



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230 147

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 03 83
(21) PV 1516-83

(51) Int. Cl.³

C 08 K 5/01,
C 08 J 3/18,
C 08 L 27/06

(40) Zveřejněno 25 11 83

(45) Vydáno 01 05 86

(75)

Autor vynálezu

MOSTECKÝ JIŘÍ, akademik,
KOZAK PĚTR ing. CSc.,
STEJSKAL MICHAL ing. CSc.,
KUBELKA VLADISLAV RNDr. CSc., PRAHA,
VYSOKÝ JIŘÍ ing., NERATOVICE,
LUKAVSKÝ JAN ing. CSc., PRAHA

(54)

Sekundární změkčovadlo pro polyvinylchloridové směsi

V obecné formě jsou změkčovadla formulována jako málo těkavé organické látky, poskytující organickým polymerům ohebnost, tvárnost a vyšší termoplastičnost. Svou přítomností snižují viskozitu taveniny polymeru při zpracování snížením tzv. teploty skelného přechodu T_g a elastického modulu produktu. Jejich účinnost je výrazná zvláště u polymerů, nacházejících se při normální teplotě ve sklovitém stavu. Mezi takové polymery náleží především polyvinylchlorid. Princip působení změkčovadel je založen na zvýšení vnitřní pohyblivosti makromolekul a jejich účinnost lze posuzovat z hlediska schopnosti snížit teplotu T_g . Znamená to, že změkčovadlo jako kapalina má větší volný objem než vlastní polymer, svou přítomností proto zvyšuje volný objem celé směsi a umožňuje Brownův mikropohyb při nižších teplotách než jsou T_g samotných polymerů.

Změkčovadla se dělí na primární a sekundární, popř. nastavovadla /extendy/, které svými vlastnostmi a působením v podstatě patří mezi sekundární změkčovadla. Zatímco primární změkčovadla jsou aktivními rozpouštědly například polyvinylchlorid, již při normální teplotě způsobují botnění částic polymeru a při vyšších teplotách jej rozpouštějí, sekundární změkčovadla jsou jen částečnými rozpouštědly polymerů při vyšších teplotách.

Mezi sekundární změkčovadla a nastavovadla se obvykle řadí alifatické a aromatické uhlovodíky, jejich halogenové deriváty, alkylované aromatické uhlovodíky aj. Tyto produkty se v nejvyšší míře používají do polyvinylchloridů měkčených směsí na výrobu izolací a pláštů v kabelářském průmyslu, přičemž mj. zlepšují jejich mrazuvzdornost, zpracovatelnost a snižují cenu hotových výrobků. Dávkují se zpravidla do množství 10 % hm.

vztaženo na polyvinylchlorid. Základní kvalitativní požadavky na tato zmekčovadla jsou nízká viskozita, nízká těkavost ovlivňující stárnutí polyvinylchloridu, vysoký bod vzplanutí, optimální elektrické vlastnosti, nízký obsah vody a nízký obsah nečistot, především kovových iontů, jejichž přítomnost snižuje tepelnou stabilitu směsí polyvinylchloridu, katalyzuje jeho rozklad a zhoršuje elektrické vlastnosti. Rozhodujícím kritériem pro aplikaci sekundárních změkčovadel je hodnocení změkčených směsí polyvinylchloridu a vlastností finálních produktů. V tab. I. je uveden příklad hodnocení fyzikálních, mechanických a elektrických vlastností granulatů, změkčených některými současně používanými sekundárními změkčovadly.

Pro použití měkčených polyvinylchloridů jako isolačních materiálů pro elektrické vodiče jsou rozhodující především jejich elektroizolační vlastnosti. Elektroizolační vlastnosti změkčovadel na bázi minerálních olejů jsou funkcí jejich chemického složení. Nepříznivě, tzn. vzrůstem vodivosti, dielektrické konstanty a poklesu elektrické pevnosti, se projevuje především přítomnost neuhlovodíkových polárních složek, anorganických solí a vody. Nezanedbatelnou roli hraje také vlastní chemické složení minerálního oleje, tzv. poměry v obsahu alkanů, cyklanů a aromátů a struktura uvnitř těchto skupin.

Zbytkový obsah neuhlovodíkových polárních látek, které se ze surovin olejů pro tyto účely velmi důkladně odstraňují různými rafinačními procesy, může hodnoty vodivosti 10^{-12} až 10^{-13} $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ zvýšit až o čtyři řády, převládají-li v polárních složkách alkoholické a peroxidické skupiny. Negativní příspěvek karboxylových skupin není tak výrazný, zvláště je-li karboxylová skupina vázána na velkou nearomatickou molekulu. Např. vodivost kyseliny stearové při 80°C je $4 \cdot 10^{-13}$ $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, zatímco kyselina benzoová má vodivost při 125°C $3 \cdot 10^{-9}$ $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Nepříznivě se projevuje i přítomnost násobných vazeb v molekule organické kyseliny, která zvýší vodivost v případě kyseliny olejové při 15°C na $2 \cdot 10^{-10}$ $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Přítomnost aromatického jádra v polární molekule dále zvyšuje vodivost, zvláště v kombinaci s aktivním vodíkovým protonem, jako je tomu v případě

fenolu /20°C $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ / nebo benzylalkoholu /25°C $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ /. Přítomnost vody /vodivost $4 \cdot 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ při 18°C/ snižuje elektrickou pevnost zvláště tehdy, je-li přítomná voda v dispergovaném stavu, tzv. ve vyšší koncentraci, než odpovídá rozpustnosti.

Podobným způsobem jako porovnáváním vodivosti lze nepříznivý vliv polárních látek dokumentovat hodnotou dielektrické konstanty, která u čistých uhlovodíkových směsí kolísá v intervalu 1,9 až 2,3 a je značně zvyšována přítomností polárních látek.

Velmi zajímavý a z hlediska použití hluboce rafinovaných minerálních olejů jako sekundárních změkčovadel plastů zásadní, je vliv uhlovodíkové matrice na elektroisolační vlastnosti oleje. Obecně lze říci, že nasycené parafinické, cyklanické a cykloparafinické uhlovodíky jsou z hlediska elektroisolačních vlastností ideální složkou sekundárních změkčovadel, zatímco aromatické uhlovodíky se projevují negativně.

Alkany, cyklany a cykloparafíny se vyznačují vodivostí v intervalu 10^{-13} až $10^{-18} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, což jsou hodnoty z hlediska elektroisolačních vlastností velmi příznivé.

U lineárně anelovaných uhlovodíků naftalen, antracen, benzantracen atd. se pohybuje hodnota vodivosti v intervalu 2 až $6 \cdot 10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nepříznivé a výjimečné postavení benzenu jako molekuly s poměrně vysokou vodivostí je však kompenzováno alkylací, která vodivost silně potlačuje. Již v jednoduše alkylované řadě benzen, toluen, xylen je zřejmý výrazný pokles vodivosti: $7,6 \cdot 10^{-8}$ /25°C/; $1 \cdot 10^{-14}$ /25°C/; $1 \cdot 10^{-15}$ /25°C/ $\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, takže vodivost xylenů již je na úrovni n-alkanů a násobnou alkylací dlouhými alkyly tato hodnota dále klesá.

Hodnota dielektrické konstanty u aromatů stoupá s počtem aromatických kruhů, např. v řadě benzen, naftalen, fenantren stoupá takto: 2,39; 2,52; 2,80.

Dále bylo experimentálně prokázáno, že při určitém obsahu alkanocyklanomonoaromatických uhlovodíků v cyklanoparafinickém základu je elektroisolační schopnost směsi nejvyšší, tato hodnota je však dále ovlivňována poměrem nesubstituovaných cyklanických uhlovodíků k ostatním nasyceným uhlovodíkům v olejovém základě.

Doposud známé minerální oleje se zlepšenými elektrickými vlastnostmi, jako jsou např. elektroisolační oleje, nevyhovují plně jako sekundární změkčovadla plastů pro elektroisolační účely. Jejich elektrické vlastnosti se zpravidla pohybují na hranici požadavků, uvedených v tab. I., protože při jejich výrobě /rafinací/ se zvláště nepřihlíží k optimalizaci složení, vhodného pro tento účel.

Stejnou nevýhodu mají i ostatní současně používaná sekundární změkčovadla na bázi minerálních olejů. Z tab. I. je vidět, že hodnoty měrného vnitřního odporu, ztrátového činitele $\tan \delta$ a dielektrické konstanty se u granulátů PVC změkčených uvedenými typy změkčovadel pohybují v těsné blízkosti požadovaných hodnot a v některých případech dokonce požadovaných parametrů nedosahují.

Uvedené nedostatky řeší změkčovací prostředek pro polyvinylchloridové směsi podle vynálezu, který obsahuje 85 až 99,5 % hm. nasycených uhlovodíků a alkylovaných monoaromátů a 0,5 až 15 % hm. frakce aromatických uhlovodíků, přičemž nasycené uhlovodíky sestávají z alkánů a cyklánů ve vzájemném hmotnostním poměru 1:1 až 1:4 a hmotnostní poměr nasycených uhlovodíků /cyklány + alkany/ k alkylovaným monoaromátům je maximálně 1:1, s výhodou 1:0,1 až 1:0,6, ve frakci aromatických uhlovodíků jsou zastoupeny monoaromáty vůči dvou a vícejaderným aromátům v hmotnostním poměru od 4:1 do 1:1 s výhodou 2:1 až 3:1.

Vzhledem ke způsobu přípravy tohoto prostředku je třeba upravit množství polárních složek nesoucích heteroatomy kyslíku, síry a dusíku na množství max 1 % hm, s výhodou 0,1 % hm a množství vody maximálně na 0,005 % hm.

Kinematická viskozita prostředku podle vynálezu se pohybuje v rozmezí 13 až 30 mm² . s⁻¹ při 50°C, v závislosti na způsobu použití a měrný vnitřní odpor při 23°C je minimálně 5.10¹¹ ohm.m.

Optimalizací jeho složení z hlediska jednotlivých uhlovodíkových typů, které je dosaženo vhodnou kombinací zušlechťujících technologických operací a pracovních podmínek při těchto operacích, bylo dosaženo výrazného synergického účinku v působení jednotlivých složek na elektroizolační vlastnosti směsi, k jehož uplatnění významně přispívá účinné odstranění negativně působících složek, obsahujících heteroatomy a vysoce účinné odstranění vody.

Tabulka II shrnuje některé aplikační vlastnosti tří různých variant tohoto prostředku, zjištěné u změkčených granulátů PVC.

Složení prostředku podle vynálezu je blíže vysvětleno na následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Změkčovací prostředek je tvořen olejem získaným vysokotlakovou hydrogenací lehkého vakuového destilátu ropy za tlaku 15 až 20 MPa při teplotních podmínkách, kdy dochází k mírnému hydrokrakování. Alternativně lze k hydrogenaci použít příslušný destilační řez z redestilace hydrogenovaného středního nebo těžkého olejového destilátu nebo hydrogenačně rafinovaného propanového deasfaltizátu. Po odstranění n-parafinů rozpouštělovým odparafinováním, event. katalytickým odparafinováním, se olej dorafinuje cca 1 % hm. kontaktní hlínky při teplotě 105 až 180°C.

Konečný výrobek o kinematické viskozitě 13 až 18 mm².s⁻¹ při 50°C, specifické hmotnosti 860 kg.m⁻³, bodu vzplanutí 192°C, bodu tuhnutí -8°C, s obsahem vody max. 0,005 % hm. a max. 1 % hm. polárních látek je vhodný především jako sekundární

změkčovadlo do polyvinylchloridu pro kabelářské použití. Charakteristiky tohoto produktu ukazuje tab. II - typ 1.

Složení produktu je následující: 17,6 % hm alkanů, 57,5 % hm cyklánů, 20,9 % hm alkylovaných monoaromátů, 2 % hm monoaromátů, 1 % hm dvou- a vícejaderných aromátů.

Příklad 2

Prostředek podle příkladu 1 se dále rafinuje 5 % hm. kontaktní hlinky, aktivované po dobu 3 hodin při teplotě 350 až 400°C, při teplotě rafinace 180°C. Po rafinaci a po filtraci na kalolisu se docílí obsahu polárních složek ve změkčovadle pod 0,5 % hm. Prostředek je zvláště vhodný jako změkčovadlo do kabelových izolací, které se používají pro výrobu velmi tenkých kabelářských izolačních folií.

Složení produktu je následující: 20,1 % hm alkánů, 58,1 % hm cyklánů, 19,0 % hm alkylovaných monoaromátů, 1,8 % hm monoaromátů a 0,5 % hm dvou- a vícejaderných aromátů. Charakteristické vlastnosti tohoto prostředku jsou shrnuty v tab. II - typ 2.

Příklad 3

Změkčovací prostředek je směsí oleje, získaného vysokotlakou hydrogenací středního vakuového destilátu ropy a oleje podle příkladu 1 v objemovém poměru 1:1. Výsledná kinematická viskozita směsi je 27 až 30 mm².s⁻¹ při 50°C. Prostředek udílí výhodné mechanické vlastnosti isolačním materiálům z polyvinylchloridu, trvale vystaveným teplotám do 40 až 60°C.

Složení prostředku je následující: 27,0 % hm alkánů, 29,1 % hm cyklánů, 28,9 % hm alkylovaných monoaromátů, 11,2 % hm monoaromátů a 0,5 % hm. dvou- a vícejaderných aromátů.

Příklad 4

Prostředek podle příkladů 1 je dále rafinován směsí H₂SO₄ a olea tak, že obsah aromatických složek se sníží až na 0,5 %

hm. a obsah polárních složek nesoucích heteroatomy O, S, N je cca 0,1 % hm. Vzhledem k těmto parametrům a k nízkému obsahu vody, který se pohybuje od 0,002 do 0,005 % hm., má takto vyrobený změkčovací prostředek o kinematické viskozitě 12 až 16 mm². .s⁻¹ při 50°C vynikající elektroizolační vlastnosti /měrný odpor při 23°C = $6,5 \cdot 10^{15}$ ohm.m; ztrátový činitel tg při 23°C = 0,00002; dielektrická konstanta = 2,08/ a lze jej použít v izolačních materiálech elektrických kabelů, kde je zvláště důležitá vysoká odolnost proti elektrickému průrazu.

Složení prostředku je následující: 18,4 % hm alkánů, 72,0 % hm cyklánů, 9,1 % hm alkylovaných monoaromátů, 0,3 % hm monoaromátů a 0,1 % hm dvou- a více jaderných aromátů.

Příklad 5

Prostředek podle příkladu 1 je dále dosušen přidavkem 2 % hm. bezvodého síranu sodného, aktivovaného po dobu 24 hodin při teplotě 150 až 170°C. Svými vlastnostmi a složením se blíží změkčovačlu podle příkladu 2, přičemž přítomné sušidlo lze odstranit filtrací velmi snadno a rychle. Kvalitativní parametry tohoto prostředku jsou v tab. II - typ 3.

Příklad 6

Změkčovací prostředek podle příkladu 1 je dále rafinován přidáním 3 % hm. kontaktní hlínky předem aktivované při 350 až 400°C po dobu 3 hodin, na které je nanášeno 1 % hm. /vztaženo na hmotnost hlínky/ komplexotvorného činidla na bázi dehydratované částečně neutralizované ethylendiaminotetraoctové kyseliny. S tímto kontaktem je prostředek zahříván na teplotu 90°C po dobu 20 až 30 min a poté filtrován obvyklým způsobem na kafilisu. Tento prostředek je dokonale zbaven stopových kationtů těžkých kovů a proto je zvláště vhodný pro výrobu izolačních částí koaxiálních kabelů používaných ve výpočetní a regulační technice. Prostředek má shodné složení jako prostředek podle příkladu 2.

T a b u l k a I

Hodnocení fyzikálních, mechanických a elektrických vlastností granulátů z polyvinylchloridu obsahujících sekundární změkčovačla

Vlastnost	Jednotka	Požadované hodnoty dle TP		Použitá změkčovačla			
				Softoplast 220R	Emerpar 20	Softoplast 926	
Pevnost v tahu	MPa	min. 17,5	19	19,7	21,6		
Tažnost	%	min. 250	365	339	292		
Tepelná stabilita	°C	min. 95	120	105	108		
Ztráta změkčov.	% h.m.	max. 2,3	-	-	-		
Nerozprac. částice	ks	max. 30	-	8	1		
Vlhkost	% h.m.	max. 0,1	-	-	-		
Měrný vnitřní odpor 23°C	Ohm .m	min. 2.10 ¹¹	2.10 ¹¹	2,7.10 ¹¹	1,6.10 ¹¹		
" 70°C	Ohm .m	min. 1,2.10 ⁹	1.10 ⁹	1,8.10 ⁹	5.10 ⁸		
t _g 23°C		max. 0,08	0,0704	0,0604	0,0783		
t _g 70°C		max. 0,07	0,1160	0,0695	0,2031		
23°C		max. 6,5	5,5	5,4	5,61		
70°C		max. 8,5	7,36	7,3	7,6		
Mrazuvzdornost	°C		-33	-32	-31		
Stárnutí / úbytek/	% h.m. mg/cm ²		-	-	-		
Tvrdost	sk. A	86 - 93	90	89	88,5		
Změna pevnosti stárnutím	%	-	-	5	-		
Změna tažnosti stárnutím	%	-	-	15	-		

T a b u l k a II

147 230

Hodnocení fyzikálních, mechanických a elektrických vlastností granulátů z polyvinylchloridu, obsahujících sekundární změkčovač podle vynálezu

Vlastnost	Jednotka	Požadované hodnoty dle TP		Změkčovačlo		
		typ 1		typ 2	typ 3	
Pevnost v tahu	MPa	min. 17,5	19,9	20,5	20,7	
Tažnost	%	min. 250	333	340	347	
Tepelná stabilita	°C	min. 95	120	120	122	
Ztráta změkčov.	% hm.	max. 2,3	-	-	-	
Nerozprac.částice	ks	max. 30	-	-	-	
Vlhkost	% hm.	Max. 0,1	0,003	0,004	0,006	
Měrný vnitřní odpor 23°C	Ohm .m	min. 2.10 ¹¹	1,4.10 ¹²	1,8.10 ¹²	5,4.10 ¹¹	
tg 70°C	Ohm .m	min. 1,2.10 ⁹	6,5.10 ⁹	8,6.10 ⁹	7,2.10 ⁹	
tg 23°C	-	max. 0,08	0,0672	0,0674	0,0655	
tg 70°C	-	max. 0,07	0,0428	0,0352	0,0361	
23°C	-	max. 6,5	5,33	5,47	5,43	
70°C	-	max. 8,5	7,35	7,5	7,5	
Mrazuvzdornost	°C	-	-32	-32	-30	
Stárnutí /úbytek/	% hm. mg/cm ²	- -	1 0,7	0,7 0,5	2,5 1,8	
Tvrdost	sk. A	86 - 93	91	91	91	
Změna pevnosti stárnutím	%	-	4	3	7	
Změna tažnosti stárnutím	%	-	2	2,5	8	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

230 147

Sekundární změkčovaadlo pro polyvinylchloridové směsi vyznačující se tím, že obsahuje 85 až 99,5 % hm. nasycených uhlovodíků a alkylovaných monoaromátů a 0,5 až 15 % hm. frakce aromatických uhlovodíků, přičemž nasycené uhlovodíky sestávají z alkánů a cyklánů ve vzájemném hmotnostním poměru 1:1, až 1:4 a hmotnostní poměr nasycených uhlovodíků

k alkylovaným monoaromátům je maximálně 1:1, s výhodou 1:0,1 až 1:0,6 ve frakci aromatických uhlovodíků jsou zastoupeny monoaromáty vůči dvou- a vícejaderným aromátům v hmotnostním poměru od 4:1 do 1:1 s výhodou 2:1 až 3:1.