutia ako funkcie času pomocou chromometra Minolta CR 200<sup>R</sup> na stupnici (Y, x, y). To umožňuje získať tri významné porovnávacie parametre, najmä:

- počiatočnú farbu (IC) čo je index žltnutia pri expozícii počas 2,5 minút (chyba  $\Delta Y = 1,5$ );
- stabilita farby (CS) (hodnotená v minútach), odpovedá času, pri ktorej sa index žltnutia mení o 2 body (chyba  $\Delta t = 2$  min);
- dlhodobá tepelná stabilita (LTTS) (hodnotená v minútach) alebo čas spálenia, je čas, kedy sa objaví degradácia (stmavnutie) skúšobného telieska (chyba  $\Delta T = 4$  min).

Získané výsledky sú zhrnuté v tabuľke 1.

Z tabuľky je vidieť, že stabilizačný účinok PP1 (rekryštalizovaný produkt) je, pre rovnakú hmotnosť, analogický stabilizačnému účinku P1 (surový nerekrystalizovaný reakčný produkt), obzvlášť čo sa týka stálosti farby, kde počiatočná farba vykazuje rovnakú zmenu farby.

Naviac, dlhodobá tepelná stabilita je zlepšená, pri identickej hmotnosti, pri použití P1 namiesto PP1.

Ďalej sa spozorovalo, že použitie L1 (ťažký materiál z rekryštalizácie) dáva účinky analogické PP1. Tento jav je ešte viac výrazný v prípade stability farby.

Okrem toho, podobne ako P1, L1 zlepšuje dlhodobú tepelnú stabilitu.

Tabuľka 1

Prísada v dieloch na sto dielov PVC živice	Počiatočná farba (I.C) (%)	Stabilita farby (C.S.) (min.)	Dlhodobá tepelná stabilita (LTTS) (min.)
Porovnávacía vzorka	13,6	7,8	37
0,1 PP1	9,4	20	33
0,2 PP1	8,8	18,2	33
0,3 PP1	9,8	21	37
0,1 P1	10,0	12,9	39
0,2 P1	9,0	14,4	37,5
0,3 P1	8,9	11,5	38,5
0,1 L1	10,2	20,6	36
0,2 L1	10,5	22	38
0,3 L1	14,7	24,8	44

## Príklad 10

Východiskovým materiálom je PVC kompozícia (nemäkčená zmes), ktorá má nasledujúce zloženie:

- PVC práškové pripravené suspenznou polymeráciou a predávané pod názvom S 110 P (Atochem)	100	dielov
- Stearan vápenatý, stabilizátor predávaný fou. Atochem pod označením Stavivor PSME	0,7	"
- Stearan zinočnatý, stabilizátor predávaný fou. Atochem pod označením ZN 70	0,8	"
- Didecylfenylfosfit, stabilizátor predávaný Ciba-Geigy pod označením Irgastab CH 300	0,5	"
- Polyvinylalkohol, stabilizátor RP Chimie pod označením Rhodiastab PVAL	0,1	"
- Hydrotalkit (hydrogénuhličitan horečnatohlinitý) predávaný pod označením Alcamizer 4 fou. Mitsui	0,4	"
- Mletý uhličitan vápenatý, plnivo predávané pod označením Omyalite 95T fou Omya	9,5	"
- Kysličník titanu, pigment predávaný fou. Kronos pod označením CL 2220	5	"
- Prostriedok na zlepšenie rázovej pevnosti (akrylový polymér), predávaný fou. Rohm and Haas pod názvom Paraloid KM 355	6,5	"
- Mazadlá predávané pod fou. Henkel pod názvom		
- Loxiol G60 (ester aromatickej kyseliny dikarboxylovej a alifatického mastného alkoholu)	0,4	"
- Loxiol G21 (kyselina 12-hydroxystearová)	0,2	"
- pomocný prípravok na zlepšenie spracovateľnosti predávaný fou. Rohm and Haas pod názvom paraloid Kron	1	"

Z tejto kompozície sa pripravia dve vzorky pridaním:

- 0,25 dielov produktu P1 z príkladu 5

- 0,25 dielov produktu P2

(P2 = stearylbenzoylmetán, ktorý je mimo rozsahu tohoto vynálezu)

Každá vzorka sa homogenizuje v rýchlomiešačke typu Papenmeler pri rýchlosti 1800 ot/min a teplote 115°C.

Z týchto práškov sa vytláčaním získajú panely.

Charakteristiky závitovkového vytlačovacieho lisu sú:

- výrobca: Andouart
- kónická závitovka: kompresný pomer = 2,8  
priemer dĺžka/priemer = 20  
priemer D = 40 mm

Vytlačacie podmienky:

- rýchlosť otáčania závitovky = 23 ot/min
- teplotný profil

zóna 1	2	3	lisovacie nástroje
175°C	180°C	185°C	190°C

Panely takto vytláčané sa podrobia UV žiareniu pri dvoch typoch podmienok:

1) Uvcon podmienky:

- Uvcon zariadenie od Atlas
- Spektrum žiarenia:  
UVA s maximom pri  $\lambda = 340$  nm a  
filter  $< 290$  nm
- Teplota čierneho telesa = 55°C
- Atmosféra nasýtená vlhkosťou

2) Xenotest podmienky:

- 1200 CPS Xenotest
- Žiarenie = 80 W/m<sup>2</sup>
- Teplota komory T (°C) = 30°C
- Cyklus  
= 29 min sec - → 65% relatívnej vlhkosti  
= 1 min sec - → 99% relatívnej vlhkosti
- 3 Xenónové výbojky
- Typ filtra: 3 filtre suprax 1/3
- Čierne teleso

Získa sa odolnosť každej zmesi proti UV svetlu ako funkcia času.

Získané výsledky sú zhrnuté v tabuľke 3 nižšie:

Tabuľka 3

		Podmienky Uvcon		Podmienky Xenotestu			
		P1	P2	P2	P2		
$\Delta b1$		10,71	17,10	$\Delta b2$		4,31	5,73

$\Delta b1$ : rozdiel v indexe žltnutia medzi expozíciou počas 600 h a pri štarte

$\Delta b2$ : rozdiel v indexe žltnutia medzi expozíciou počas 1000 h a pri štarte

Z tabuľky 3 je vidieť, že P1 má, v súlade s vynálezom index žltnutia, ktorý sa mení menej rýchlo s časom po expozícii UV svetla ako P2, ktorý je mimo rozsah vynálezu.

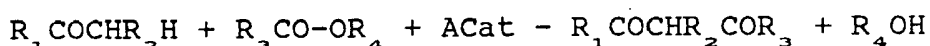
## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Stabilizačný prostriedok pre chlórovaný polymér (PVC), obsahujúci surový nečistený produkt, ktorý je výsledkom kondenzačnej reakcie esteru s ketónom v prítomnosti alkalického činidla, pričom uvedený surový produkt obsahuje medzi 10% a 95% hmot., s výhodou medzi 20 a 85% hmot.  $\beta$ -diketónu a je vo forme prášku.

2. Stabilizačný prostriedok podľa nároku 1, v y z n a č e n ý t ý m, že surový nečistený produkt je pevný zvyšok, ktorý vznikol pri rekryštalizácii uvedeného surového nečisteného produktu.

3. Stabilizačný prostriedok podľa nároku 2, v y z n a č e n ý t ý m, že pevný zvyšok z rekryštalizácie obsahuje medzi 20 a 40%  $\beta$ -diketónov.

4. Stabilizačný prostriedok podľa nároku 2 až 3, v y z n a č e n ý t ý m, že kondenzačná reakcia sa uskutočňuje podľa reakcie



kde

ACat je vybrané z amidu katiónu alebo hydridu katiónu;

$R_1$  a  $R_3$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, každý predstavuje uhľovodíkový radikál prednostne s 1 až 30 atómami uhlíka, s výhodou 1 až 18 atómami uhlíka;

$R_2$  je vodík alebo uhľovodíkový radikál, všeobecne alkylový radikál, prednostne s najviac 4 atómami uhlíka;

$R_1$  a  $R_2$  môžu byť spojené tak, že  $\beta$ -diketón tvorí kruh;

$R_4$  predstavuje uhľovodíkový radikál.

5. Stabilizačný prostriedok podľa nároku 4, v y z n a č e n ý t ý m, že  $R_1$  a  $R_3$ , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne predstavujú:  
- lineárny alebo rozvetvený alkenylový alebo aralkylový radikál

- majúci do 24 atómov uhlíka,
- aralkylový radikál s 7 až 10 atómami uhlíka,
  - arylový alebo cykloalifatický radikál s menej ako 14 atómami uhlíka,
- $R_4$  predstavuje alkylový radikál s 1 až 4 atómami uhlíka, s výhodou metylový radikál.

6. Stabilizačný prostriedok podľa nároku 1 až 5, v y z n a - č e n ý t ý m, že ako ester sa používa stearan metylnatý, ako acetón sa používa acetofenón a ako alkalické činidlo nát- riumamid.

7. Stabilizačný prostriedok podľa nároku 1 až 6, v y z n a - č e n ý t ý m, že uvedený prášok má veľkosť častíc menšiu ako 500  $\mu\text{m}$ , s výhodou menšiu ako 200  $\mu\text{m}$ .

8. Stabilizačný prostriedok podľa nároku 1 až 7, v y z n a - č e n ý t ý m, že uvedený prášok má veľkosť častíc spadajúcu do rozsahu veľkosti častíc prísad tvoriacich stabilizačný prostriedok.

9. Stabilizačný prostriedok podľa nároku 8, v y z n a č e n ý t ý m, že ako ďalšia uvedená prísada je vybraný síran a/alebo uhličitan horečnatý a/alebo hlinitý, hydrotalkit, alebo stea- ran vápenatý a/alebo barnatý a veľkosti častíc týchto prísad a surového nečisteného produktu sú rovnaké a menšie ako 100  $\mu\text{m}$ .

10. Stabilizačný prostriedok podľa nároku 1 až 9, v y z n a - č e n ý t ý m, že prášok sa získava zo surového produktu, ktorý je pri 20°C pevný a nečistený, použitím aspoň jednej z nasledujúcich techník:

- zrážanie z rozpúšťadla
- kryogenické mletie
- sušenie rozprašovaním v studenom protiprúdnom alebo súprúdnom prúde.

11. Tvarovaný výrobok získaný s použitím stabilizačného prost- riedku podľa nároku 1 až 10.