



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

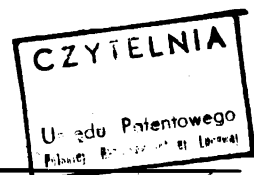
Zgłoszono: 80 10 11 (P. 235001)

Pierwszeństwo: 79 10 13 dla zastrz. 2, 3, 4  
Republika Federalna  
Niemiec  
80 06 16 dla zastrz. 1, 5, 6  
Austria

Zgłoszenie ogłoszono: 81 07 10

Opis patentowy opublikowano: 1985 11 30

Int. Cl<sup>3</sup> C08L 27/06  
C08K 3/34  
C08K 5/09  
C08K 5/10  
C08K 5/38



Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Neynaber Chemie GmbH, Loxstedt (Republika  
Federalna Niemiec)

### **Środek do stabilizacji tłoczyw z polichlorku winylu**

**1**

Przedmiotem omawianego wynalazku jest środek do stabilizacji tłoczyw z polichlorku winylu albo polimerów mieszanych zawierających głównie chlorek winylu.

Przy wytwarzaniu przedmiotów z polichlorku winylu jako stabilizatory w praktyce stosuje się przeważnie związki ołowiu, cyny, baru albo kadmu. Te stabilizatory na bazie metali ciężkich wykazują w praktyce zadowalające działanie, jednak odnośnie stosowania ich zachodzą pewne obawy, zwłaszcza pod względem fizjologii pracy. Z tego względu już od długiego czasu prowadzone są badania mające na celu zastąpienie stosowanych stabilizatorów na bazie metali ciężkich przez mniej niebezpieczną substancję.

W związku z tym proponowano już, aby zamiast stabilizatorów na bazie metali ciężkich stosować mydła lekkich metali ziem alkalicznych, zwłaszcza mydła wapniowe, które ewentualnie uzupełnia się kostabilizatorami jak stearynianem cynkowym, związkami iminowymi albo związkami epoksydowymi.

Efekt stabilizacji uzyskany przy użyciu mydeł wapniowych jest mniejszy w porównaniu z efektem przy zastosowaniu związków metali ciężkich. Przedmioty wytworzone przy zastosowaniu układu stabilizującego na bazie mydeł wapniowych wykazują często ciemne zabarwienie i posiadają nieznaczna stabilność szczątkową. Na skutek tego

**2**

zakres stosowania takich układów stabilizujących jest znacznie ograniczony.

W opisie patentowym RFN nr DE-OS 26 42 509 podana jest mieszanina stabilizatorów, która obok stearynianu wapniowego i/albo stearynianu cynkowego zawiera częściowy ester pentaerytrytu z kwasem tłuszczowym o 12—22 atomach węgla, węglowodór typu wosku i/albo wolny kwas tłuszczowy o 12—22 atomach węgla, jak również antyutleniacz. Jednak pożądanego działania równoważnego z układami stabilizującymi na bazie związków metali ciężkich nie uzyskuje się tu.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. 4 000 100 do układu stabilizujących żywice na bazie polichlorku winylu stosuje się tak zwany nieaktywowany zeolit A. Podstawą teorii tego opisu jest uznanie, że przez wyrobienie określonego, zawierającego wodę typu zeolitu do układu stabilizującego można uzyskać synergetyczny wzrost działania odnośnie ochrony przed działaniem ciepła i światła. Proponowane tu zeolity obejmują typy 3A, 4A i 5A. Należy je stosować w połączeniu z dowolnymi nieorganicznymi, metaloorganicznymi lub organicznymi stabilizatorami względnie składnikami stabilizatora.

Zadaniem omawianego wynalazku jest polepszenie stabilizacji polichlorku winylu uzyskiwanej za pomocą mieszaniny na bazie mydeł wapniowych i ewentualnie cynkowych, aby bez jednoczesnego stosowania związków ołowiu, cyny, ba-

ru albo kadmu umożliwić wytwarzanie jasno pigmentowanych albo białych przedmiotów z polichlorku winylu o zadawalającej stabilności rezerwowej. Niespodziewanie stwierdzono, że pożądanego celu osiąga się przez wybór i połączenie większej liczby określonych składników, włączając wybór określonego glinokrzemianu sodowego typu zeolitu.

Przedmiotem wynalazku jest środek do stabilizacji tłoczzyw z polichlorku winylu o składzie.

- a) 4—100 części wagowych syntetycznego, krystalicznego, zawierającego 13—25% wagowych związanej wody, subtelnie rozdrobnionego glinokrzemianu sodowego, który w bezwodnej postaci posiada skład  $0,7-1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3-2,4 \text{ SiO}_2$ ,
- b) 1—30 części wagowych soli wapniowej kwasów tłuszczowych o 8—22 atomach węgla,
- c) 1—10 części wagowych soli cynkowej kwasów tłuszczowych o 8—22 atomach węgla,
- d) 4—40 części wagowych częściowych estrów kwasów tłuszczowych o 8—22 atomach węgla i polioli o 2—6 atomach węgla i 2—6 grupach hydroksylowych, które na cząsteczkę zawierają przeciętnie co najmniej jedną wolną grupę hydroksylową polioli,
- e) 2—20 części wagowych estru kwasu tioglikolowego i polioli o 2—6 grupach hydroksylowych i/lub estru kwasu tioglikolowego z monofunkcyjnymi alkoholami o 8—22 atomach węgla.

Składnik a) w mieszaninie występuje o uziarnieniu  $0,1-20 \mu\text{m}$  i może nim być zeolit 4A o zawartości wody 18—25% wagowych. Składnik d) składa się z częściowego estru o liczbie hydroksylowej 140—580, zwłaszcza 170—540 i liczbie kwasowej szczególnie poniżej 15 zwłaszcza 8, a składnikiem c) jest tioglikolan alifatycznych, prostych lub rozgałęzionych monoalkoholi i/lub mono- i/lub dwutioglikolany polioli o 2—6 atomach węgla i 2—6 grupach hydroksylowych.

Środek według wynalazku zawiera jako składnik d) częściowy ester pentaerytrytu i kwasów tłuszczowych o 8—22 atomach węgla o stosunku molowym pentaerytrytu do kwasu tłuszczowego 1:1—1:2, a jako składnik e) ester kwasu tioglikolowego i monofunkcyjnego alkoholu o 8—18 atomach węgla, monoester kwasu tioglikolowego i alifatycznych dioli o 2—6 atomach węgla albo monoester kwasu tioglikolowego i gliceryny.

W przypadku wyżej określonych syntetycznych, krystalicznych glinokrzemianów sodowych chodzi o w zasadzie znane zeolity typu NaA, które posiadają przeciętnie czynną średnicę porów 4 nm i z tego powodu określane są także jako zeolity 4A. Tego rodzaju glinokrzemiany sodowe można wytwarzać znanymi metodami. Odpowiednie sposoby syntezy podane są między innymi w opisie patentowym RFN nr DE-OS 24 12 837. Dalsze szczegóły odnośnie jakości i wytwarzania tych glinokrzemianów sodowych podane są przykładowo w opisach patentowych RFN nr DE-OS 26 51 485, 26 51 445, 26 51 436, 26 51 419, 26 51 420 i 26 51 437 oraz w opisie patentowym St. Zjedn. Am. 3 112 176.

Powstające przy wytwarzaniu przez wytrąca-

nie bezpostaciowe, subtelnie rozdrobnione glinokrzemiany sodowe przeprowadza się w stan krystaliczny przez ogrzewanie w temperaturze 50—200°C. Następnie krystaliczny glinokrzemian sodowy oddziela się od pozostałego roztworu wodnego przez filtrację i suszy go z reguły w temperaturze 50—200°C, aż wykaże zawartość wody 13—25% wagowych. Przedstawione na przykład w opisie patentowym RFN nr DE-OS 24 12 837 i stosowane zgodnie z tym wynalazkiem krystaliczne produkty wykazują uziarnienie  $0,1-50 \mu\text{m}$ .

Do przeprowadzenia procesu sposobem według wynalazku stosuje się korzystnie glinokrzemiany sodowe o uziarnieniu  $0,1-20 \mu\text{m}$ . Określana w temperaturze 22°C zdolność wiązania wapnia przez glinokrzemiany sodowe wynosi co najmniej 50 mg CaO/g bezwodnej substancji czynnej i może osiągnąć wartość około 200 mg CaO/g substancji czynnej.

Korzystnie ta zdolność wiązania wapnia leży w zakresie 100—200 mg CaO/g substancji czynnej i przy tym zwykle w zakresie powyżej 150 mg CaO/g. Szczegóły oznaczania zdolności wiązania wapnia przedstawione są w cytowanym opisie patentowym RFN nr DE-OS 24 12 837 jak również w następujących danych wytwarzania odpowiednich glinokrzemianów sodowych.

W korzystnym zestawie środka do stabilizacji według wynalazku stosuje się także glinokrzemiany sodowe o zaokrąglonych wierzchołkach i krawędziach. W celu wytworzenia takich zeolitów stosuje się korzystnie wsad o składzie molowym takim jak  $2,5-6,0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5-5,0 \text{ SiO}_2 \cdot 60-200 \text{ H}_2\text{O}$ . Wsad ten doprowadza się do krystalizacji w zwykły sposób, a najkorzystniej tak, że ogrzewa się go, przy mieszaniu, co najmniej przez 30 minut w temperaturze 70—120°C, zwłaszcza 80—95°C. Krystaliczny produkt wyodrębnia się w prosty sposób, przez oddzielenie fazy ciekłej, ewentualnie przemycia wodą i potem suszy.

Do środka do stabilizacji według wynalazku stosuje się ewentualnie także takie subtelnie rozdrobnione, nierozpuszczalne w wodzie glinokrzemiany sodowe, które wytrącano i krystalizowano w obecności rozpuszczalnych w wodzie nieorganicznych albo organicznych dyspergatorów. Jako rozpuszczalne w wodzie organiczne dyspergatory nadają się substancje powierzchniowo czynne, aromatyczne kwasy sulfonowe nie będące typem substancji powierzchniowo czynnych oraz związki o zdolności kompleksowania wobec wapnia.

Wymienione dyspergatory wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej w dowolny sposób, przed albo w czasie strącania, przy czym występują one ewentualnie na przykład jako roztwór albo rozpuszcza się je w roztworze glinianu i/lub krzemianu. Dyspergatory stosuje się w ilości co najmniej 0,05% wagowych, zwłaszcza 0,1—5% wagowych, w odniesieniu do całkowitej mieszaniny reakcyjnej.

W celu krystalizacji strącony produkt ogrzewa się przez 0,5—24 godzin w temperaturze 50—200°C. Z licznych odpowiednich dyspergatorów stosuje się przykładowo sól sodową siarczanowaną oksyety-

lenowanego alkoholu laurylowego poliakrylan sodowy oraz 1-hydroksyetano-1,1-dwufosfonian sodowy.

Odpowiednie dla środka do stabilizacji według wynalazku glinokrzemiany sodowe typu NaA zawierają 13—25% wagowych związanej wody, przy czym korzystnie stosuje się produkty zawierające 18—25% wagowych wody.

Stosowane w składzie środka do stabilizacji według wynalazku sole wapniowe i cynkowe kwasów tłuszczowych korzystnie pochodzą od kwasów tłuszczowych jak kwasu kaprylowego, kaprynowego laurynowego, mirystynowego, palmitynowego i stearynowego. Stosuje się zarówno sole poszczególnych kwasów tłuszczowych jak też sole mieszanin kwasów tłuszczowych, jakie szczególnie uzyskuje się z naturalnych tłuszczów i olejów, korzystnie sole wapniowe i cynkowe kwasu palmitynowego i kwasu stearynowego.

Częściowe estry polioli, składnika d) wytwarza się w znany sposób przez estryfikację polioli o 2—6 atomach węgla i 2—6 grupach hydroksylowych kwasami tłuszczowymi o łańcuchu zawierającym 8—22 atomów węgla, przy czym ewentualnie stosuje się zwykle katalizatory estryfikacji. Polioli i kwas tłuszczowy poddaje się reakcji w stosunku molowym 1:1—1:(n-1), przy czym n oznacza liczbę grup hydroksylowych polioli. Korzystnie poddaje się reakcji składniki w takich ilościach, że tworzą się estry częściowe o liczbie hydroksylowej 140—580, zwłaszcza 170—540.

Produkt reakcji, stanowiący każdorazowo mieszaninę różnych estrów, powinien wykazywać liczbę kwasową poniżej 15, zwłaszcza poniżej 8. Odpowiednimi polioli są 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-heksanodiol, 2,2-dwumetylo-1,3-propanodiol, gliceryna, trójmetyloetan, trójmetylopropan, pentaerytryt, erytryt, mannit oraz sorbit.

Szczególnie korzystne poliole posiadają 3—6 grup hydroksylowych, a zwłaszcza 3 albo 4 grupy hydroksylowe. Najkorzystniej stosuje się glicerynę i pentaerytryt. Odpowiednimi kwasami tłuszczowymi są przykładowo kwas kaprylowy, kaprynowy, laurynowy, mirystynowy, palmitynowy, stearynowy i behenowy. Stosuje się ewentualnie także syntetyczne kwasy tłuszczowe o podanej długości łańcucha jak kwas montanowy albo nienasycone kwasy jak kwas olejowy i linolenowy, albo także podstawione kwasy tłuszczowe, zwłaszcza hydroksylowane kwasy tłuszczowe, jak kwas 12-hydroksystearynowy. Ze względów praktycznych najczęściej stosuje się mieszaniny kwasów tłuszczowych, jakie otrzymuje się z naturalnych tłuszczów i olejów. Składnik d) może oczywiście stanowić także mieszaninę wymienionych wyżej estrów częściowych.

Szczególnie korzystnymi związkami jako składnikami d) są estry częściowe polioli o 3—6 grupach hydroksylowych, szczególnie o 3 albo 4 grupach hydroksylowych, i wymienionych kwasów tłuszczowych, które posiadają przeciętnie 2—3 wolnych grup hydroksylowych.

Jako składnik e) środka do stabilizacji według

wynalazku wchodzi w rachubę estry kwasu tioglikolowego i alifatycznych polioli o 2—6 grupach hydroksylowych. Poliole te zawierają korzystnie 2—36 atomów węgla, zwłaszcza 2—18 atomów węgla. Przykładami takich polioli są 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-heksanodiol, 2,2-dwumetylo-1,3-propanodiol, gliceryna, trójmetyloetan, trójmetylopropan, pentaerytryt, mannit i sorbit. Właściwe są zwłaszcza także poliole o wyższej liczbie węgli z wymienionego zakresu, np. 8—18 atomach węgla.

W tej formie wykonania korzystnie są poliole o 2—4 grupach hydroksylowych, a zwłaszcza 1,2-etanodiol, gliceryna i/lub pentaerytryt.

Szczególnie właściwe są dalej  $\alpha,\omega$ -alkanodiole o 8—18 atomach węgla jak dekanodiol-1,10, dekanodiol-1,12 i oktadekanodiol-1,18. Właściwe są dalej diole, zwłaszcza poliole, które można między innymi wytwarzać na drodze hydrolizy długołańcuchowych epoksyalkanoli. Chodzi tu o poliole z sąsiadującymi grupami OH, które mogą być na łańcuchu lub nie na przykład, oktanodiol-1,2,2, dekanodiol-1,2, tetradekandiol-1,2, oktadekanodiol-1,2, mieszaniny alkanodiolu z sąsiadującymi grupami OH bez tych grup na końcu łańcucha o długości łańcucha  $C_{12}$  albo  $C_{14}$  oraz o długości łańcucha w zakresie  $C_{11}$ — $C_{14}$ ,  $C_{14}$ — $C_{16}$  i  $C_{15}$ — $C_{18}$ .

Przy stosowaniu estrów kwasu tioglikolowego chodzi o produkty otrzymywane w ten sposób, że określonego rodzaju polioli poddaje się w zwykły sposób reakcji z kwasem tioglikolowym w stosunku 1:1—1:n, przy czym n oznacza liczbę grup hydroksylowych polioli. Przy tym wszystkie grupy hydroksylowe polioli mogą być zestryfikowane kwasem tioglikolowym. Korzystnie do sposobu według wynalazku stosuje się także estry kwasu tioglikolowego, które przeciętnie na mol polioli wykazują najwyżej trzy grupy kwasu tioglikolowego, a zwłaszcza jedną albo maksymalnie dwie grupy kwasu tioglikolowego.

W przypadku stosowania jako składnika e) estrów kwasu tioglikolowego i monofunkcyjnych alkoholi, komponentem alkoholowym tych estrów jest alifatyczny prosty albo rozgałęziony, pierwszorzędowy, drugorzędowy albo trzeciorzędowy alkohol o 8—22 atomach węgla, na przykład n-oktanol, n-dodekanol, n-heksandekanol, n-oktadekanol, a zwłaszcza 2-etyloheksanol. Składnik e) w najprostszym przypadku składa się z określonego estru kwasu tioglikolowego i polioli albo estru kwasu tioglikolowego i monofunkcyjnego alkoholu. Można też stosować dowolne mieszaniny tych grup substancji, przy czym składniki mogą znowu stanowić mieszaniny substancji.

W korzystnej postaci środka do stabilizacji według wynalazku do tłoczyw na bazie polichloroku winylu jako składnik d) wrabia się ester częściowy pentaerytrytu i kwasów tłuszczowych o 8—22 atomach węgla o stosunku molowym pentaerytrytu do kwasów tłuszczowych 1:1—1:2, a jako składnik e) ester kwasu tioglikolowego i monofunkcyjnego alkoholu o 8—18 atomach węgla, monoester kwasu tioglikolowego i alifatycznych dioli o 2—6

atomach węgla albo monoester kwasu tioglikolowego i gliceryny.

Środek do stabilizacji według wynalazku można dalej modyfikować dalszymi znanymi kostabilizatorami i substancjami pomocniczymi, zależnie od celu, do jakiego mają służyć stabilizowane tłoczywa z polichloru winylu. Takie w zasadzie znane substancje dodatkowe stosuje się w zwykłej ilości na przykład w ilości 0,1—20 części wagowych na 100 części wagowych żywicy z polichloru winylu.

Przy stabilizowaniu tłoczyw przeznaczonych do wytwarzania rur i profili metodą wytłaczania, na 100 części wagowych polichloru winylu wrabia się np. z mieszaniną stabilizatorów 0,5—1 część wagową parafiny o temperaturze topnienia 50—100°C i/albo kwasów tłuszczowych o 8—22 atomach węgla, przy czym jako kwasy tłuszczowe wchodzi znów w rachubę wymienione wyżej.

Do tłoczyw z polichloru winylu przeznaczonych do wytwarzania pustych brył metodą wytłaczania z rozdmuchem, na 100 części wagowych polichloru winylu wrabia się dodatkowo np. 0,5—5 części wagowych epoksydowanego oleju sojowego oraz 0,1—8 części wagowych wysokocząsteczkowego estru typu wosku.

Jako wysokocząsteczkowe estry typu wosku wchodzi w rachubę woski kompleksowe złożone z a) alifatycznych, cykloalifatycznych i/albo aromatycznych kwasów dwukarboksylowych o 2—22 atomach węgla w cząsteczce, b) alifatycznych polioli o 2—8, grupach hydroksylowych oraz c) alifatycznych kwasów monokarboksylowych o 12—30 atomach węgla w cząsteczce, w których stosunek molowy substancji wymienionych pod a), b) i c) wynosi około  $n-1:n:m-2/n-1/$ , przy czym  $n$  oznacza liczbę całą 2—11, zaś  $m$  oznacza funkcjonalność polioli. Te estry mieszane wykazują liczby hydroksylowe i kwasowe w zakresie 0 do około 15. Wytwarza się je znanymi metodami, na przykład podanymi w opisie patentowym RFN nr DE-PS 19 07 768. Przeważnie stosuje się estry kompleksowe złożone z kwasu adypinowego, pentaerytrytu i kwasu stearynowego w wyżej podanym stosunku molowym, przy czym  $n$  oznacza liczbę całą 2—8.

Do tłoczyw z polichloru winylu przeznaczonych do wytwarzania folii metodą kalandrowania, na 100 części wagowych polichloru winylu wrabia się np. dodatkowo 0,5—5 części wagowych epoksydowanego oleju sojowego, 0,1—1 część wagowej określonego wyżej wysokocząsteczkowego estru typu wosku oraz 0,2—0,5 części wagowej  $\alpha$ -fenyloindolu albo benzollostearoilometanu, jako kostabilizatorów. Zresztą całkowicie wystarczającą stabilizację uzyskuje się tu przez użycie na 100 części wagowych polichloru winylu 0,05—0,2 części wagowej mydeł wapniowych i 0,1—0,2 części wagowej mydeł cynkowych.

Środek do stabilizacji według wynalazku stosowany do tłoczyw przeznaczonych do wytwarzania rur i profili metodą wytłaczania, na 100 części wagowych polichloru winylu wrabia się

a) 1—2 części wagowych glinokrzemianu sodowego,

- b) 0,8—1,2 części wagowych soli wapniowych kwasów tłuszczowych,
- c) 0,1—0,4 części wagowej soli cynkowych kwasów tłuszczowych,
- d) 0,3—0,5 części wagowej częściowego estru pentaerytrytu i kwasów tłuszczowych,
- e) 0,2—0,5 części wagowej estru kwasu tioglikolowego,
- f) 0,5—1 części wagowej parafiny i/albo kwasu tłuszczowego.

Środek do stabilizacji według wynalazku wytwarza się przez proste, mechaniczne wymieszanie składników w konwencjonalnych mieszarkach. W procesie wytwarzania otrzymuje się je w postaci nie palących produktów o bardzo dużym kącie nasypowym.

Środek według wynalazku stosuje się do stabilizacji polichloru winylu albo polimerów mieszanych z przeważającą zawartością chloru winylu. Polimery te wytwarza się drogą polimeryzacji suspensyjnej albo blokowej, a ich wartość  $K$  wynosi około 35—80. W ramy omawianego wynalazku wchodzi stabilizacja mieszanin żywic zawierających przeważnie polimery na bazie chloru winylu.

Tłoczywa z polichloru winylu stabilizowane środkiem według wynalazku stosuje się przede wszystkim do wytwarzania rur i profili metodą wytłaczania, do wytwarzania pustych brył opakowaniowych oraz do wytwarzania walcowanych folii.

Właściwości przetwórcze tłoczyw z polichloru winylu, stabilizowanych środkiem według wynalazku, są całkowicie porównywalne z właściwościami tłoczyw z polichloru winylu stabilizowanych stabilizatorami na bazie metali ciężkich. Odnosi się to zwłaszcza do zabarwienia początkowego, stabilności początkowej oraz stabilności szczątkowej tłoczyw.

Z tego względu mieszanina stabilizatorów według wynalazku stanowi pełnowartościowy materiał zastępczy dla stosowanych dotychczas mieszanin stabilizatorów na bazie metali ciężkich. A zatem mieszanina według wynalazku stanowi znaczny postęp w dziedzinie fizjologii pracy.

Poniżej przedstawione są przykłady wytwarzania odpowiednich glinokrzemianów sodowych.

W naczyniu o pojemności 15 litrów, przy silnym mieszaniu za pomocą mieszadła z tarczą dyspergującą o 3000 obrotów/minutę, roztwór glinianu zadaje się roztworem krzemianu. Obydwa roztwory wykazują temperaturę pokojową. Przy egzotermicznej reakcji, jako pierwotny produkt wytrącenia tworzy się rentgenograficznie bezpostaciowy glinokrzemian sodowy. Po 10-minutowym mieszaniu zawieszinę strąconego produktu kieruje się do krystalizatora, gdzie pozostaje przez 6 godzin w temperaturze 90°C, przy mieszaniu z szybkością 250 obrotów/minutę, w celu krystalizacji.

Breję krystaliczną odsacza się pod zmniejszonym ciśnieniem od ługu, pozostałość filtracyjną przemycza odmineralizowaną wodą tak długo, aż przepływca wykaże pH około 10, a następnie suszy. Zawartość wody oznacza się przez jednogodzinne ogrzewanie w temperaturze 800°C wysu-

szonemu wstępnie produktu. Glinokrzemiany sodowe, przemyte do pH około 10 względnie zobojętnione i potem wysuszone, mięle się następnie w młynie kulowym. Rozdział uziarnienia oznacza się za pomocą wagi sedymentacyjnej.

Zdolność wiązania wapnia przez glinokrzemiany oznacza się w sposób następujący:

1 litr wodnego roztworu zawierającego 0,594 g  $\text{CaCl}_2$ , co równa się 300 mg  $\text{CaO}$ /litr, czyli twardości 30°, i wykazującego pH 10, które ustawiono rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego, zadaje się 1 g glinokrzemianu, w odniesieniu do substancji czynnej. Następnie miesza się zawieszynę energicznie przez 15 minut w temperaturze 22°C (−2°C). Po odsączeniu glinokrzemianu oznacza się w przesączu twardość szczątkową x. Z tego według wzoru  $(30-x) \cdot 10$ , oblicza się zdolność wiązania wapnia w mg  $\text{CaO}$ /g substancji czynnej.

Jeżeli zdolność wiązania wapnia oznacza się w wyższych temperaturach, na przykład w temperaturze 60°C, wówczas uzyskuje się lepsze wartości niż w temperaturze 22°C.

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego A:

Strącanie: 2,985 kg roztworu glinianu o składzie: 17,7%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 15,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 66,6%  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,15 kg sody kaustycznej, 9,420 kg wody, 2,445 kg 25,8% roztworu krzemianu sodowego o składzie 1  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6,0 \text{ SiO}_2$ , świeżo wytworzonego z handlowego szkła wodnego i łatwo rozpuszczalnego w alkaliach kwasu krzemowego.

Krystalizacja: 6 godzin, w temperaturze 90°C.

Suszenie: 24 godziny w temperaturze 100°C.

Skład: 0,9  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$  (= 21,6%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Stopień krystalizacji: całkowicie krystaliczny.

Zdolność wiązania wapnia: 170 mg  $\text{CaO}$ /g substancji czynnej.

Oznaczanie rozdziału uziarnienia za pomocą analizy sedymentacyjnej wykazuje maksimum uziarnienia 3–6  $\mu\text{m}$ .

Glinokrzemian sodowy A wykazuje na dyfraktogramie Röntgena następujące linie interferencyjne: wartości d, otrzymane przy promieniowaniu Cu-K $\alpha$

|                              |
|------------------------------|
| 12,4 $\times 10^{-1}$ nm     |
| 8,6 $\times 10^{-1}$ nm      |
| 7,0 $\times 10^{-1}$ nm      |
| 4,1 $\times 10^{-1}$ nm      |
| 3,68 (+) $\times 10^{-1}$ nm |
| 3,38 (+) $\times 10^{-1}$ nm |
| 3,26 (+) $\times 10^{-1}$ nm |
| 2,96 (+) $\times 10^{-1}$ nm |
| 2,73 (+) $\times 10^{-1}$ nm |
| 2,60 (+) $\times 10^{-1}$ nm |

Całkiem możliwe, że w dyfraktogramie Röntgena występują nie wszystkie te linie interferencyjne, zwłaszcza, gdy glinokrzemiany są niecałkowicie krystaliczne. Z tego względu najważniejsze dla charakterystyki tych typów wartości d oznaczone są (+).

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego B:

Wszystkie procenty podane są jako procenty wagowe.

Strącanie: 7,63 kg roztworu glinianu o składzie: 13,2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 8,0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 78,8%  $\text{H}_2\text{O}$   
2,37 kg roztworu krzemianu sodowego o składzie:

8,0%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 26,9%  $\text{SiO}_2$ , 65,1%  $\text{H}_2\text{O}$

Stosunek wsadu w molach: 3,24  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,78  $\text{SiO}_2$ , 70,3  $\text{H}_2\text{O}$

Krystalizacja: 6 godzin, w temperaturze 90°C

Suszenie: 24 godziny, w temperaturze 100°C

Skład wysuszonego produktu:

0,99  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,00 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,83 \text{ SiO}_2 \cdot 4,0 \text{ H}_2\text{O}$  (= 20,9%  $\text{H}_2\text{O}$ )

Postać krystaliczna: regularna z silnie zaokrąglonymi wierzchołkami i krawędziami

Przeciętna średnica cząstek: 5,4  $\mu\text{m}$

Zdolność wiązania wapnia: 172 mg  $\text{CaO}$ /g substancji czynnej.

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego C:

Wszystkie procenty podane są jako procenty wagowe.

Strącanie: 12,15 kg roztworu glinianu o składzie: 14,5%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 80,1%  $\text{H}_2\text{O}$   
2,37 kg roztworu krzemianu sodowego o składzie:

8,0%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 26,9%  $\text{SiO}_2$ , 65,1%  $\text{H}_2\text{O}$

Stosunek wsadu w molach: 5,0  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,0  $\text{SiO}_2$ , 100  $\text{H}_2\text{O}$

Krystalizacja: 1 godzina, w temperaturze 90°C

Suszenie: rozpylanie na gorąco zawiesziny przemietego produktu o pH 10 w temperaturze 295°C;

zawartość substancji stałej w zawieszynie 46%

Skład wysuszonego produktu:

0,96  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,96 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

Postać krystaliczna: regularna z silnie zaokrąglonymi wierzchołkami i krawędziami; zawartość

wody: 20,5%

Przeciętna średnica cząstek: 5,4  $\mu\text{m}$

Zdolność wiązania wapnia: 172 mg  $\text{CaO}$ /g substancji czynnej.

Przykłady. W przykładach I–III badano skuteczność środków do stabilizacji za pomocą „statycznej termostabilności” walcowanych próbek. W tym celu tłoczywa z polichlorku winylu zawierające środek przerabiano przez 5 minut na walcach laboratoryjnej o wymiarach 450  $\times$  220 mm, firmy Berstorff, przy temperaturze współbieżnych walców 170°C i 12,5 obrotach/minutę. Otrzymaną folię o grubości około 0,5 mm pocięto na kwadratowe próbki o długości boku 10 mm, które następnie umieszczono w suszarce z sześcioma obracającymi się półkami, firmy Heraeus FT 420 R, w temperaturze 180°. Co 15 minut wyjmowano próbki i oceniano ich zmianę barwy.

W tablicach II, IV oraz V podane jest w pierwszym rzędzie zabarwienie początkowe w zależności od użytej mieszaniny stabilizatorów, a potem czas, po upływie którego test zakończono ze względu na zbyt silne zabarwienie, co oznacza granicę skuteczności stabilizatora.

Przykład I. Tłoczywa z polichlorku winy-

Tablica I

| Składnik                                    | Tłoczywo z polichloroku winylu |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
|                                             | A                              | B    | C    | D    | E    | F    |
| Polichlorek winylu suspenyjny, wartość K 65 | 100                            | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| Glinokrzemian sodowy <sup>1)</sup>          | 2,0                            | 2,0  | 2,0  | —    | —    | —    |
| Stearynian wapniowy                         | 1,0                            | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  |
| Stearynian cynkowy                          | 0,3                            | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  |
| Stearynian pentaerytrytu <sup>2)</sup>      | 0,3                            | —    | 0,3  | 0,3  | 0,3  | —    |
| Ester typu wosku, palmitynian cetylu        | —                              | 0,3  | —    | —    | —    | —    |
| Tioglikolan 2-etyloheksylu                  | 0,3                            | 0,3  | —    | 0,3  | —    | —    |
| Parafina o temperaturze topnienia 71°C      | 0,75                           | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 |

<sup>1)</sup> syntetyczny zeolit Na;  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 0,9 : 1 : 2,04$ ; zawartość wody: 21,6% wagowych; maksimum uziarnienia: 3–6  $\mu\text{m}$

<sup>2)</sup> stosunek molowy pentaerytrytu do kwasu stearynowego = 1 : 1,5; liczba hydroksylowa: 212

lu A—F, których składy podane są w tablicy I, badano wyżej podaną metodą.

W przypadku składu A chodzi o stabilizowane środkiem według wynalazku tłoczywo z polichloroku winylu, które nadaje się zwłaszcza do wytwarzania rur i profili metodą wytłaczania. Składy B—F przedstawiają tłoczywa porównawcze, które otrzymano ze składu A przez wyeliminowanie albo wymianę poszczególnych składników.

Znalezione wartości „statycznej termostabilności” podane są w tablicy II.

Tablica II

| Tłoczywo | Zabarwienie początkowe | Granica skuteczności stabilizatora (minuty) |
|----------|------------------------|---------------------------------------------|
| A        | białe                  | 135                                         |
| B        | białe                  | 105                                         |
| C        | czerwonawe             | 120                                         |
| D        | białe                  | 45                                          |
| E        | czerwonawe             | 45                                          |
| F        | czerwonawe             | 30                                          |

Przykład II. Tłoczywa z polichloroku winylu G—L o składach podanych w tablicy III badano według podanej wyżej metody.

W przypadku składu G chodzi o stabilizowane środkiem według wynalazku tłoczywo z polichloroku winylu, które odpowiednie jest do wytwarzania materiałów opakowaniowych, zwłaszcza do wytwarzania butelek metodą wytłaczania z rozdmuchem. Pod H—L podane są tłoczywa porównawcze, otrzymane z receptury G przez wyeliminowanie lub wymianę poszczególnych składników.

Znalezione w tym szeregu doświadczeń wartości „statycznej termostabilności” przedstawione są w tablicy IV.

Przykład III. Tłoczywa N — S otrzymano w ten sposób, że do części tłoczywa M z polichloroku winylu o składzie

100 części wagowych polichloroku winylu suspenyjnego o wartości K 60

0,75 części wagowej stearynianu wapniowego

0,25 części wagowej stearynianu cynkowego

0,3 części wagowej stearynianu pentaerytrytu o stosunku molowym pentaerytrytu do kwasu stearynowego = 1:1,5 i liczbie hydroksylowej 212

0,3 części wagowej tioglikolanu 2-etyloheksylu  
0,75 części wagowej parafiny o temperaturze topnienia 71°C

wrobiono następujące zeolity n — s w ilości 1 część wagowa zeolitu na 100 części wagowych polichloroku winylu:

Tablica III

| Składnik                                     | Tłoczywo z polichlorku winylu |     |     |     |     |     |
|----------------------------------------------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                              | G                             | H   | I   | J   | K   | L   |
| Polichlorek winylu suspensyjny, wartość K 60 | 100                           | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Glinokrzemian sodowy <sup>1)</sup>           | 1,0                           | 1,0 | 1,0 | —   | —   | —   |
| Stearynian wapniowy                          | 0,5                           | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Stearynian cynkowy                           | 0,3                           | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Stearynian pentaerytrytu <sup>2)</sup>       | 1,0                           | —   | 1,0 | 1,0 | 1,0 | —   |
| Ester typu wosku, palmitynian cetylu         | —                             | 1,0 | —   | —   | —   | —   |
| Tioglikolan 2-etyloheksylu                   | 0,3                           | 0,3 | —   | 0,3 | —   | —   |
| Epoksydowany olej sojowy <sup>3)</sup>       | 4,0                           | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Ester kompleksowy <sup>4)</sup>              | 0,5                           | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

<sup>1)</sup> syntetyczny zeolit NaA;  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0,9:1:2,04$  zawartość wody 21,6% wagowych; maksimum uziarnienia: 3–6  $\mu\text{m}$

<sup>2)</sup> stosunek molowy pentaerytrytu do kwasu stearynowego = 1:1,5; liczba hydroksylowa: 212

<sup>3)</sup> liczba epoksydowa: 6,3

<sup>4)</sup> kwas adypinowy-pentaerytryt-kwas stearynowy; stosunek molowy 6:7:16  
liczba hydroksylowa około 2; liczba kwasowa około 10

Tablica IV

| Tłoczywo | Zabarwienie początkowe | Granica skuteczności stabilizatora (minuty) |
|----------|------------------------|---------------------------------------------|
| G        | bezbarwne              | 180                                         |
| H        | bezbarwne              | 150                                         |
| I        | czerwonawe             | 180                                         |
| J        | bezbarwne              | 105                                         |
| K        | czerwonawe             | 105                                         |
| L        | czerwonawe             | 60                                          |

n/ syntetyczny, nie aktywowany zeolit Na, typ NaA;

$\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0,99:1:1,83$ ;  
zawartość wody: 20,9%; przeciętna średnica cząstek: 5,4  $\mu$ .

o/ syntetyczny, nie aktywowany zeolit Na, typ NaX;

$\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:2,4 - 2,6$ .

p/ syntetyczny, nie aktywowany zeolit Na, typ NaY;

$\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:4,3$ .

<sup>35</sup> q/ syntetyczny, nie aktywowany zeolit K, typ KA:  $\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:2$ .

r/ syntetyczny, nie aktywowany zeolit Ca, typ CaY; wytworzony z zeolitu n/ przez wymianę jonową z chlorkiem wapniowym.

<sup>40</sup> s/ syntetyczny, nie aktywowany glinokrzemian sodowy, bezpostaciowy;  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:2$ .

Tłoczywo N stabilizowano środkiem do stabilizacji według wynalazku, a tłoczywa M oraz P — Q stanowiły składy porównawcze, które otrzymano

<sup>45</sup> przez wyeliminowanie albo wymianę zeolitu n. Tłoczywa M — S badano wyżej podaną metodą na ich „statyczną termostabilność”. Uzyskane wyniki przedstawione są w tablicy V.

Tablica V

| Tłoczywo | Zeolit              | Zabarwienie początkowe | Granica skuteczności stabilizatora (minuty) |
|----------|---------------------|------------------------|---------------------------------------------|
| M        | —                   | białe                  | 45                                          |
| N        | n/ NaA              | biała                  | 90                                          |
| O        | o/ NaX              | lekko żółtawa          | 45                                          |
| P        | p/ NaY              | biała                  | 45                                          |
| Q        | q/ KA               | biała                  | 60                                          |
| R        | r/ CaA              | biała                  | 60                                          |
| S        | s/ Na bezpostaciowy | biała                  | 60                                          |

Przykład IV. W szybkobieżnej mieszarce przerobiono na tłoczywo 100 części wagowych suspensyjnego polichlorku winylu o wartości K 65 z 4,65 częściami wagowymi mieszaniny stabilizatorów o składzie:

- 20 części wagowych syntetycznego, nie aktywowanego zeolitu Na, typ NaA;  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0,99:1:1,83$ ; 20,9%  $\text{H}_2\text{O}$
- 10 części wagowych stearynianu wapniowego
- 3 części wagowe stearynianu cynkowego
- 3 części wagowe stearynianu pentaerytrytu o stosunku molowym pentaerytrytu do kwasu stearynowego 1:1,5 i liczbie hydroksylowej 212
- 3 części wagowe tioglikolanu 2-etyloheksylu
- 7,5 części wagowych parafiny o temperaturze topnienia 71°C.

Do przerobu tłoczywa użyto znajdującą się w handlu wytłaczarkę dwuślimakową CM 55, firmy Cincinnati-Milacron, Wiedeń, o poniższych danych technicznych:

średnica ślimaków: 55/110 mm  
 czynna długość: 1050 mm  
 układ: stożkowy/grzebienny  
 kierunek obrotów: przeciwbieżne, z kierunkiem przepływu materiału do góry.

Przy wytwarzaniu rur z polichlorku winylu o grubości ścianki 5,3 mm i średnicy zewnętrznej 110 mm zachowano następujące warunki:

cylinder: 185/170/135°C  
 zasilanie: 140°C  
 głowica: 190/190°C  
 ustnik: 200°C  
 trzpień: 190°C  
 rdzeń: 140°C  
 liczba obrotów silnika: 2000/minutę  
 liczba obrotów ślimaków: 35/minutę  
 obciążenie silnika: 42—45%  
 wydajność przy całkowicie wypełnionych ślimakach: 157 kg/godzinę.

Otrzymano rury o zabarwieniu białym do karmelowego.

Przykład V. Wytworzono środek do stabilizacji z poniższych składników:

- 10 części wagowych syntetycznego, nie aktywowanego zeolitu Na, typ NaA;  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0,99:1:1,83$ ; 20,9% wagowych  $\text{H}_2\text{O}$
- 2 części wagowe stearynianu wapniowego
- 4 części wagowe 2-etylokapronianu cynkowego
- 20 części wagowych stearynianu pentaerytrytu o stosunku molowym pentaerytrytu do kwasu stearynowego 1:1,5 i liczbie hydroksylowej 212
- 4 części wagowe tioglikolanu 2-etyloheksylu
- 10 części wagowych estru kompleksowego kwasu adypinowego — pentaerytryt — kwas stearynowy w stosunku molowym 6:7:16; liczba hydroksylowa około 2; liczba kwasowa około 10
- 80 części wagowych epoksydowanego oleju sojowego o liczbie epoksydowej 6,3.
- 92 części wagowych suspensyjnego polichlorku winylu o wartości K 60. 8 części wagowych żywicy metakrylan-butadien-styren oraz 7 części wagowych podanego wyżej środka do stabilizacji przerobiono w szybkobieżnej mieszarce na dry-blend o bardzo dużym kącie nasypowym, a następnie na

zwykłej wytłaczarce z rozdmuchem, o średnicy cylindra 40 mm, względnej długości ślimaka 20 D, na butelki o pojemności około 290 ml. W stałych warunkach przerobu z tłoczywa tego otrzymano butelki o dobrej przezroczystości, gładkiej i lustrzanej powierzchni oraz wysokiej udarowości.

Przykład VI. Wytworzono środek do stabilizacji o poniższym składzie:

- 10 części wagowych syntetycznego, nie aktywowanego zeolitu Na, typ NaA;  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0,99:1:1,83$ ; 20% wagowych  $\text{H}_2\text{O}$
- 6 części wagowych stearynianu wapniowego
- 5 części wagowych stearynianu cynkowego
- 24 części wagowych stearynianu pentaerytrytu o stosunku molowym pentaerytrytu do kwasu stearynowego 1:1,5
- 6 części wagowych tioglikolanu 2-etyloheksylu
- 10 części wagowych estru kompleksowego kwasu adypinowego — pentaerytryt — kwas stearynowy o stosunku molowym 6:7:16; liczbie hydroksylowej około 2 i liczbie kwasowej około 10
- 3 części wagowe  $\alpha$ -fenyloindolu
- 40 części wagowych epoksydowanego oleju sojowego o liczbie epoksydowej 6,3.
- 100 części wagowych suspensyjnego polichlorku winylu o wartości K 60 i 7,35 części wagowych środka o podanym wyżej składzie przerobiono w szybkobieżnej mieszarce na tłoczywo. Tłoczywo to poddano plastyfikacji w zwykły sposób, na walcarkę laboratoryjnej o wymiarach 450×220 mm, firmy Berstorff, przy temperaturze walców 170°C i liczbie obrotów 12,5/minutę we współbieżności i rozwałkowano je na przeświecającą folię około 0,5 mm. Folia ta wykazała gładką i lustrzaną powierzchnię.

Przykład VII. W szybkobieżnej mieszarce wytworzono tłoczywo ze 100 części wagowych suspensyjnego polichlorku winylu o wartości K 65 i 4,65 części wagowych środka do stabilizacji o poniższym składzie:

- 20 części wagowych syntetycznego, nie aktywowanego zeolitu Na, typ NaA;  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0,99:1:1,83$ ; 20,9%  $\text{H}_2\text{O}$
- 10 części wagowych stearynianu wapniowego
- 3 części wagowe stearynianu cynkowego
- 2 części wagowe stearynianu gliceryny o stosunku molowym kwasu stearynowego do gliceryny 1,5:1
- 1 część wagowa trójmetylopropanu
- 3 części wagowe monotioglikolanu glikolu etylenowego
- 7,5 części wagowych parafiny o temperaturze topnienia 71°C.

Do przerobu tłoczywa zastosowano znajdującą się w handlu wytłaczarkę dwuślimakową CM 55, firmy Cincinnati-Milacron, Wiedeń, o poniższych danych technicznych:

średnica ślimaków: 55/110 mm  
 czynna długość: 1050 mm  
 układ: stożkowy/grzebienny  
 kierunek obrotów: przeciwbieżne, z kierunkiem przepływu materiału do góry.

Przy wytwarzaniu rur z polichlorku winylu o

grubości ścianki 5,3 mm i średnicy zewnętrznej 110 mm utrzymywano następujące warunki:

|                                                   |                 |
|---------------------------------------------------|-----------------|
| cylinder:                                         | 185/170/135°C   |
| zasilanie:                                        | 140°C           |
| głowica:                                          | 190/190°C       |
| ustnik:                                           | 200°C           |
| trzczeń:                                          | 190°C           |
| rdzeń:                                            | 140°C           |
| liczba obrotów silnika:                           | 2000/minutę     |
| liczba obrotów ślimaków:                          | 35/minutę       |
| obciążenie silnika:                               | 42—45%          |
| wydajność przy całkowicie wypełnionych ślimakach: | 157 kg/godzinę. |

Tak otrzymano rury o zabarwieniu białym do karmelowego.

Przykład VIII. Wytworzono środek do stabilizacji z następujących składników:

- 10 części wagowych syntetycznego, nie aktywowanego zeolitu Na, typ NaA;  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0,99:1:1,83$ , 20,0% wagowych wody
- 2 części wagowe stearynianu wapniowego
- 4 części wagowe 2-etylokapromianu cynkowego
- 20 części wagowych dwu-12-hydroksystearynianu gliceryny
- 4 części wagowe bis-tioglikolanu dekandiolu-1,10
- 10 części wagowych estru kompleksowego kwasu adypinowego — pentaerytrytu — kwasu stearynowego w stosunku molowym 6:7:16, liczba hydroksylowa około 2; liczba kwasowa około 10
- 80 części wagowych epoksydowego oleju sojowego o liczbie epoksydowej 6,3.
- 92 części wagowych suspensyjnego polichlorku winylu o wartości K 60, 8 części wagowych żywicy metakrylan — butadien — styren oraz 7 części wagowych środka o powyższym składzie przerobiono w szybkoobrotowej mieszalce na dry-blend o bardzo dużym kącie nasypowym, a następnie na zwykłej wyciskalce z rozdmuchem, o średnicy cylindra 40 mm i względnej długości ślimaka 20 D, na butelki o pojemności około 290 ml. W stałych warunkach przerobu z tłoczywa tego otrzymano butelki o dobrej przezroczystości, gładkiej i lustrzanej powierzchni oraz wysokiej udarności.

Przykład IX. Wytworzono środek do stabilizacji o następującym składzie:

- 10 części wagowych syntetycznego, nie aktywowanego zeolitu Na, typ NaA;  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0,99:1:1,83$ , 20% wagowych  $\text{H}_2\text{O}$
- 6 części wagowych stearynianu wapniowego
- 5 części wagowych stearynianu cynkowego
- 24 części wagowych laurynianu trójmetylopropianu o stosunku molowym trójmetylopropianu do kwasu laurynowego 1:1,5
- 6 części wagowych tioglikolanu n-oktadecylu
- 10 części wagowych estru kompleksowego kwasu adypinowego — pentaerytrytu — kwasu stearynowego o stosunku molowym 6:7:16, liczbie hydroksylowej około 2 i liczbie kwasowej około 10
- 3 części wagowe  $\alpha$ -fenyloindolu
- 40 części wagowych epoksydowanego oleju sojowego o liczbie epoksydowej 6,3.
- 100 części wagowych suspensyjnego polichlorku

winyli o wartości K 60 oraz 7,35 części wagowych powyższej mieszaniny przerobiono w szybkoobrotowej mieszalce na tłoczywo. Następnie tłoczywo to splastyfikowano w zwykły sposób, na walcach laboratoryjnej w wymiarach 450×220 mm, firmy Berstorff, przy temperaturze walców 170°C i liczbie obrotów 12,5/minutę we współbieżności i rozwałcowano je na przeświecającą folię o grubości około 0,5 mm. Folia ta wykazywała gładką i lustrzaną powierzchnię.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do stabilizacji tłoczyw z polichlorku winylu, **znamienny tym**, że składa się z:
  - a/ 4—100 części wagowych syntetycznego, krystalicznego, zawierającego 13—25% wagowych związanej wody, subtelnie rozdrobnionego glinokrzemianu sodowego, który w bezwodnej postaci posiada skład 0,7—1,1  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:1,3—2,4 \text{ SiO}_2$ ,
  - b/ 1—30 części wagowych soli wapniowej kwasów tłuszczowych o 8—22 atomach węgla,
  - c/ 1—10 części wagowych soli cynkowej kwasów tłuszczowych o 8—22 atomach węgla,
  - d/ 4—40 części wagowych częściowych estrów polioli o 2—6 atomach węgla i 2—6 grupach hydroksylowych i kwasów tłuszczowych o 8—22 atomach węgla, które na cząsteczkę zawierają przeciętnie co najmniej jedną wolną grupę hydroksylową polioli,
  - e/ 2—20 części wagowych estru kwasu tioglikolowego i polioli o 2—6 grupach hydroksylowych i/ albo estru kwasu tioglikolowego i monofunkcyjnych alkoholi o 8—22 atomach węgla.
2. Środek do stabilizacji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składnik a/ występuje o uziarnieniu 0,1—20  $\mu\text{m}$ .
3. Środek do stabilizacji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składnikiem a/ jest zawierający związaną wodę zeolit 4A o zawartości wody 18—25% wagowych.
4. Środek do stabilizacji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składnik d/ składa się z częściowego estru o liczbie hydroksylowej 140—580, zwłaszcza 170—540, i liczbie kwasowej szczególnie poniżej 15, zwłaszcza poniżej 8.
5. Środek do stabilizacji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składnikiem e/ jest tioglikolan alifatycznych, prostych albo rozgałęzionych monoalkoholi i/ albo mono- i/ albo dwutioglikolany polioli o 2—6 atomach węgla i 2—6 grupach hydroksylowych.
6. Środek do stabilizacji według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako składnik d/ zawiera częściowy ester pentaerytrytu i kwasów tłuszczowych o 8—22 atomach węgla, o stosunku molowym pentaerytrytu do kwasu tłuszczowego 1:1—1:2, a jako składnik e/ zawiera ester kwasu tioglikolowego i monofunkcyjnego alkoholu o 8—18 atomach węgla, monoester kwasu tioglikolowego i alifatycznych dioli o 2—6 atomach węgla albo monoester kwasu tioglikolowego i gliceryny.