



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262332

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 J 3/24

(22) Přihlášeno 30 03 87

(21) PV 4324-86.W

(40) Zveřejněno 16 08 88

(45) Vydáno 14 07 89

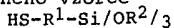
(75)

Autor vynálezu

SCHÄTZ MIROSLAV doc. ing. CSc., PRAHA,
KELNAR IVAN ing., OTROKOVICE, VYSOKÝ JIŘÍ ing., NERATOVICE

(54) Způsob výroby síťovatelných halogenuhlovodíkových polymerů

Řešení se týká výroby síťovatelných halogenuhlovodíkových polymerů, zejména polymerů vinylchloridu a jeho kopolymerů, při níž se na halogenuhlovodíkový polymer naroubuje silan, obsahující merkaptanovou skupinu obecného vzorce



kde R^1 je alkylen skupina se 3 až 5 atomy uhlíku, R^2 je skupina $-\text{CH}_3-$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ při teplotě 60 až 220 °C po dobu 1 až 60 minut v množství 0,5 až 10 hmot. dílů na 100 hm. dílů polymeru za přítomnosti sloučenin, obsahujících olovo nebo prvky čtvrté skupiny periodické soustavy, jako jsou bázičké až tribázičké soli organických i anorganických kyselin, účelně tribázičkový síran olovnatý.

Vynález se týká způsobu výroby síťovatelných halogenuhlovodíkových polymerů, hlavně polyvinylchloridu a jeho kopolymerů.

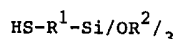
Dosud známé způsoby výroby síťovatelných halogenuhlovodíkových polymerů, hlavně polyvinylchloridu, používají hydraziny a jejich deriváty, vícefunkční organické aminosloučeniny, organické peroxidy, například dibenzoylperoxid, z anorganických sloučenin pak oxidy kovů, například oxid kadmnatý, hořečnatý, olovnatý, strontnatý a jiné. Síťování s těmito sloučeninami probíhá tak, že odštěpují z řetězce polyvinylchloridu atom chloru, který na sebe váží. Rekombinací radikálů vzniká mezi řetězci příčná vazba. Síťování lze provést pouze zahřátím na vyšší teplotu, například 180 °C, v příslušné tvárnici užitého tvaru poměrně dlouhou dobu například 20 až 30 minut. S ohřevem potřebným na plastikaci nebo v případě měkčeného polyvinylchloridu na želatinaci, je postup tvarování a síťování zdlouhavý a neekonomický.

Další známé způsoby síťování používají nenasycené alkokoxysilany, například vinyltriethoxysilan, který se nejdříve naroubuje na chlorovaný polyetylen a ten buď samotný nebo ve směsi s polyvinylchloridem sesítuje hydrolysou alkokoxyskupin působením horké vody. Nenasycené skupiny alkokoxysilanů nejdou naroubovat na čistý polyvinylchlorid, ale pouze na chlorovaný polyetylen, který vytváří s polyvinylchloridem mechanickou směs s výsledným nízkým obsahem gelu 30 až 35 %.

Dále je znám způsob síťování podobné směsi, kde byl chlorovaný polyetylen naroubován merkptoalkylalkoxysilany, například gamamerkaptopropyltriethoxysilanem za přítomnosti dalších amonných sloučenin, například tri-n-propylamoniumchloridu, které snižují teplotu roubování na 100 °C, aby nedošlo při roubování k degradaci polymeru. Z hydrolyzovatelných silanů se používají ještě aminoalkylalkoxysilany, například gama-aminopropyltrimetoxysilan, které se roubojí na polyvinylchlorid po dobu 5 minut při teplotě 160 °C. Po sesítování v horké vodě, ve které byl emulgován dibutylcindilaureát jako katalyzátor k urychlení hydrolysy, byl získán síťovaný polyvinylchlorid s obsahem gelu 79 %, určeným extrakcí v tetrahydrofuranu. Aminoalkylalkoxysilany, naroubované na polyvinylchlorid, poskytují po sesítování strukturu s vysokým obsahem gelu, ale značně snižují při roubování tepelnou stabilitu, požadovanou při dalším zpracování, například vytlačování trubek, elektroizolačních hadiček nebo při extruzi kabelů.

Všechny tyto známé způsoby jsou buď technologicky náročné nebo neposkytují vysoký obsah gelu, zaručující vyšší tvarovou stálost výrobků za tepla.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby síťovatelných halogenuhlovodíkových polymerů podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se na halogenuhlovodíkový polymer naroubuje silan, obsahující merkptanovou skupinu, obecného vzorce



kde R^1 je alkylenová skupina se 3 až 5 atomy uhlíku

R^2 je skupina $-\text{CH}_3-$, nebo $-\text{C}_2\text{H}_5$,

při teplotě 60 až 220 °C po dobu 1 až 60 minut v množství 0,5 až 10 hm. dílů na 100 hm. dílů polymeru za přítomnosti sloučenin obsahujících olovo nebo prvky čtvrté skupiny periodické soustavy, účelně báze až tribázické soli organických i anorganických kyselin, účelně tribázický síran olovnatý. Podle dalšího významu vynálezu jsou v reakční směsi stále přítomna změkčovadla a maziva esterového nebo amidového typu, účelně di-2,etylhexyl-ftalát, dioktyladipát nebo trikresylfosfát. Dále je výhodné, když se přidávají aminoalkoxysilany, účelně gama-aminopropyltrimetoxysilan nebo organické aminy, účelně substitované terciální aminy, diaminy a amonné soli, účelně tributylamin, hexametylendiamin nebo alfa-naftylamin v množství 0,05 až 3 hm. díly na 100 hm. dílů polymeru. Konečně podle

posledního významu vynálezu se přidávají oxidy kovů, jako kysličník kademnatý, vanadičný, olovnatý, zinečnatý, vápenatý, strontnatý a hliníkový v množství 0,1 až 3 hm. díly na 100 hm. dílů polymeru.

Základní výhoda způsobu výroby podle vynálezu spočívá v tom, že hydrolyzovatelné alkokyskupiny, vázané přes silan na řetězec polyvinylchloridu jako zdroj příčných vazeb, jsou poměrně stálé, zvláště za nepřístupu vzdušné vlhkosti v uzavřeném obalu. Vyrobené polymery lze proto skladovat, přepravovat a zpracovat na potřebné výrobky, jak to vyžaduje organizace výroby. Sítování probíhá pomalu vystavením výrobků vzdušné vlhkosti nebo se urychluje v horké vodě nebo páře. U dosud průmyslově provedeného způsobu výroby síťovatelného polyvinylchloridu působením hydrazinů a jejich derivátů je nutno zahřívát příslušnou směs v tvárnici tak dlouho, až nastane sesítení podobně jako se vulkanizují kaučukové směsi. Tento postup je zdlouhavý a náročný na tepelnou energii.

Roubování merkaptosilany se dá provést nejen u tvrdého polyvinylchloridu s nízkým obsahem mazadel a změkčovadel, ale i u měkčených směsí s vysokým obsahem změkčovadel, používaných k výrobě folií, kabelů, podlahovin nebo v případě polyvinylchloridových past při výrobě koženek.

Roubování merkaptosilany se provede na kompletních směsích zahříváním při 150 až 180 °C po dobu tří až šesti minut. K roubování se použije standardního zařízení, to je hnětacího jedno nebo dvoušneku, vytlačovacího stroje nebo vytápěného hnětiče. V případě polyvinylchloridových past, nanesených na textilní či jinou podložku, netrvá roubování delší dobu při vyšších teplotách než je nutné k želatinaci nánosů. Takto naroubované směsi neobsahují gel, to je síťovou strukturu, jejíž přítomností by došlo při tvarování ke zpracovatelským potížím. Po roubování se provádí stanovení gelu, který nemá být vyšší než 3 %. Sítování naroubovaných směsí se provádí v druhé fázi hydrolyzou alkokyskupin buď samovolně dlouhodobě vzdušnou vlhkostí nebo v horké vodě nebo páře 60 až 100 °C po dobu 2 až 6 h podle tloušťky výrobku. K urychlení této hydrolyzy se přidává do směsí před roubováním jako katalyzátor dibutylcindilaurát v množství 0,05 hm. % nebo se tento katalyzátor přidává do horké vody v množství 3 až 5 hm. %. Sesítení se provede do maximálního obsahu gelu, to je nerozpustného hmotnostního podílu po extrakci tetrahydrofuranem.

Roubování probíhá za zvýšených teplot současně s procesem homogenizace směsí, jejich plastikací nebo želatinací, takže energie pro přípravu síťovatelného polyvinylchloridu je téměř shodná s výrobou nesíťovatelných produktů.

Naroubovaný síťovatelný polyvinylchlorid má dobrou tepelnou stabilitu, dokud se nepodrobí hydrolyze, je zpracovatelný všemi technologiemi vstřikováním, vytlačováním a kalandrováním a případný odpad se dá opět zpracovat. Technologickou operací navíc je urychlené hydrolytické sítování výrobků vystavením zvýšené vlhkosti v horké vodě nebo páře, což se dá provést na zařízení nevyžadujícím velkých investic.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika příkladech provedení. Zkratkou "dsp" jsou označovány hmotnostní díly vztahované na 100 hmotnostních dílů výchozího polymeru.

P ř í k l a d 1

V plastografu byla po dobu 10 min. při 180 °C hnětena směs o složení:

suspenzní polyvinylchlorid	100 hm. dílů
dioktylfthalát	45 dsp
křída	20 dsp
tribázický síran olovnatý	5 dsp
gamma-merkaptopropyltrimetoxysilan	5 dsp
dibutylcindilaurát	0,05 dsp

Ze směsi byla vylisována deska o tloušťce 1 mm a vystavena 6 h páře o teplotě 100 °C. Obsah gelu před napařením činil 1 % a po sesítní 65 %. Zkušební vzorek ve tvaru pásku byl umístěn po dobu 15 min do sušárny vyhřáté na 150 °C a zatížen napětím 20 MPa. Deformace se ustálila při protažení 25 %, zatímco nesesířovaný srovnávací vzorek stejného složení se po prohřátí přetrhl během 1 minuty.

P ř í k l a d 2

Směs o stejném složení jako v příkladu 1 při použití merkaptosilanu 3,4 dsp byla hnětena v plastografu při různých teplotách a z vylisovaných zkušebních vzorků byly získány následující výsledky:

	Roubování 10 min při teplotě		
	180 °C	190 °C	200 °C
Obsah gelu před napařením %/	0	0	0
Obsah gelu po sesítní %/	53	57	58

P ř í k l a d 3

Byly připraveny směsi s různým obsahem změkčovadla o složení:

suspenní polyvinylchlorid	100 hm. d.
tepelný stabilizátor	5 dsp
gamma-merkaptopropyltrietoxysilan	3,6 dsp
dibutylcindilaurát	0,05 dsp
dioktylfthalát	5; 9; 20 a 45 dsp

Roubování bylo provedeno 10 min při 180 °C a sířování po dobu 6 hodin ve vroucí vodě. Byly naměřeny následující obsahy gelu:

	Obsah dioktylfthalátu /dsp/			
	5	9	20	45
Obsah gelu před napařením %/	1,5	0,5	0,3	0,2
Obsah gelu po sesítní %/	78	70	65	54
Obsah gelu po přepočtu na PVC %/	87	84	81	83

P ř í k l a d 4

Byla připravena PVC pasta o složení:

emulzní pastotvorný polyvinylchlorid	100 hm. d.
dioktylfthalát	70 dsp
tepelný stabilizátor	3 dsp
gamma-merkaptopropyltrietoxysilan	6 dsp
dibutylcindilaurát	0,05 dsp

Pasta byla nanášena na podložku o tloušťce 1 mm a želatinována po dobu 20 minut při 180 °C. Obsah gelu před napařením byl stanoven 3 %, po sesítní 48,5 %, po přepočtu na čistý PVC 84 %.

P ř í k l a d 5

Plastifikací po dobu 10 minut při 180 °C byla připravena směs tvrdého PVC o složení:

suspenzní polyvinylchlorid	100 hm. d.
tepelný stabilizátor	5 dsp
mazivo	3 dsp
epsylon-merkaptopentyltriethoxysilan	6 dsp
diethylcindilaurát	0,05 dsp

Obsah gelu před napařením byl 1 %, po napaření v sesíťovaném stavu 91 %.

P ř í k l a d 6

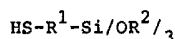
Byla připravena směs o složení jako v příkladu 1 s výjimkou složení alkoxyasilanů při roubování, kde byla použita kombinace merkaptosilanu a aminosilanu o dávkování:

gamma-merkaptopropyltrimetoxysilan	1,6 dsp
gamma-aminopropyltrimetoxysilan	0,8 dsp

Směs byla hnětena po dobu 10 minut při 180 °C a zjištěn obsah gelu před napařením 2 % a po zesíťení 55 %. Účinkem aminosilanu bylo dosažení snížení koncentrace merkaptosilanu k docílení stejného obsahu gelu po sesíťení. Podobný účinek mají terciární aminy, například tributylamin, který při dávkování 1 dsp na 3,4 dsp merkaptosilanu dosáhl obsahu gelu po sesíťení 66 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby síťovatelných halogenuhlíkových polymerů, hlavně polyvinylchloridu a kopolymeru vinylchloridu vyznačující se tím, že se na halogenuhlovodíkový polymer rouboje silan obsahující merkaptanovou skupinu obecného vzorce



kde R^1 je alkylenová skupina se 3 až 5 atomy uhlíku

R^2 je skupina $-\text{CH}_3$ -, nebo $-\text{C}_2\text{H}_5$,

při teplotě 60 až 220 °C po dobu 1 až 60 minut v množství 0,5 až 10 hm. dílů na 100 hm. dílů výchozího polymeru za přítomnosti sloučenin, obsahujících olovo nebo prvky čtvrté skupiny periodické soustavy, jako jsou báze až tribázické soli organických i anorganických kyselin, účelně tribázický síran olovnatý.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se roubování provádí za přítomnosti změkčovadla a maziva esterového nebo amidového typu, účelně di-2,etylhexyl-ftalátu, dioktyl-adipátu nebo trikresylfosfátu.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že se roubování provádí za spolupoužití aminoalkoxyasilanů, jako gamma-aminopropyltrimetoxysilanu, nebo organických aminů, jako substituovaných terciálních aminů, diaminů a amonných solí, účelně tributylaminu, hexametylen-diaminu nebo alfa-naftylaminu v množství 0,05 až 3 hm. dílů na 100 hm. dílů výchozího polymeru.

4. Způsob podle bodů 1 až 3 vyznačující se tím, že se roubování provádí v přítomnosti oxidů kovů, jako je oxid kadmátový, vanadičtý, olovnatý, zinečnatý, vápenatý, strontnatý a hlinitý v množství 0,1 až 3 hm. dílů na 100 hm. dílů výchozího polymeru.