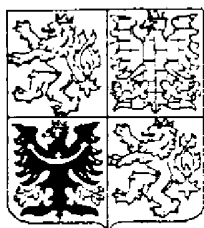


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 27.11.92
(32) 30.11.91
(31) 91/4139601
(33) DE
(40) 16.06.93

(21) 3509-92

(13) A3

(51) Int. Cl.⁵:

C 08 F 210/14
C 08 L 23/24
C 08 L 27/06
C 08 L 27/08
C 08 L 23/08
C 08 L 33/20
C 08 L 51/06
B 29 C 33/62

// (C 08 F 210/14,
C 08 F 220:10, C 08 F 212:06)

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am
Main, DE;

(72) Heinrichs Franz-Leo dr., Gablingen, DE;
Hohner Gerd dr., Gersthofen, DE;
Lukasch Anton, Meitingen, DE;
Piesold Jan-Peter dr., Augsburg, DE;

(54) Kopolymery a jejich použití jako kluzných a
sepa račních prostředků při zpracování
termoplastických umělých hmot

(57) Kopolymery, vyrobené radikálovou polymerací $C_{12}-C_{60}$ -a-
olefinů s karboxylovou kyselinou vzorce $CH_2=CR^1-$
 $COOH$, esterem karboxylové kyseliny vzorce
 $CH_2=CR^1-COOR^2$, kde R^1 představuje atom vodíku nebo
methylovou skupinu a R^2 alkylový zbytek, a případně slou-
čeninou styrenu, vykazují vysokou účinnost jako kluzné a
separační prostředky pro polymery, zvláště pro polyvi-
nylchlorid, přičemž příliš neovlivňují transparentnost poly-
meru.

č.j.	166519
bořto	27. XI. 92
ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBUJEVY	

Kopolymery a jejich použití jako kluzných a separačních prostředků pro zpracování termoplastů

Oblast techniky

Předložený vynález se týká kopolymerů α -olefinů, nenasycených karboxylových kyselin, nenasycených esterů karboxylových kyselin a případně styrenu a použití takových kopolymerů jako pomocných prostředků pro zpracování plastů.

Dosavadní stav techniky

Při zpracování termoplastů jsou obvykle používány kluzné prostředky, které jednak zlepšují chování taveniny polymeru při tečení a na druhé straně mají snížit sklon k nalepování na kovové části zpracovatelských strojů. Zvláštní význam mají kluzné prostředky při zpracování polyvinylchloridu, neboť tato plastická hmota na základě své citlivosti vůči působení vysokých teplot a stříhových sil a rovněž pro její výrazný sklon k nalepování nemůže být bez kluzných prostředků zpracovávána.

V případě kluzných prostředků se rozlišuje mezi takovými, které se s taveninou polymeru dobře snášejí a proto působí hlavně na zlepšení tekutosti (vnitřní kluzné prostředky) a takové, které se vyznačují větší nebo menší nesnášenlivostí a proto se obohacují na fázovém rozmezí a tam příkladně vyvozují separační účinky (vnější kluzné prostředky).

Ke zlepšení chování taveniny polyvinylchloridu při tečení je k dispozici množství levných, dobře přístupných produktů. Zde je možné příkladně jmenovat mastné alkoholy, mastné kyseliny, parciální estery mastných kyselin a amidy

mastných kyselin.

Problematická je volba vnějších kluzných prostředků pro PVC, neboť tyto prostředky musí splňovat částečné protichůdné požadavky. Aby byly účinné, musí se vhodné kluzné prostředky vyznačovat určitou nesnášenlivostí k tavenině PVC, aby mohl vzniknout separačně účinný film mezi taveninou a kovovými částmi zpracovatelského stroje. Nesnášenlivá aditiva však mají nevýhodu, že často způsobují silné zakalení konečného produktu. Při početných aplikacích, při nichž je žádán vysoce transparentní konečný produkt je proto přípustné užití množství separačního prostředku často limitováno v takové míře, že jeho účinek již není dostatečný. Zvláště nevýhodně se tyto problémy projevují při výrobě tenkých folií z PVC na kalandrech, neboť sklon k nalepování a nepatrná mechanická zatěžovatelnost folií tohoto druhu v horkém stavu vyžaduje k udržení nenalepených válců vysoké dávky kluzného prostředku, na druhé straně však jsou na folie tohoto druhu kladeny zvláště vysoké požadavky na transparentnost.

Známé kluzné prostředky pro výrobu folií z PVC bez obsahu změkčovadel jsou na jedné straně montánní vosky a na druhé straně prakticky neutrální směsné estery z alifatických, cykloalifatických nebo aromatických dikarboxylových kyselin s 2 až 22 atomy uhlíku, alifatických polyalkoholů se 2 až 6 hydroxylovými skupinami a alifatických monokarboxylových kyselin se 12 až 30 atomy uhlíku s hydroxylovým nebo kyselinovým číslem od 0 do 6 (srv. GB 1 292 548), jakož i prakticky neutrální směsné stery z alifatických diolů, alifatických, cykloalifatických nebo aromatických polykarboxylových kyselin se 2 až 6 karboxylovými skupinami a alifatických monofunkčních alkoholů s 12 až 30 atomy

uhlíku (srv. GB 1 450 273).

Dále jsou známá mýdla a mýdlové estery, která jsou vyráběna z karboxylových kyselin s dlouhým řetězcem, které jsou přístupné radikálovou adicí monokarboxylových kyselin s krátkým řetězcem, s výhodou kyseliny propionové, na α -olefiny se 22 až 100 atomy uhlíku (srv. US 4 029 682). Takto získaná mýdla a mýdlové estery jsou sice vynikající kluzné a separační prostředky ke zpracování plastických hmot, vyžadují však ke své výrobě dvou- nebo trojstupňový výrobní proces, který vede ke zdražení těchto produktů. Výhodné by proto bylo, kdyby bylo možné přímo v jediném reakčním kroku dospět ke vhodným kluzným a separačním prostředkům.

Popsány jsou také kluzné a dělicí prostředky pro termoplasty s obsahem chloru, které se vyrábějí kopolymerací kyseliny akrylové, esterů kyseliny akrylové, kyseliny maleinové nebo esterů kyseliny maleinové s etylenem (srv. US 4 438 008). Tyto kluzné a separační prostředky jsou sice přístupné jedním reakčním krokem a vykazují dobrou snášlivost a separační účinek na PVC, kopolymerace však vyžaduje vysoké tlaky a teploty spolu s aparaturami se speciálním vyložením.

Konečně jsou známé kopolymery z α -olefinů s více jak 30 atomy uhlíku s kyselinou maleinovou nebo estery kyseliny maleinové (srv. US 4 334 038). Tyto kluzné prostředky jsou sice přístupné v jednom reakčním kroku bez použití speciálně vyložených aparatur a vykazují vysoké separační účinky, nemají však ještě všestranně uspokojivé účinky pro použití na PVC.

Z technologického hlediska velmi výhodné montánní vosky jsou pro jejich vysokou cenu omezeny na technicky náročné oblasti. Znamé směsné estery způsobují v modifikovaném polyvinylchloridu již při nízkém dávkování relativně silné zakalení a jako kluzné a separační prostředky nepřipadají v úvahu pro výrobu zvláště kvalitních nízko-teplotních (NT) folií (^(R)Luvitherm), kde se používají 2 až 4 díly kluzných a separačních prostředků na 100 dílů E-PVC.

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je připravit kluzné a separační prostředky, které na jedné straně vykazují pozitivní vlastnosti montánního vosku, jako příkladně jeho použitelnost v NT-foliích a které jsou na druhé straně přístupné jednoduchým a hospodárným způsobem.

Kluzné a separační prostředky podle vynálezu jsou kopolymery z α -olefinů, nenasycených karboxylových kyselin a nenasycených esterů karboxylových kyselin jakož i případně vinylaromatických sloučenin typu styrenu.

Jako α -olefiny přicházejí v úvahu olefiny s délkou řetězce od 12 do 60, s výhodou od 18 do 60, zvláště výhodně od 24 do 60 atomů uhlíku. Mohou být použity jak olefiny se stejnými řetězci, tak i smíšené olefiny, jaké případně odpadají při známých způsobech výroby jako destilační frakce nebo destilační zbytky. Technické směsi α -olefinů, zvláště těch s větší délkou řetězce, mohou vedle 1-alkenů obsahovat více nebo méně značná množství vnitřních a postranních olefinických dvojných vazeb (skupiny vinyliden a vinylen).

Jako nenasycené karboxylové kyseliny se podle

vynálezu používají sloučeniny obecného vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOH}$, kde R^1 znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu, tedy příkladně kyselina akrylová nebo metakrylová. Jako nenasycené estery karboxylových kyselin se používají sloučeniny obecného vzorce $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$, přičemž R^1 má výše uvedený význam a R^2 je alkylový zbytek s přímým nebo rozvětveným řetězcem s 1 až 6 atomy uhlíku. S výhodou se užívají methyl a ethylestery kyseliny akrylové nebo metakrylové, zvláště výhodně methyl-ester kyseliny akrylové.

Jako vinylaromatické kyseliny mohou být použity styren, 3-methylstyren, 4-methylstyren nebo α -methylstyren. Možné je rovněž současné použití několika z uvedených karbo-
ných kyselin, esterů karboxylových kyselin a případně styrenů.

Výroba kluzných prostředků podle vynálezu se provádí známým způsobem reakcí výchozích monomerů za katalytického účinku nepatrných množství organických peroxidů v přítomnosti nebo v nepřítomnosti inertního rozpouštědla. Výhodná je polymerace v nepřítomnosti rozpouštědla. Pří-
kladně může být při zvýšené teplotě za míchání přikapána směs karboxylové kyseliny, esteru karboxylové kyseliny a radikálového iniciačního činidla k předloženému α -olefinu. Po ukončení reakce mohou být nezreagované monomery jakož i těkavé rozkladné produkty peroxidu odděleny destilací. Jako radikálové iniciační činidlo se s výhodou používají organické peroxidy. Přitom je třeba přizpůsobit reakční teplotu charakteristice rozkladu právě použitého peroxidu. Při teplotě od 100 do 160°C se příkladně dobře hodí dialkyl- peroxidy jako di-t-butylperoxid nebo diaroyl-
peroxidy jako dibenzoylperoxid. Molární poměr monomerních složek a tím chemická stavba a polarita kopolymeru může být nastaven v širokých hranicích. Tím vzniká možnost

optimálního přizpůsobení vlastností kluzného prostředku daným technologickým požadavkům.

Monomery se používají v následujících poměrech :

α -olefin	20 až 99,5, s výhodou 40 až 95 % hmotnostních,
nenasycené karboxylové kyseliny	0,1 až 50, s výhodou 0,5 až 30 % hmotnostních,
estery nenasycených karboxylových kyselin	0,1 až 60, s výhodou 0,1 až 40 % hmotnostních,
sloučeniny styrenu	0,0 až 30, s výhodou 0,0 až 20 % hmotnostních.

Reakční teplota činí 70 až 180°C, s výhodou 90 až 160°C, reakční tlak 0,1 až 0,5 MPa, s výhodou 0,1 až 0,15 MPa, reakční doba obnáší 0,5 až 20 hodin, s výhodou 1 až 7 hodin.

Kopolymery podle vynálezu se používají jako kluzné a separační prostředky v termoplastických tvářecích plastech, příkladně v polyvinylchloridu, který může být vyráběn známými způsoby - příkladně suspenzní, blokovou nebo emulzní polymerací, ve směsných polymerech vinylchloridu s až 30 % hmotnostními jako příkladně vinylacetát, vinylidenchlorid, vinylether, akrylnitryl, ester kyseliny akrylové, monoester nebo diester kyseliny maleinové nebo olefiny, jakož i v roubovaných polymerech typu polyvinylchloridu a polyakrylnitrilu. S výhodou se použijí polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, kopolymery ethylen-vinylacetátu, polyakrylnitril, kopolymery z vinylchloridu a vinylacetátu, jakož i z nich odvozené roubované polymery nebo směsi dříve jmenovaných termoplastů. Při použití ke zpracovávání PVC vykazují tyto kopolymery podle vynálezu

zvláště výhodné vlastnosti, které se vyznačují nízkým obsahem karboxylové kyseliny a vysokým obsahem esteru. Příliš vysoký obsah karboxylové kyseliny se negativně projevuje na barevném chování kluzného prostředku, především v PVC stabilizovaném Ca/Zn. Vysoký obsah esteru vede na základě jeho snášenlivosti s PVC ke zvýšenému účinku na zlepšení transparentnosti, k lepšímu chování při tečení taveniny PVC a k nepatrnému zpoždění plastifikace PVC.

Množství přídavku obnáší 0,05 až 5 % hmotnostních vztaženo na polymer. Je-li základem tvářecí hmoty M- nebo S-PVC, obnáší množství přídavku s výhodou 0,05 až 1 % hmotnostních, je-li základem E-PVC, pak je množství s výhodou 1,0 až 5, obzvláště 2 až 4 % hmotnostních, vztaženo na polymer. Přimíšení kopolymeru podle vynálezu do polymerů se děje obvyklým způsobem během výroby nebo zpracování tvářecí hmoty.

Vedle kopolymerů podle vynálezu může tvářecí plast obsahovat dodatečně plniva, tepelné stabilizátory, prostředky proti degradaci světlem, antistatické prostředky, prostředky na ochranu před plamenem, ztužovadla, pigmenty, barviva, pomocné zpracovací prostředky, kluzné prostředky, prostředky ke zvýšení houževnatosti, antioxidanty, nadouvadla nebo optické vyjasňovače v obvyklých množstvích.

Následující příklady mají vynález blíže vysvětlit.

Čísla kyselosti a zmýdelnění popř. body skápnutí byla stanovena podle jednotných DGF metod M-IV 2 (57) popř. M-III 3 (75) (normy Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V.). Viskozita taveniny byla stanovena pomocí rotačního viskozimetru.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Výroba kopolymeru z C_{24} - C_{60} - α -olefinu, kyseliny akrylové a methylakrylátu

Do pětihrdlé baňky, opatřené teploměrem, míchadlem, kapací nálevkou a zpětným chladičem bylo předloženo 500 g α -olefinové frakce C_{24} - C_{60} obvyklé obchodní kvality a zahřáto na teplotu 140°C . Při této teplotě se za míchání přikapala v průběhu 5 hodin směs 219,0 g methylakrylátu, 10,0 g kyseliny akrylové a 5,0 g di-t-butylperoxidu. Po ukončeném přikapávání se nechala směs ještě 30 minut doreagovat a těkavé složky se oddestilovaly ve vakuu při cca 1,5 kPa a teplotě lázně 170°C . Bezbarvý, voskovitě tuhnoucí reakční produkt byl vylit do misky.

Fysikální data : číslo kyselosti 11 mg KOH/g, číslo zmýdlení cca 160 mg KOH/g, bod skápnutí 70°C , viskozita taveniny 520 mPa.s (měřeno při 90°C).

Příklad 2

Výroba kopolymeru kyseliny 1-tetradecen-akrylové a methylakrylátu

Analogickým způsobem, jaký je popsán v příkladu 1 se spolu nechá zreagovat 196,0 g 1-tetradecenu, 131,7 g methylakrylátu, 4,0 g kyseliny akrylové a 2,6 g di-t-butylperoxidu. Vzniklý bezbarvý, polotuhý terpolymer vykazuje

číslo kyselosti 10 mg KOH/g a číslo zmýdelnění 205 mg KOH/g.

Příklad 3

Výroba polymeru $C_{24}-C_{60}-\alpha$ -olefinu

Analogicky jako v příkladu 1 bylo kopolymerováno 500 g $C_{24}-C_{60}-\alpha$ -olefinu se směsí 175,0 g methylakrylátu, 47 g styrenu a 16,0 g kyseliny akrylové v přítomnosti 5,0 g t-butylbenzoátu.

Byl získán bezbarvý vosk s následujícími konstantami : číslo kyselosti 16 mg KOH/g, číslo zmýdelnění 161 mg KOH/g, bod skápnutí 72°C , viskozita taveniny 390 mPa.s (měřeno při 90°C).

Příklad 4

Kopolymery podle příkladu 1,2 a 3 byly testovány na jejich transparentnost. Ke srovnání posloužil ester kyseliny montanové obchodní kvality.

S-PVC (K-hodnota cca 60)	100 hmot. dílů
pomocný zpracovatelský prostředek	
obsahující akrylát	1,0 hmot. dílů
oktylcínový stabilizátor	1,5 hmot. dílů
glycerinmonooleát	0,3 hmot. dílů

Tyto směsi byly na dvouválci plastifikovány zahřátím na 190°C , potom byly vylisovány 0,5 a 2,0 mm silné destičky.

Tyto byly testovány pomocí měřicího přístroje v neutrálním šedém světle:

Testovaný produkt	Transparentnost v %	
	0,5 mm	2,0 mm
Kopolymer I (podle př.1)	76,8	66,7
Kopolymer II (podle př.2)	83,3	74,9
Kopolymer III (podle př.3)	83,7	67,5
Ethylenglykolmontanát (Hoechst Wachs E)	69,6	41,6

Příklad 5

V následujícím testu byly testovány kopolymery podle příkladů 1, 2 a 3 z hlediska jejich separačního účinku :

M-PVC (K-hodnota cca 57)	100 hmot. dílů
prostředek ke zvýšení houževnatosti MBS	8 hmot. dílů
pomocný zpracovatelský prostředek obsahující akrylát	1,2 hmot. dílů
thiocínový stabilizátor	1,6 hmot. dílů
epoxidovaný sojový olej	1,0 hmot. dílů
glycerinmonooleát	0,3 hmot. dílů
zkušební produkt	0,6 hmot. dílů

Test se prováděl na dvouválci při teplotě 190°C a při 15/20 ot/min. Zkouška byla přerušena, když se vrstva hmoty na válci zbarvila do hněda.

Testovaný produkt	doba do	konečná
-------------------	---------	---------

	nalepování	stabilita
kopolymer I (podle př. 1)	27 min	30 min
kopolymer II (podle př. 2)	30 min	30 min
kopolymer III (podle př. 3)	22 min	35 min
ethylenglykolmontanát (Hoechst Wachs E)	16 min	35 min

Příklad 6

PVC receptura následujícího složení

S-PVC, K-hodnota cca 58	100,0 hmot. dílů
kapalný zinkový stabilizátor	0,1 hmot. dílů
kalciumpstearát	0,3 hmot. dílů
Co-stabilizátor (β -diketon)	0,3 hmot. dílů
epoxidovaný sojový olej (ESO)	3,0 hmot. dílů
prostředek ke zvýšení houževnatosti MBS	8,0 hmot. dílů
pomocný zpracovatelský prostředek obsahující akrylát	1,0 hmot. dílů
glycerinmonooleát	1,0 hmot. dílů
zušlechťovací prostředek (modrý pigment)	2,0 hmot. dílů
zkušební produkt	1,2 hmot. dílů

byla válcována na dvouválci při 190°C po dobu 5 minut. Pak byly vzorky odebrány z válce a testovány přístrojem na měření zabarvení v hodnotách Yellowness-Index (YI).

Testovaný produkt	YI
kopolymer I (podle př. 1)	-31,8
kopolymer II (podle př. 2)	-31,4
kopolymer III (podle př. 3)	-29,0
ethylenglykolmontanát (Hoechst Wachs E)	-27,2

Příklad 7

PVC receptura o složení

E-PVC (K-hodnota 78)	100,0 hmot. dílů
difenyltiomočovina	0,5 hmot. dílů
testovaný produkt	3,0 hmot. dílů

byla testována na dvouválci při 190°C a 15/20 ot/min. Byla stanovena doba k vytvoření zcela homogenní vrstvy hmoty na válci (doba homogenního opásání válce).

Testovaný produkt	doba homogenního opásání válce (min)
kopolymer I (podle př. 1)	1,0
kopolymer II (podle př. 2)	1,0
ethylenglykolmontanát (Hoechst Wachs E)	4,0

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kopolymer, sestávající z
20 až 99,5 hmotnostních dílů jednotek, které se odvozují
od C_{12} - C_{60} - α -olefinu,
0,5 až 50 hmotnostních dílů jednotek, které se odvozují
od karboxylové kyseliny vzorce $CH_2=CR^1-COOH$
0,1 až 60 hmotnostních dílů jednotek, které se odvozují
od některého esteru kyseliny karboxylové vzorce
 $CH_2=CR^1-COOR^2$, kde v tomto vzorci R^1 představuje atom
vodíku nebo methylovou skupinu a R^2 alkylový zbytek s
přímým nebo rozvětveným řetězcem s 1 až 6 atomy
uhlíku a 0,0 až 30 hmotnostních dílů jednotek, které
se odvozují od styrenu, 3-methylstyrenu,
4-methylstyrenu nebo α -methylstyrenu.
2. Kopolymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í
s e t í m, že α -olefin je C_{18} až C_{60} - α -olefin.
3. Kopolymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í
s e t í m, že α -olefin je C_{24} až C_{60} - α -olefin.
4. Kopolymer podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e
t í m, že ester kyseliny karboxylové vzorce
 $CH_2=CR^1-COOR^2$ je ester, v jehož vzorci R^1 představuje atom
vodíku nebo methylovou skupinu a R^2 methylovou nebo
ethylovou skupinu.

5. Použití kopolymeru podle nároku 1 jako pomocného prostředku pro zpracování termoplastů.
6. Termoplastické plasty ke tváření, obsahující 0,05 až 5 % hmotnostních kopolymeru podle nároku 1, vztaženo na hmotu tvářecího plastu.
7. Termoplastické plasty ke tváření podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují zejména polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid, kopolymer ethylen-vinylacetát, polyakrylonitril, roubované polymery nebo kopolymery vinylchloridu a vinylacetátu nebo směsi těchto termoplastů.
8. Termoplastické plasty ke tváření podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují dodatečně plniva, tepelné stabilizátory, prostředky proti degradaci světlem, antistatické prostředky, prostředky na ochranu před plamenem, ztužovadla, pigmenty, barviva, pomocné zpracovací prostředky, kluzné prostředky, prostředky ke zvýšení houževnatosti, antioxidanty, nadouvadla nebo optické vyjasňovače