



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05. X. 1966 (P 116 743)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 17. IV. 1968

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

396⁴, 45/36

MKP Co 8 f 45/36

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Daniela Zielińska, Henryka Fabianowicz,
mgr inż. Kazimierz Balcerzak, prof. dr Stanisław
Ciborowski

Właściciel patentu: Instytut Tworzyw Sztucznych, Warszawa (Polska)
i Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób zmękczenia polichlorku winylu

1

Wynalazek dotyczy sposobu zmękczenia polichlorku winylu przy użyciu estrów dwumetylocykloheksylowych, metylocykloheksylowych, izooktylowych i cykloheksylowych mieszaniny niższych kwasów dwukarboksylowych.

Przez wprowadzenie zmękczaczy, do polichlorku winylu uzyskuje się elastyczne produkty, noszące nazwę plastifikatu lub miękkiego PCW, znajdujące szerokie zastosowanie w technice i w życiu codziennym. Zazwyczaj do zmękczenia PCW stosuje się estry kwasu ftalowego, fosforowego oraz estry wyższych kwasów dwukarboksylowych jak sebacyniany, azelainiany i adypiniany. Dotychczas nie znalazły praktycznego zastosowania w przetwórstwie PCW estry alkoholi jednowodorotlenowych niższych kwasów dwukarboksylowych jak np. glutarany i bursztyniany.

Stwierdzono obecnie, że w przetwórstwie PCW można stosować estry kwasów dwukarboksylowych, w skład których wchodzi estry kwasu glutarowego i bursztynowego. Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu w mieszaninach PCW jako środka zmękczonego, estrów mieszaniny kwasów glutarowego, adypinowego i bursztynowego, zwłaszcza mieszaniny, która powstaje jako produkt uboczny przy produkcji cykloheksanonu i cykloheksanolu z benzenu na drodze utleniania cykloheksanu.

Skład mieszaniny kwasów dwukarboksylowych, powstającej przy produkcji cykloheksanonu i cykloheksanolu:

2

kwas glutarowy — 30 do 60%
kwas bursztynowy — 15 do 30%
kwas adypinowy — 15 do 40%

5 Estryfikując wymienioną mieszaninę np. alkoholem metylocykloheksylowym otrzymuje się produkt o następującym składzie i własnościach:

glutaran metylocykloheksylowy	49% wagowych
bursztynian metylocykloheksylowy	27% wagowych
adypinian metylocykloheksylowy	23% wagowe
10 inne związki	1% wagowy
gęstość d ₂₀	1,005—1,007
współczynnik załamania światła n _D ²⁰	1,4673—1,4679
lepkość w temperaturze 20°C	55—60 cP
liczba estrowa	322—335
15 liczba kwasowa	0,1—0,18
liczba jodowa	0,3—0,6

Plastyfikaty PCW z estrami mieszaniny kwasów dwukarboksylowych jak: metylocykloheksylowym, cykloheksylowym, izooktylowym, dwumetylocykloheksylowym wykazują w porównaniu do powszechnie stosowanego w przetwórstwie PCW ftalanu dwu-2-etyloheksylowego:

— dobre własności walcownicze;	
— dostateczną odporność na chłonność wody;	
25 — dobrą odporność na ekstrakcję w wodzie;	
— dostateczną odporność na ekstrakcję w benzynie, a dobrą dla estrów cykloheksylowych;	
— większą lotność w stosunku do ftalanu dwu-2-etyloheksylowego, zbliżoną do lotności	
30 adypinianu dwu-2-etyloheksylowego w przy-	

padku estrów dwumetylocykloheksylowych i izooktylowych. Estry metylcykloheksylowe i cykloheksylowe mają lotność większą od adypinianu dwu-2-etyloheksylowego ale znacznie mniejszą od ftalanu dwubutyli, który jest stosowany w przetwórstwie PCW;

- dobre własności mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne przy zerwaniu i moduł przy 100%-wym wydłużeniu);
- dostateczną odporność na niskie temperatury (w przypadku estrów izooktylowych jest ona bardzo dobra (-55°C) i przewyższa pod tym względem ftalan dwu-2-etyloheksylowy);
- dostateczną wytrzymałość na rozdzielanie, z wyjątkiem estrów izooktylowych, dla których jest ona nieco niższa.

Ponadto estry te nie wypacają się, co dowodzi dobrej ich mieszalności z PCW.

Wartości liczbowe wyżej wymienionych własności dla plastyfikatów i składy plastyfikatów podaje przykład I.

Pasty PCW na estrach izooktylowych i dwumetylocykloheksylowych mieszaniny kwasów dwukarboksylowych wykazują w stosunku do pasty PCW wykonanej na ftalanie dwu-2-etyloheksylowym:

- szczególnie niską lepkość i dobrą stabilność w przypadku estrów izooktylowych;
- podobną lepkość i stabilność jak dla ftalanu dwu-2-etyloheksylowego w przypadku estrów dwumetylocykloheksylowych.

Wartości liczbowe własności past i ich składy podaje przykład II.

Estry dwumetylocykloheksylowe mieszaniny kwasów dwukarboksylowych według wynalazku można stosować samodzielnie w mieszankach PCW.

Pozostałe estry (izooktylowe, metylcykloheksylowe, cykloheksylowe) z uwagi na stosunkowo dużą lotność można stosować w mieszance PCW w formie dodatków do innych, mało lotnych zmiekczaczy. Estry dwumetylocykloheksylowe i izooktylowe mogą być stosowane w przetwórstwie past PCW. Ponadto estry izooktylowe mogą być użyte w mieszankach PCW, przeznaczonych na niskie temperatury (mogą zastąpić adypinian dwu-2-etyloheksylowy). Obok korzystnych własności technologicznych estry te ze względu na niską cenę obniżają koszt wyrobu.

Przykład I. Na walcach żelatynizowano przy temperaturze walców $165/160^{\circ}\text{C}$ w ciągu 10 minut mieszanki o następującym składzie:

Składniki	Symbol mieszanek				
	a	b	c	d	e
	części wagowe	części wagowe	części wagowe	części wagowe	części wagowe
PCW-D emulsyjny	70	70	70	70	70
Ftalan dwu-2-etyloheksylowy	30	—	—	—	—
Ester metylcykloheksylowy	—	30	—	—	—
Ester cykloheksylowy	—	—	30	—	—
Ester izooktylowy	—	—	—	30	—
Ester dwumetylocykloheksylowy	—	—	—	—	30

Otrzymano plastyfikaty o grubości 0,5 mm, które posiadały następujące własności:

Własności	a	b	c	d	e
Własności walcownicze	dobrze	dobrze	dobrze	dobrze	dobrze
Wytrzymałość na rozciąganie, kg/cm^2	201	202	204	190	241
Wydłużenie przy zerwaniu, %	272	246	235	283	246
Moduł przy 100%-wym wydłużeniu, kg/cm^2	81	137	134	90	134
Wodochłonność, %	1,92	1,98	1,41	3,06	1,70
Ekstrakcja w wodzie, %	0,35	0,58	0,79	0,48	0,56
Ekstrakcja w benzynie, %	16,60	16,64	4,00	15,98	13,69
Lotność (stała rozkładu K w %/min.)	0,00042	0,0020	0,0030	0,0021	0,0009
Wypacanie	nie wypacają się				
Wytrzymałość na rozdzielanie, kg/cm^2	66	76	76	38	65
Odporność na niskie temperatury, $^{\circ}\text{C}$	-30	-20	-15	-55	-15

Przykład II.

Sporządzono pasty o następujących składach:

- A) PCW-D emulsyjny 50 części wagowych
ftalan dwu-2-etyloheksylowy 50 części wagowych
- B) PCW-D emulsyjny 50 części wagowych
ester izooktylowy 50 części wagowych
- C) PCW-D emulsyjny 50 części wagowych
ester dwumetylocykloheksylowy 50 części wagowych

Pasty A, B, C ucierano za pomocą tłuczka w moździerzu w ciągu 30 minut. Otrzymane w powyższy sposób pasty posiadały następujące własności:

Symbol pasty	Lepkość w cP po ułaniu w 25°C	Lepkość w cP po 24 godz. w 25°C	Przyspieszone starzenie w 45°C lepkość w cP			
			początek	po 1 godz.	po 2 godz.	po 3 godz.
A	1160	1500	1000	1960	2800	3080
B	200	290	200	330	340	440
C	2000	2200	500	1150	1600	2200

Zastrzeżenie patentowe

Sposób zmiekczenia polichloru winylu przez plastyfikację w temperaturach powyżej 130°C przy użyciu estrów otrzymanych przez estryfikację alkoholi jednowodorotlenowych: dwumetylocykloheksylowego, cykloheksylowego, izooktylowego, metylcykloheksylowego i ich mieszanin — mieszaniną kwasów dwukarboksylowych, w skład której wchodzi kwas adypinowy, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę estrów kwasów dwukarboksylowych, w której obok estrów kwasu adypinowego znajdują się również estry kwasów glutarowego i bursztynowego.