



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.11.78 (P. 211078)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.07.80

Opis patentowy opublikowano: 15.01.1985

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁸ C08L 27/06
C08L 3/08

Twórcy wynalazku: Irena Tomaszewska-Miazga, Reinhold Chwaszcza,
Hieronim Leśniewski, Zdzisław Ziolo, Klaus Piotr
Dytko, Anna Giertler-Dubiel, Beatrycze Szablowska

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa; Zakłady
Tworzyw Sztucznych „Krywałd-Erg”, Knurów
(Polska)

Sposób otrzymywania past polichlorowinyłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania past polichlorowinyłowych odpornych na starzenie i jednocześnie dających po zżelowaniu powłoki charakteryzujące się niską adhezją do szkła a zatem szczególnie przydatnych do produkcji uszczelek w zakrywkach kontaktowych zakręcanych przeznaczonych zwłaszcza do zamykania konserw w słoikach szklanych poddawanych procesowi pasteryzacji.

Pasty polichlorowinyłowe na uszczelki poddawane procesowi pasteryzacji muszą posiadać dwie podstawowe właściwości: muszą być odporne na starzenie, to znaczy, nie mogą zmieniać swojej lepkości zarówno podczas magazynowania w temperaturze pokojowej jak też w procesie przetworstwa w temperaturze podwyższonej (30—45°C) oraz równocześnie wytworzone z nich uszczelki powinny posiadać po procesie pasteryzacji niewielką siłę adhezji do szklanego słoika, nieprzekraczającą dwukrotnej siły zamykania, pozwalającej na łatwe otwieranie konserw przez konsumenta.

Wiadomo, że pasty polichlorowinyłowe przeznaczone do wyżej wymienionych celów sporządza się w oparciu o pastotwórcze typy polichloru winylu. Jednakże nie ze wszystkich typów pastotwórczych polichlorów winylu można otrzymać pasty odporne na starzenie. W dotychczasowej praktyce do produkcji past polichlorowinyłowych odpornych na starzenie stosowane są specjalne typy pastotwórczego polichloru winylu charakteryzujące się od-

2

powiednią budową, wielkością i rozrzutem wielkości ziarna (otrzymywane metodą polimeryzacji mikrosuspensyjnej lub periodycznymi metodami polimeryzacji emulsyjnej). Produkcja tego typu polichlorów winylu jest technologicznie trudna i droga. W trakcie poszukiwań łatwiejszych technologicznie i tańszych rozwiązań opracowano sposób wytwarzania past polichlorowinyłowych odpornych na starzenie np. według polskiego opisu patentowego nr 99421 Sposób ten polega na tym, że ziarno szybko starzejącego się pastotwórczego PCW przed zmieszaniem z napełniaczami, stabilizatorami, zmiękcaczami i tym podobne poddaje się w podwyższonej temperaturze (30—80°C, korzystnie 30—50°C) preparacji przez przesycenie niepolarnymi lub słabo polarnymi substancjami

Jako substancje powlekające według tego patentu stosuje się alkohole tłuszczowe, parafiny mieszaniny parafin, amorficzne woski parafinowe, kwasy tłuszczowe, estry wyższych alkoholi i kwasów tłuszczowych, estry gliceryny i kwasów tłuszczowych, woski naturalne i syntetyczne w ilości od 0,5 do 10 części wagowych na 100 części polichloru winylu.

Do preparacji ziaren PCW stosuje się wyżej wymienione substancje w postaci stałej lub rozpuszczone w zmiękcaczach lub w nieaktywnych rozpuszczalnikach. Proces preparacji — przesycenia ziarna PCW wyżej wymienionymi substancjami

proceedzi się w temperaturze 30—80°C, najkorzystniej 30—60°C.

Pasta sporządzona z polichloroku winylu poddawanego procesowi preparacji — przesyceniu ziarna substancjami niepolarnymi lub słabo polarnymi według patentu 99421 charakteryzuje się wysoką odpornością na starzenie zarówno w temperaturze pokojowej jak i w temperaturze podwyższonej i jest szczególnie przydatna do produkcji uszczelek w zakrywkach nakładanych i zaciskanych (na przykład w tak zwanych zamknięciach koronowych butelek) lub do produkcji uszczelek w pokrywkach kontaktowych zakręcanych do słoików szklanych z produktami nie poddawany procesowi pasteryzacji, gdyż w tego rodzaju zamknięciach nie ma problemu siły otwierania, a wymagana jest tylko wysoka odporność pasty na starzenie, umożliwiającą nakładanie pasty w podwyższonej temperaturze (35—45°C) metodą natryskową.

Jednakże pasty polichlorowinyłowe wykonane według patentu 99421 nie nadają się do produkcji uszczelek w zakrywkach kontaktowych zakręcanych, poddawanych następnie procesowi pasteryzacji (to znaczy nie można ich stosować do produkcji uszczelek w zakrywkach kontaktowych przeznaczonych do zamykania konserw), gdyż wykonane z nich uszczelki charakteryzują się zbyt wysokimi wartościami siły wymaganej do otworzenia zakrywki po procesie pasteryzacji (wartość siły otwierania jest znacznie wyższa od wymaganej co najwyżej dwukrotnej wartości zastosowanej siły zamykania).

Ta ujemna cecha powoduje ograniczony zakres stosowania past wykonanych wg patentu 99421.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że pastę polichlorowinyłową wykazującą nie tylko wysoką odporność na starzenie ale posiadającą nową pożądaną właściwość a mianowicie dającą po zżelowaniu uszczelki, które po procesie pasteryzacji charakteryzują się niską adhezją do zamykanego słoika (siła otwierania jest mniejsza od dwukrotnej siły zamykania), można otrzymać przez nowy jakościowo i ilościowo dobór substancji powlekających do preparacji ziarna PCW.

Sposób otrzymywania pasty polichlorowinyłowej według wynalazku polega na tym, że ziarno pastotwórczego PCW przed zmieszaniem ze stabilizatorami, napelniającymi, zmiekczacami poddaje się w temperaturze podwyższonej 30—80°C korzystnie 35—50°C powleczeniu — przesyceniu substancją powlekającą, którą stanowią amidy kwasów tłuszczowych, zwłaszcza amid kwasu olejowego w ilości 2—12 części wagowych, najkorzystniej w ilości 3,5—9 części wagowych na 100 części wagowych polichloroku winylu.

Odmianą sposobu według wynalazku jest stosowanie jako substancji powlekających amidów kwasów tłuszczowych, a zwłaszcza amidu kwasu olejowego w kompozycji z substancjami powlekającymi takimi jak: oleje silikonowe, najkorzystniej olej metylosilikonowy, alkohole tłuszczowe, olej parafinowy, parafiny stałe, mieszaniny parafin, amorficzne woski parafinowe, kwasy tłuszczowe, estry wyższych alkoholi i kwasów tłuszczowych, estry gliceryny i kwasów tłuszczowych, woski naturalne i syntetyczne przy czym kompozycja może zawierać

rac obok amidów kwasów tłuszczowych jedną lub kilka wyżej wymienionych substancji. Kompozycję powlekającą stosuje się w ilości od 2—15 części wagowych, najkorzystniej 4—12 części wagowych na 100 części wagowych PCW, przy czym udział amidu kwasu tłuszczowego powinien stanowić co najmniej 20% wagowych kompozycji.

Do preparacji ziarna polichloroku winylu stosuje się wyżej wymienione substancje powlekające w postaci stałej lub rozpuszczone w zmiekczacach lub nieaktywnych rozcieńczalnikach.

Sposób otrzymywania past polichlorowinyłowych według wynalazku przedstawia się następująco:

Polichlorek winylu i wyżej wymienione substancje preparujące ewentualnie przed tym rozpuszczone w niewielkiej ilości (około 1/3 wagi preparowanego PCW) zmiekczaczy ewentualnie innych mało aktywnych substancji ciekłych wchodzących w skład pasty załaduje się do szybkoobrotowego mieszalnika i dokładnie miesza przy szybkich obrotach w temperaturze 30—80°C, najkorzystniej 35—50°C. W tym czasie zachodzi przesycenie ziarna substancjami preparującymi. Następnie dodaje się inne składniki (o ile wchodzi w skład pasty) jak stabilizatory, pigmenty, napelniacze. Tak przygotowaną gęstą pastę przeciera się 1—3-krotnie na jedno-, dwu- lub trójwalcu. Temperatura w czasie przecierania 30—45°C.

Do utartej dokładnie gęstej pasty dodaje się pozostałą ilość zmiekczacza oraz polichlorek winylu suspensyjny o szklistym drobnym ziarnie (o ile był przewidziany w recepturze) i po dokładnym wymieszaniu w temperaturze 40—45°C gotową pastę rozlewa się do pojemników.

Ten nowy jakościowy i ilościowy dobór substancji do preparacji ziarna pastotwórczego PCW według wynalazku, zapewnia obok wysokiej odporności pasty na starzenie, także łatwość otwierania zakrywek z uszczelkami z tej pasty według wynalazku, przypuszczalnie dzięki temu, że po zżelowaniu pasty na zakrywce, następuje po procesie pasteryzacji konserwy „wypacanie się” wprowadzonych nowych substancji powlekających lub ich kompozycji z innymi, z uszczelki i dają one poślizg przy odkręcaniu zakrywki.

Przykład I. 30 części wagowych polichloroku winylu emulsyjnego pastotwórczego o liczbie K około 70 wprowadza się do szybkoobrotowego mieszalnika z płaszczem grzejno-chłodzącym. Przy stałym mieszanii dodaje się mieszaninę 10 części ftalanu dwuoktylowego z 3,3 częściami wagowymi epoksydowanego oleju sojowego, w której uprzednio rozpuszczono 2,5 części wagowych amidu kwasu olejowego, 0,8 części wagowych parafiny plastycznej, 0,5 części wagowych oleju metylosilikonowego (Polsil OM 300). Całość miesza się do temperatury 40°C, następnie wprowadza się 1,5 części wagowych bieli tytanowej i dalej miesza w temperaturze 35—45°C przez 10—15 minut. Otrzymaną pastę przeciera 1—3-krotnie na trójwalcu w temperaturze do 40°C. Po przetarciu pastę wprowadza się ponownie do mieszalnika szybkoobrotowego, dodaje 23,4 części wagowych ftalanu dwuoktylowego oraz 28 części wagowych polichloroku winylu suspensyjnego o szklistym drobnym ziarnie. Całość

miesza się przez 10—15 minut w temperaturze do 45°C i po wymieszaniu rozlewa do pojemników, gdzie pasta stygnie i może być magazynowana bez zmian lepkości przez długi okres czasu.

Otrzymuje się pastę o średniej lepkości, odporną na starzenie i dającą uszczelki charakteryzujące się niską siłą otwierania w przybliżeniu równą stosowanej sile zamykania.

Lepkość w cP oznaczona w temperaturze 40°C na wiskozymetrze Höpplera:

lepkość początkowa w temperaturze 40°C — 1535
 lepkość po 1 godzinie starzenia
 w temperaturze 40°C — 1571
 lepkość po 2 godzinach starzenia
 w temperaturze 40°C — 1577

Siła otwierania zakrywek kontaktowych o średnicy 66 mm z uszczelkami z wyżej wymienionej pasty, zamykanych z siłą 34,2 kG cm (3,35 Nm) po 1-godzinnej pasteryzacji we wrzącej wodzie z zalewą:

I (30 g chlorku sodowego
 w 1 litrze wody destylowanej) — 34—39 kG cm
 tj. 3,33—3,82 Nm

II (30 g chlorku sodowego i 10 g
 kwasu octowego w 1 litrze wody
 destylowanej) — 32—39 kG cm
 tj. 3,14—3,82 Nm

III (400 g cukru i 30 g kwasu
 cytrynowego w 1 litrze wody
 destylowanej) — 29—39 kG cm
 tj. 2,85—3,82 Nm

Przykład II. Pastę przygotowuje się jak w przykładzie I z tym, że w mieszaninie 10 części wagowych ftalanu dwuoktylowego z 3,3 częściami wagowymi epoksydowanego oleju sojowego rozpuszcza się 2,3 części wagowych amidu kwasu olejowego i 2 części wagowe oleju parafinowego.

Dalej postępuje się analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymuje się pastę średniej lepkości, odporną na starzenie i dającą uszczelki charakteryzujące się niską siłą otwierania.

Lepkość w cP oznaczona w 40°C na wiskozymetrze Höpplera:

lepkość początkowa w temperaturze 40°C — 1250
 lepkość po 1 godzinie starzenia
 w temperaturze 40°C — 1300
 lepkość po 2 godzinach starzenia
 w temperaturze 40°C — 1320

Siła otwierania zakrywek kontaktowych o średnicy 66 mm z uszczelkami z tej pasty, zamykanych z siłą 34,2 kG cm po 1-godzinnej pasteryzacji we wrzącej wodzie:

z zalewą I — 34—41 kG cm tj. 3,33—4,02 Nm
 z zalewą II — 35—41 kG cm tj. 3,43—4,02 Nm
 z zalewą III — 32—37 kG cm tj. 3,14—3,63 Nm

Przykład III. Pastę przygotowuje się jak w przykładzie I z tym, że w 13 częściach wagowych ftalanu dwuoktylowego rozpuszcza się 2,3 części wagowe amidu kwasu olejowego i 1 część wagową oleju metylosilikonowego (Polsil OM 300). Po wymieszaniu i przetarcu na trójwalcarce oprócz ftalanu dwuoktylowego oraz PCW suspensyjnego w ilościach jak w przykładzie I dodaje się jeszcze 1,5 części wagowych ciekłego stabilizatora na przy-

kład wapniowo-cynkowego. Dalej postępuje się analogicznie jak w przykładzie I.

Otrzymuje się pastę o niskiej lepkości, odporną na starzenie i dającą uszczelki o bardzo niskiej sile otwierania.

Lepkość w cP oznaczona w temperaturze 40°C na wiskozymetrze Höpplera:

lepkość początkowa w temperaturze 40°C — 1130
 lepkość po 1 godzinie starzenia w 40°C — 1150
 lepkość po 2 godzinach starzenia w 40°C — 1175

Siła otwierania zakrywek kontaktowych o średnicy 66 mm z uszczelkami z tej pasty, zamykanych z siłą 34,2 kG cm, po 1-godzinnej pasteryzacji w temperaturze wrzenia wody:

z zalewą I — 21—36 kG cm tj. 2,06—3,53 Nm
 z zalewą II — 29—34 kG cm tj. 2,85—3,33 Nm
 z zalewą III — 27—34 kG cm tj. 2,65—3,33 Nm

Przykład IV. Pastę przygotowuje się jak w przykładzie I z tym, że w mieszaninie 10 części

wagowych ftalanu dwuoktylowego z 3,3 częściami wagowymi epoksydowanego oleju sojowego rozpuszcza się 2 do 3 części wagowych amidu kwasu olejowego. Dalej postępuje się analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymuje się pastę o wyższej lepkości odporną na starzenie i dającą uszczelki o niskiej sile otwierania.

Lepkość w cP w temperaturze 40°C oznaczona na wiskozymetrze Höpplera:

lepkość początkowa w temperaturze 40°C — 1930
 lepkość po 1 godzinie starzenia
 w temperaturze 40°C — 1955
 lepkość po 2 godzinach starzenia
 w temperaturze 40°C — 1950

Siła otwierania zakrywek kontaktowych o średnicy 66 mm z uszczelkami z tej pasty, zamykanych z siłą 34,2 kG cm po 1-godzinnej pasteryzacji we wrzącej wodzie:

z zalewą I — 27—33 kG cm tj. 2,64—3,24 Nm
 z zalewą II — 28—33 kG cm tj. 2,75—3,24 Nm
 z zalewą III — 27—33 kG cm tj. 2,64—3,24 Nm

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania past polichlorowinylo-
 wych odpornych na starzenie, w skład których
 wchodzi pastotwórczy polichlorek winylu, którego
 ziarna powleczone są w temperaturze podwyższo-
 nej w granicach 30—80°C substancjami niepolar-
 nymi względnie słabo polarnymi, oraz stabilizatory,
 napelniacze, zmiękczacze itp., **znamienny tym**, że
 stosuje się pastotwórczy polichlorek winylu o ziar-
 nach powieczonych amidami kwasów tłuszczowych
 a zwłaszcza amidem kwasu olejowego, użytym w
 ilości od 2 do 12 części wagowych, najkorzystniej
 3,5 do 9 części wagowych na 100 części wagowych
 pastotwórczego polichloru winylu.

2. Sposób otrzymywania past polichlorowinylo-
 wych odpornych na starzenie, w skład których
 wchodzi pastotwórczy polichlorek winylu, którego
 ziarna powleczone są w temperaturze podwyższo-
 nej w granicach 30—80°C substancjami niepolar-
 nymi względnie słabo polarnymi, oraz stabilizatory,
 napelniacze, zmiękczacze itp., **znamienny tym**, że
 stosuje się pastotwórczy polichlorek winylu o ziar-
 nach powieczonych kompozycją powlekającą, za-

zawierającą obok amidów kwasów tłuszczowych, korzystnie amidu kwasu olejowego, jedną lub więcej spośród następujących substancji: oleje silikonowe, najkorzystniej olej metylosilikonowy, alkohole tłuszczowe, olej parafinowy, parafiny stałe, mieszaniny parafin, amorficzne woski parafinowe, kwasy tłuszczowe, estry wyższych alkoholi i kwa-

sów tłuszczowych, estry gliceryny i kwasów tłuszczowych, woski naturalne i syntetyczne, w ilości od 2—15 części wagowych, najkorzystniej 4—12 części wagowych kompozycji powlekającej na 100 części wagowych polichlorku winylu, a udział amidu kwasu tłuszczowego stanowi co najmniej 20% wagowych kompozycji.