

70893

04051

ELJÁRÁS SZILÁN-TARTALMÚ, TÉRHÁLÓS PVC KOPOLIMER ELŐÁLLÍTÁSÁRA

NORSK HYDRO A.S. Oslo, NO

A bejelentés napja: 1993. 09. 08.

Elsősébe: 1992. 09. 14. (923561) NO

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/NO93/00134

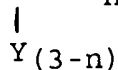
A nemzetközi közzététel száma: WO 94/06848

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

750/85

K I V O N A T

A találmány hőstabil, térhálós PVC kopolimer előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik, amelynek során a térhálósítást nedvesség jelenlétében végzik, és a polimer feldolgozása után, oly módon, hogy vinil-klorid és 0,05-10 tömeg% R-Si-R'_n általános képletű vinil-tartalmú alkoxi-



-szilán-vegyület - ahol

R jelentése metakril-oxi-propil- vagy akril-oxi-propil-funkciós csoport,

R' jelentése szabadon választott, nem-hidrolizálható csoport,

Y jelentése hidrolizálható csoport, például -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OCH₂CH₂CH₃, -OC₄H₉ és

n értéke 0, 1 vagy 2 - kopolimerjét alkalmazzák.

A találmány tárgyát képezi egy hőstabil, térhálós kopolimer is, amely 30-98 tömeg% vinil-klorid és vinil-tartalmú alkoxi-szilán-vegyület kopolimerjét, 0-70 tömeg% lágyítószerrel, 0-10 tömeg% stabilizátort, 0-3 tömeg% csúsztatószert, 0-5 tömeg% inhibitorral és 0-15 tömeg% töltőanyagot tartalmaz.

81168-3523

1/2000
1/2000
1/2000
C/L



Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

ELJÁRÁS SZILÁN-TARTALMÚ, TÉRHÁLÓS PVC KOPOLIMER ELŐÁLLÍTÁSÁRA

NORSK HYDRO A.S. Oslo, NO

Feltalálók:

LUNDQUIST Morten, Porsgrunn, NO

LAUNDAL Jan Olav, Skien, NO

A bejelentés napja: 1993. 09. 08.

Elsőbbsége: 1992. 09. 14. (923561) NO

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/NO93/00134

A nemzetközi közzététel száma: WO 94/06848

81168-3523-SI

A találmány hőstabil, térhálós PVC kopolimer előállítására vonatkozik. A kopolimer hidrolizálható szubsztituenssel rendelkező komonomert tartalmaz. Ez a szubsztituens a hidrolizálható alkoxi-szilánok csoportjának egyik tagja, amelyet a továbbiakban szilán csoportnak nevezünk.

A szakirodalomban számos eljárást ismertetnek térhálós PVC előállítására, de ezek közül csak néhányat alkalmaznak napjainkban ipari méretekben. A PVC térhálósítására leggyakrabban alkalmazott módszerek egyike a besugárzás. Az egyéb eljárások például többfunkciós lágyítószereken alapulnak, amelyeket gyök-iniciátorokkal aktiválnak. Ezenkívül blokkolt izocianátok is alkalmazhatók térhálósítószerként, és különböző polifunkciós tiolokkal is előállítható térhálós PVC.

A fenti rendszerek hátránya, hogy a termékek hőstabilitása nagyon rossz, a bomlás következtében elszíneződés lép fel, a ridegség fokozódik, a térhálósodás túl gyors, ami a termékek formálhatóságát és megjelenését is befolyásolja.

Újabban a szabadalmi leírásokból ismertek olyan eljárások, amelyekben térhálósítószerként kétfunkciós szilánokat alkalmaznak (DE 3 719 151, JP 55 151 049, NO 166 189). Ezek az eljárások annyiban térnek el a fent említett eljárástól, hogy a feldolgozás és a térhálósítás egymástól elkülönül. A vegyülethez kétfunkciós szilán térhálósítószert adnak. A feldolgozás során és magas hőmérsékleten (140-190 °C-on) a térhálósítószert reagál a polimerrel, miközben a szilán csoportok érintetlenül maradnak. A termék formálása után a víz/gőz kezelés eredményeként a szilán csoportok hid-

rolizálnak, és térhálósodnak. Ez a módszer nyilvánvalóan előnyösebb azokhoz az eljárásokhoz képest, ahol a térhálósodás a feldolgozás során megy végbe, mivel ezek az eljárások jobban szabályozhatók, és a térhálósodás ideje meghatározható.

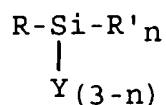
Azonban ezeknek az eljárásoknak is vannak korlátaik. Ha térhálósítószerként γ -merkaptó-propil-szilánt alkalmaznak, mint például a DE 3 719 151 számú szabadalmi leírásban, egy ólom stabilizátort kell alkalmazni a térhálósodáshoz. Ez környezetvédelmi szempontból nyilvánvalóan hátrányos. A fenti szabadalmi leírásban ismertetett eljárásban 6 óra alatt érnek el megfelelő térhálósodást. Ez irreálisan hosszú idő, és gazdaságossági szempontból kedvezőtlen. Ezenkívül - valójában a termékre jellemző módon - sárga komplexek keletkeznek. A terméknek e saját színe megnehezíti a kívánt pigmentációjú feldolgozott termék előállítását.

A 912341 számú norvég szabadalmi leírásból azonban ismert, hogyan lehet a sárga színeződést megakadályozni kis móltömegű epoxigyanta hozzáadásával. A műanyag elszíneződéséből adódó problémák elkerülésére amino-szilánokat is lehet alkalmazni a merkaptó-szilán helyett. Ezenkívül térhálósítószerként amino-szilánokat alkalmazva szétválasztható a feldolgozás és a térhálósítás is. A fenti megoldás gyenge pontja azonban, hogy az aminok általában hátrányosan befolyásolják a PVC hőstabilitását.

A találmány célja jó hőstabilitású, és saját színnel nem rendelkező térhálós termék előállítása volt. A találmány másik célja volt a termékek előállítása bizonyos típusú sta-

bilizátorok hozzáadásától függetlenül. Fontos az is, hogy a termékeket kíméletes körülmények között és rövid térhálósítási idővel lehessen előállítani, hogy a maradék stabilitás jó legyen. Célunk volt továbbá vegyszerek alkalmazásának csökkentése, és a toxikus vegyszerek alkalmazásának elkerülése.

A fenti célokat az alább ismertetett találmány szerinti eljárással valósítottuk meg, és találmányunkat a szabadalmi igénypontokkal jellemezzük. A találmány térhálós, halogén-tartalmú polimer előállítására vonatkozik, VCM és egy vinil-tartalmú alkoxi-szilán-vegyület kopolimerizálásával. Előnyösen 0,05-10 tömeg%



általános képletű vinil-tartalmú alkoxi-szilán-vegyületet - ahol

R jelentése metakril-oxi-propil- vagy akril-oxi-propil-funkciós csoport,

R' jelentése szabadon választott, nem-hidrolizálható csoport,

Y jelentése hidrolizálható csoport, például $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_3\text{H}_7$, $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_4\text{H}_9$, és

n értéke 0, 1 vagy 2 - alkalmazunk.

Előnyösen 0,1-4 tömeg% szilánt alkalmazunk. Előnyösen (metakril-oxi-propil)-trimetoxi-szilánt vagy (metakril-oxi-propil)-trietoxi-szilánt alkalmazunk. A polimerizálást szuszpenziós, mikrosuszpenziós vagy emulziós polimerizálás-



sal végezhetjük. Előnyös, ha a szilánt több adagban vagy folyamatosan adagoljuk a polimerizáció során. A térhálósítást 0-10 tömeg% stabilizátor, például Ca/Zn, Ba/Zn, ón vagy ólom stabilizátor jelenlétében hajthatjuk végre. A szilanolcsoportok térhálósítására kondenzációs katalizátort, és a túl korai térhálósodás megelőzésére alkalmanként inhibitort is adhatunk a rendszerhez.

A találmány tárgyát képezi továbbá egy hőstabil, térhálós kopolimer is, amely 30-98 tömeg% vinil-klorid és vinil-tartalmú alkoxi-szilán-vegyület kopolimerjét, 0-70 tömeg% lágyítószer, 0-10 tömeg% stabilizátort, 0-3 tömeg% csúsztatószer, 0-5 tömeg% inhibitort és 0-15 tömeg% töltőanyagot tartalmaz. Ezt a kopolimert PVC homopolimerrel vagy egyéb polimerekkel, például nitril-gumival, klorofén-gumival, ABS-sel (akril-nitril-butadién-sztirollal), PVAC-tal [poli(vinil-akrilát)-tal] vagy PC-tal (polikarbonáttal) is elegyíthetjük a térhálósodás fokának változtatása céljából. A fenti adalékok a terméknek új tulajdonságokat is biztosíthatnak, például vegyszerekkel vagy gázokkal szemben kisebb áteresztőképességet, vagy fokozott erősséget és hajlékonyságot.

Stabil szuszpenzió/emulzió kialakítására a szilán komonomert előnyösen mintegy 30 perccel a polimerizálás után adagoljuk. VCM-mel történő kopolimerizálás esetén kinetikai okokból előnyös, ha a szilán komonomert lényegében folyamatosan adagoljuk a reaktorba. A szilán komonomer gyorsan elfogy, és nem koncentrálódik a monomer fázisban. Akrilátot és metakrilátot is alkalmazhatunk, amennyiben az r_1 és r_2

kopolimerizációs faktorok olyanok, hogy az akrilát nem koncentrálódik a monomer fázisban. A szilán csoportok stabilizálása a pH-tól függ, és ezért előnyös, ha a polimerizációs rendszert pufferoljuk, hogy a pH ne süllyedjen 6,5 alatti értékre. Pufferként vizes nátrium-hidrogén-karbonátot alkalmazunk. Ezt általában a gyártóberendezés korróziós problémái megelőzése miatt is megtehetjük.

Az 1. reakcióvázlaton bemutatjuk, hogyan térhálósodik a szilán-tartalmú kopolimer két lépésben, első lépésben az alkoxi-szilán hidrolizálódik, és így egy aktív szilanol keletkezik. Ez után a reakció után két, különböző polimer molekulákból származó szilanolcsoport kondenzálódik, víz felszabadulása közben.

A maradék szilanolcsoportok további reakcióra képesek lehetnek, és erősíthetik a térhálót.

Előnyös, ha a szilanolcsoportok térhálósítására egy kondenzációs katalizátort alkalmazunk szabályozott mennyiségben. Ezt 0-2 tömeg% mennyiségben adagolhatjuk. Ismert szilanol kondenzációs katalizátorok például az ón-, vas-, ólom- és kobalt-karboxilátok. Különböző szerves ónvegyületek is ismertek, például a dibutil-ón-dilaurát, dioktil-ón-dilaurát, dibutil-ón-dimerkaptán, ón-acetát, ólom-naftenát, különböző alkil-aminok, különböző ásványi savak/bázisok, szerves savak, mint például a p-toluolszulfonsav, az ecetsav, és a különböző telített zsírsavak is. A szerves ón stabilizátorok nagyon hatékonyak, és leginkább ezek alkalmazhatók alkoxi-szilánok térhálósítására. Az ismert ólom és ón kondenzációs katalizátorok nemkívánatos mellékhatása, hogy a fel-

dolgozás során térhálósítanak.

Különbéféle vegyületek hozzáadásával megakadályozhatjuk a túl korai térhálósodást, és a polimerben növelhetjük és javíthatjuk térhálós szerkezetet. A fenti szilánokra példaként említhetjük a bisz(3-trietoxi-propil)-diszulfidot, az $(RO)_3Si-R'-Si(OR)_3$ általános képletű dimer szilánokat (ahol R' jelentése 4-18 szénatom), az $R''-Si(OR)_3$ általános képletű alkil-szilánokat (ahol R'' jelentése 4-18 szénatomos alkilcsoport és R jelentése etil-, metil- vagy propilcsoport), amelyek mindegyike gátolja a térhálósodást. Hatékonyak a $HS-R-Si-(OR')_3$ általános képletű merkaptó-szilánok (ahol R jelentése propilcsoport, és R' jelentése metoxi-, etoxi- vagy metoxi-etoxi-csoport) is.

Az inhibitorokat 0-5 tömeg% mennyiségben adagoljuk (a PVC-kopolimer mennyiségére vonatkoztatva). Az inhibitor hozzáadása különösen kívánatos abban az esetben, ha stabilizátorként ólmot alkalmazunk.

A találmányt közelebbről - a korlátozás szándéka nélkül - az alábbi példákkal kívánjuk ismertetni. Az összes példában elvégeztük az alábbi vizsgálatokat.

Gél-tartalom

A gél-tartalmat a tetrahidrofuránban (THF) oldhatatlan, térhálós PVC részként adtuk meg. Ezt az értéket gőz hatásának kitett fólián mértük, THF-nal, szobahőmérsékleten, 24 órán keresztül tartó extrakcióval.

Feszültség relaxáció

A fóliában a térhálósodás mértékét feszültség relaxációs kísérletekkel is kiértékeljük, dinamikus spektrofo-

tométert (Rheometrics RDS 7700) alkalmazva. A feszültség relaxációt 0,5 mm vastagságú, 170 °C-on hengerelt fólián mértük 5 perc után, és autoklávban 120 °C-on gőzzel végzett kezelés után is.

A megadott értékek a kiindulási és a 100 másodperc elteltével meghatározott feszültség relaxációs modulusok arányát jelentik 30 %-os konstans deformálásnál S-PVC-re (8 % E-PVC-re). Az eredményeket %-ban adtuk meg, és a magasabb érték azt jelenti, hogy az anyagban több kereszt kötött hely van jelen. Az alapérték a fóliákra 10-15 % körüli, az úgynevezett fizikai háló-kötési pontok (krisztallitok) miatt.

Hőstabilitás

A hőstabilitást vagy maradék stabilitást mint kongóvörös stabilitást (ISO R182) mértük 200 °C-on. A fenti vizsgálathoz 5 g fóliát finomra vágunk, és kémcsőbe tettük, amelyet 200 °C-os olajfürdőbe helyeztünk. A stabilitást azzal az idővel mértük (percben), amely eltelik addig, amíg a kémcsőben lévő indikátor-csík HCl felszabadulást mutat.

1. példa

Négy különböző vegyületet állítunk elő, amelyek összetételét az 1. táblázat mutatja. Az E3 és E4 vegyülethez VCK és 0,5 mol% (2 tömeg%) (metakril-oxi-propil)-trietoxi-szilán (Si223, Degussa) emulziós kopolimerjét alkalmazzuk, míg az E1 és E2 vegyület azonos recept szerint polimerizált vinil-klorid homopolimer.

A komponenseket összekeverjük, és a pasztákból papíron (release-paper) bevonatot készítünk. A pasztákat 5 percen keresztül 200 °C-on zselatinizáljuk Werner Mattis kemen-

cében. 30 percen keresztül tartó, gőzzel végzett kezelés után meghatározzuk a THF-ban oldhatatlan gél-tartalmat (%) és a %-os relaxációt 150 °C-on. Az eredményeket az 1. táblázatban közöljük.

1. táblázat

Vegyület	E1	E2	E3	E4
Homopolimer	100	100	-	-
Kopolimer, VCM:Si223=100:2	-	-	100	100
Diizononil-ftalát (lágyítószer)	60	60	60	60
Ólom stabilizátor (Irgastab TK262 GV) ¹	1,5	-	1,5	-
Ba/Zn stabilizátor (Lancromark LZ616) ²	-	2	-	2
ESO (epoxidált szójabab-olaj)	-	3	-	3
DBTL (dibutil-ólom-laurát)	-	0,2	-	0,2
Eredmények	E1	E2	E3	E4
Gőz kezelés előtt				
gél - THF, 24 óra (%)	0	0	63,0	0
relaxáció (%)	49,6	49,7	61,8	55,7
Gőz kezelés után				
gél - THF, 24 óra (%)	0	0	64,3	76,6
relaxáció (%)	49,0	49,7	60,1	64,6

¹ Ciba-Geigy terméke

² Harcros terméke

Az eredményekből világosan látszik, hogy az ólom stabilizátor jelenlétében - amely a szilánok térhálósodását is katalizálja - nagyfokú térhálósodást kapunk, amelyet a THF-os extrakcióval meghatározott gél % mutat.

2. példa

A megfelelő relaxációs és gél méréseket szuszpenziós polimerizációval előállított két összehasonlító PVC homopolimerre, az S1-re és az S2-re is elvégeztük. Az elsőhöz Ca/Zn stabilizátort, a másodikhoz ólom stabilizátort alkalmaztunk. Két vegyületet (S3 és S4) is előállítottunk 0,4 tömeg% (metakril-oxi-propil)-triethoxi-szilánnal (Si223, Degussa).

A fóliákat 170 °C-on hengereltük, és 5 perc elteltével vettük a mintákat. Az 5 percen keresztül hengerelt fóliákat 120 °C-on 30 percen keresztül gőzzel kezeltük. A fóliákat rheométerben analizáltuk 170 °C-on. A 2. táblázatban ismertetjük a vegyületeket és az eredményeket.

2. táblázat

Vegyület	S1	S2	S3	S4
Homopolimer	100	100	-	-
Kopolimer, VCM:Si223=100:0,4	-	-	100	100
Reomol LTM ³	50	50	50	50
Sjøhesten FF ⁴	10	10	10	10
Csúsztatószer ⁵	2	2	2	2
Allied AC316 ⁶	0,4	0,4	0,4	0,4
Ca/Zn stabilizátor MC-KA-3 ⁷	6	-	6	6

a 2. táblázat folytatása

Interstab. 3655 ⁸	-	1,5	-	-
Interstab. 3104 ⁹	-	2	-	-
DBTL előkeverék ¹⁰	1,5	1,5	-	-
DBTL	-	-	-	0,4

Eredmények	S1	S2	S3	S4
Gőz kezelés előtt				
gél - THF, 24 óra (%)	0	0	0	gél
relaxáció (%)	14,9	10,8	13,0	27,7
Gőz kezelés után				
gél - THF, 24 óra (%)	0	0	0	52,0

³ trimellitát lágyítószer (Ciba Geigy)

⁴ CaCO₃ töltőanyag (Malmö Krita)

⁵ Rhom and Haas

⁶ csúsztatóanyag (Allied Chemicals)

⁷ Berlocker

⁸ ólom stabilizátor (Akzo)

⁹ ólom stabilizátor (Akzo)

¹⁰ dibutil-ón-laurát előkeverék, 4,5 % aktív DBTL

Az eredményekből világosan látható, hogy ha a szilán komonomer nincs jelen, nem kapunk gélt THF-os extrakcióval. Ez azt mutatja, hogy a térhálósodás nem mehetett végbe a polimerben. Ez összhangban van a szokásos homopolimer esetén várható tulajdonságokkal. Az S3 és S4 vegyületre kapott eredmények továbbá azt mutatják, hogy a 0,1 mól (0,4 tömeg%)

körüli szilán-tartalom túl kevés, mivel a térhálósodás mértéke kicsi.

A fenti táblázatból látható, hogy a kopolimer hengerlésével végzett kísérletek a Ca/Zn stabilizátoron alapulnak. Külön kísérletet végeztünk DBTL-lel vagy anélkül, és 4,5 % DBTL-tartalmú DBTL előkeverékkel, mint kondenzációs katalizátorral is. Az eredmények világosan mutatják, hogy a DBTL erős katalizátorhatást fejt ki a szilános térhálósodásra.

Kiderült, hogy legcélszerűbb DBTL előkeveréket alkalmazni az optimális térhálósodás szabályozására. Tiszta DBTL stabilizátorral - még kis mennyiségekben is - túl korai térhálósodást és túl merev polimert kapunk a feldolgozás során, magas hőmérsékleten. A következő példákban ezért csak a DBTL előkeverék módszert alkalmaztuk.

3. példa

A kísérleteket a 2. példa szerint végeztük kopolimerrel, de nagyobb (0,5 mol%) (metakril-oxi-propil)-tri-etoxi-szilán tartalommal. A vegyületeket és az eredményeket a 3. táblázatban ismertetjük.

3. táblázat

Vegyület, kopolimer	S5	S6	S7
Kopolimer, VCM:Si223=100:2	100	100	100
Reomol LTM	50	50	50
Sjøhesten FF	10	10	10
Csúsztatószer	2	2	2

a 3. táblázat folytatása

Allied AC316	0,4	0,4	0,4
Ca/Zn stabilizátor MC-KA-3	6	6	6
DBTL	-	0,4	-
DBTL előkeverék m/4,5 % DBTL	-	-	1,5
<hr/>			
Eredmények, kopolimer	S5	S6	S7
<hr/>			
Gőz kezelés előtt			
gél - THF (%)	0	60	0
relaxáció (%)	14,2	34,8	18,3
Gőz kezelés után			
gél - THF (%)	gél	71,2	46,3
relaxáció (%)	22,0	45,7	32,4
<hr/>			

A táblázat eredményeiből látható, hogy a DBTL térhálósító hatása még erősebb. A térhálósodást tekintve jó hatás mutatkozik az S7 kísérletben a DBTL előkeverék módszer alkalmazásával. A kongó-vörös érték az S7-re (gőzzel végzett kezelés előtt) a mérések szerint <150 perc.

4. példa

A kísérletet az előző példa szerint végeztük, de 0,25 mol% (1 tömeg%) (metakril-oxi-propil)-trietoxi-szilánt tartalmazó kopolimert és ólom stabilizátort alkalmaztunk.

4. táblázat

Vegyület	S8	S9	S10
Kopolimer, VCM:Si223=100:2	100	100	100
Reomol LTM	50	50	50
Sjøhesten FF	10	10	10
Csúsztatószer	2	2	2
Allied AC316	0,4	0,4	0,4
Interstab. 3655	3,0	3,0	3,0
Interstab. 3104	2,5	2,5	2,5
DBTL előkeverék	-	1,5	1,5
Merkapto-szilán (Dynasytan 3201) ¹¹	-	-	1,8
Eredmények	S8	S9	S10
Gőz kezelés előtt			
gél - THF (%)	gél	gél	0
relaxáció (%)	27,6	33,6	14,4
Gőz kezelés után			
gél - THF (%)	74,0	76,0	84,0
relaxáció (%)	39,9	49,8	27,9

¹¹ Hüls

Kongó-vörös mérés S9-re gőzzel végzett kezelés előtt: >145

Az eredmények mutatják, hogy az ólom stabilizátor milyen katalizáló hatást fejt ki a szilán kondenzálásra. Még előkeverék nélkül is (S8) nagymértékű térhálósodást kapunk,

és az S10 kísérletben látható, milyen hatékonyan gátolja a merkaptó-szilán a túl korai térhálósodást. Ugyanez a hatás figyelhető meg glisidoxi-trietoxi-szilánnal és bisz(3-trietoxi-propil)-diszulfiddal.

A relaxációs mérések S10 esetén, amikor merkaptó-szilánt adunk a rendszerhez, hihetetlenül magasnak tűnnek. Azonban a gőzzel végzett kezelés után kapott gél tömeg% és relaxáció % értékeket elméletileg meg lehet magyarázni. A merkaptó-szilán megakadályozza a túl korai térhálósodást, de ugyanakkor komplettebb polimer hálót alakít ki, mivel a trietoxi-szilán-csoport hozzáadódik a polimer molekulában lévő szilán-csoportokhoz. Ily módon nagy mennyiségű THF-ban oldhatatlan gélt kapunk, ugyanakkor a térháló rugalmas, és nagyon erős lesz. Meg kell jegyeznünk, hogy az S10-ben kevesebb a hozzáadott ólom stabilizátor, mint az S8-ban és az S9-ben. Ez azonban nem befolyásolja említésre méltó mértékben az eredményeket.

5. példa

Ebben a kísérletben egy vinil-klorid kopolimert és 0,25 mol% Si223-at alkalmazunk. A hengerlést 160 °C-on, illetve 170 °C-on végezzük, és a hengerlési idő mind a két mintában 3 perc. Az utolsó mintát 170 °C-on 5 percen keresztül hengereljük.

5. táblázat

Vegyület	S11	S12	S13
Hengerlési idő	3 perc	3 perc	5 perc
Hengerlési hőmérséklet (°C)	160	170	170
Kopolimer, VCM:Si223=100:1	100	100	100
Reomol LTM	50	50	50
Sjøhesten FF	10	10	10
Csúsztatószer	2	2	2
Allied AC316	0,4	0,4	0,4
Ca/Zn stabilizátor MC-KA-3	6	6	6
DBTL előkeverék	1,5	1,5	1,5
Dimer szilán Si226 ¹²	-	-	3,0
Eredmények	S11	S12	S13
Gőz kezelés előtt			
gél - THF (%)	0	0	0
relaxáció (%)	27,1	22,9	20,2
Gőz kezelés után			
gél - THF (%)	64,0	60,0	50,0
relaxáció (%)	41,0	39,0	36,8

¹² Degussa

Az eredmények a várakozásnak megfelelően viszonylag hasonlóak. Az S13 kísérletben a bisz[3-(trietoxi-szilil)-propil]-diszulfid inhibitor hatása látható. Az Si223 elő-

nyösen kisebb mennyiségekben adható, és mégis inhibitor hatást fejt ki.

6. példa

A kísérleteket ugyanazon kopolimer alkalmazásával hajtottuk végre, mint az előző példában. Ólom stabilizátort, dioktil-ftalát (DOP) lágyítószer és töltőanyagot (Myannit) alkalmaztunk. A vegyületeket és az eredményeket a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat

Vegyület	S14	S15
Kopolimer, VCM:Si223=100:1	100	100
DOP	56	56
Myannit ¹³	5	5
Csúsztatószer	2	2
Allied AC316	0,4	0,4
Interstab. 3655	5	5
Interstab. 3104	3	3
DBTL előkeverék	1,5	1,5
Merkapto-szilán (Dynasytan 3201)	-	2,5
Eredmények	S14	S15
Gőz kezelés előtt		
gél - THF (%)	gél	0
relaxáció (%)	40,8	25,7

a 6. táblázat folytatása

Gőz kezelés után

gél - THF (%)	73,0	89,0
relaxáció (%)	47,3	49,1

¹³ töltőanyag (Ernström Mineral AB)

Az S14 és S15 vegyülettel végzett kísérletek mutatják az ólom stabilizátor hatását a szilán térhálósodásra, és a merkapto-szilán hatékony inhibitor hatását a túl korai térhálósodás megakadályozására ebben a rendszerben.

7. példa

A kísérleteket A VCM mellett (metakril-oxi-propil)-trimetoxi-szilán (Fluka) mint komonomer alkalmazásával végeztük. Mivel a metoxicsoportok általában reakcióképebbek az etoxicsoportoknál, nagyobb reaktivitást vártunk. A kísérleteket kondenzációs katalizátor alkalmazása nélkül hajtottuk végre. Az anyagot 170 °C-on 5 percen keresztül hengereltük.

7. táblázat

Vegyület	S16
Kopolimer, VCM:Si223=100:1	100
Reomol LTM	50
Sjohesten FF	10
Csúsztatószer	2
Allied AC316	0,4
Ca/Zn stabilizátor MC-KA-3	6

a 7. táblázat folytatása

Eredmények	S16
Gőz kezelés előtt	
gél - THF (%)	0
relaxáció (%)	26,0
Gőz kezelés után	
gél - THF (%)	62
relaxáció (%)	44,8

A bemutatott példák némelyikében azt találtuk, hogy az ólommal stabilizált vegyületekben szükség van a túl korai térhálósodás megelőzésére a feldolgozás során. Ezt a kondenzációs katalizátor mennyiségével és bevezetési idejével és/vagy inhibitor hozzáadásával lehet szabályozni.

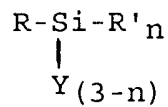
A találmány szerinti eljárás alkalmas halogén-tartalmú polimerek térhálósítására szilán csoportok, mint komonomerek bevitele útján. Ez egy szilán funkciós csoportot tartalmazó komonomer, amelyet ily módon a kopolimerizáció során viszük be, és amely intermolekuláris térhálót alakít ki. Az új rendszerben a polimer kiméletes körülmények között, azaz rövidebb idő alatt és alacsonyabb hőmérsékleten dolgozható fel. Ennek eredményeként is fokozódik a maradék stabilitás, és ezáltal a termék élettartama, és az, hogy az erősség és a simaság tovább tart.

Ezzel az eljárással a térhálósítás elválasztható a

feldolgozástól, azáltal, hogy ezt a víz katalizálja, miután a feldolgozás végbement, és szükség esetén egy inhibitor hozzáadásával is szabályozható, amely meggátolja a túl korai térhálósodást. THF-ben oldhatatlan polimert kapunk függetlenül attól, hogy milyen típusú stabilizátort alkalmaztunk.

S z a b a d a l m i i g é n y p o n t o k

1. Eljárás hőstabil, térhálós PVC kopolimer előállítására, amelynek során a térhálósítást nedvesség jelenlétében végezzük, és a polimer feldolgozása után, **azzal jellemezve**, hogy vinil-klorid és 0,05-10 tömeg%



általános képletű vinil-tartalmú alkoxi-szilán-vegyület - ahol

R jelentése metakril-oxi-propil- vagy akril-oxi-propil-funkciós csoport,

R' jelentése szabadon választott, nem-hidrolizálható csoport,

Y jelentése hidrolizálható csoport, például -OCH₃, -OC₂H₅, -OC₃H₇, -OCH₂OCH₃, -OC₄H₉, és

n értéke 0, 1 vagy 2 -

kopolimerjét alkalmazzuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a vinil-tartalmú alkoxi-szilánt 0,1-4 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy vinil-tartalmú alkoxi-szilánként (metakril-oxi-propil)-trimetoxi-szilánt vagy (metakril-oxi-propil)-tri-etoxi-szilánt alkalmazunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy emulziós, mikroszuszpenziós vagy szuszpenziós polimerizációval előállított kopolimert alkalmazunk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szilánt több adagban, vagy folyamatosan adagoljuk a polimerizáció során.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a térhálósítást 0-10 tömeg% stabilizátor, különösen Ca/Zn, Ba/Zn, Sn vagy ólom stabilizátor jelenlétében hajtjuk végre.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szilanolcsoportok térhálósítására kondenzációs katalizátort adunk a rendszerhez.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy 0-5 tömeg% inhibitort, különösen dimer szilánokat, alkil-szilánokat, merkapto-szilánokat vagy diszulfidokat alkalmazunk.

9. Hőstabil, térhálós kopolimer, amely 30-98 tömeg% vinil-klorid és vinil-tartalmú alkoxi-szilán-vegyület kopolimerjét, 0-70 tömeg% lágyítószeret, 0-10 tömeg% stabilizátort, 0-3 tömeg% csúsztatószeret, 0-5 tömeg% inhibitort és 0-15 tömeg% töltőanyagot tartalmaz.

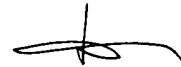
10. A 9. igénypont szerinti kopolimer, amely 0,05-10 tömeg% vinil-tartalmú alkoxi-szilánt tartalmaz.

11. A 9. igénypont szerinti kopolimer, amely (metakril-oxi-propil)-trimetoxi-szilánt vagy (metakril-oxi-propil)-trietoxi-szilánt tartalmaz.

12. A 9, igénypont szerinti kopolimer, amely 0-30 tömeg% PVC homopolimert, nitril-gumit, klorofén-gumit, ABS-t, PVAC-t vagy PC-t is tartalmaz.

A meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
6.



dr. Kiss Ildikó
szabadalmi ügyvivő

napjaink
állandó
jellel

Ut

1. reakcióvázlat

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY *Ca*

