



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

219651

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 16 09 80

(21) (PV 6260-80)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 01 12 85

(51) Int. Cl.³

C O 8 L 27/06

C O 8 K 5/10

(75)

Autor vynálezu

KOTLEBA JOŽEF ing., ZEMIANSKE KOSTOLANY, SVITKOVÁ OTÍLIA,
NOVÁKY, GENDIAR JOŽEF, NOVÁK LADISLAV, ing. CSc., PRIEVI-
DZA, ČMOLÍK JIŘÍ ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Variabilné zmesné činidlo s regulovateľnými mazacími účinkami pre spracovanie PVC kompozícií kalandrovaním

Vynález rieši spôsob prípravy variabilného zmesného činidla s regulovateľnými mazacími účinkami, vhodného ako prísada pri spracovaní tvrdých i mäkkých PVC kompozícií, ktoré uľahčuje spracovanie a dáva výrobku lepšie vzhľadové i funkčné vlastnosti.

Podstata spočíva v tom, že vhodnou kombináciou niekoľko málo základných látok s vyhranenými mazacími účinkami, väčšinou prírodného pôvodu, alebo vzniklých jednoduchými syntézami, sa pripraví zmesné činidlo s mazacími účinkami vhodnými pre konkrétne požadovanú technológiu spracovania polyvinylchloridu. Činidlo pozostáva z 1 až 90 % látok výrazne urýchľujúcich plastifikáciu a/alebo 1 až 30 % látok so separačným efektom a/alebo 1 až 50 % látok výrazne brzdiacich plastifikáciu, pričom zmesné činidlo musí obsahovať minimálne po jednej látke aspoň z dvoch z uvedených troch skupín látok.

Vynálezu je možné využiť v obore plastov, najmä pri výrobe a spracovaní PVC na polotovary a hotové výrobky.

Predmetom vynálezu je variabilné zmesné činidlo s regulovateľnými mazacími účinkami, zvlášť vhodné pre spracovanie tvrdých i mäkkých PVC kompozícií technológiou kalandrovania, pričom mazacie účinky možno nastaviť tak, aby boli primerané pre práve túto technológiu spracovania.

Moderné spracovanie PVC na vysokovýkonných spracovateľských strojoch vystavuje ho zvlášť veľkým frikčným silám spôsobujúcim často nekontrolovateľné zvýšenie teploty vo vnútri spracovávaného materiálu a tým aj nežiaducu zmenu vlastností výrobku. Preto k PVC pridávajú pred spracovaním rôzne prísady, uľahčujúce spracovanie, zabezpečujúce jeho nerušený priebeh a dávajúce výrobku požadované vlastnosti.

Jednou z týchto zvlášť dôležitých a pre spracovanie PVC nepostrádateľných prísad je mazadlo. Jeho úlohou je nielen zabrániť lepeniu taveniny PVC na tvarovacie nástroje, napr. na valce kalandra, ale aj regulovať proces prechodu polyméru z pevného stavu do taveniny, čiže jeho plastikáciu a znížiť vnútorné trenie reťazcov makromolekúl, t. j. znížiť viskozitu taveniny.

Každá spracovateľská technológia má iné, podstatne odlišné požiadavky na vlastnosti mazadla.

Kalandrovanie potrebuje stredne rýchlu plastikáciu a výrazné zabránenie lepeniu na valce kalandra (separačný efekt), zatiaľčo zníženie viskozity nie je tak podstatné.

Okrem uvedených zásadných technologických požiadaviek musí sa často robiť korekcia v mazacom systéme aj v súvislosti s geometrickými rozmermi a počtom valcov, teplotným režimom a spracovateľskými rýchlosťami.

Tieto náročné požiadavky ťažko splniť len jediným univerzálnym mazadlom. Preto sú na trhu desiatky komerčných mazadiel, určených pre konkrétnu, pomerne úzku oblasť spracovania.

Väčšina komerčných mazadiel v súčasnej dobe je predstavovaná zložitými syntetickými látkami: Napr. japonský patent č. 50123753 nárokuje použitie organosilikátovej zlúčeniny chemického vzorca $(C_{18}H_{37}O)_2SiO(CH_3)_2$ ako mazadlo pre PVC, podobne NSR pat. č. 1227233 uvádza použitie aduktu polyorganosiloxanu s polyizokyanátom alebo polyizotiokyanátom. USA pat. č. 3928275 doporučuje ako mazadlo pre PVC Ca, Mg alebo Zn soli dialkylcitrátu s C_{26} až C_{44} v oboch alkyloch. Francúzsky pat. č. 1500773 udáva zase kopolymér etylénu a krotónovej kyseliny. Z klasických mazadiel ešte pretrvávajú niektoré vosky, napr. Wachs E, ktorých použitie je silne obmedzené pre moderné technológie nedostačujúce a preto v praxi musia byť dopĺňované inými mazadlami, aby sa dosiahol žiaduci účinok.

Teraz sme zistili, že podľa tohoto vynálezu možno snadno pripraviť zmesné činidlo s ľubovoľne nastavenými mazacími vlastnosťami, primeranými pre práve požadovanú technológiu, kombináciou niekoľko málo základných látok s vyhranenými mazacími účinkami, väčšinou prírodného pôvo-

du, alebo od nich odvodených, alebo vzniklých jednoduchými syntézami.

Podľa tohoto vynálezu sú vhodné látky, rozdelené do troch skupín na základe ich funkčných mazacích účinkov, vyplývajúcich z ich chemického zloženia:

I. skupina – látky s výrazným urýchľovacím efektom na plastikáciu znižujúce aj vnútorné trenie a viskozitu taveniny, avšak len s malým alebo žiadnym separačným účinkom. Po chemickej stránke sú to vyššie masťné kyseliny $C_{12}-C_{22}$ a ich zmesi, vyššie masťné alkoholy $C_{12}-C_{30}$ a ich zmesi, úplné alebo parciálne estery glycerínu a vyšších masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ s podielom voľných masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ do 20 % a/alebo s obsahom dimerných masťných kyselín do 60 %, estery vyšších masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ alifatických alkoholov C_1-C_8 a/alebo epoxidované estery vyšších masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ a alifatických alkoholov C_1-C_8 , estery vyšších masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ s viacmocnými alkoholmi C_2-C_6 obsahujúcich 2 až 4 hydroxyskupiny a polyadukty alifatických dikarbonových kyselín C_4-C_{22} s viacmocnými alkoholmi C_2-C_6 obsahujúcimi 2 až 4 hydroxyskupiny o celkovej mol. hmotnosti 1000 až 3000, napr. ricínový olej, sojový olej, slnečnicový olej, repkový olej, butylester sójového oleja, epoxidovaný butylester sójového oleja, zmes glycerínmonoesterov vyšších masťných kyselín napr. obchodnej značky Polynol A, glyceríndistearát, glycerínmonostearát, stearín, dipropylénglykol monostearát, dipropylénglykoldistearát, oleilcetylalkohol, stearylalkohol, pentaerytritmonoo-, di- a tri-stearylát, polyadukt dipropylénglykolu a kyseliny adipovej mol. hmotnosti 1500 a pod.

II. skupina – látky s výrazným separačným efektom, zabráňujúcim lepeniu taveniny PVC na kovové časti spracovateľských strojov a tvarovacích nástrojov, pričom rýchlosť plastikácie nemenia, alebo mierne znižujú. Po stránke chemického zloženia sú to alifatické uhľovodíky $C_{12}-C_{40}$ lineárne i rozvetvené, zmesi alifatických uhľovodíkov $C_{12}-C_{40}$ s cyklickými uhľovodíkmi C_5-C_8 a ich metyl- a etylhomologmi a s aromatickými uhľovodíkmi C_6-C_{10} obsahujúce do 70 % cyklických a do 30 % aromatických uhľovodíkov, nízkomolekulárne lineárne i rozvetvené polyméry etylénu a propylénu s mol. hmotnosťou 300 až 3500, napr. medicínálny parafínový olej, ložiskový olej, vazelinový olej, pevný parafín, vyššie kvapalné frakcie z destilácie ropy s prevažujúcim obsahom vyšších parafínov $C_{15}-C_{30}$, nízkomolekulové polyetylény s mol. hmotnosťou 1000 až 2500, nízkomolekulárne polypropylény s mol. hmotnosťou 300 až 3500 a pod.

III. skupina – látky s výrazným brzdiacim efektom na rýchlosť plastikácie PVC kompozície, ktoré viskozitu taveniny nemenia, prípadne mierne znižujú a pri vyššom dávkovaní vykazujú aj určitý separačný účinok. Po chemickej stránke sem patria polypropoxaméry viacmocných alkoholov C_2-C_{12} obsahujúcich 2 až 8 hydroxyskupín, s celkovou

mol. hmotnosťou 2000 až 5000, monoestery kyseliny citrónovej s alifatickými alkoholmi C_4-C_{18} a/alebo ich adukty s 1 až 10 mólmi etylénoxidu, soli vyšších mastných kyselín $C_{12}-C_{22}$, ktoré môžu v reťazci obsahovať voľnú hydroxyskupinu, s kovmi druhej skupiny Mendelejevovej sústavy, prvkov a/alebo s antimónom a s olovom, napr. polypropoxamér glycerínu mol. hmotnosti 3000 až 5000, polypropoxamér trimetylolpropánu mol. hmotnosti 3000 napr. obch. značky Slovaprop TMP-56, stearát olovnatý, stearát vápenatý, ricínoleát olovnatý, ricínoleát vápenatý, monoooktylcitrát, monolaurylcitrát, adukt C_6-C_{10} monoalkylcitrátu so 6 mólmi etylénoxidu a pod.

V každom konkrétnom zmesnom činidle s mazacími účinkami podľa tohoto vynálezu musí byť

zastúpené aspoň po jednej látke najmenej z dvoch z uvedenej trojice skupín látok, pričom látky skupiny I. urýchľujúce plastikáciu, sú obsažené v množstve 40 až 90 %, látky so separačným efektom sú zastúpené v množstve 5 až 30 % a látky skupiny III. brzdiace plastikáciu sa použijú v množstve 5 až 30 %, pričom jedna skupina látok môže byť podľa potreby vynechaná.

Pre lepšie osvetlenie a konkrétne charakterizovanie látok týchto troch skupín uvádzame v tab. 1 výsledky skúšok na plastografe Brabender, s hnetacou komorou objemu 50 cm^3 , pri teplote 150°C a 50 ot/min, namerané s použitím PVC kompozície 36,6 g S-PVC (K 70), 9,9 g dioktylfthalát a 0,5 g látky s mazacím účinkom.

Tabuľka č. 1

Skupina látok podľa vynálezu	Látka	Dávka g	Čas plastikácie s	Relat. viskoz. N. m	Lepenie na hnetadlá
—	bez mazadla	—	200	17,8	silne lepí
—	komerč. Wachs E	0,5	580	17,6	nelepí
I.	Dipropylénglykolstearát	0,5	195	17,5	mierne lepí
I.	Epoxybutylester sójového oleja	0,5	180	17,0	mierne lepí
I.	Repkový olej	0,5	170	17,2	silne lepí
I.	Ricínový olej	0,5	120	17,3	silne lepí
I.	Polynol A	0,5	90	16,8	mierne lepí
I.	Oleylcetylalkohol	0,5	70	17,2	mierne lepí
II.	Minerálny parafínový olej	0,5	288	17,1	nelepí
II.	Parafín pevný	0,5	448	17,2	nelepí
II.	Polyetylén mol. hmotnosti 19000	0,5	930	18,6	nelepí
III.	Stearát vápenatý	0,5	2880	17,5	nelepí
III.	Stearát olovnatý	0,5	7200	16,9	nelepí
III.	Slovaprop TMP-56	0,5	neplastikuje		
III.	Slovaprop TMP-56	0,12	4800	17,5	slabo lepí
III.	Slovaprop TMP-56	0,07	780	17,5	slabo lepí

Ako vidieť z tabuľky uvedená skúška jasne charakterizuje látky z hľadiska ich mazacích účinkov a umožňuje zatriedenie do príslušných funkčných skupín, ako aj použitie pre tvorbu zmesných činidiel z hľadiska požiadaviek technológie.

Vlastná skladba jednotlivých zmesných činidiel podľa tohoto vynálezu pre technológiu kalandrovania je vysvetlená na príkladoch:

Príklad 1:

Pre výrobu transparentných fólií kalandrovaním bola pripravená PVC kompozícia o zložení: 75 kg S-PVC (K 70), 25 kg dioktylfthalát, 2 kg dibutylcínkarboxylát, 0,2 kg fenolický antioxidant, 0,2 kg benzotriazolový UV absorber a 0,5 kg zmesné činidlo. Ako zmesné činidlo boli použité:

MKS-3: 30 % ricínový olej, 20 % epoxidovaný butylester sójového oleja, 10 % medicínálny parafínový olej, 30 % repkový olej, 10 % stearát vápenatý.

MKS-5: 60 % ricínový olej, 20 % epoxidovaný

butylester sójového oleja, 10 % medicínálny parafínový olej, 10 % Slovaprop TMP-56.

MKS-6: 40 % ricínový olej, 40 % epoxidovaný butylester sójového oleja, 5 % medicínálny parafínový olej, 15 % Slovaprop TMP-56.

MKS-11: 35 % ricínový olej, 20 % repkový olej, 20 % epoxidovaný butylester sójového oleja, 5 % medicínálny parafínový olej, 20 % Slovaprop TMP-56.

MKS-12: 20 % oleylcetylalkohol, 60 % ricínový olej, 10 % butylester sójového oleja, 5 % medicínálny parafínový olej, 5 % Slovaprop TMP-56.

Ako porovnávacie boli urobené dve PVC kompozície o zložení ako horeuvedené, s tým rozdielom, že jedna bola celkom bez mazadla, a v druhej bol miesto zmesného činidla použitý komerčný Wachs E.

Všetky uvedené kompozície boli potom testované na hodnotu separačného efektu, t. j. na odolnosť voči lepeniu na valce kalandra pri dlhodobom

kalandrovaní. Testovanie bolo urobené na laboratórnom dvojvalcovom kalandri $\varnothing$ 200 mm/L 400 mm, s frikciou 1,2 pri otáčkach rýchlejšieho valca 21 ot/min a teplote 160 °C. Každých 10 minút sa odoberali vzorky fólie 5×5 cm z valca kalandra až do začiatku lepenia. Výsledky testu sú uvedené v tabuľke č. 2:

Tabuľka č. 2

Zmesné činidlo (mazadlo)	Doba kalandrovania pri 160 °C do začiatku lepenia PVC kompozície na valce kalandra minút
Bez mazadla	20
Komerčné mazadlo Wachs E	60
MKS-3	80
MKS-5	100
MKS-6	110
MKS-11	120
MKS-12	90

Ako vyplýva z uvedených výsledkov testu, všetky skúšané zmesné činidlá podľa tohoto vynálezu vykázali pri dlhodobom kalandrovaní podstatne lepšie výsledky, ako komerčný produkt Wachs E, a preto sú pre technológiu kalandrovania plne vhodné.

Príklad 2:

219651

Bola pripravená PVC kompozícia pre nášlapnú vrstvu podlahovej krytiny vyrábanej kalandrovaním o zložení: 63 kg S-PVC (K 70), 27 kg dioktyl-ftalát, 7 kg chlórparafín 40, 1 kg dibutylcínkarboxylát, 1 kg antistatický prípravok, 0,2 kg fenolický antioxidant, 4 kg titanová beloba, 0,2 hnedý pigment a 1 kg zmesné činidlo MKS-22: 40 % stearín, 30 % parafín pevný, 30 % stearát vápenatý. Ako porovnávacie mazadlo bol použitý komerčný Wachs OP. Obidve kompozície sa preskúšali na plastografe Brabender pri 150 °C, navážke 47 kg a 50 ot/min. Pritom zmesné činidlo MKS-22 dalo čas plastikácie 790 s, relatívnu viskozitu 17,2 N.m a nedochádzalo k lepeniu taveniny na hnetadlá. S mazadlom Wachs E sa dosiahol podstatne dlhší čas plastikácie (1036 s) aj viskozita taveniny bola vyššia (17,7 N.m) a k lepeniu taveniny nedošlo.

Uvedené príklady nevyčerpávajú všetky možnosti tohoto vynálezu, ani neobmedzujú rozsah jeho aplikácie. Sú len praktickými ukážkami použitia pre technologický proces kalandrovania PVC a orientačnou pomôckou pre užívateľov vynálezu. Taktiež pre účinok zmesného činidla nie je rozhodujúci spôsob pridávania. Môže sa pridať k PVC kompozícii buď ako vopred pripravená zmes, alebo vznikne „in situ“ z jednotlivých zložiek v procese miešania PVC kompozície.

PREDMET VYNÁLEZU

Variabilné zmesné činidlo s regulovateľnými mazacími účinkami, pre spracovanie polyvinylchloridových kompozícií kalandrovaním vyznačené tým, že obsahuje 40 až 90 % látok urýchľujúcich plastikáciu zvolených zo skupiny zahrňujúcej vyššie masťné kyseliny $C_{12}-C_{22}$, vyššie masťné alkoholy $C_{12}-C_{30}$, úplné alebo parciálne estery glycerínu a vyšších masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ s podielom voľných masťných kyselín do 20 % a/alebo s obsahom dimérnych masťných kyselín do 60 %, estery vyšších masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ a alifatických alkoholov C_1-C_8 , epoxidované estery vyšších masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ a alifatických alkoholov C_1-C_8 , epoxidované estery vyšších masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ a alifatických alkoholov C_1-C_8 , estery vyšších masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ s viacmocnými alkoholmi C_2-C_6 obsahujúcimi 2-4 hydroxyskupiny, polyadukty alifatických dikarbových kyselín C_4-C_{22} s viacmocnými alko-

holmi C_2-C_6 obsahujúcimi 2-4 hydroxyskupiny s celkovou mol. hmotnosťou polyaduktu 1000 až 3000, 5 až 30 % látok so separačným účinkom zvolených zo skupiny zahrňujúcej alifatické uhľovodíky lineárne i rozvetvené $C_{12}-C_{40}$ a ich zmesi s cyklickými uhľovodíkmi C_5-C_8 vrátane metyl- a etylhomológov a s aromatickými uhľovodíkmi C_6-C_{10} , 5 až 30 % látok brzdiacich plastikáciu zvolených zo skupiny zahrňujúcej polypropoxaméry viacmocných alkoholov C_2-C_{12} obsahujúcich 2 až 8 hydroxyskupín s celkovou mol. hmotnosťou propoxaméru 2000 až 5000, soli vyšších masťných kyselín $C_{12}-C_{22}$ alebo vyšších masťných hydroxykyselín $C_{12}-C_{22}$ s kovmi druhej skupiny Mendelejevovej sústavy prvkov a/alebo antimónom a olovom, pričom zmesné činidlo musí obsahovať aspoň po jednej látke minimálne z dvoch uvedených skupín látok.