



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.VII.1968 (P 128 408)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 18.V.1970

Kl. 39 b⁴, 45/56

MKP C 08 f

45/56

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Bronisław Brach, mgr inż. Daniel Wawer,
inż. Jan Kołodziej, Dariusz Wróblewski, Hen-
ryk Kuś

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Gamrat”, Jasło (Polska)

Sposób otrzymywania kompleksowych związków ołowiowych do stabilizacji PCW

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompleksowych związków ołowiowych do stabilizacji PCW, o skuteczniejszym działaniu od dotychczas stosowanych.

Wobec szerokiego i nadal postępującego stosowania PCW do wyrobu przedmiotów i urządzeń o bardzo szerokim zastosowaniu, które z kolei winny odpowiadać wysokim standartom użytkowym, zagadnienie przetwórstwa i stabilizacji PCW ma zasadnicze znaczenie.

W technice światowej stosuje się szeroki wachlarz stabilizatorów, które mniej lub więcej skutecznie zapobiegają rozkładowi PCW przy jego przetwórstwie w temperaturze powyżej 150°C. Do znanych i powszechnie stosowanych stabilizatorów PCW należą: sole metali, mydła metali, organiczne związki azotowe, organiczne związki metali, związki epoksydowe oraz stabilizatory synergetyczne.

Do najbardziej efektywnych stabilizatorów stosowanych w temperaturze powyżej 190°C należą organiczne związki cyny, ze względu jednak na deficytowość cyny oraz jej wysoką cenę nie są powszechnie stosowane.

Obok związków cynowych są używane kompleksowe związki metali, takie jak: barowo-kadmowe, cynkowo-barowo-kadmowe, kadmowo-cynkowo-wapniowe, cynkowo-wapniowe oraz związki ołowiawe, które są stosowane w mieszaninach

2

synergetycznych, zwiększając efekt stabilizacji termicznej i świetlnej.

Do najczęściej stosowanych stabilizatorów PCW ze względu na łatwą dostępność, zalicza się związki ołowiawe takie jak: dwu i trójzasadowe siarczany, fosforyny, krzemiany, węglany, ftalany i stearyniany ołowiawe. Związki te jednak nie stabilizują PCW w dostatecznym stopniu, zwłaszcza przy przetwórstwie w temperaturze powyżej 170°C, wskutek czego otrzymuje się wyroby o żółtym odcieniu, co świadczy o częściowym rozkładzie PCW. Stwierdzono, że efektywność termicznej stabilizacji PCW wzrasta ze stopniem zasadowości związku ołowiawego oraz z zawartością w nim ołowiu. Z drugiej jednak strony wyższy procent zawartości ołowiu zwiększa toksyczność przetwarzanego tworzywa i ogranicza jego zakres stosowania. Dlatego też od dobrego stabilizatora PCW wymaga się wysokiej efektywności stabilizacji termicznej, przy równocześnie małej zawartości ołowiu, niskiej zasadowości oraz dobrych własnościach smarnych, zwłaszcza przy przetwórstwie metodą wytłaczania.

Dane literaturowe podają, że efektywność stabilizatora można zwiększyć przez współstrącenie z solami ołowiawymi soli metali takich jak: bar, kadm, cynk, wapń. Są to jednak metale deficytowe i kosztowne.

Poszukując tańszych i łatwiej dostępnych surowców po produkcji stabilizatorów PCW stwier-

dzono, że pozytywne rezultaty otrzymuje się przez współstrącenie soli ołowiawo-magnezowych. Związki te charakteryzują się dużą stabilnością w wysokich temperaturach i dobrymi własnościami smarnymi w trakcie przetwórstwa. Efektywne stabilizatory PCW otrzymuje się przez zachowanie odpowiedniego stosunku molowego współstrąconych soli.

Opracowano sposób pozwalający na otrzymanie kompleksowych stabilizatorów ołowiawych dla PCW, które spełniają wszystkie wymagania jakiego stawia się dla tych związków, zgodnie z ich przeznaczeniem.

Stwierdzono, że korzystnie jest stosować 0,06 do 1,0 mola soli magnezowej na każdy mol soli ołowiawej a zwłaszcza 0,25 mola soli magnezowej na każdy mol soli ołowiawej.

Szczególnie efektywny stabilizator otrzymuje się przez zadanie roztworu wodnego soli ołowiawej siarczanem magnezu lub chlorkiem magnezu, zwłaszcza w ilości 0,25 mola na każdy mol soli ołowiawej i siarczanem lub chlorkiem metalu alkalicznego, zwłaszcza w ilości 0,125 do 0,5 mola na każdy mol soli ołowiawej oraz alkaliami do całkowitego wytrącenia jonów ołowiawych i kwasem tłuszczowym lub mydłem kwasu tłuszczowego, na przykład stearynianem sodu, zwłaszcza w ilości 0,5 mola na każdy mol soli ołowiawej.

Otrzymany związek kompleksowy ołowiu i magnezu charakteryzuje się wysoką efektywnością stabilizacji termicznej PCW oraz posiada bardzo dobre własności smarne, nadając mieszancom proszkowej twardego PCW szczególnie korzystne własności reologiczne w trakcie jej przetwórstwa na urządzeniach produkcyjnych. Powyższy związek zawiera w swoim składzie zasadowy siarczan ołowiu, charakteryzujący się dużą trwałością termiczną i akceptujący wydzielany z rozkładu PCW chlorowodór, chlorek ołowiu hamujący rozkład PCW oraz stearynian magnezu działający jako synergetyczny stabilizator i związek o własnościach smaru zewnętrznego.

Związki ołowiawo-magnezowe charakteryzują się prostotą otrzymywania i dostępnością surowców.

Przykład I. Sposób otrzymywania zasadowego chlorkowo-siarczanowego stearynianu ołowiawo-magnezowego:

Do kolby trójszyjnej o pojemności 2 l wprowadza się 200 ml wody destylowanej i 400 g 25-procentowego roztworu azotanu ołowiawego, wkrapla powoli 15,4 g 6-wodnego chlorku magnezowego w 10-procentowym roztworze wodnym a następnie dodaje 24,3 g 10-wodnego siarczanu sodowego w 10-procentowym roztworze i 12,2 g ługu sodowego w 15-procentowym roztworze. W oddzielnej kolbie do 300 ml wody destylowanej dodaje się 31 g stearyny i 4,6 g ługu sodowego i ogrzewa w temperaturze 65°C przy ciągłym mieszaniu, przez 1 godz. Po wprowadzeniu mydła zawartość kolby podgrzewa się do temperatury 65–70°C i utrzymuje się w tej temperaturze przez okres 3 godzin, a następnie studzi do 20°C i przelewa do zlewki 2 l i 6-krotnie dekantuje. Otrzymany osad przesącza się i przemywa wodą destylowaną na lej-

ku Büchnera, do uzyskania przewodnictwa przesącza wodnego poniżej 150 uS/cm. Przesączoną próbę suszy się w suszarce w temperaturze 80°C do uzyskania wilgotności w granicach 2 procent.

Przykład II. Sposób otrzymywania zasadowego chlorkowo-siarczanowego stearynianu magnezowo-ołowiawego.

Do kolby wprowadza się nadmiar azotanu ołowiawego i wody destylowanej jak w przykładzie I, a następnie dodaje się 18,6 g 7-wodnego siarczanu magnezu i 8,7 g chlorku sodowego oraz wkrapla się 12,2 g ługu sodowego w 15-procentowym roztworze. Następnie wprowadza się uprzednio przygotowane jak w przykładzie I mydło stearynowe i zawartość kolby utrzymuje się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze 70°C przez okres 3 godzin. Dalsze operacje wykonuje się według przykładu I.

Przykład III. Sposób otrzymywania zasadowego chlorkowo-siarczanowego stearynianu ołowiawo-magnezowego.

Do kolby trójszyjnej wprowadza się ilość azotanu ołowiawego, wody, roztworu soli siarczanu magnezowego i chlorku oraz ługu sodowego według przykładu I. Równocześnie przygotowuje się roztwór mydła stearynowego w następujący sposób: do kolby o objętości 500 ml wlewa się 300 ml wody destylowanej, ogrzewa się do temperatury 65°C, dodaje się 43 g stearyny i wkrapla się powoli 6,2 g ługu sodowego w roztworze 15 procentowym. Zawartość kolby utrzymuje się następnie w temperaturze 65°C przez 1 godzinę.

Tak przygotowany roztwór mydła dozuje się do kolby zawierającej strącone sole magnezowo-ołowiawe przez 30 minut przy ciągłym mieszaniu. Następnie podnosi się temperaturę do 70°C i utrzymuje się zawartość kolby w tej temperaturze przez 3 godziny, stale mieszając.

W podobny sposób można otrzymać współstrącone kompleksowe sole ołowiu i magnezu z siarczanami i krzemianami oraz węglanami itp. stosując odpowiedni stosunek molowy poszczególnych soli. I tak np. do otrzymania dwuzasadowego siarczanowo-fosforynowego stearynianu magnezowo-ołowiawego używa się 1 mol soli ołowiawej, 0,25 mola siarczanu sodowego, 0,25 mola fosforynu sodowego, 0,25 mola soli magnezowej, 1 mol ługu sodowego i 0,5 mola ługu sodowego, zobojętnionego kwasem stearynowym.

Sposób wytwarzania tego związku — jak w przykładach I, II i III.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kompleksowych związków ołowiawych do stabilizacji PCW przez współstrącanie soli ołowiawych z solami innego metalu, **znamienny tym**, że sole ołowiawe współstrąca się z solami magnezowymi w ilości 0,06 do 1 mola soli magnezowej na każdy mol soli ołowiawej, zwłaszcza 0,25 mola soli magnezowej na każdy mol soli ołowiawej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór wodny soli ołowiawej zadaje się siarcza-

5

nem magnezu lub chlorkiem magnezu i siarczanem lub chlorkiem metalu alkalicznego w ilości 0,125 do 0,5 mola na każdy mol soli ołowiowej

6

oraz alkaliarni do całkowitego wytrącenia jonów ołowiawych i kwasami tłuszczowymi lub ich mydlami.