



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 734

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 L 27/06  
C 08 L 67/02

(21) PV 2178-87.I

(22) Přihlášeno 25 05 88

(40) Zveřejněno 12 05 89

(45) Vydáno 15 11 90

(75)  
Autor vynálezu

BINKO JAN ing., VOTRUBCOVÁ ZDEŇKA ing., NERATOVICE,  
MÜLLER KAREL ing., KROUPA JIŘÍ dipl. tech. VOGEL TOMÁŠ ing.,  
WIESNER IVO ing., Ústí nad Labem,  
KUBÁNEK VLADIMÍR prof. ing. CSc., DOLEŽAL VLADIMÍR ing.,  
HUDEČEK SLAVKO RNDr., KRULIŠ ZDENĚK ing., PRAHA

(54)

Plastifikovaný a stabilizovaný polyvinylchlorid

(57) Řešení spadá do oboru syntetických polymerů a týká se zejména stabilizace polyvinylchloridu výšemolekulárními stabilizátory. Plastifikovaný a stabilizovaný PVC, podle řešení sestává hmotnostně ze 100 dílů polyvinylchloridu o hodnotě K 53 až 80 a 10 až 100 dílů výšemolekulárního polyesterepoxidového plastifikátoru majícího hmotnostní složení: 1 až 20 dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 450, 1 až 98 dílů polyesteru na bázi kyseliny ftalové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové nebo jejich anhydridů, kyseliny adipové, sebakové, polymerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 540 až 640, nebo směsí těchto látek, s dioly C<sub>2</sub> až C<sub>6</sub> a monoalkoholy C<sub>4</sub> až C<sub>10</sub>, v molárním poměru kyselina:diol:monoalkohol 1:0,4 až 0,9:0,2 až 1,3, o číslu kyselosti 10 až 60 mg KOH/g, 1 až 98 dílů aduktu připraveného reakcí nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 450 s polyesterem na bázi kyseliny ftalové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové nebo jejich anhydridů, kyseliny adipové, sebakové, polymerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 540 až 640, nebo směsí těchto látek, diolů C<sub>2</sub> až C<sub>6</sub> a monoalkoholů C<sub>4</sub> až C<sub>10</sub>, o číslu kyselosti 10 až 60 mg KOH/g, v hmotnostním poměru epoxidová pryskyřice:polyester 100:5 až 15. Řešení je vhodné především pro výrobu měkčeného polyvinylchloridu.

Vynález se týká plastifikovaného a stabilizovaného polyvinylchloridu plastifikovaného a stabilizovaného přísávkem výšémolekulárních plastifikátorů se stabilizačním účinkem.

Měkčený polyvinylchlorid patří mezi nejrozšířenější masově vyráběné termoplasty. Tento materiál je vyráběn a zpracováván ve velkém množství a nachází uplatnění v celé řadě průmyslových odvětví.

Principem výroby měkčeného PVC je mísením PVC s látkami, které obecně nazýváme změkčovadla. Při měkčení PVC je využíván polární charakter makromolekul PVC. Polární, nebo polarizovatelné molekuly změkčovadla vnikají mezi řetězce polymeru a způsobují zvýšení vnitřní pohyblivosti makromolekul polyvinylchloridu. Vnější projevem přítomnosti změkčovadla je snížení teploty zesklenní ( $T_g$ ) a teploty křehnutí ( $T_b$ ) polyvinylchloridu. Z materiálu, který je za normální teploty tvrdý a křehký se touto cestou stává měkká a ohebná hmota.

Velkou výhodou měkčeného PVC je skutečnost, že vlastnosti materiálu, tj. tvrdost, pevnost a tažnost lze vhodným výběrem typu a koncentrace změkčovadla změnit v širokém rozsahu a tím materiál přizpůsobovat konkrétní aplikaci. Jako změkčovadla PVC se používají především estery kyseliny ftalové, jako např. di(2-ethylhexylftalát, diisodecylftalát aj.) dále estery kyseliny fosforečné (např. tri-kresylfosfát) nebo estery vícesytných mastných kyselin (např. dioktylsebakát, dioktyladipát). Z principu měkčení vyplývá, že vazba mezi PVC a změkčovadlem má čistě fyzikální charakter, což nevylučuje migraci změkčovadla směrem k povrchu plastu. Tím dochází jednak k tvrdnutí materiálu, jednak ke znečišťování povrchu výrobku. Tento proces se urychluje při zvýšené teplotě a v důsledku toho vznikají problémy u PVC směsí určených pro izolace vodičů provozovaných při zvýšených teplotách. Migrující změkčovadlo může způsobit zhoršení mechanických vlastností plastu, které jsou v těsném kontaktu s měkčeným PVC. Známá je např. migrace změkčovadla do polystyrenu.

Vzhledem k snadné extrahovatelnosti nízkomolekulárních změkčovadel je PVC měkčené nízkomolekulárními změkčovadly nevhodné pro použití v prostředí olejů.

Jednou z cest jak řešit problém migrace změkčovadel je použití polymerních změkčovadel na bázi polyesterů, nebo polyuretanů. Tyto výšémolekulární plastifikátory se sice vyznačují omezenou migrací, ale je obtížné dosáhnout dostatečné mísitelnosti a snášenlivosti s PVC v širokém rozsahu teplot. Některé plastifikátory způsobují pokles tepelné stability PVC, což rovněž komplikuje jejich aplikaci.

Na základě rozsáhlých experimentů bylo nalezeno složení výšémolekulárního plastifikátoru, který postrádá uváděné nedostatky a umožňuje přípravu měkčeného polyvinylchloridu s výrazně potlačenou tendencí ke křehnutí migrací změkčovadla a s velmi dobrou tepelnou stabilitou.

Stabilizační účinek tohoto plastifikátoru umožňuje v případech, kdy teplota zpracování nepřesáhne 180 °C omezit obsah tepelných stabilizátorů, nebo tyto stabilizátory zcela vypustit.

Složení plastifikovaného a stabilizovaného polyvinylchloridu dle vynálezu je následující:

100 dílů polyvinylchloridu majícího hodnotu K 58 až 80,

10 až 100 dílů výšémolekulárního polyesterepoxidového plastifikátoru majícího hmotnostní složení:

1 až 20 dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 450,

1 až 98 dílů polyesteru na bázi kyseliny ftalové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové nebo jejich anhydridů, kyseliny adipové, sebakové, polymerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 540 až 640, nebo směsí těchto látek s dioly  $C_2$  až  $C_6$  a monoalkoholy  $C_4$  až  $C_{10}$  v molárním poměru kyselina:diol:monoalkohol 1:0,4 až 0,9:0,2 až 1,3, o čísle kyselosti 10 až 60 mg KOH/g,

1 až 98 dílů aduktu připraveného reakcí nízkomolekulární dianové epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 450 s polyesterem na bázi kyseliny ftalové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové nebo jejich anhydridů, kyseliny adipové, sebakové, polymerních mastných kyseliny o střední molekulové hmotnosti 540 až 640, nebo směsí těchto látek, diolů  $C_2$  až  $C_6$  a monoalkoholů  $C_4$  až  $C_{10}$ , o číslu kyselosti 10 až 60 mg KOH/g, v hmotnostním poměru epoxidová pryskyřice:polyester 100:5 až 15.

Plastifikovaný a stabilizovaný PVC podle vynálezu lze dle potřeby upravovat přidávkou barviv, pigmentů, plniv, stabilizátorů a dalších aditiv. Plastifikovaný a stabilizovaný PVC dle vynálezu je možno dále upravovat přidávkou známých nízkomolekulárních plastifikátorů, jako např. diizoktylftalátu, přičemž významnou výhodou je, že přítomné vyšemolekulární plastifikátory působí výrazné snížení rychlosti migrace nízkomolekulárních stabilizátorů v PVC. Mechanické, elektrické i zpracovatelské parametry plastifikovaného a stabilizovaného PVC dle vynálezu jsou srovnatelné nebo i lepší ve srovnání se známými typy plastifikovaných a stabilizovaných PVC obsahujících nízkomolekulární ingredience. Nesrovnatelnou výhodou hmot dle vynálezu je však zcela zanedbatelná migrace vyšemolekulárních plastifikátorů v PVC a vynikající snášlivost ingredientů s PVC v širokém rozsahu teplot připadajících v úvahu při aplikaci upraveného PVC.

#### P ř í k l a d 1

Příprava vyšemolekulárního plastifikátoru A: Do sulfatační baňky se předloží navážka sestávající z

300 g 1,4-butandiolu (3,33 molu)  
988 g ftalanhydridu (6,67 molu)      1 040 g 2-ethylhexanolu (7,98 molu)  
50 g xylenu.

Molární poměr butandiol:ftalanhydrid:ethylhexanol = 0,5:1:1,2. Pod atmosférou oxidu uhličitého se směs za míchání vyhřívá na 170 až 180 °C a azeotropickou destilací binární směsi xylenu-voda se z reakční směsi odstraňuje průběžně voda, přičemž se teplota reakční směsi nechá vystoupit až na 225 až 227 °C, kde se udržuje 5 až 6 hodin do poklesu čísla kyselosti pod 20 mg KOH/g. Z reakční směsi se při 150 až 160 °C za vakua oddestilují těkavé složky, destilační zbytek se ochladí na 100 až 105 °C, mísí s 200 g nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 388 a směs se na této teplotě udržuje 1 hodinu. Produkt má viskozitu 606 mPa.s/25 °C a číslo kyselosti 15,5 mg KOH/g.

#### P ř í k l a d 2

Příprava vyšemolekulárního plastifikátoru B: Postupem podle příkladu 1 se provede polykondenzace 222 g hexahydroftalanhydridu, 517 g dimerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 558 a střední funkčnosti 2,15, 103 g metylcyklohexanolu, v přítomnosti 30 g etylbenzenu. Přibližně po 120 minutách při 200 až 205 °C je metylcyklohexanol zreagován, načež se k reakční směsi přidá 32 g 1,4-butandiolu a 134 g etylenglykolu, reakční teplota se zvýší na 220 až 225 °C a v polyesterifikaci se pokračuje do poklesu čísla kyselosti pod 30 mg KOH/g. Z reakční směsi se vakuovou destilací odstraní těkavé složky a po ochlazení na 90 °C se přidá 100 g nízkomolekulární dianové epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 442, načež se polyadice nechá probíhat do poklesu čísla kyselosti pod 10 mg KOH/g. Produktem je kapalina viskozitě 7.500 mPa.s/25 °C a číslu kyselosti 7,3 mg KOH/g.

#### P ř í k l a d 3

PVC směs pro teplovzdušnou izolaci elektrických vodičů. Na dvoustupňové fluidní míchačce byla připravena směs dle následující receptury:

Suspenzní PVC, K = 70      100 h.d.

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| Polyesterepoxidový platifikátor B 40 |    |
| Diizodecylftalát                     | 15 |
| Dibázický ftalát olovnatý            | 12 |
| Uhličitan vápenatý (křída)           | 10 |

PVC obsahující práškové přísady bylo mícháno do teploty 70 °C. Potom byla zvolna přidávána předeřtá směs polyesterového změkčovadla s DIDP. Míchání bylo ukončeno při 120 °C. Potom byla směs přepuštěna do chladicí míchačky a chlazená na 40 °C. Prášková směs byla potom granulována na jednošnekovém KO - hnětiči Buss při teplotách 130 až 160 °C. Vzniklý granulát byl použit pro výrobu izolace vodičů určených pro provozní teploty do 90 °C. Izolace vyhověla požadavkům DIN VDE 0 207, Teil 5 - YI 7 a YI 8.

#### P ř í k l a d 4

- I) 100 hmot. dílů práškového PVC o hodnotě K-70 bylo mícháno ve fluidní míchačce, při teplotě 70 °C byla přidána směs kapalných složek: 56 hmot. dílů plastifikátoru A, 11 hmot. dílů diisooktylftalátu a 1,5 hmot. dílů organociničitého stabilizátoru. Míchání bylo ukončeno při 130 °C. Vzniklá prášková směs je po ochlazení sypká. Tato směs byla granulována na KO - hnětiči při teplotách 130 až 150 °C.
- II) 100 hmot. dílů práškového PVC o hodnotě K-70 bylo za podmínek uvedených v odstavci I smícháno se 100 hmot. díly plastifikátoru A a 1,5 hmot. díly organociničitého stabilizátoru. Směs byla granulována na KO - hnětiči při 100 až 110 °C.

Z obou získaných granulátů byla vylišována zkušební tělíska pro stanovení fyzikálních a mechanických parametrů.

Bylo dosaženo těchto hodnot:

|                                       | I        | II  |
|---------------------------------------|----------|-----|
| pevnost v tahu                        | MPa 18   | 13  |
| tažnost                               | % 350    | 410 |
| tvrdost Shore A                       | °Sh 77   | 61  |
| mrazuvzdornost                        | -16° -16 | -23 |
| tepelná stab. při 200 °C              | min. 40  | 47  |
| změna hmotnosti po expozici v benzínu | % -10    | -   |
| (ČSN 64 0242)                         |          |     |

V srovnání s parametry PVC plastifikovaného pouze stejným množstvím diisooktylftalátu se dosahuje dvojnásobné tepelné stability a v případě I vyhovující odolnosti benzínu.

#### P ř í k l a d 5

Oleji vzdorná PVC směs pro obuvnické účely. Na dvoustupňové fluidní míchačce byla připravena směs dle následující receptury:

|                                     |          |
|-------------------------------------|----------|
| Suspenzní PVC K = 70                | 100 h.d. |
| Polyesterepoxidový plastifikátor B  | 60       |
| Dioktylftalát                       | 50       |
| Stearin                             | 1        |
| Saze                                | 1        |
| Stabilizátor na bázi Ba/Cd/Zn mýdel | 6        |

Směs byla míchána a granulována stejným způsobem jako v případě příkladu 1. Granulát byl zpracován na vstřikovacím stroji při výrobě pracovní obuvi určené pro práci v prostředí znečištěném oleji a naftou.

Odolnost proti působení oleje B 2 a nafty byla ověřována sledováním hmotnostní změny při působení těchto rozpouštědel. Pro porovnání je uveden hmotnostní úbytek běžného obuvnického PVC granulátu obsahující pouze monomerní změkčovaadlo.

| Doba expozice v h |                           |                | 8          | 24          | 72           |
|-------------------|---------------------------|----------------|------------|-------------|--------------|
| Hmotnostní změna  | Olejivzrodný PVC granulát | Olej B 2 Nafta | 0,3<br>0,1 | 0,7<br>0,4  | 1,2<br>0,6   |
|                   | Holeňový PVC              | Olej B 2 Nafta | 4,6<br>8,7 | 7,2<br>16,5 | 11,7<br>27,5 |

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Plastifikovaný a stabilizovaný polyvinylchlorid vyznačený tím, že sestává hmotnostně ze 100 dílů polyvinylchloridu o hodnotě K 58 až 80 a 10 až 100 dílů výšemolekulárního polyesterepoxidového plastifikátoru majícího hmotnostní složení: 1 až 20 dílů nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 450, 1 až 98 dílů polyesteru na bázi kyseliny ftalové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové nebo jejich anhydridů, kyseliny adipové, sebakové, polymerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 540 až 640, nebo směsi těchto látek, s dioly  $C_2$  až  $C_6$  a monoalkoholy  $C_4$  až  $C_{10}$ , v molárním poměru kyselina:diol:monoalkohol 1:0,4 až 0,9:0,2 až 1,3, o číslu kyselosti 10 až 60 mg KOH/h, 1 až 98 dílů aduktu připraveného reakcí nízkomolekulární epoxidové pryskyřice o střední molekulové hmotnosti 340 až 450 s polyesterem na bázi kyseliny ftalové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové nebo jejich anhydridů, kyseliny adipové, sebakové, polymerních mastných kyselin o střední molekulové hmotnosti 540 až 640, nebo směsí těchto látek, diolů  $C_2$  až  $C_6$  a monoalkoholů  $C_4$  až  $C_{10}$ , o číslu kyselosti 10 až 60 mg KOH/g, v hmotnostním poměru epoxidová pryskyřice:polyester 100:5 až 15.