



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261165

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 27/06

(22) Přihlášeno 26 02 87

(21) PV 1265-87.Y

(44) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 15 06 89

(75)

Autor vynálezu

PONIŽIL FRANTIŠEK ing. CSc., PETŘÍK STANISLAV RNDr.,

SUCHÁNEK VLADIMÍR ing., DRAG JIŘÍ ing. CSc., GOTTWALDOV

(54) Směs měkčeného polyvinylchloridu

Směs měkčeného polyvinylchloridu obsahující vedle běžných komponent, jako např. změkčovadel, stabilizátorů, maziv, pigmentů, plniv a povrchově aktivních látek, 1 až 50 % hmotnostních, s výhodou 3 až 30 % hmotnostních, heterogenního odpadu, na bázi polyvinylchloridu a/nebo kopolymerů vinylchloridu, s příměsí vláknitého materiálu a dále 1 až 15 % hmotnostních, s výhodou 3 až 10 % hmotnostních, kopolymeru nebo směsi kopolymerů vinylchloridu a/nebo 0,1 až 5 % hmotnostních, s výhodou pak 0,5 až 2 % hmotnostních, polyolefinického oleje, např. polypropylénového oleje s molekulovou hmotností 250 až 600, případně stejné množství směsi polyolefinických olejů. Hlavní přínos spočívá v tom, že přítomnost modifikačních přísad - kopolymeru nebo směsi kopolymerů vinylchloridu a/nebo polyolefinického oleje, resp. směsi takových olejů, pozitivně ovlivňuje tokové chování polyvinylchloridových směsí, obsahujících heterogenní odpad a umožňuje tak jejich bezproblémové zpracování válcováním.

Vynález se týká směsi měkčeného polyvinylchloridu, obsahující vysoký podíl heterogenního odpadu, která je určena především pro plošné útvary vyráběné válcováním.

Heterogenním odpadem se v oblasti gumárenských a plastikářských technologií rozumí odpad, který vedle základní polymerní složky obsahuje vláknité plnivo, vláknitou výztuž, zbytky samostatných vláknitých vrstev vrstvených výrobků, apod. Heterogenní odpady vznikají především při výrobě, eventuálně při zpracování takových materiálů, jako jsou syntetické usně, podlahoviny, dopravní pásy atd.

Pro uplatnění těchto odpadů v různých typech výrobků hovoří jak důvody ekonomické, tak i důvody ekologické. Z ekonomického hlediska se jedná především o efektivní využití většinou ještě cenných druhotných surovin, přičemž nelze zanedbat ani náklady, které je nutno v opačném případě vynaložit na jejich likvidaci - ať již formou závážky nebo spalování. Je zřejmé, že posledně jmenované způsoby likvidace heterogenních odpadů jsou navíc zcela nevhodné také z hlediska ekologického - negativní vliv na životní prostředí, exhalace, atd.

Pokud jde o opětné zpracování, jsou heterogenní odpady aplikovány především ve směsích pro výrobky vyráběné vstřikováním, vytlačováním, resp. lisováním, kdy lze buď zaručit dosažení požadovaného stupně jejich dispergace ve směsi nebo naopak tento požadavek není příliš důležitý. Při zpracování těchto směsí válcováním, zejména pak procesem jejich postupné plastifikace na dvouválcích a následným válcováním fólie na víceválcí, vystupuje však požadavek vysokého stupně homogenity směsí jako prvořadý. Nedokonalá dispergace heterogenních odpadů ve směsích zde totiž vede ke zpracovatelským obtížím - přítomnost textilní složky ovlivňuje negativně tokové vlastnosti válcované směsi (zejména při její plastikaci na dvouválcích), což se projevuje obtížnou tvorbou opásání směsí na válcích a jeho nestabilitou, tzn. padáním opásané směsi s válců. Vyrobena fólie má ve srovnání s běžnými fóliemi horší kvalitu, především v důsledku obsažených nerozpracovaných shluků odpadu, popř. v důsledku vyskytujících se děr apod. Doposud však nebylo známo řešení, které by tyto problémy spolehlivě odstranilo.

K odstranění všech výše uvedených nedostatků přispívá směs měkčeného polyvinylchloridu podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že tato směs vedle běžných komponent, jako např. změkčovadel, stabilizátorů, maziv, pigmentů, plniv a povrchově aktivních látek, obsahuje 1 až 50 % hmotnostních, s výhodou 3 až 30 % hmotnostních, heterogenního odpadu, především na bázi polyvinylchloridu a/nebo kopolymerů vinylchloridu, s příměsí vláknitého materiálu a dále 1 až 15 % hmotnostních, s výhodou 3 až 10 % hmotnostních, kopolymeru nebo směsi kopolymerů vinylchloridu a/nebo 0,1 až 5 % hmotnostních, s výhodou pak 0,5 až 2 % hmotnostní, polyolefinického oleje, např. polypropylénového oleje s molekulovou hmotností 250 až 600, případně stejné množství směsi polyolefinických olejů.

Hlavní přínos směsi podle vynálezu spočívá v tom, že přítomnost modifikačních přísad - kopolymeru nebo směsi kopolymerů vinylchloridu nebo polyolefinického oleje, směsi polyolefinických olejů, popř. kombinace obou těchto druhů modifikačních přísad pozitivně ovlivňuje tokové chování polyvinylchloridových směsí obsahujících heterogenní odpad a umožňuje tak jejich bezproblémové zpracování válcováním, zejména při plastikaci na plastikačních dvouválcích. Vyrobena fólie se svými hodnotami fyzikálně-mechanických vlastností prakticky vyrovná fóliím vyráběným ze směsí, které heterogenní odpad jako přísadu neobsahují.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující praktické přísady, kde k objektivizaci hodnocení tokového chování směsí byla použita reologická měření na plastografu Brabender. V tomto případě lze za měřítko viskozity taveniny směsi považovat hodnotu krouticího momentu M_{k30} (Nm), zaznamenanou po 30 minutách měření při dané teplotě. Závislost $\ln M_{k30}$ na převrácené hodnotě absolutní teploty potom poskytuje tzv. tokovou přímku, jejíž poloha je měřítkem tokového chování hodnocené směsi. Nižší hodnoty $\ln M_{k30}$ znamenají nižší viskozitu taveniny směsí, tedy výhodnější tokové chování z hlediska procesu válcování. Pro standardní směs bez přídavku heterogenních odpadů leží hodnoty $\ln M_{k30}$ v rozmezí 1,57 až 0,97 pro teplotní oblast 150 až 180 °C. Za pomoci výše specifikovaných modifikačních přísad lze tokové cho-

vání směsí s heterogenními odpady upravit tak, že jejich tokové přímky jsou svou polohou velmi blízké tokové přímce směsi standardní, resp. leží v oblasti ještě nižších hodnot $\ln M_{k30}$.

V příkladech jsou uvedeny receptury směsí, dokumentující podstatu vynálezu. Účinnost jednotlivých řešení je vždy vyjádřena polohou tokové přímky - hodnotami $\ln M_{k30}$ při teplotách 150, 160, 170 a 180 °C.

P ř í k l a d 1

Směs o složení (množství jednotlivých komponent jsou udána ve hmotnostních %)

| | |
|--|-------|
| polyvinylchlorid emulzní K = 67 | 22,5 |
| polyvinylchlorid suspenzní K = 60 | 7,5 |
| dioktylfthalát | 5,4 |
| dibutylfthalát | 0,6 |
| mikromletý vápenec, velmi jemně mletý, druh 10, velikost částic menší než 0,063 mm | 31,8 |
| tepelný stabilizátor (dibutylcín- merkaptid) | 0,2 |
| povrchově aktivní látka na bázi kyseliny olejové | 1,5 |
| mazivo (stearát vápenatý) | 0,5 |
| heterogenní odpad s 25,6 % textilní složky, velikost částic do 4 mm | 30,0 |
| | 100,0 |

byla připravena smícháním jednotlivých složek ve fluidní míchačce. Je zřejmé, že se jedná o směs s heterogenním odpadem (textilní složka činí 7,7 % celkové hmotnosti směsi), ale bez přidavku modifikačních přísad. Tato receptura tedy reprezentuje stav techniky před zavedením řešení podle vynálezu.

Měření tokového chování na plastografu Brabender byly zjištěny následující hodnoty $\ln M_{k30}$:

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| teplota (°C) | 150 | 160 | 170 | 180 |
| $\ln M_{k30}$ | 2,12 | 1,95 | 1,78 | 1,64 |

V souladu s těmito hodnotami bylo dále zjištěno, že plastikaci namíchané směsi na dvou-
válci nelze provést. Směs se jen velmi obtížně spojuje, tvorba opásání je velmi zdlouhavá
a opásání nedoručí na předním (pracovním) válci.

P ř í k l a d 2

Směs o složení (množství jednotlivých komponent jsou udána ve hmotnostních %)

| | |
|---|------|
| polyvinylchlorid emulzní K = 67 | 22,5 |
| polyvinylchlorid suspenzní K = 60 | 7,5 |
| dioktylfthalát | 4,0 |
| dibutylfthalát | 0,5 |
| mikromletý vápenec, velmi jemně mletý, druh 10, velikost částic menší než 0,063 mm | 31,8 |
| tepelný stabilizátor (dibutylcínmerkaptid) | 0,2 |
| povrchově aktivní látka na bázi kyseliny olejové | 1,5 |
| mazivo (stearát vápenatý) | 0,5 |
| heterogenní odpad s 25,60 % textilní složky, | |

| | |
|---|-------------|
| velikost částic do 4 mm | 30,0 |
| polypropylénový olej K 1 000 (s mol. hmot. 430) | 1,5 |
| | <hr/> 100,0 |

byla obdobně jako v příkladu 1 připravena smícháním všech složek ve fluidní míchačce. Hmotnostní podíl textilní složky ve směsi byl shodný s příkladem 1, směs však navíc obsahovala jako modifikační přísadu polypropylénový olej K 1 000. Tím se zlepšily její tokové vlastnosti natolik, že plastikace na dvouválcí proběhla bez potíží - tvorba opásání byla rychlá, směs nepadala s válců.

Velmi dobré tokové vlastnosti směsi ilustrují také hodnoty $\ln M_{k30}$, naměřené na plastografu Brabender, které jsou podstatně nižší než u směsi podle příkladu 1 a dokonce i nižší než u směsi standardní:

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| teplota (°C) | 150 | 160 | 170 | 180 |
| $\ln M_{k30}$ | 1,29 | 1,00 | 0,71 | 0,44 |

P ř í k l a d 3

Směs o složení (množství jednotlivých komponent jsou udána ve hmotnostních %)

| | |
|---|-------------|
| polyvinylchlorid emulzní K = 67 | 21,6 |
| polyvinylchlorid suspenzní K = 60 | 7,2 |
| dioktylfthalát | 8,8 |
| dibutylfthalát | 1,0 |
| mikromletý vápenec, velmi jemně mletý, druh 10, velikost částic menší než 0,063 mm | 36,0 |
| tepelný stabilizátor (dibutylcínmerkaptid) | 0,2 |
| povrchově aktivní látka na bázi kyseliny olejové | 1,5 |
| mazivo (stearát vápenatý) | 0,5 |
| heterogenní odpad s 15,5 % textilní složky, velikost částic do 4 mm | 20,0 |
| kopolymer vinylchlorid/vinylacetát- -kopolymerační poměr (83/17) | 3,2 |
| | <hr/> 100,0 |

byla připravena (stejně jako v předchozích příkladech) smícháním všech složek ve fluidní míchačce. Tato směs obsahovala celkem 3,1 % hmotnostního textilní složky a jako modifikační přísadu kopolymer vinylchlorid/vinylacetát. Směs se velmi dobře plastikovala ve šnekovém hnětiči a následně na dvouválcí vytvářela kvalitní opásání.

Hodnoty $\ln M_{k30}$, naměřené na plastografu Brabender, leží na úrovni hodnot standardní směsi:

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| teplota (°C) | 150 | 160 | 170 | 180 |
| $\ln M_{k30}$ | 1,57 | 1,43 | 1,22 | 0,96 |

P ř í k l a d 4

Směs o složení (množství jednotlivých komponent jsou udána ve hmotnostních %)

| | |
|---|------|
| polyvinylchlorid emulzní K = 67 | 20,0 |
| polyvinylchlorid suspenzní K = 60 | 6,7 |
| dioktylfthalát | 3,0 |
| dibutylfthalát | 0,3 |
| mikromletý vápenec, velmi jemně mletý, druh 10, velikost částic menší než 0,063 mm | 31,8 |

| | |
|--|-------|
| tepelný stabilizátor (dibutylcínmerkaptid) | 0,2 |
| povrchově aktivní látka na bázi kyseliny olejové | 1,5 |
| mazivo (stearát vápenatý) | 0,5 |
| heterogenní odpad s 15,9 % textilní složky, velikost částic do 4 mm | 30,0 |
| kopolymer vinylchlorid/vinylacetát (kopolymerační poměr 83/17) | 5,0 |
| polypropylénový olej K 1 000 (mol. hmot. 460) | 1,0 |
| | 100,0 |

byla obdobně jako v příkladech 1 až 3 připravena mícháním ve fluidní míchačce. Směs obsahovala celkem 4,8 % hmotnostního textilní složky a kombinaci dvou modifikačních přísad - kopolymeru vinylchlorid/vinylacetát a polypropylénového oleje K 1 000. Použitý kombinovaný modifikační systém umožnil výbornou zpracovatelnost směsi na dvouválci.

Reologické měření na plastografu Brabender poskytlo následující hodnoty $\ln M_{k30}$:

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| teplota (°C) | 150 | 160 | 170 | 180 |
| $\ln M_{k30}$ | 1,35 | 1,06 | 0,79 | 0,53 |

P ř í k l a d 5

Směs o složení (množství jednotlivých komponent jsou udána v hmotnostních %)

| | |
|---|-------|
| polyvinylchlorid emulzní K = 67 | 27,0 |
| polyvinylchlorid suspenzní K = 60 | 9,0 |
| dioktylfthalát | 8,6 |
| dibutylfthalát | 0,9 |
| mikromletý vápenec, velmi jemně mletý, druh 10, velikost částic menší než 0,063 mm | 41,8 |
| tepelný stabilizátor (dibutylcínmerkaptid) | 0,2 |
| povrchově aktivní látka na bázi kyseliny olejové | 1,5 |
| mazivo (stearát vápenatý) | 0,5 |
| heterogenní odpad s 5 % textilní složky, velikost částic do 4 mm | 10,0 |
| polypropylénový olej K 1 000 (mol. hmot. 460) | 0,5 |
| | 100,0 |

byla obdobně jako v příkladech 1 až 4 připravena mícháním ve fluidní míchačce. Směs obsahovala celkem 0,5 % hmotnostních textilní složky a jako modifikační přísadu polypropylénový olej K 1 000 v množství pouze 0,5 % hmotnostních ve směsi. Uvedená směs se velmi dobře zpracovávala jak v kontinuálním šnekovém hnětači, tak na dvouválci.

Reologické měření na plastografu Brabender poskytlo tyto výsledky:

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| teplota (°C) | 150 | 160 | 170 | 180 |
| $\ln M_{k30}$ | 1,32 | 1,10 | 0,90 | 0,71 |

P ř í k l a d 6

Směs o složení (množství jednotlivých komponent jsou udána v hmotnostních %)

| | |
|-----------------------------------|------|
| polyvinylchlorid emulzní K = 67 | 21,3 |
| polyvinylchlorid suspenzní K = 60 | 7,1 |
| dioktylfthalát | 5,2 |
| dibutylfthalát | 0,6 |

| | |
|---|-------|
| mikromletý vápenec, velmi jemně mletý, druh 10, velikost částic menší než 0,063 mm | 33,6 |
| tepelný stabilizátor (dibutylcínmerkaptid) | 0,2 |
| povrchově aktivní látka na bázi kyseliny olejové | 1,6 |
| mazivo (stearát vápenatý) | 0,4 |
| heterogenní odpad s 18,30 % textilní složky, velikost částic do 4 mm | 25,0 |
| kopolymer vinylchlorid/propylén K = 57-60 | 4,0 |
| polypropylénový olej K 1 000 (mol. hmot. 400) | 1,0 |
| | 100,0 |

byla obdobně jako v příkladech 1 až 5 připravena mícháním ve fluidní míchačce. Směs obsahovala celkem 4,58 % hmot. textilní složky a jako modifikační přísadu kombinaci kopolymeru vinylchlorid/propylén a polypropylénového oleje K 1 000. Směs byla dobře zpracovatelná a reologickým měřením na plastografu Brabender byly získány následující hodnoty $\ln M_{k30}$:

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| teplota (°C) | 150 | 160 | 170 | 180 |
| $\ln M_{k30}$ | 1,49 | 1,26 | 1,03 | 0,82 |

Příklad 7

Směs o složení (množství jednotlivých komponent jsou udána v hmotnostních %)

| | |
|---|-------|
| polyvinylchlorid emulzní K = 67 | 24,0 |
| polyvinylchlorid suspenzní K = 60 | 8,0 |
| dioktylfthalát | 7,3 |
| mikromletý vápenec, velmi jemně mletý, druh 10, velikost částic menší než 0,063 mm | 40,0 |
| tepelný stabilizátor (dibutylcínmerkaptid) | 0,2 |
| povrchově aktivní látka na bázi kyseliny olejové | 1,5 |
| mazivo (stearát vápenatý) | 0,5 |
| heterogenní odpad s 9,6 % hmot. textilní složky, velikost částic do 4 mm | 20,0 |
| kopolymer vinylchlorid/etylénvinylacetát K = 68 (8 % etylénvinylacetátu) | 3,5 |
| polypropylénový olej K 1 000 (mol. hmot. 400) | 1,0 |
| | 100,0 |

byla obdobně jako v předchozích případech připravena mícháním na fluidní míchačce. Směs obsahovala 1,9 % hmot. textilní složky a kombinaci modifikačních přísad, sestávající z kopolymeru vinylchlorid/etylénvinylacetát a polypropylénového oleje K 1000, které umožnily výbornou zpracovatelnost na dvouválci a následně na čtyřválci. Měření na plastografu Brabender byly získány tyto hodnoty $\ln M_{k30}$:

| | | | | |
|---------------|------|------|------|------|
| teplota (°C) | 150 | 160 | 170 | 180 |
| $\ln M_{k30}$ | 1,46 | 1,21 | 0,98 | 0,75 |

Volba vhodného typu modifikační přísady je závislá na použitém druhu heterogenního odpadu, tj. na obsahu a druhu v něm přítomných vláken a dále na množství tohoto odpadu ve směsi. Vliv chemické povahy vláken, jejich tvaru a množství na výsledné reologické chování směsi je natolik složitý, že jej nelze postihnout jednoznačně definovanými závislostmi. V hrubých rysech pouze platí, že zvyšování obsahu textilní složky ve směsi vede ke zhoršování jejího tokového chování a tím i zpracovatelnosti. V těchto případech je pak výhodné volit kombinaci obou uvedených typů modifikátorů.

Příklady 2 až 7 dokumentují účinek použitých modifikačních přísad z hlediska tokového

chování, především ve vztahu ke zpracování polyvinylchloridové směsi na plastikačních dvou-
válnících.

Zlepšené tokové chování těchto směsí se však projevuje nejen v této fázi jejich zpracování, ale také pozitivně ovlivňuje zpracovatelnost na čtyřválnici a rovněž i výslednou kvalitu vyrobené fólie. Ta se potom projeví především v homogenitě fólie, tzn. zejména ve vysokém stupni dispergace textilních vláken, což se velmi příznivě odráží také ve stupni vybarvení fólie. Ve výsledné fólii se též neobjevují žádná defektní místa (dírký, nerozpracované kousky apod.), jak je tomu u fólie ze směsi bez přísady modifikátorů.

Zlepšená zpracovatelnost směsí a modifikátory je v uvedených příkladech 2 až 7 vztažena především k jejich plastikaci na plastikačních dvouválnících. Podobný efekt lze však pozorovat i tehdy, je-li jako plastikační jednotky použito hnětiče, např. kontinuálně pracujícího šnekového hnětače typu KO. Zde bylo v přímé souvislosti se zpracováním směsí s modifikátory zjištěno zvýšení výkonu hnětače až o 10 %.

Základním smyslem vynálezu je docílení zpracovatelnosti směsí s heterogenními odpady technologií válcování do podoby fólie, která může být použita pro různé výrobní cíle, což určuje požadavky na ni kladené. V příkladech uvedené směsi byly použity pro výrobu jedné z fólií podlahovin, tzv. středové fólie. Vlastnosti středové fólie bez odpadu a s odpadem musejí být natolik podobné, aby neovlivnily kvalitu výsledné podlahoviny. V tabulce jsou uvedeny hodnoty rozhodujících fyzikálně mechanických parametrů fólie bez odpadu a fólie s odpadem ze směsi dle příkladu 4.

| Parametr | Fólie bez odpadu | Fólie s odpadem |
|---|------------------|-----------------|
| pevnost v tahu (MPa) | podél | 11,1 |
| | napříč | 8,9 |
| odolnost proti dalšímu trhání (N/mm) | podél | 46,0 |
| | napříč | 31,7 |
| tvrdost (°Sh A) | 89 | 87 |

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Směs měkčeného polyvinylchloridu, zejména pro plošné útvary vyráběné válcováním, vyznačuje tím, že vedle běžných komponent, především emulzního a suspenzního polyvinylchloridu, změkčovadel, stabilizátorů, maziv, pigmentů, plniv a povrchově aktivních látek, obsahuje 1 až 50 % hmotnostních, s výhodou 3 až 30 % hmotnostních heterogenního odpadu na bázi polyvinylchloridu a/nebo kopolymerů vinylchloridu, s příměsí vláknitého materiálu, jehož výsledný obsah ve směsi činí 0,1 až 10 % hmotnostních, s výhodou 0,1 až 5 % hmotnostních a dále 1 až 15 % hmotnostních, s výhodou 3 až 10 % hmotnostních, kopolymeru nebo směsi kopolymerů vinylchloridu a/nebo 0,1 až 5 % hmotnostních, s výhodou pak 0,5 až 2 % hmotnostních, polyolefinického oleje, např. polypropylénového oleje s molekulovou hmotností 250 až 600, případně stejné množství směsi polyolefinických olejů.