



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

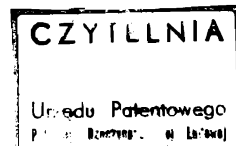
Zgłoszono: 18.03.77 (P. 196746)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.78

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1982

Int. Cl.² C08K 5/12
C08L 27/06



Twórcy wynalazku: Piotr Penczek, Grażyna Cynkowska

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania plastyfikatorów z polichlorku winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania plastyfikatorów z polichlorku winylu, oligoestrów lub poliestrów kwasu orto-ftalowego i innych składników.

W znanych sposobach wytwarzania plastyfikatorów z polichlorku winylu stosuje się często poza zwykłymi plastyfikatorami monomerycznymi także plastyfikatory poliestrowe. Używa się ich wówczas, gdy wymagana jest zwiększona odporność plastyfikatorów na ekstrakcję i migrację oraz mała lotność w podwyższonych temperaturach.

Jako plastyfikatory poliestrowe stosuje się w znanych sposobach najczęściej poliestry lub oligoestry alifatycznych kwasów dwukarboksylowych, jak kwas adypinowy i sebacynowy, z glikolami, zwłaszcza z glikolem 1,2-propylenowym, który wytwarza się przez polikondensację kwasów z glikolami, korzystnie w obecności alkoholu jednowodorotlenowego, powodującego zablokowanie grup końcowych.

Znane są także sposoby wytwarzania plastyfikatorów z polichlorku winylu i oligoestrów lub poliestrów kwasu orto-ftalowego z glikolem 1,2-propylenowym, korzystnie z grupami końcowymi zablokowanymi alkoholem jednowodorotlenowym, zwłaszcza butanolem.

Z opisu patentowego Stanów Zjedn. Ameryki nr 3 686 361 znane są plastyfikatory poliestrowe, w których jako reszty kwasowe występują reszty kwasu tereftalowego lub mieszaniny reszt kwasów dwukarboksylowych zawierające co najmniej 75% molowych reszt kwasu tereftalowego. Częsteczki żywic poliestrowych otrzymanych metodą znaną z cytowanego opisu zakończone są obustronnie grupami alkoholowymi, co wpływa niekorzystnie na ich własności przetwórcze.

2

Natomiast żywice znane z opisu patentowego Stanów Zjedn. Ameryki nr 3 860 844 mają rozgałęzioną budowę, co jest związane ze stosowaniem alkoholi trójwodorotlenowych i prowadzi do otrzymania plastyfikatorów o złych własnościach.

Inne poliestry znane np. z opisu patentowego RFN nr 1 569 322 zawierają reszty kwasowe o zawartości 30 — 85% molowych aromatycznego kwasu dwukarboksylowego i 70—15% molowych alifatycznego kwasu dwukarboksylowego. Częsteczki poliestru otrzymane według tego sposobu są zakończone obustronnie grupami alkoksylowymi.

Z opisu patentowego RFN nr 1 569 424 znane są związki nie zawierające elementów powtarzalnych w łańcuchu, a zatem zgodnie z podanym w zastrzeżeniu 1 nie są poliestrami, które mogą zawierać dwa i tylko dwa pierścienie aromatyczne w cząsteczce.

Sposób wytwarzania poliestrów nienasyconych znany jest z opisu patentowego PRL nr 97 957, w którym jako jeden ze składników kwasowych stosuje się bezwodnik maleinowy. Znane poliestry wykazują niekorzystne własności jako zmiękczacze w procesie przetwórstwa, ponieważ w trakcie obróbki termicznej plastyfikat rozkłada się na walcach. Stwierdzono, że fakt ten jest związany ze zbyt wysoką liczbą kwasową powyżej 3 otrzymanych żywic poliestrowych.

Plastyfikaty wytwarzane znanymi sposobami z polichlorku winylu i poliestrów lub oligoestrów zawierających poza tym na ogół stosowane zazwyczaj plastyfikatory

monomeryczne, stabilizatory, napelniacze, antypireny i środki poślizgowe.

Nieoczekiwanie okazało się, że plastyfikaty o pożądanych własnościach uzyskuje się z polichlorku winylu, oligoestrów lub poliestrów kwasu orto-ftalowego o liczbie kwasowej poniżej 3 oraz w szczególnym przypadku plastyfikatorów monomerycznych, stabilizatorów, napelniaczy, antypirenow i środków poślizgowych, stosując na 100 części wagowych polichlorku winylu 10—90 części wagowych oligoestrów lub poliestrów o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru, liniową lub rozgałęzioną grupę alkilową zawierającą 2—12 atomów węgla, grupę cykloalkilową zawierającą 5 lub 6 atomów węgla, grupę chlorometylową, grupę o wzorze ogólnym R_2-O-CH_2- , w której R_2 oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilową zawierającą 1—12 atomów węgla, grupę arylową, w szczególnym przypadku podstawioną jednym lub kilkoma atomami chlorowca i/lub jedną lub kilkoma grupami alkilowymi, lub grupą o wzorze ogólnym $R_2-COO-CH_2-$, w którym R_2 ma podane powyżej znaczenia, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, A oznacza atom wodoru, grupę alkilową zawierającą 1—12 atomów węgla, grupę cykloalkilową, zawierającą 5 lub 6 atomów węgla lub grupę arylo-metylową, X oznacza atom wodoru, grupę o wzorze ogólnym R_2-CO- , w którym R_2 ma podane powyżej znaczenia, lub grupę o wzorze ogólnym $R_3-NH-CO-$, w którym R_3 oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilową zawierającą 2—17 atomów węgla, grupę arylową, w szczególnym przypadku podstawioną, lub grupę arylo-metylową, w szczególnym przypadku podstawioną, m wynosi od 1 do 30, n wynosi od 1,5 do 3, a p wynosi 1, przy czym jeżeli n wynosi 1, to R i R_1 nie oznaczają jednocześnie odpowiednio atomu wodoru i grupy metylowej. Można również stosować oligoestry lub poliestry o wzorze ogólnym 1, w którym R, R_1 , A, m i n mają podane powyżej znaczenia, p wynosi 2, a X oznacza grupę o wzorze ogólnym $R_4-NH-CO_2$, w którym R_4 oznacza dwuwartościową resztę alifatyczną lub aromatyczną, korzystnie resztę o wzorze ogólnym $-CH_2-$, w którym k wynosi 4—8, najkorzystniej 6, lub resztę o wzorze 2,3, 4, 5 lub 6.

Oligoestry lub poliestry kwasu orto-ftalowego, stosowane w sposobie według wynalazku, wytwarza się najkorzystniej przez ogrzewanie bezwodnika ftalowego ze związkami epoksydowymi przy nadmiarze molowym związku epoksydowego. Reakcję tę przeprowadza się korzystnie w obecności katalizatora, jak chlorek cynku, lub chlorki czwartorzędowych zasad amoniowych.

Jako związki epoksydowe stosuje się zwłaszcza tlenek etylenu, tlenek propylenu, 1,2-epoksyalkany, jak 1,2-epoksyoktan, epichlorohydryne, metyloepichlorohydryne, etery glicydylowe, jak eter 2-etyloheksylo-glicydylowy, eter fenylo-glicydylowy, eter krezylo-glicydylowy, eter pięciochlorofenylo-glicydylowy, estry glicydylowe, jak maślan glicydyli, benzoesan glicydyli. Można także stosować etery i estry -metyloglicydylowe.

Przez określenie: eter i ester glicydylowy i -metyloglicydylowy rozumie się odpowiednio: eter i ester 2,3-epoksypropylowy i 2,3-epoksy-2-metylopropylowy. Do mieszaniny bezwodnika kwasowego i związku epoksydowego dodaje się przed rozpoczęciem reakcji korzystnie alkohol jednowodorotlenowy, jak n-butanol, 2-etyloheksanol, cykloheksanol, alkohol benzylowy, który wbudowuje się do cząsteczki poliestru lub oligoestru jako grupa jednostronnie blokująca. Drugą grupę końcową można zablokować za pomocą kwasu karboksylowego, chlorku lub bezwodnika

kwasu karboksylowego, monoizocyjanianu lub dwuizocyjanianu, przy czym w tym ostatnim przypadku następuje połączenie dwóch cząsteczek poliestru lub oligoestru. Uzyskuje się wówczas wspomniane powyżej oligoestry lub poliestry o wzorze ogólnym 1, w którym R, R_1 , A, m i n mają podane powyżej znaczenia, p wynosi 2, a X oznacza grupę o wzorze ogólnym $R_4-NH-CO_2$, w którym R_4 ma podane powyżej znaczenie.

W stosowanych w sposobie według wynalazku oligoestrach lub poliestrach o wzorze ogólnym 1 wartość n wynosi od 1,5 do 3 na ogół 2, ponieważ powstają segmenty oligoeterowe.

Stosowane w sposobie według wynalazku plastyfikatory oligoestrowe lub poliestrowe są w temperaturze pokojowej lepkiemi cieczami lub niskotopliwymi ciałami stałymi, rozpuszczalnymi w większości plastyfikatorów monomerycznych. Ich lepkość lub temperatura topnienia oraz stan skupienia zależą nie tylko od masy cząsteczkowej, lecz także od budowy chemicznej wyjściowego związku epoksydowego i od wartości liczby n.

W niniejszym opisie pod określeniem polichlorek winylu rozumie się nie tylko homopolimery chlorku winylu, lecz także kopolimery zawierające nie mniej niż 80% wagowych merów chlorku winylu, z takimi komonomerami, jak octan winylu, chlorek winylidenu, oraz kopolimery szczepione, np. z kopolimerem etylenu i octanu winylu.

Plastyfikaty według wynalazku wytwarza się przez zmieszanie polichlorku winylu z oligoestrami lub poliestrami o wzorze ogólnym 1, ewentualnie z dodatkami innych wymienionych powyżej składników. Dotyczy to zwłaszcza oligoestrów ciekłych lub o małej lepkości po stopieniu. Poliestry stałe miesza się z polichlorkiem winylu w postaci roztworu w plastyfikatorze monomerycznym lub w postaci stałej, po uprzednim sproszkowaniu.

Plastyfikatory wytwarzane sposobem według wynalazku odznaczają się wieloma cennymi zaletami, a zwłaszcza odpornością na podwyższoną temperaturę, odpornością na ekstrakcję olejami, benzyną, roztworami detergentów i etanolem, małą lotnością i brakiem migracji. Im większa jest masa cząsteczkowa użytego zmiekczacza, tym mniejsza jest zdolność żelowania polichlorku winylu i tym mniejsza wydajność, ale jednocześnie tymi mniejsza lotność i większa odporność na ekstynkcję i starzenie.

Przykład I. 275,5 g bezwodnika ftalowego, 130 g alkoholu 2-etyloheksyloowego i 0,76 g chlorku cynku ogrzewa się do temperatury 120°C w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną, termometr oraz wkraplacz z rurką wprowadzającą epichlorohydrynę pod powierzchnię mieszaniny reakcyjnej. Przy intensywnym mieszanii i wydajnym chłodzeniu par, wkrapla się pod powierzchnię mieszaniny reakcyjnej 517,0 g epichlorohydryny w ciągu 2 godzin. Koniec reakcji określony jest spadkiem liczby kwasowej mieszaniny reakcyjnej do 0,2 mg KOH/g. Następnie zmienia się chłodnicę zwrotną na destylacyjną i oddestylowuje się części lotne pod ciśnieniem 20 mm Hg do osiągnięcia przez produkt temperatury 130°C. Otrzymuje się 750 g jasnożółtej żywicy o masie cząsteczkowej 770, zbudowanej z naprzemian ułożonych sekwencji bezwodnika ftalowego i głównie dwuczłonowych segmentów homopolimerów epichlorohydryny.

Własności fizykochemiczne poliestru:

liczba hydroksylowa	70,7 mg KOH/g
zawartość chloru	17,9% wagowych
temperatura mięknięcia — żywica ciekła w temperaturze pokojowej	

lepkość w temperaturze 80°C 330 cP
oporność właściwa skrośna w temp. 25°C $2 \cdot 10^{11}$ om. cm

Przykład II. Do 1000 g stopionej żywicy otrzymanej z 386,5 g bezwodnego ftalowego, 725 g epichlorohydryny, 130 g alkoholu 2-etyloheksylowego i 1 g chlorku cynkowego według sposobu podanego w przykładzie I, wkrapla się 125,5 g izocyjanianu fenylu. Całość miesza się w temperaturze 120°C przez 30 minut, pod chłodnicą zwrotną, po czym oddestylowuje się nadmiar izocyjanianu pod ciśnieniem 20 mm Hg do osiągnięcia przez żywicę temperatury 130°C. Otrzymuje się 1115 g jasnożółtej żywicy o masie cząsteczkowej 1100 z zablokowanymi izocyjanianem końcowymi grupami hydroksylowymi.

Przykład III. Do 750 g stopionej żywicy otrzymanej jak w przykładzie I wkrapla się 87 g dwuizocyjanianu toluilenu. Całość miesza się w temperaturze 120°C przez 1 godzinę pod chłodnicą zwrotną. Otrzymuje się 830 g żółtawej żywicy o masie cząsteczkowej 1600 z zablokowanymi grupami hydroksylowymi.

Własności żywicy:
liczba hydroksylowa 0,5 mg KOH/g
zawartość chlorku 15,5%
temperatura mięknięcia 64°C
lepkość w temperaturze 80°C 7420 cP

Przykład IV. W przykładzie tym sporządzono dla

porównania plastifikat z PCW. 15 g stopionej żywicy, otrzymanej jak w przykładzie I rozpuszcza się w 25 g ftalenu dwu (2-etyloheksylowego) i miesza z 60 g suspenyjnego polichlorku winylu o liczbie K=68 oraz z 2 g stearynianu barowo-kadmowego. Otrzymaną suchą mieszaninę polichlorowinyłową kondycjonuje się w temperaturze 25°C, w ciągu 24 godzin, po czym walcuje się w temperaturze 165–170°C przez 10 minut, uzyskując przezroczystą folię o grubości $0,5 \pm 0,05$ mm.

Przykład V–XXVII. Postępując jak w przykładzie VI z tą różnicą, że poliestry o symbolach od P-2 do P-17 (tabela II) (uzyskane według przykładów I–V) przy odpowiedniej zmianie substratów w zależności od podstawników A, R₁, R, n, m, p, X we wzorze ogólnym 1 miesza się w różnych stosunkach (tabela III, rubryki 3–4) z ftalaniem dwu (2-etyloheksylowym), a następnie — z pozostałymi składnikami wymienionymi w przykładzie VI, uzyskuje się plastifikaty polichlorowinyłowe o własnościach podanych w tabeli III (rubryki 5–14).

W celu wykazania nieoczekiwanych efektów technicznych uzyskanych sposobem według wynalazku wykonano syntezę porównawcze poliestrów opisanych w znanych rozwiązaniach. Wyniki badań otrzymanych poliestrów sposobami znanymi i żywic otrzymanych według przykładów I i IV zestawiono w tabeli I.

Tabela I

Substancja wg opisu patentowego	Liczba kwasowa mg KOH/g	Lepkość w temp. 80°C mPa.s	Przetwórstwo (wytwarzanie plastifikatów)
1	2	3	4
przykład I	0,2	330	Łatwa mieszalność z PCW. Otrzymanie standardowych wyrobów z PCW na walcach nie stwarza kłopotów.
przykład III	0,5	7420	Łatwa mieszalność z PCW. Otrzymanie standardowych wyrobów z PCW na walcach nie stwarza kłopotów.
PRL nr 97957	31,0	.	Kłopotliwa mieszalność z PCW, aby otrzymać standardowe mieszanki. Plastifikat rozkłada się na walcach w czasie obróbki termicznej.
RFN nr 1 569 424	330,5	w temp. 20° 1650	Łatwa mieszalność z PCW. Plastifikat rozkłada się na walcach w czasie obróbki termicznej.
USA nr 3 686 361	2,8–3,5	.	Kłopotliwa mieszalność z PCW. Plastifikat rozkłada się na walcach w czasie obróbki termicznej.
USA nr 3 639 329	5–10,0	.	Plastifikat rozkłada się na walcach w czasie obróbki termicznej.

Tabela II

Skład chemiczny poliestrów stosowanych według wynalazku

Poliester wg wzoru ogólnego 1		Podstawniki we wzorze ogólnym 1						
Symbol	sposób według wytwarzania według przykładu	A	R ₁	R	n	m	p	X
P-1	I	C ₈ H ₁₇ —	H	—CH ₂ Cl	2,12	1,92	1	H
P-2	II	C ₈ H ₁₇ —	H	—CH ₂ Cl	2,21	2,76	1	C ₆ H ₅ NHCOO—
P-3	III	C ₈ H ₁₇ —	H	—CH ₂ Cl	2,12	1,92	2	—OOCNHC ₆ H ₅ —CH ₃ NHCOO—
P-4	I	C ₈ H ₁₇ —	H	—CH ₂ Cl	2	2,61	1	H
P-5	II	C ₈ H ₁₇ —	H	—CH ₃	2	3,29	1	H
P-6	I	C ₈ H ₁₇ —	H	—CH ₃	2	2,35	1	H
P-7	II	C ₈ H ₁₇ —	H	—CH ₂ Cl	2,12	1,92	1	C ₆ H ₅ NHCOO—

T a b e l a III

Własności plastifikatów polichlorowinylowych zawierających poliestry stosowane według wynalazku

Numer przy- kładu	Skład plastifikatów			Własności plastifikatów polichlorowinylowych							dialek- tryczny opór powierz- chniowy om.cm		
	sym- bol	polies- trowy	ftalan dwu-2-e- tyloheksy- lowy	mechaniczne			odporność na ekstrakcję						
				wtrzymalność na rozciąganie $A \times 0,980665 \cdot 10^{-1} \text{MPa}$	moduł przy 100 % wydłużeniu $A \cdot 0,980665 \cdot 10^{-1} \text{MPa}$	wydłu- żenie względne przy zerwaniu %	benzyną etyliną —94 %±	olejem lnianym %±	olejem silni- kowym F-125 %±	alko- holem ety- lowym %±			
IV	—	—	40	158	63	315	—21,8	—7,6	—2,03	—6,60	27,1	20,03	$3 \cdot 10^{12}$
V	P-1	5	35	184	70	324	—16,4	—3,7	—1,05	—0,76	21,6	22,02	$3 \cdot 10^{12}$
VI	P-1	10	30	183	80	367	—15,1	—2,9	—0,66	+0,06	17,8	22,21	$5 \cdot 10^{12}$
VII	P-1	15	25	208	90	327	—12,3	—1,9	—0,32	+0,63	15,8	23,42	$9 \cdot 10^{12}$
VIII	P-1	20	20	201	108	265	—11,8	—1,7	—0,26	+0,88	14,2	23,44	.
XIX	P-2	5	35	168	68	306	—16,8	—4,0	—1,04	—0,87	20,5	.	.
X	P-2	10	30	186	80	302	—12,6	—2,3	—0,48	+0,22	17,0	24,10	.
XI	P-2	15	25	197	93	284	—9,0	—1,3	—0,26	+0,80	14,3	25,30	.
XII	P-2	20	20	206	130	272	—2,9	—0,6	—0,09	+0,81	12,8	.	.
XIII	P-3	5	35	175	60	341	—17,6	—4,3	—1,13	—0,39	.	.	.
XIV	P-3	15	25	187	85	265	—8,7	—1,0	—0,30	+0,92	.	23,80	.
XV	P-4	5	35	179	65	335	—18,2	—4,6	—1,20	—1,65	20,2	.	$5 \cdot 10^{12}$
XVI	P-4	10	30	197	80	328	—15,8	—3,2	—0,47	—0,54	16,2	23,20	$7 \cdot 10^{12}$
XVII	P-4	15	25	208	88	348	—12,1	—2,0	—0,35	+0,37	12,7	24,99	$4 \cdot 10^{13}$
XVIII	P-4	20	20	216	113	284	—6,1	—0,8	—0,13	+0,91	10,1	.	.
XIX	P-5	5	35	182	65	336	—17,2	—3,5	—1,09	—1,00	.	.	$8 \cdot 10^{12}$
XX	P-5	10	30	182	70	334	—14,7	—2,5	—0,69	—0,08	.	21,0	$1 \cdot 10^{13}$
XXI	P-5	15	25	200	77	325	—12,5	—1,6	—0,45	+0,79	.	20,10	$8 \cdot 10^{13}$
XXII	P-5	20	20	206	89	309	—11,0	—1,0	—0,26	+1,57	.	.	.
XXIII	P-6	5	35	179	62	338	—17,0	—3,6	—1,10	—0,70	24,2	.	$5 \cdot 10^{12}$
XXIV	P-6	10	30	184	68	318	—16,2	—3,0	—0,91	—0,06	20,8	20,30	$7 \cdot 10^{12}$
XXV	P-6	15	25	190	72	308	—15,0	—2,6	—0,66	+0,36	19,2	19,90	$1 \cdot 10^{13}$
XXVI	P-6	20	30	189	77	334	—13,4	—1,8	—0,48	+1,49	17,5	.	.
XXVII	P-7	15	25	203	79	323	—13,3	—2,2	—0,33	+0,63	—	25,03	$2 \cdot 10^{13}$

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania plastyfikatów z polichloru winylu, oligoestrów lub poliestrów kwasu orto-ftalowego oraz w szczególnym przypadku plastyfikatorów monomerycznych, stabilizatorów, napelnaczy, antypirenów i środków poślizgowych, **znamienny tym**, że na 100 części wagowych polichloru winylu lub jego kopolimerów zawierających nie mniej niż 80% wagowych merów chloru winylu stosuje się 10—90 części wagowych oligoestrów lub poliestrów kwasu orto-ftalowego o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru, liniową lub rozgałęzioną grupę alkilową zawierającą 1—12 atomów węgla, grupę chlorometylową, grupę o wzorze ogólnym R_2-O-CH_2 , w której R_2 oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilową zawierającą 1—12 atomów węgla, grupę cykloalkilową zawierającą 5 lub 6 atomów węgla lub grupę aryłową, w szczególnym przypadku podstawioną jednym lub kilkoma atomami chlorowca i/lub jedną lub kilkoma grupami alkilowymi, lub grupę o wzorze ogólnym $R_2-COO-CH_2$ w której R_2 ma podane powyżej znaczenia, R_1 oznacza atom wodoru lub grupę metylową, A oznacza atom wodoru, grupę alkilową zawierającą 1—12 atomów węgla, grupę

cykloalkilową zawierającą 5 lub 6 atomów węgla lub grupę aryłometylową, X oznacza atom wodoru, grupę o wzorze ogólnym R_2CO , w którym R_2 ma podane powyżej znaczenia, lub grupę o wzorze ogólnym $R_3-NH-CO-$, w którym R_3 oznacza liniową lub rozgałęzioną grupę alkilową zawierającą 2—17 atomów węgla, grupę aryłową, w szczególnym przypadku podstawioną, lub grupę aryłometylową, w szczególnym przypadku podstawioną, m wynosi od 1 do 30, n wynosi od 1,5 do 3, a p wynosi 1.

2. Sposób wytwarzania plastyfikatów z polichloru winylu, oligoestrów lub poliestrów kwasu orto-ftalowego oraz w szczególnym przypadku plastyfikatorów monomerycznych, stabilizatorów, napelnaczy, antypirenów i środków poślizgowych, **znamienny tym**, że stosuje się oligoestry lub poliestry kwasu orto-ftalowego o wzorze ogólnym 1, w którym R, R_1 , A, m i n mają podane powyżej znaczenia, p wynosi 2, a X oznacza grupę o wzorze ogólnym $R_4-NH-CO-$, w którym R_4 oznacza dwuwartościową resztę alifatyczną lub aromatyczną, korzystnie resztę o wzorze ogólnym $(CH_2)_k$, w którym k wynosi 4—8, najkorzystniej 6, lub resztę o wzorze 2,3,4,5 lub 6.

