



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.XI.1966 (P 117 568)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.III.1969

Kl. ~~39 b, 22/06~~
39 b, 3/30

MKP C 08 f 3/30

UKD

Współtwórcy wynalazku: Bronisław Sikorski, Kazimierz Borodziński,
Wojciech Zabierzański, Apolonia Zabłocka

Właściciel patentu: Zjednoczone Zespoły Gospodarcze Sp. z o. o., War-
szawa (Polska)

Sposób wytwarzania tworzywa termoplastycznego z polichlorku winyłu, zwłaszcza do produkcji płytek podłogowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tworzywa termoplastycznego z polichlorku winyłu, szczególnie nadającego się do wyrobu płytek podłogowych.

Dotychczas w celu otrzymania płytek podłogowych stosuje się mieszanki polichlorku winyłu z odpowiednimi wypełniaczami oraz stabilizatorami, z dodatkiem plastifikatorów, przy czym mieszanki takie poddaje się żelatynizowaniu na walcach, a następnie kształtowaniu na płytki. Skład mieszanki, w której obok czystego polichlorku winyłu stosuje się również polichlorek wtórny, o odpowiednich właściwościach walcowniczych, a jednocześnie umożliwiającej uzyskanie płytek o dobrej wytrzymałości mechanicznej, odporności na temperaturę i odporności na ścieranie, jest trudny do dobrania. Również sama przeróbka takiej mieszanki na walcach żelatynizujących jest uciążliwa ze względu na konieczność ograniczenia ilości plastifikatorów.

Niedogodności te usunięto sposobem według wynalazku przez stosowanie do plastyfikacji polichlorku winyłu plastifikatorów, przygotowanych z udziałem nielotnych i nie migrujących plastifikatorów polistyrenowych, które w mieszaninie z małą cząsteczkowymi plastifikatorami estrowymi odznaczają się wyjątkową trwałością; stosunkowo wyższym ciężarem cząsteczkowym, dużą lepkością oraz małą ruchliwością cząsteczek.

Znane jest stosowanie do plastyfikacji polichlor-

2

ku winyłu polistyrenu o stopniu polimeryzacji do 7. Stosowanie do plastyfikacji polichlorku winyłu polistyrenu o tym stopniu polimeryzacji jest jednak niedogodne przy produkcji płytek podłogowych w temperaturze 150—170°C ze względu na jego lotność i związane z tym trudności.

Jako plastyfikatory polimeryczne według wynalazku stosuje się polistyren otrzymany w procesie odwodarniania etylobenzenu, o stopniu polimeryzacji 15—25, zawierający pochodne winylowe dwufenylu. Produkty te w połączeniu z typowymi plastifikatorami estrowymi potęgują w znacznym stopniu proces plastyfikacji. Jednocześnie działają one stabilizująco na polichlorek winyłu, szczególnie otrzymany z odpadów po kilkakrotnej obróbce termicznej, która jest przyczyną istnienia słabych miejsc w łańcuchu polichlorku winyłu. Przykładem słabych miejsc mogą być podwójne wiązania, których obecność wynika z mechanizmu polimeryzacji rodnikowej. Do słabych miejsc należą również wiązania z tlenem, przy których łańcuchy ulegają rozgałęzieniu.

Wiadomo, że ogrzewanie polichlorku winyłu prowadzi do wydzielania chlorowodoru. Reakcja wydzielania chlorowodoru przebiega w temperaturze 150—170°C, a więc w temperaturze stosowanej przy żelatynizowaniu polichlorku winyłu. Odszczerpienie chlorowodoru zaczyna się zwykle w słabych miejscach łańcucha, przy czym powoduje, że sąsiadujący z utworzonym podwójnym wiązaniem chlor

staje się bardzo aktywny i ulega łatwo odszczepieniu.

Wprowadzenie w tych warunkach do polichlorku winylu plastifikatora polistyrenowego, zawierającego pochodne winylowe dwufenylu, zwłaszcza dwufenyloetylen, powoduje reakcję wymiany chloru na grupy fenylowe. Następuje zmiana struktury polichlorku winylu przy jednoczesnym obniżeniu temperatury zeszklenia. Jest to w zasadzie pewien rodzaj częściowej kopolimeryzacji, która w rezultacie daje produkt bardziej elastyczny niż produkt otrzymany bez środka według wynalazku.

Korzystny wpływ na własności tworzywa, zwłaszcza na jego twardość wykazuje, jak stwierdzono doświadczalnie, dodatek 0,1—3% kalafonii lub żywicy maleinowej, stanowiącej produkt kondensacji bezwodnika kwasu maleinowego i kwasów żywicznych kalafonii. Otrzymane według wynalazku tworzywo, niezależnie od zwiększenia jego właściwości plastycznych, koniecznych podczas przerobu, wykazuje większą odporność na uderzenia i ścieranie oraz większą elastyczność i odporność na temperaturę aniżeli znane tego rodzaju tworzywa oparte na bazie polichlorku winylu.

Sposobem według wynalazku w pierwszej fazie przygotowuje się plastifikator polistyrenowy. W tym celu 20—40% wagowych (w stosunku do całości mieszaniny) polistyrenu o stopniu polimeryzacji 15—25, zawierającego 2—10% wagowych (w stosunku do plastifikatora polistyrenowego) pochodnych winylowych dwufenylu, zwłaszcza dwufenyloetylen, ogrzewa się w temperaturze 110—140°C z 40—60%-ami wagowymi plastifikatorów estrowych i 10—30%-ami wagowymi kerylobenzenu lub chloroparafiny w reaktorze, przy ciągłym mieszaniu, przez okres 2—3 godzin. Po tym okresie gotowy plastifikator polimeryczny chłodzi się do temperatury otoczenia. Następnie polichlorek winylu w ilości 20—40 części wagowych miesza się z plastifikatorem polimerycznym w ilości 6—15 części wagowych, wypełniaczami mineralnymi i organicznymi w ilości 50—60 części wagowych, barwnikami w ilości 0,1—0,3 części wagowych oraz korzystnie z 0,1—3%-ami wagowymi żywicy maleinowej lub kalafonii przez 1—3 godzin i wymieszaną dokładnie masę żeluje się na walcach w temperaturze 130—170°C. Płyty ochłodzone do temperatury około 40°C wycina się na pożądane kształty.

Przykład I. W kolbie Witt'a z mieszałem i chłodnicą zwrotną ogrzewano do temperatury 120°C w ciągu 3 godzin uprzednio przygotowaną mieszaninę o następującym składzie:

1. Ftalan dwubutylu (względnie dwuoktylu)	5,5 części wagowych
2. Produkt z destylacji styrenu, otrzymany przy procesie odwodorniania etylobenzenu, zawierający polistyren o stopniu polimeryzacji około 20, oraz dwufenyloetylen w ilości 2% wagowych	2,0 „ „
3. Kerylobenzen	2,5 „ „

Po ochłodzeniu przygotowany plastifikator wymieszano z niżej wymienionymi składnikami:

1. Polichlorek winylu	25,0 części wagowych
2. Wypełniacze mineralne i organiczne	50,0 „ „
3. Żywica maleinowa lub kalafonia	0,5 „ „
4. Barwniki	0,3 „ „

Otrzymaną mieszaninę walcowano na dwuwalcu frakcyjnej w temperaturze około 150°C w ciągu 30 minut i następnie formowano z gorącej masy o grubości 3 milimetrów. Płyty wykazały następujące własności: udarność 5, temperatura mięknięcia według Vicata 49°C.

Stosując dotychczas znane plastifikatory otrzymano płytki o następujących własnościach: udarność około 3, temperatura mięknięcia według Vicata około 40°C.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, z tym, że do produkcji plastifikatora polistyrenowego stosuje się produkt otrzymany w procesie odwodorniania etylobenzenu, zawierający polistyren o stopniu polimeryzacji około 20 oraz dwufenyloetylen w ilości 10% wagowych. Otrzymane płyty wykazały następujące własności: udarność 30, temperaturę mięknięcia według Vicata 61°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tworzywa termoplastycznego z polichlorku winylu, zwłaszcza do produkcji płytek podłogowych, w którym mieszanke polichlorku winylu w ilości 20—40 części wagowych, wypełniaczy 50—60 części wagowych, barwników 0,1—0,3 części wagowych i plastifikatora polimerycznego zawierającego niskopolimeryzowany styren 6—15 części wagowych, poddawane są żelatynizacji w temperaturze 130—170°C, **znamienny tym**, że jako plastifikator polimeryczny stosuje się mieszaninę otrzymaną przez ogrzewanie w temperaturze 110—140°C, najkorzystniej przez okres 2—3 godzin i następnym ochłodzeniu 20—40%-ów wagowych polimerów styrenu o stopniu polimeryzacji 15—25, otrzymanych w procesie odwodorniania etylobenzenu i zawierających 2—10% wagowych w stosunku do polimerów styrenu pochodnych winylowych dwufenylu, zwłaszcza dwufenyloetylen z 40—60%-ami wagowymi plastifikatorów estrowych i 10—30%-ami wagowymi kerylobenzenu lub chloroparafiny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dodatek 0,1—3%-ów wagowych kalafonii lub żywicy maleinowej stanowiącej produkt kondensacji kwasu maleinowego i kwasów żywicznych kalafonii.