



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45011

Kl. 39 ^{64,27/00} ~~25/01~~

Institut für Chemie und Technologie der Plaste

Lipsk, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób stabilizowania produktów polimeryzacji chlorku winylu

Patent trwa od dnia 21 kwietnia 1958 r.

Jak wiadomo, produkty polimeryzacji chlorku winylu, to jest polichlorek winylu oraz podwójne i wielokrotne polimery mieszane polichlorku winylu z jakimkolwiek innym monomerem ulegającym polimeryzacji z chlorkiem winylu w dowonym stosunku wymagają stabilizatora do przeróbki i ich użytkowania.

Najprostrzymi stabilizatorami były najpierw substancje zasadowe lub aminy, np. węglan sodowy, fosforan sodowy, tlenki metali ciężkich, mocznik i jego pochodne, które były w stanie działać jako akceptory chlorowodoru. Później okazało się, że nie tylko ta właściwość była potrzebna aby móc użyć substancję jako stabilizator polichlorku winylu. Jako doskonały stabilizator cieplny, bez zdolności wiązania chlorowodoru, można również zastosować na przykład dwucyjanoamid. Poza tym potrzebne są także środki zapobiegające utlenianiu w celu zmniejszenia szkodliwego wpływu tlenu powietrza podczas przeróbki polichlorku winylu. Nadto używanie przedmiotów z polichlorku winylu wymaga trwałości na dzia-

łanie światła. Nie w każdym przypadku stabilizatory czynne pod wpływem temperatury, np. także związki organiczne cyny, czynią za- dość warunkom stabilizacji na działanie światła. W związku z tym stosowano do tego celu pewne środki absorbujące promieniowanie ultrafioletowe na bazie aromatycznych ketonów, względnie kwasu salicylowego.

Stabilizatory znajdujące się w praktycznym użyciu stanowią bardzo często kombinację różnego rodzaju substancji, które z osobna nie są znane jako stabilizatory.

Zastosowanie ich w każdym przypadku odbywa się przez zmieszanie z przerabianym polichlorkiem winylu. Jeżeli stosuje się jednocześnie środki zmiękczejące, to stabilizatory powinny się w nich możliwie rozpuszczać.

Stabilizatory stają się czynne zarówno pod wpływem temperatury jak też światła. Często należy dokonać wyboru odnośnie ich właściwości, to znaczy, że spośród stabilizatorów odpowiednich dla warunków cieplnych produktów polimeryzacji chlorku winylu znajdują się tylko

nieliczne, które równocześnie przy naświetlaniu wykazują swoją czynność i odwrotnie.

Wiele stabilizatorów czynnych dla polimerów emulsyjnych nie nadaje się albo nadaje się, lecz tylko w ograniczonym zakresie do stosowania do polimerów otrzymanych metodą w zawiesinie albo blokowych i odwrotnie. Poza tym charakter procesów chemicznych przebiegających w produktach polimeryzacji chlorku winylu w wymaganych warunkach termicznych albo fotochemicznych wymaga, aby obok kompensowania odszczepienia chlorowodoru zapobiegać albo powstrzymywać procesy utleniania. Z tego wynika, że do przeróbki produktów polimeryzacji polichlorku winylu konieczna jest kombinacja kilku stabilizatorów.

Odnosnie pewności działania takiej kombinacji stabilizatorów okazało się że stereochemiczna budowa makrocząsteczki produktów polimeryzacji chlorków winylu odgrywa szczególną rolę. Doświadczenie nauczyło, że także przy jednakowych sposobach wytwarzania nie zawsze jest zapewniona równomierna stabilność własna dla makrocząsteczki. Z tego powodu stabilizatory i kombinacje stabilizatorów są często nieodpowiednie.

Okazało się, że cały szereg stabilizatorów stosowanych w handlu nadaje się tylko do przeróbki utwierdzającej polichlorku winylu, a nie nadają się do kombinacji zmiękczaczy z polichlorkiem winylu. Z drugiej strony istnieją także stabilizatory, które nadają się tylko do przeróbki zmiękczejacej polichlorku winylu, a nie do utwardzającej. W końcu, często występują wyraźne różnice w działaniu poszczególnych stabilizatorów przy łączeniu ich z różnymi zmiękczaczy.

Wszystkie te momenty sprawiają, że w czasie przeróbki produktów polimeryzacji chlorku winylu, szczególnie polichlorku winylu technicznie i gospodarczo najbardziej ważnego, trzeba najczęściej dokonać bardzo dokładnego doboru stabilizatorów, zmiękczaczy, wypełniaczy i barwników i także świadomego wyboru szarzy polichlorku winylu, ażeby otrzymać zawsze optymalne właściwości produktu końcowego.

Stwierdzono, że może tutaj nastąpić znaczne uproszczenie, jeżeli jako stabilizatory stosuje się produkty reakcji dwualkilo- albo dwuarylo- albo dwuaryloalkilo- tlenku cyny z kwasami tioetero- dwukarboksylowymi. Stwierdzono mianowicie, że te organiczne związki cyny o ogólnym wzorze 1, w którym R i R₁ oznaczają jednakowe albo

różne reszty alkilowe, aryłowe albo aryloalkilowe, a n i n₁ = 1—8, przy czym n jest także różne od n₁, a m = 1 albo 2, wykazują w szerokim zakresie bardzo wysoką czynność zarówno odnośnie możliwości zastosowania do polimerów emulsyjnych, jak też w zawiesinie, jak również odnośnie działania jako stabilizatora cieplnego i świetlnego, a poza tym jako zapobiegającego utlenianiu.

Stwierdzono w czasie licznych badań odnośnie „własnej stabilności” makrocząsteczki polichlorku winylu przy wszystkich szarzach zawsze jednakową i pewną czynność, nawet przy trwałym działaniu termicznym i w świetle. Bez znaczenia było przy tym, czy i które spośród handlowych zmiękczaczy zastosowano w znanych granicach. Szczególnie należy zaznaczyć, że działanie stabilizujące występuje także w obecności bieli cynkowej jako pigmentu.

Wymienione produkty wytwarza się w normalny sposób. Można je stosować według reguły w ilości 0,5 — 2%, w odniesieniu do produktu polimeryzacji polichlorku winylu.

Przy wysoko viskozowych szarzach polichlorku winylu oprócz działania stabilizującego uwidacznia się jeszcze wyraźnie ułatwienie podczas przeróbki na walcach, prasach ślimakowych itp., dzięki działaniu poślizgowemu wywołanemu przez związki cyny stosowane według wynalazku.

Całkowicie możliwa jest kombinacja związków cyny z innymi związkami niemetalooorganicznymi, znanymi jako stabilizatory, jak mocznik i jego produkty podstawienia, albo dwucyjandwuamid albo inne. Jako przykład tej nowej grupy stabilizatorów można wymienić tiowupropionian dwubutyllocynowy albo tiowupropionian dwubutyllocynowy albo dwutiotiopropanian dwubutyllocynowy, albo dwuoktylocynobutantio (3) — 1,4 — dwuwęglan.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób stabilizowania produktów polimeryzacji chlorku winylu, szczególnie polichlorku winylu, znamienny tym, że jako stabilizatory stosuje się organiczne związki cyny o ogólnym wzorze 1, w którym R i R₁ oznaczają jednakowe albo różne reszty alkilowe, aryłowe albo aryloalkilowe, n i n₁ = 1—8, przy czym n może się także różnić od n₁, a m = 1 albo 2.

Institut für Chemie und
Technologie der Plaste

Zastępca: inż. Józef Felkner
rzecznik patentowy

