



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198272

(11) (12)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 27/06

/22/ Přihlášeno 14 10 77
/21/ /PV 6703-77/
/32//31//33/ Právo přednosti od 15 10 76
/P 26 46 595.2/
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 09 82

(72) Autor vynálezu

KRAUS HELMUT dr., BURGHAUSEN/SALZACH, MÜLLER HEINZ dr.,
HUBER HANS dr., RUCHLAK KASIMIR dr., BURGKIRCHEN/ALZ /NSR/

(73) Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, FRANKFURT/M. /NSR/

(54) Slinovatelná tvarovací hmota ze suspenzního polyvinylchloridu

Vynález se týká tvarovací hmoty ze slinovatelného suspenzního polyvinylchloridu, způsobu její výroby a jejího použití pro separátorové desky pro elektrické články.

Použití polyvinylchloridu pro výrobu separátorových desek pro elektrické články je známo. Zpočátku byly konány zkoušky použití produktů vyrobených o sobě známým způsobem suspenzní polymerace vinylchloridu. Takové polymery mají však zpravidla příliš velkou střední velikost částic a to vede k příliš hrubě porézním slinovaným deskám. Avšak samotný suspenzní polyvinylchlorid s jemnými částicemi má ještě nedostatek ve špatné smáčovitosti, což brání průchodu elektrolytů separátorovými deskami.

Ke snížení těchto obtíží je známo provádění suspenzní polymerace vinylchloridu v přítomnosti menších množství emulgátorů, kterých se používá pro emulzní polymeraci vinylchloridu, jako jsou například sodné soli alkylbenzensulfonových kyselin, alkylsírových kyselin nebo esterů dialkyljantarové kyseliny, smíšení takto získaných polymerů s emulzním polyvinylchloridem a přísada nepatrných množství neionických antistatických prostředků. Tak se sice zlepší smáčovitost, musí se však počítat se zhoršením mechanických vlastností slinutých desek. Kromě toho mají takto vyrobené separátorové desky pro svůj poměrně vysoký obsah povrchově aktivních látek, zvláště emulgátoru nebo emulgátorů, sklon k šumění a pění v elektrickém článku.

Tyto nedostatky se odstraňují dalším známým způsobem, při kterém se suspenzní polymerace provádí v přítomnosti určitých volných sulfonových kyselin, známých pro emulzní polymeraci a v přítomnosti neionických smáčedel. Získaný produkt poskytuje bez smíšení s emulzním polyvinylchloridem slinuté desky s dobrou smáčivostí a s dobrými mechanickými vlastnostmi, avšak opět plně neuspokojuje, jelikož má sníženou tepelnou stálost, neuspokojivou tekutost prášku, jakož také neuspokojující dávkovatelnost na slinovacích strojích pro desky a jelikož při jeho delší době zpracovávání dochází ke korozi strojních součástí.

Nyní byla nalezena tvarovací hmota, která nemá uvedených nedostatků. Tato slinovatelná

tvárovací hmota s jemnými částicemi ze suspenzního polyvinylchloridu, s hodnotou K 60 až 75, se sytnou hmotností 350 až 500 g/litr, s přijímáním změkčovadla 12 až 25 hmotnostních %, se střední velikostí částic 15 až 35 μm , s hmotnostním rozdělením velikostí částic

60 až 90 % menších než 33 μm

2 až 35 % 33 μm až 63 μm

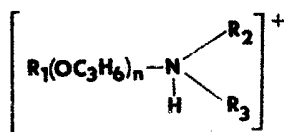
0 až 4,5 % 63 μm až 125 μm a

0 až 0,5 % větších než 125 μm ,

připravená suspenzní polymerací vinylchloridu ve vodné fázi za použití aktivátorů rozpustných v oleji v přítomnosti stabilizátorů suspenze a 0,01 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na monomerní vinylchlorid, alkylarylsulfonových kyselin s 3 až 16 atomy uhlíku v alkylovém řetězci nebo alkylsulfonových kyselin s 8 až 16 atomy uhlíku nebo směsí uvedených sulfonových kyselin a popřípadě za přidání dalšího množství těchto sulfonových kyselin k vytvořenému polymeru po jeho oddělení z polymerační směsi je vyznačena tím, že

a/ obsahuje 0,003 až 0,45 % hmotnostních, vztaženo na tvarovací hmotu jako celek, shora uvedených volných sulfonových kyselin a

b/ obsahuje 1/9 až 7/3 v odstavci a/ uvedeného množství aniontů shora uvedených sulfonových kyselin ve formě jejich solí s organickými kationty s celkovým počtem atomů uhlíku 6 až 60 obecného vzorce 1



//

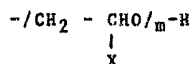
kde znamená

R_1 přímý, rozvětvený nebo cyklický, popřípadě nenasycený alifatický uhlovodíkový zbytek nebo arylalkylový zbytek s 6 až 22 atomy uhlíku,

n nulu nebo 1

R_2 a R_3 mají stejný nebo různý význam a každé znamená atom vodíku, přímý, rozvětvený nebo cyklický, popřípadě nenasycený alifatický uhlovodíkový zbytek nebo arylalkylový zbytek s 1 až 22 atomy uhlíku,

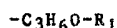
skupinu obecného vzorce



kde znamená X atom vodíku nebo methylovou skupinu a

m celé číslo 1 až asi 20

jakož také R_2 nebo R_3 znamená skupinu obecného vzorce

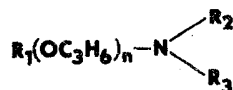


kde má R_1 shora uvedený význam.

S výhodou obsahuje tvarovací hmota hmotnostně 0,01 až 0,45 % a zvláště 0,05 až 0,4 % vždy vztaženo na tvarovací hmotu jako celek/volných sulfonových kyselin a 1/9 až 7/3 tohoto množství aniontů sulfonových kyselin ve formě jejich solí se shora uvedenými kationty.

Vynález se dále týká způsobu výroby slinovatelných polyvinylchloridových tvarovacích hmot s jemnými částicemi, suspenzní polymerací vinylchloridu ve vodné fázi za použití aktivátorů rozpustných v oleji, v přítomnosti stabilizátorů suspenze a 0,01 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na monomerní vinylchlorid, alkylarylsulfonových kyselin s 3 až 16 atomy uhlíku v alkylovém řetězci nebo alkylsulfonových kyselin s 8 až 16 atomy uhlíku nebo směsí uvedených sulfonových kyselin, přičemž se popřípadě přidá další množství těchto sulfonových kyselin do vytvořeného polymeru po jeho oddělení z polymerační směsi, který je vyznačen tím, že se po polymeraci, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla přidává

10 až 70 % ekvivalentové hmotnosti, vztaženo na množství kyseliny zjištěné před přidáním acidimetricky, alespoň jedné sloučeniny, která má celkem 6 až 60 atomů uhlíku a která odpovídá obecnému vzorci 1a



/1a/

kde R_1 , R_2 , R_3 a n mají shora uvedený význam.

Slinovatelné tvarovací hmoty ze suspenzního polyvinylchloridu o jemných částicích se používají pro výrobu separátorových desek pro elektrické články.

Suspenzní polymerace vinylchloridu ve vodné fázi za použití aktivátorů rozpustných v olejích, v přítomnosti stabilizátorů suspenze a volných alkylarylsulfonových kyselin, popřípadě alkylsulfonových kyselin jakožto emulgátorů se provádí způsobem popsaným ve spisu DOS číslo 310 431, přičemž se polymer pro účely podle vynálezu může vyrábět také v nepřítomnosti neionogenního smáčedla.

Podle spisu DOS číslo 2 402 314 se může přidávat před polymerací, popřípadě také v průběhu polymerace jen 30 až 80 % použitého celkového množství jako emulgátoru používaných sulfonových kyselin, popřípadě také používaného celkového množství stabilizátoru suspenze a zbylých 70 až 20 % celkového množství jako emulgátor používaných sulfonových kyselin, popřípadě také stabilizátorů suspenze se může nanášet na vytvořený polymer po jeho oddělení.

Také je vhodný polymer, při jehož výrobě před polymerací a popřípadě také v průběhu polymerace se přidává jen až do 20 % použitého celkového množství sulfonových kyselin a zbylé množství sulfonových kyselin až do 80 % použitého celkového množství sulfonových kyselin se nanáší na vytvořený polymer po jeho oddělení.

V takto získaném vinylchloridovém suspenzním polymeru s hodnotou K 60 až 75, se sypnou hmotností 350 až 500 g/litr, s přijímáním změkčovadla 12 až 25 % hmotnostních, se střední velikostí částic 15 až 35 μm a s hmotnostním rozdělením částic

60 až 98 % menších než 33 μm

2 až 35 % 33 μm až 63 μm

0 až 4,5 % 63 μm až 125 μm

0 až 0,5 % větších než 125 μm

se stanoví obsah volných sulfonových kyselin například acidimetrickou titrací /bude popsána/ a přidá se 10 až 70 % ekvivalentové hmotnosti potřebného množství k dokonalému převedení vodíkových iontů /protonů/ volné kyseliny alespoň jedné sloučeniny s celkovým počtem atomů uhlíku 6 až 60, odpovídající shora uvedenému obecnému vzorci 1a.

Při stanovení přidávaného množství se vychází z toho, že vodíkový iont /proton/ volné sulfonové kyseliny je přijímán výhradně atomem dusíku v molekule přidávané sloučeniny nebo přidávaných sloučenin a že každý atom dusíku přijímá jeden iont vodíku /proton/. Takto zjištěné přidávané množství se následně uvádí jako procenta ekvivalentové hmotnosti nebo ekvivalentová procenta ve vztahu k volné sulfonové kyselině. Při přidání menšího množství než 10 % ekvivalentové hmotnosti sloučeniny obecného vzorce 1a se nepozoruje již prakticky žádná příznivá působení. Jestliže se přidá více než 70 % ekvivalentové hmotnosti, dochází ke zhoršení mechanických vlastností slinutých výrobků z tvarovacích hmot.

Takové zhoršení mechanických vlastností se pozoruje také při přidání sloučeniny obecného vzorce 1a, která obsahuje celkem méně než 6 atomů uhlíku. Sloučeniny obecného vzorce 1a s celkem více než 60 atomy uhlíku jsou sice principiálně použitelné, musí se jich však používat poměrně velké množství, takže je jejich použití v podstatě z ekonomických důvodů nevyhovující. Sloučeniny obsahující dusík se přidávají po ukončení polymerace buď do vodné suspenze polymeru, nebo do polymeru obsahujícího vodu, nebo suchého polymeru získaného z vodné suspenze. Obsažené množství kyseliny se zjišťuje bezprostředně před přidáním sloučeniny obsahující dusík ve stejném stupni přípravy polymeru.

K lepšímu rozdělení se mohou sloučeniny obsahující dusík přidávat ve formě roztoků nebo suspenzí, popřípadě disperzí v kapalinách, jako je například voda nebo jako jsou alifatické alkoholy s 1 až 4 atomy uhlíku.

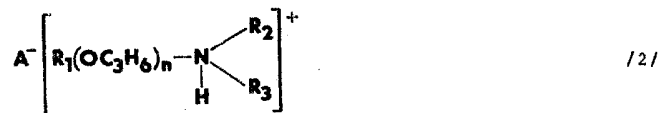
Účelně se polymerem při přidávání pohybuje například mícháním, převalováním, rozvířováním, odstřeďováním, sesypáváním, rozprašováním, mletím. Pokud je polymer v pevném stavu nebo v důsledku přijetí vlhkosti v polopevném stavu, doporučuje se uvádět polymer do styku se sloučeninou obsahující dusík v jemně rozptýlené formě, například rozstříkáním nebo rozprašováním.

Když je polymer dokonale smísen se sloučeninou obsahující dusík nebo se sloučeninami obsahujícími dusík, je možné, pokud je to nutné, oddělení vody o sobě známými způsoby, například odsátím nebo odštěděním a/nebo vysušením například v sušárně, ve vířivé vrstvě nebo v proudové sušárně, čímž se získá suchý polymer. Suchého produktu se používá obecně bez dalších přísad jako tvarovací hmoty pro výrobu slinovaných předmětů z plastické hmoty, zvláště pro výrobu separátorových desek pro elektrické články. Popřípadě se však mohou do tvarovacích hmot, připravených podle vynálezu, přidávat známé pomocné látky pro zpracování, jako jsou stabilizátory proti tepelnému rozkladu, pigmenty a plnidla, jako jsou například: kysličník křemičitý nebo hlinitý, saze, grafit, síran barnatý, dřevěná moučka, asbest, skleněný prášek, jemně mleté silikáty jakož i jiné látky, které zlepšují tekutost; látky zlepšující smáčitelnost, jako jsou například polyglykoly, glykolether, glykolestery, popřípadě ethylenoxidem zreagované sorbitanové estery a jiná známá neionická smáčedla.

Není bezpodmínečně nutné vyrábět tvarovací hmoty podle vynálezu přísadou sloučenin obecného vzorce 1a do polymeru obsahujícího sulfonovou kyselinu, popřípadě do disperze polymeru obsahující sulfonovou kyselinu. Stejně dobrých výsledků se dosahuje tímto způsobem:

Vinylchloridový polymer se vyrábí ve vodné suspenzi způsobem podle spisu DOS číslo 2 310 431 v přítomnosti alespoň jedné alkylarylsulfonové kyseliny s 3 až 16 atomy uhlíku v alkylovém řetězci nebo v přítomnosti alkylsulfonové kyseliny s 8 až 16 atomy uhlíku nebo v přítomnosti směsi uvedených sulfonových kyselin tak, že suchý polymer obsahuje 0,03 až 0,45 % hmotnostních uvedené sulfonové kyseliny, popřípadě směsi sulfonových kyselin. Přitom se bere ohled na ztráty kyseliny sulfonové, ke kterým dochází běžným dekantováním vodné suspenze.

Po polymeraci a účelně také po dekantování se do polymeru přidává jedna nebo několik solí obecného vzorce 2



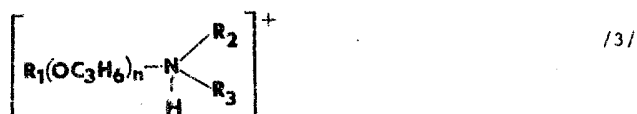
kde znamená

A^- aniont alkylarylsulfonové kyseliny s 6 až 16 atomy uhlíku v alkylovém řetězci nebo alkylsulfonové kyseliny s 8 až 16 atomy uhlíku,

R_1 , R_2 , R_3 a n mají shora uvedený význam a kationt jako celek nemá více než 6 až 60 atomů uhlíku. Přitom se přidávané množství volí tak, aby hmotnostní podíl aniontu A^- , obsaženého v přidávané soli, byl 0,001 až 0,35 % hmotnostních, vztaženo na suchý polymer.

Místo hotových solí obecného vzorce 2 je rovněž možno přidávat směsi sulfonových kyselin, které obsahují aniont A^- a organické sloučeniny obsahující dusík obecného vzorce 1a, přičemž tyto směsi nemusí bezpodmínečně obsahovat ekvivalentní množství obou druhů sloučenin. Pokud je nadbytek buď sulfonové kyseliny, nebo sloučeniny obsahující dusík, má být tento nadbytek jen tak velký, že dále shora popsané obsahy volné sulfonové kyseliny, která obsahuje aniont A^- a sloučeniny obecného vzorce 2 v suchém polymeru, nejsou ani nedosaženy, ani překročeny.

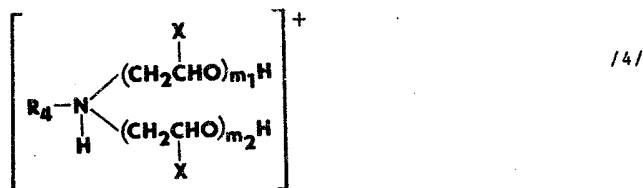
Po přidání sloučenin obecného vzorce 1, popřípadě obecného vzorce 2 má polymer obsahovat směs 0,003 až 0,45 % hmotnostních /vztaženo na suchý polymer = tvarovací hmota jako celek/ alespoň jedné alkylarylsulfonové kyseliny s 3 až 16 atomy uhlíku v alkylovém řetězci nebo alkylsulfonové kyseliny s 8 až 16 atomy uhlíku nebo směsi uvedených sulfonových kyselin a jedné nebo několika solí sestávajících z 0,001 až 0,35 % hmotnostních v polymeru / = v tvarovací hmotě/ obsažených aniontů A^- shora uvedených sulfonových kyselin a z ekvivalentního množství kvartérních amoniových kationtů, které se vytvořily z přidávaných sloučenin obsahujících dusík obecného vzorce 1a nebo pocházejí ze sloučenin obecného vzorce 2 a odpovídají obecnému vzorci 3



kde R_1 , R_2 , R_3 a n mají shora uvedený význam a mají celkem 6 až 60 atomů uhlíku.

Výhodné jsou tvarovací hmoty, které obsahují jakožto kvartérní amoniový kationt sloučeniny obecného vzorce 3, které mají celkem 8 až 45 atomů uhlíku. Obzvláště dobrých výsledků se dosahuje s obsahem sloučenin obecného vzorce 3, které mají celkem 10 až 30 atomů uhlíku.

Dále jsou výhodné tvarovací hmoty, které obsahují jako kvartérní amoniový kation kation obecného vzorce 4



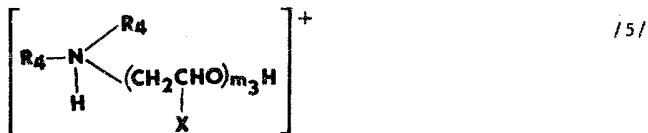
kde znamená

R_4 přímý, rozvětvený nebo cyklický alkylový zbytek nebo arylalkylový zbytek s 8 až 18 atomy uhlíku,

X atom vodíku nebo methylovou skupinu a

m_1 a m_2 celá čísla, jejichž součet je 2 až 10.

Kromě toho jsou výhodné tvarovací hmoty, které obsahují jakožto kvartérní amoniový kation kation obecného vzorce 5



kde R_4 a X mají stejný význam jako shora uvedeno a m_3 znamená celé číslo 1 až 10.

Výhodnými jsou dále tvarovací hmoty, které obsahují jakožto kvartérní amoniový kation kation obecného vzorce 6



kde R_4 má shora uvedený význam a R_5 znamená atom vodíku nebo má význam jako R_4 .

V následující tabulce jsou uvedeny příklady organických sloučenin obsahujících dusík, které jsou vhodné pro provádění způsobu podle vynálezu, popřípadě jejich soli se sulfonovými kyselinami, které obsahují anion A^- /jak shora popsáno/, které mohou být ve směsi s volnými sulfonovými kyselinami v tvarovacích hmotách podle vynálezu. Proveditelnost vynálezu není na uvedené sloučeniny omezeny.

Pro přehlednost jsou uvedeny jen různé substituenty pro základní obecný vzorec 1a. Pokud je n rovno nule, je to v tabulce uvedeno příčnou čárkou, aby se zabránilo záměně s chemickým symbolem pro kyslík.

Sloučenina číslo	Celkový počet atomů uhlíku	R_1	n	R_2	R_3
1	6	n-hexyl	-	-H	-H
2	6	cyklohexyl-	-	-H	-H
3	9	benzyl	-	methyl-	methyl-
4	11	trimethylhexyl-	-	methyl-	methyl-
5	12	n-decyl-	-	methyl-	methyl-
6	13	iso-nonyl-	-	ethyl-	ethyl-
7	14	methylbenzyl-	-	propyl-	propyl-

Sloučenina číslo	Celkový počet atomů uhlíku	R ₁	n	R ₂	R ₃
8	14	n-decyl	-	-CH ₂ CH ₂ OH-	-CH ₂ CH ₂ OH
9	16	2-ethylhexyl-	-	2-ethylhexyl-	-H
10	16	iso-nonyl-	1	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OH
11	16	benzyl-	-	benzyl-	-CH ₂ CH ₂ OH
12	17	n-decyl-	1	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OH
13	18	tridecyl-	1	methyl-	methyl-
14	18	kokosalkylx-	-	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CHOHCH ₃
15	19	cyklohexyl-	1	-C ₃ H ₆ O- 	methyl-
16	21	n-decyl-	-	n-decyl-	methyl-
17	22	dodecylbenzyl-	-	-CH ₂ CH ₂ OH	-CH ₂ CH ₂ OH
18	22	arachyl-	-	methyl-	methyl-
19	22	behenyl-	-	-H	-H
20	asi 23	alkyl loje ^{xx} -	-	-CH ₂ CHOHCH ₃	-CH ₂ CHOHCH ₃
21	23	n-decyl-	-	n-decyl-	propyl-
22	24	n-oktyl-	-	n-oktyl-	n-oktyl-
23	25	iso-nonyl-	1	-C ₃ H ₆ OR ₁	methyl-
24	27	n-decyl-	-	n-decyl-	benzyl-
25	28	n-dodecyl-	-	n-dodecyl-	-/C ₂ H ₄ O/2H
26	29	n-oktyl-	-	methyl-	-/C ₂ H ₄ O/10H
27	30	oleyl-	-	-/C ₂ H ₄ O/3H	-/C ₂ H ₄ O/3H
28	30	iso-tridecyl-	-	iso-tridecyl-	benzyl-
29	32	n-dodecyl-	-	-/C ₂ H ₄ O/5H	-/C ₂ H ₄ O/5H
30	33	iso-tridecyl-	1	-C ₃ H ₆ OR ₁	methyl-
31	36	2-ethylhexyl-	1	2-ethylhexyl-	-/C ₂ H ₄ O/10H
32	38	palmityl-	1	-C ₃ H ₆ OR ₁	-H
33	39	oleyl-	-	oleyl-	-C ₃ H ₆ OH
34	40	n-dodecyl-	1	-C ₃ H ₆ OR ₁	-/C ₂ H ₄ O/5H
35	42	stearyl-	1	-C ₃ H ₆ OR ₁	-H
36	50	decyl-	1	-/C ₂ H ₄ O/10H	-/C ₂ H ₄ O/10H
37	55	stearyl-	-	-CH ₃	-/C ₃ H ₆ O/12H
38	59	stearyl-	-	-CH ₃	-/C ₂ H ₄ O/20H
39	60	C ₂₀ -	-	-/C ₂ H ₄ O/10H	-/C ₂ H ₄ O/10H

x/ kokosalkyl a xx/ alkyl loje znamená směs alkylových skupin tohoto rozdělení délky řetězce /v %/:

	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
kokosalkyl	7	6	51	19	8	9
alkyl loje	-	-	1	3	31	65

Z organických sloučenin obsahujících dusík se podle vynálezu může přidávat jedna jediná jakož také směs několika těchto sloučenin. V případě přidávání několika sloučenin se sečítají procenta ekvivalentové hmotnosti, přičemž jejich součet má být 10 až 70 % ekvivalentové hmotnosti analyticky stanoveného množství procent ekvivalentové hmotnosti /≠ 100 ekvivalentových %/ volných sulfonových kyselin.

Sloučeniny obecného vzorce Ia se mohou připravovat například jedním nebo několika následujícími způsoby:

a/ Nahrazením organicky vázaného atomu halogenu amoniakem nebo aminy /Houben -Weyl "Methoden der organischen Chemie", svazek XI/1 /1957/, str. 33 až 41/.

b/ Aminolýzou alifatických, popřípadě aralifatických alkoholů /Houben -Weyl, "Methoden der organischen Chemie, svazek XI/1 /1957/, str. 112 až 118 a 120; viz také DE patentový spis číslo 637 731, britský patentový spis číslo 463 711, americký patentový spis číslo 2 636 902 a americký patentový spis číslo 3 766 184/.

c/ Reakcí primárních, popřípadě sekundárních alifatických aminů s alkylenoxidy, zvláště s ethylenoxidem a propylenoxidem /Houben -Weyl, "Methoden der organischen Chemie", svazek XI/1 /1957/, str. 311 až 312/.

d/ Kyanethylací alifatických a aralifatických alkoholů akrylonitrilem /"Organic Reactions" - Organické reakce - svazek C, str. 89 až 91, jakož také tabulka VI a VII; britský patentový spis číslo 544 421, DE spis DAS 1 238 028/.

e/ Hydrogenací nitrilu na amin /Houben - Weyl, "Methoden der organischen Chemie", svazek XI/1 /1957/, str. 554 a 561, DE patentový spis číslo 1 094 748; DE spis DAS 1 280 243, americký patentový spis číslo 2 781 399, americký patentový spis číslo 2 784 232/.

f/ Přesmyknutím primárních etheraminů na sekundární hydrogenačními katalyzátory /Houben - Weyl, "Methoden der organischen Chemie", svazek XI/1 /1957/ str. 347 a tabulka 44/.

Způsob podle vynálezu je snadno proveditelný a vyžaduje jen malých investic. Vyrobené tvarovací hmoty poskytují slinuté výrobky, zvláště separátorové desky pro elektrické články,

kteřé se vyznačují dobrými mechanickými vlastnostmi /mez pevnosti v tahu, tažnost/ a dobrými elektrickými hodnotami /specifický přechodový odpor/, mají dobrou smáčlivost /výška kapilárního vzestupu/ a uspokojivou barvu. Při provozu článků s takovými deskami se nepozoruje prakticky žádné pění. Pro poměrně vysokou tepelnou odolnost, nepatrný sklon k vytváření elektrostatického náboje a pro nepatrný sklon ke korozi se tvarovací hmoty hodí vynikajícím způsobem také pro zpracování výrobních zařízení, vyžadujících delší dobu zpracování.

Následující příklady a srovnávací příklady mají způsob podle vynálezu blíže objasnit. Pro přehlednost jsou výsledky pokusů shrnuty v tabulce.

Příklady provedení

1. Zkoušení polymeru

Stanovení procentového množství ekvivalentové hmotnosti volné sulfonové kyseliny se provádí acidimetrickou titrací benzyldimethyl-2,2-p-1,1,3,3-teramethylbutylfenoxyethoxyethylamoniumchloridem. /Fette, Seifen Anstrichmittel, svazek 73, str. 683 /1971/: Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten und verwandten Stoffen 43, Mitteilung Prof. Seber: "Analyse von organischen, grenzflächenaktiven Stoffen II./

Volnou sulfonovou kyselinou se míní jedna nebo několik na str. 3 až 4 uvedených sulfonových kyselin, přičemž se předpokládá, že tyto volné sulfonové kyseliny jsou alespoň ve stavu suché směsi polymeru nedisociovány. Část volných sulfonových kyselin, která se neutralizuje způsobem podle vynálezu sloučeninami obsahujícími dusík obecného vzorce I, je podle předpokladu plně disociována, to znamená, že je ve formě aniontu sulfonové kyseliny. To tedy znamená, že se předpokládá, že sloučenina obsahující dusík odštěpuje z volné sulfonové kyseliny jeden proton za vytváření kvartérního aminového kationtu. Po vytvoření aminové soli neexistuje již volná kyselina sulfonová jako taková, nýbrž již jen ve formě svého aniontu.

2. Zkoušení slinovatelných tvarovacích hmot

Tepelná stálost

300 g polyvinylchloridového prášku se pečlivě smísí se 3 g stabilizátoru na bázi síry a cínu /například s 2-ethylhexylesterem dibutylcínbisthioglykolové kyseliny/ a s 3 g esteru montánní kyseliny s ethandiolem a udržuje se na kalandru při teplotě kalandrování 175 °C tak dlouho bez tření, až se materiál zbarví tmavo hnědě. Přitom se každých pět minut odebírá asi 1 mm tlustá destička a destičky se v pořadí jednotlivých dob odebrání lepí na bílou lepenku. Vizualním porovnáním se zjišťuje destička, která vykazuje oproti počátečnímu vzorku výrazné tmavé zabarvení. Doba odebrání před ní odebrané /ještě nezabarvené/ destičky se označuje jako míra tepelné stálosti.

Antistatické chování

Tvarovací hmota se skladuje nejdříve po dobu 24 hodin při teplotě 23 °C a při 50% relativní vlhkosti volně v tenké vrstvě, pak se jí naplní válcová nádoba o vnitřním průměru 25 cm do výše 25 cm. Do náplně se úplně ponoří asi 0,5 mm tlustý, trojúhelníkový hliníkový plech o známé hmotnosti se základnou 20 cm a s výškou 20 cm /celková plocha je asi 4 dm²/ a po jedné minutě prodlehy se asi v průběhu jedné sekundy z prášku vytáhne a ulpělé množství prášku se na plechu stanoví okamžitým vážením plechu. Zpracovatelské chování tvarovací hmoty na slinovacím stroji pro separátorové desky vyplývá z následujících empirických hodnot:

Hmotnost přilnutého prášku

Zpracovatelské chování tvarovací hmoty

250 mg
250 až 500 mg
500 až 750 mg

žádný sklon k přilnavosti
nepatrný sklon k přilnavosti
výrazný sklon k přilnavosti

750 až 1 000 mg
větší než 1 000 mg

vyslovený sklon k přilnavosti
velmi silný sklon k přilnavosti

Koroze

Korozní působení prášku na nelegovanou ocel se zjišťuje podle DIN 40 620, odstavce 5.33. Pro stanovení se 20 g prášku skladuje po dobu 48 hodin volně ve vlhké místnosti při 93% relativní vlhkosti vzduchu a při teplotě $20 \pm 5^\circ\text{C}$ /vzdušná vlhkost vytvořena podle VDE 0 308/. Pak se prášek vnese s nelegovaným ocelovým páskem /150 x 15 x 2 mm, ST 37 M/, který má metalicky čistý povrch, do reakční nádoby s rozměry: průměr 25 a výška 200 mm. Nádoba se uzavře a skladuje se ve vzpřímeném stavu po dobu 96 hodin při teplotě $70 \pm 5^\circ\text{C}$. Posouzení se provádí srovnáním se slepým vzorkem /to znamená bez náplně práškem/ za použití těchto známek:

- 1 čistý povrch
- 2 rozeznatelný nepatrný počátek rezavění
- 3 výrazný počátek rezavění
- 4 silnější počátek rezavění
- 5 silný počátek rezavění

Sypná hmotnost

Stanoví se podle DIN 53 468

Přijímání změkčovadla

Na perforované vnitřní dno vložky odstředivé nádoby /laboratorní odstředivka podle DIN 58 970 E/ se těsně položí filtrační papír napuštěný di-2-ethylhexylftalátem /dioktylftalát = DOP/ a vložka s filtračním papírem se zváží /hmotnost m_1 /. Pak se do této vložky naváže 10,0 g vzorku polymeru /hmotnost m_2 /, pak se přidá asi 20 g DOP a nechá se stát asi 5 minut. Pak se při odstředivém urychlení na dnu perforované vložky 25 000 až 26 000 m/sek^2 odstřeďuje po dobu 60 minut. Vložka se zevnějšku očistí otřením filtračním papírem a zváží se i s obsahem /hmotnost m_3 /. Přijímání změkčovadla, které je kromě jiného měřítkem porozity polymerních zrn, se vypočte v hmotnostních % podle vztahu

$$\frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Uváděné hodnoty jsou středními hodnotami deseti jednotlivých měření.

Stanovení středního průměru zrn

Stanovení se provádí sedimentační analýzou:

1,82 g polyvinylchloridu se disperuje v 600 ml 0,09% roztoku natriumpyrofosfátu, který je dobře odplyněn a sklon k usazování se měří Sartoriiovými sedimentačními váhami typ 4 600 při rychlosti posuvu registračního papíru 120 mm/h. Výpočet se provádí podle známého Stokesova vzorce a udává poloměr částic.

Rozdělení velikostí zrn

Provádí se síťovou analýzou v proudu vzduchu podle návrhu normy DIN číslo 53 734.

3. Zkoušení slinutých desek

Výroba slinutých destiček

Separátorové desky se vyrábějí na kontinuální pásové slinovací jednotce. Přitom se na nekonečný ocelový pás nanáší polyvinylchloridový prášek při určité hustotě vrstvy a pro slinutí se vede pecí, jejíž elektrické vytápění je nastaveno na 325°C . Měněním rychlosti posuvu pásu se může řídit doba prodlevy ve slinovací zóně a tak stupeň slinutí polyvinylchloridového prášku. Rychlost posuvu pásu se nastavuje na hodnoty 1,5 až 1,9 m/min , s výhodou na 1,7 m/min , takže hotové separátorové desky mají elektrický odpor 1,6 $\text{m}\Omega/\text{dm}^2$. Separátorové desky se vyrábějí s tloušťkou desky 0,40 mm a s tloušťkou žeber 1,10 mm.

Tažnost a mez pevnosti v tahu

Tažnost a mez pevnosti v tahu se stanoví podle zkoušky tahem plastických hmot DIN předpis 53 455. Jelikož nejsou k dispozici žádná normovaná zkušební tělíska, vyřiznou se ze slinutých desek zkušební vzorky velikosti 60 x 140 mm. Zkouška se provádí na trhačím stroji podle obecných podmínek pro trhačí stroje /DIN 51 220, třída 1, jakož také DIN 51 221/ po šestnáctihodinovém skladování v normovaném klimatu /DIN 50 014/1/ při teplotě 23 ± 2 °C a při relativní vlhkosti vzduchu 50 ± 5 %. Rychlost zkoušky /rychlost, kterou se od sebe vzdalují obě upínací svorky/ je 50 mm/min ± 10 %. Rozsah zatížení je 10 N. Záznam závislosti síly a prodloužení se provádí písátkem na záznamovém válci. Přímá závislost posuvu a prodloužení se nastavuje ve zvětšení 5:1 /traversa na diagramovém papíru/. Prodloužení je vztaženo k 100 mm volné upínací délky.

Výška kapilárního vzestupu

Jakožto měřítka smáčivosti separátorových desek a k charakterizaci porozity slouží zjišťování výšky kapilárního vzestupu. Za tímto účelem se 1 cm široký proužek separátorové desky umístí do zkušební trubice, která je do výšky 1,5 cm naplněna vodou. Jakožto výška kapilárního vzestupu se uvádí výška smáčitelnosti v mm po době ponoření 10 min.

Specifický elektrický odpor

Zjištění elektrického odporu separátorových desek se provádí měřením tak zvaného vnitřního odporu článků, který se měří ve zkušebním uspořádání vytvořeném pro tento účel /bateriový článek/. Rozdíl odporu článku se separátorovou deskou a bez separátorové desky udává negativní odpor dělicí plochy. Násobením kvocientem z plochy desky a z tloušťky desky se stanoví specifický odpor v $\Omega \cdot \text{cm}$.

Zkušební článek sám sestává z kladné a ze záporné desky /kysličník olovnatý a olovo/, které jsou navzájem uspořádány paralelně ve vzdálenosti 7 mm. Jakožto elektrod se používá desek takové velikosti a takového vytvoření, jakých se používá v olověných akumulátorech. Přesně mezi deskami v okénkovité dutině o velikosti 100 x 100 mm je umístěna separátorová deska. Zkušební článek se plní kyselinou sírovou o hustotě $1,28 \text{ g/cm}^3$ a plně se nabije. Měření tak nízkohmových vnitřních odporů se provádí přímo ukazujícím mikroohmmetrem /typ EMT 326 společnosti Elektromesstechnik W. Franz KG., Lahr/, který je napojen na obou elektrodách. Provádí se síťovým střídavým proudem.

Barva

Barva se posuzuje vizuálně podle následující stupnice známek:

známka 1	světle růžová
známka 2	růžová s béžovou
známka 3	fialově růžová /šeříková barva/
známka 4	středně hnědá
známka 5	tmavohnědá
známka 6	tmavohnědá olivově zelená

S r o v n á v a c í p o k u s A

Směs obsahující

440	hmotnostních dílů vinylchloridu
870	hmotnostních dílů demineralizované vody
2,2	hmotnostních dílů methylcelulózy /viskozita 400 mPas, hmotnostně 2% roztok při teplotě 20 °C/
1,4	hmotnostních dílů n-dodecylbenzensulfonové kyseliny
0,22	hmotnostních dílů polyoxyethylensorbitanmonolaurátu
0,088	hmotnostních dílů diisopropylperoxydikarbonátu

se polymeruje v kotli o obsahu 1 500 litrů /z oceli VA, s vrtulovým míchadlem/ po dobu sedmi hodin při teplotě 59 °C a při otáčkách 150/min. Vytvářená suspenze polymeru o malých částicích se odstředí na dekantéru a mokré materiálu se suší v proudové sušárně s horkým vzduchem /vstup 150 °C, výstup 85 °C/.

Takto vyrobený polymer má tyto hodnoty:

hodnota K	68,0
sytná hmotnost (g/litr)	410
přijímání změkčovadla, dioktylfthalátu % hmotnostní	15
střední průměr částic / μm /	20

Síťová analýza /%/

menší než 33 μm	96,0
větší než 33 μm menší než 63 μm	3,1
větší než 63 μm menší než 125 μm	0,7
větší než 125 μm	0,2

Titračně stanovené množství volné sulfonové kyseliny je 0,17 % hmotnostních /vztaženo na polymer/ to odpovídá $0,521 \cdot 10^{-3}$ % ekvivalentové hmotnosti /% ekvivalentová/. Z tohoto polymeru vyrobeny slinuté desky shora popsaným způsobem. Hodnoty pro uvedené tvarovací hmoty, jakož také z ní vyrobených slinutých desek, jsou uvedeny v následující tabulce.

S r o v n á v a c í p o k u s B

Postupuje se stejně jako podle srovnávacího pokusu A, vypustí se však polyoxyethylen-sorbitanmonolaurát. Pro hodnotu K, sypnou hmotnost, přijímání změkčovadla, střední velikost částic a pro obsah volné sulfonové kyseliny zjištěny stejné hodnoty jako ve srovnávacím pokusu A.

Naměřené hodnoty pro tyto tvarovací hmoty a pro slinuté desky z nich vyrobené jsou uvedeny v tabulce.

S r o v n á v a c í p o k u s C

Směs obsahující

440	hmotnostních dílů vinylchloridu
870	hmotnostních dílů demineralizované vody
2,2	hmotnostních dílů methylcelulózy /viskozita 440 mPas, hmotnostně 2% roztok při teplotě 20 °C/
0,66	hmotnostních dílů n-dodecylbenzensulfonové kyseliny
0,088	hmotnostních dílů diisopropylperoxydikarbonátu

se polymeruje v kotli o obsahu 1 500 litrů /z oceli VA, s vrtulovým míchadlem/ po dobu 7 hodin při teplotě 59 °C a při otáčkách 150/min. Vzniklá suspenze polymeru s jemnými částicemi se odstředí na dekantéru. Odstředěný produkt obsahuje asi 35 % vody. Na materiál z dekantéru se nyní před jeho vpuštěním do proudové sušičky nanese 0,56 hmotnostních dílů n-dodecylbenzensulfonové kyseliny. Sulfonová kyselina se nanáší ve formě 10% vodného roztoku tryskou za pomoci čerpadla. Upravený polymer se pak suší v proudové sušárně horkým vzduchem /vstup 150 °C, výstup 85 °C/.

Takto vyrobený polymer má tyto hodnoty

hodnota K	65,3
sypná hmotnost (g/litr)	460
přijímání změkčovadla, dioktylfthalátu /% hmotnostní/	15
střední průměr částic μm /	22
Síťová analýza /%/	
menší než 33 μm	89,0
větší než 33 μm menší než 63 μm	10,0
větší než 63 μm menší než 125 μm	1,0
větší než 125 μm	0

Titračně stanovené množství volné sulfonové kyseliny je 0,22 % hmotnostních, vztaženo na polymer, to odpovídá $0,675 \cdot 10^{-3}$ % ekvivalentové hmotnosti.

Hodnoty pro uvedené tvarovací hmoty a pro slinuté desky z ní vyrobené jsou uvedeny v tabulce.

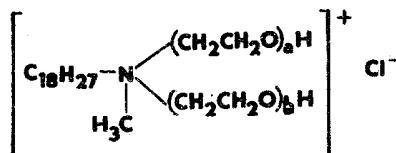
S r o v n á v a c í p o k u s D

Do 20 kg obchodního suspenzního polyvinylchloridu s jemnými částicemi, který má tyto hodnoty

hodnota K	62,1
sypná hmotnost (g/litr)	470
přijímání změkčovadla, dioktylfthalátu /% hmotnostní/	15
střední průměr částic μm /	33

Sítová analýza /%/

menší než 33 μm	42,0
větší než 33 μm menší než 63 μm	54,5
větší než 63 μm menší než 125 μm	3,3
větší než 125 μm	0,2
se přidá 36 g / = 0,18 % hmotnostních, vztaženo na polymer = $0,380 \cdot 10^{-3}$ % ekvivalentových/ sloučeniny vzorce	



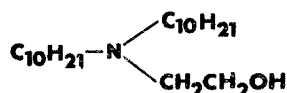
kde $a + b = 5$

ve formě hmotnostně 5% roztoku ve vodě, intenzivně se promíchá a suší se v sušárně s obíhající vzduchem při teplotě 80 °C po dobu dvou hodin.

Výsledky pro slinovací hmotu a pro slinuté desky z ní vyrobené jsou uvedeny v tabulce.

S r o v n á v a c í p o k u s E

20 kg polymeru, vyrobeného způsobem popsaným ve srovnávacím pokusu B, se promísí s 56,2 g = 0,281 % hmotnostních /vztaženo na polymer/ = $0,521 \cdot 10^{-3}$ % ekvivalentových sloučeniny vzorce



ve formě hmotnostně 5% roztoku ve směsi ethanolu a vody /2:1/, intenzivně se promíchá a suší se po dobu dvou hodin v oběhové sušárně.

Výsledky pro tuto tvarovací hmotu a pro z ní vyrobené slinuté desky jsou uvedeny v tabulce.

P ř í k l a d y 1 a ž 38

20 kg polymeru, vyrobeného způsobem popsaným ve srovnávacím pokusu B, se smíchá s různými sloučeninami, které jsou všechny zahrnuty v obecném vzorci 1, uvedeném v popisné části, vždy v množství odpovídajícím $0,130 \cdot 10^{-3}$ % ekvivalentových / = 25 % v polymeru obsažené, titračně stanovené $0,521 \cdot 10^{-3}$ % ekvivalentových volné sulfonové kyseliny/. Druh přidávané sloučeniny je uveden v tabulce, která následuje.

v příkladu 1 se přidává	3,35 g = 0,0167 % ekvivalentových,
v příkladu 10 se přidává	10,27 g = 0,0513 % ekvivalentových,
v příkladu 20 se přidává	30,60 g = 0,153 % ekvivalentových
vždy vztaženo na polymer. Tyto údaje se uvádějí příkladně, přidávané množství v gramech se u jednotlivých příkladů v tabulce neuvádí, aby tabulka nebyla přetížena čísly a aby se podpořila její přehlednost. Příslušná sloučenina se přidává ve formě hmotnostně 5% roztoku ve směsi ethanolu a vody /2:1/, pak se důkladně promíchá a směs se suší po dobu dvou hodin při teplotě 80 °C v oběhové sušárně. Výsledky pro tvarovací hmoty, vyrobené způsobem podle vynálezu, a pro z nich vyrobené slinuté desky jsou uvedeny v následující tabulce.	

P ř í k l a d y 39 a ž 41

Směs obsahující

440

870

2,2

hmotnostních dílů vinylchloridu

hmotnostních dílů demineralizované vody

hmotnostní díly methylcelulózy /viskozita 400 mPas

1,1

hmotnostně 2% roztok, teplota 20 °C/

hmotnostních dílů n-alkansulfonové kyseliny o řetězci C₁₂ až C₁₆ s převážným obsahem C₁₄

0,088

hmotnostních dílů diisopropylperoxydikarbonátu

se polymeruje za podmínek popsaných ve srovnávacím pokusu A a usuší se.

Titračně stanovené množství volné sulfonové kyseliny je 0,128 % hmotnostních /vztaženo na polymer/ = $0,461 \cdot 10^{-3}$ % ekvivalentových /střední molekulární hmotnost kyseliny sulfonové je 278/.

Do vždy 20 kg takto připraveného polymeru se přidají různá množství téže sloučeniny, které se používá také ve srovnávacím pokusu E. Postupuje se tak, jak je popsáno v příkladech 1 až 38.

Přísady jsou odměřeny tak, že se přidává

v příkladu 39

25 %

v příkladu 40

50 %

a v příkladu 41

70 %

ekvivalentového procentového množství přítomné volné kyseliny sulfonové / $0,461 \cdot 10^{-3}$ ekvivalentových % = 100 %/.

Výsledky měření pro tvarovací hmoty, vyrobené způsobem podle vynálezu a pro z nich vyrobené slinuté desky jsou uvedeny v následující tabulce.

P ř í k l a d y 42 a 43

V příkladu 43 se postupuje stejně, jako je popsáno v případě příkladů 1 až 38, avšak místo polymeru vyrobeného podle srovnávacího pokusu B se používá polymeru, vyrobeného podle srovnávacího pokusu C

Příklad 42 se liší od příkladu 43 jen tím, že se po polymeraci vinylchloridu nenanáší 0,56 nýbrž 0,15 hmotnostních dílů n-dodecylbenzensulfonové kyseliny na polymer po dekantaci.

Hodnota K, sypaná hmotnost, přijímání změkčovadla, střední průměr částic a síťová analýza se tím nemění. Titračně stanovený obsah kyseliny sulfonové v polymeru je 0,11 % hmotnostních, vztaženo na polymer = $0,336 \cdot 10^{-3}$ % ekvivalentových. V souhlase s tím se přidává 50 % tohoto množství, to je $0,168 \cdot 10^{-3}$ % ekvivalentových v následující tabulce blíže označené sloučeniny.

Naměřené hodnoty pro tvarovací hmotu a pro slinuté desky jsou uvedeny v tabulce.

P ř í k l a d y 44 a 47

Opět se použije v principu způsobu popsaného v příkladech 1 až 38, přičemž se používá také téhož polymeru /podle srovnávacího pokusu B připraveného/. Ze sloučenin, blíže označených v tabulce, se přidává následující měnicí se množství:

příklad 44

12,5 %

příklad 45

25,0 %

příklad 46

50,0 %

příklad 47

70,0 %

procentového ekvivalentového množství přítomné volné kyseliny sulfonové / $0,521 \cdot 10^{-3}$ % ekvivalentových % = 100 %/.

Naměřené výsledky pro tvarovací hmoty a pro slinuté desky jsou uvedeny v následující tabulce.

Vysvětlení číselných symbolů v hlavičce následující tabulky

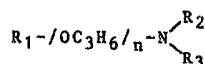
- 1 - Srovnávací zkoušky, popřípadě příklady
- 2 - Obsah volné sulfonové kyseliny v polymeru /ekvivalentová % $\cdot 10^{-3}$ /
- 3 - Množství /ekvivalentová % $\cdot 10^{-3}$ /
- 4 - R₁
- 5 - n
- 6 - R₂
- 7 - R₃
- 8 - počet atomů uhlíku

- 9 - tepelná stálost - min.
 10 - antistatické vlastnosti - ulpělý prášek /mg/
 11 - koroze - známka
 12 - mez pevnosti v tahu /MPa/
 13 - tažnost /%/
 14 - kapilární výška vzestupu /mm/
 15 - specifický odpor / Ω .cm/
 16 - barva - známka

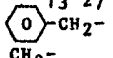
Přidaná sloučenina obecného
vzorce 1a

Vlastnosti
tvarovací
hmoty

Vlastnosti slinuté
desky



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
A	0,521	-	-	-	-	-	-	15	500-750	4	9,5	6,3	153	3,8	4
B	0,521	-	-	-	-	-	-	15	750-1000	4	9,3	6,2	122	3,9	4
C	0,675	-	-	-	-	-	-	10	750-1000	5	8,6	6,1	133	4,3	5
D	-	0,380	N-stearyl-N-methyl, NN-pentaoxy- -ethylamoniumchlorid	-	-	-	29	<10	<250	1	2,5	1,8	107	2,1	3
E	0,521	0,521	C ₁₀ H ₂₁	-	C ₁₀ H ₂₁	OC ₂ H ₅	22	60	<250	1	2,8	2,1	119	2,5	3
1	0,521	0,130	2-ethyl- hexyl	-	H-	H-	8	45	250-500	2	6,5	4,8	131	3,2	1
2	0,521	0,130	C ₁₂ H ₂₅ -	-	H-	H-	12	45	250-500	2	9,2	6,3	128	3,2	1
3	0,521	0,130	C ₂₂ H ₄₅ -	-	H-	H-	22	45	250-500	2	10,3	5,9	130	3,2	1
4	0,521	0,130	C ₈ H ₁₇ -	-	C ₈ H ₁₇ -	H-	16	45	250-500	2	7,6	5,1	127	3,3	1
5	0,521	0,130	 -CH ₂ -	-	C ₁₂ H ₂₅	H-	19	35	250-500	2	6,5	4,9	127	3,2	3
6	0,521	0,130	C ₁₈ H ₃₇ -	-	CH ₃ -	H-	19	45	250-500	2	9,5	5,8	131	3,2	1
7	0,521	0,130	C ₈ H ₁₇ -	-	CH ₃ -	CH ₃ -	10	45	250-500	2	8,5	5,6	125	3,2	1
8	0,521	0,130	alkyl loje	-	CH ₃ -	CH ₃ -	~19	30	250-500	2	7,4	5,1	130	3,3	3/ skvr- nitá
9	0,521	0,130	C ₁₈ H ₃₇ -	-	C ₁₈ H ₃₇ -	CH ₃ -	37	45	250-500	2	9,6	5,8	128	3,3	1
10	0,521	0,130	i-C ₁₃ H ₂₇	-	i-C ₁₃ H ₂₇	CH ₃ -	27	45	250-500	2	9,3	6,2	130	3,2	1
11	0,521	0,130	 -CH ₂ -	-	C ₁₀ H ₂₁ -	C ₁₀ H ₂₁ -	27	35	250-500	2	8,2	5,3	125	3,1	3
12	0,521	0,130	C ₁₈ H ₂₇ -	-	C ₁₈ H ₂₇ -	C ₁₈ H ₂₇ -	54	45	250-500	2	7,3	5,9	127	3,2	1
13	0,521	0,130	C ₁₀ H ₂₁ -	-	C ₁₀ H ₂₁ -	C ₃ H ₇ -	23	45	250-500	2	7,9	6,0	130	3,1	1
14	0,521	0,130	n-oleyl	-	n-oleyl	C ₃ H ₇ -	~39	30	250-500	2	6,8	5,2	126	3,3	3/ skvr- nitá
15	0,521	0,130	kokos- alkyl	-	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	16	45	<250	2	10,5	6,3	131	3,1	1
16	0,521	0,130	C ₁₂ H ₂₅ -	-	-/C ₂ H ₄ O/2H	-/C ₂ H ₄ O/3H	22	40	<250	3	9,1	5,8	128	3,1	1
17	0,521	0,130	oleyl-	-	-C ₃ H ₆ OH	-C ₃ H ₆ OH	24	45	<250	2	8,3	5,1	128	3,3	3/ skvr- nitá
18	0,521	0,130	C ₁₈ H ₃₇ -	-	-C ₃ H ₆ OH	-C ₂ H ₄ OH	23	45	<250	2	7,5	5,8	128	3,3	1
19	0,521	0,130	 -CH ₂ -	-	-/C ₂ H ₄ O/5H	-/C ₂ H ₄ O/5H	27	35	<250	3	8,0	5,1	128	3,3	1-3
20	0,521	0,130	C ₂₀ H ₄₁ -	-	-/C ₂ H ₄ O/10H	-/C ₂ H ₄ O/10H	60	30	<250	3	9,2	4,9	125	3,2	1-3
21	0,521	0,130	i-C ₉ H ₁₉ -	-	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	13	45	<250	2	8,7	5,3	128	3,3	1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
22	0,521	0,130	C ₁₀ H ₂₁ -	-	-C ₂ H ₄ O/10H	-C ₂ H ₄ O/10H	50	30	<250	3	8,7	5,0	131	3,1	1-3
23	0,521	0,130	C ₈ H ₁₇ -	-	CH ₃ -	/C ₂ H ₄ O/10H	29	30	<250	3	7,5	5,4	128	3,2	1-3
24	0,521	0,130	C ₁₂ H ₂₅ -	-	C ₁₂ H ₂₅ -	/C ₂ H ₄ O/12H	48	30	<250	3	8,0	5,1	125	3,1	1-3
25	0,521	0,130	i-C ₁₃ H ₂₇ -	-	i-C ₁₃ H ₂₇ -	/C ₂ H ₄ O/2H	30	45	<250	2	7,5	6,2	125	3,3	1
26	0,521	0,130	C ₁₂ H ₂₅ -	-	 -CH ₂ -	/C ₂ H ₄ O/10H	39	30	<250	3	8,1	5,1	125	3,3	1-3
27	0,521	0,130	C ₁₈ H ₃₇ -	-	CH ₃ -	/C ₃ H ₆ O/12H	55	30	<250	3	8,4	5,2	128	3,4	1-3
28	0,521	0,130	oleyl	-	oleyl	C ₃ H ₆ OH	39	45	<250	2	7,4	6,1	128	3,3	3/skvr-nitá
29	0,521	0,130	C ₁₈ H ₃₇ -	-	CH ₃	/C ₂ H ₄ O/20H	59	30	<250	3	7,4	5,0	125	3,1	1-3
30	0,521	0,130	C ₁₈ H ₃₇ -	1	H	H	21	45	250-500	2	8,3	5,8	130	3,1	3
31	0,521	-0,130	i-C ₉ H ₁₉ -	1	H	H	9	45	250-500	2	7,5	5,7	130	3,3	3
32	0,521	0,130	C ₁₄ H ₂₉ -	1	/C ₂ H ₅ O/5	/C ₂ H ₅ O/5	37	30	>250	3	6,1	5,8	128	3,3	3
33	0,521	0,130	C ₁₂ H ₂₅ -	1	C ₁₂ H ₂₅ -	/C ₂ H ₅ O/3-	33	40	>250	2	6,8	5,6	128	3,2	3
34	0,521	0,130	C ₁₈ H ₃₇ -	1	C ₁₈ H ₃₇ -	H	42	40	250-500	2	7,0	5,3	135	3,2	3
35	0,521	0,130	i-C ₉ H ₁₉ -	1	i-C ₉ H ₁₉ -	H	24	40	250-500	2	7,3	5,5	130	3,3	3
36	0,521	0,130	C ₁₂ H ₂₅ -	1	C ₁₂ H ₂₅ -	/C ₂ H ₅ O/5H	40	35	>250	3	5,9	5,3	130	3,1	3
37	0,521	0,130	C ₁₆ H ₃₅ -	1	C ₁₆ H ₃₅ -	CH ₃	39	40	250-500	2	5,5	5,8	133	3,3	3
38	0,521	0,130	C ₁₂ H ₂₅ -	1	C ₁₂ H ₂₅ -	/C ₃ H ₇ O/10H	60	30	<250	3	7,0	5,1	133	3,3	3
39	0,461	0,115	C ₁₀ H ₂₁ -	-	C ₁₀ H ₂₁ -	C ₂ H ₅ OH	22	45	<250	2	8,5	5,9	125	3,2	1
40	0,461	0,230	C ₁₀ H ₂₁ -	-	C ₁₀ H ₂₁ -	C ₂ H ₅ OH	22	50	<250	2	9,0	5,6	125	3,4	1-3
41	0,461	0,322	C ₁₀ H ₂₁ -	-	C ₁₀ H ₂₁ -	C ₂ H ₅ OH	22	55	<250	1-2	8,8	5,1	130	3,5	3
42	0,336	0,168	C ₁₂ H ₂₅ -	-	C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH	16	50	<250	2	6,5	4,8	128	3,4	1-3
43	0,675	0,337	C ₁₂ H ₂₅ -	-	-C ₂ H ₅ OH	-C ₂ H ₅ OH	16	50	<250	2	9,5	5,9	128	3,4	1-3
44	0,521	0,065	C ₁₂ H ₂₅ -	-	-C ₂ H ₅ OH	-C ₂ H ₅ OH	16	30	<250	3	5,8	6,1	130	3,2	2
45	0,521	0,130	C ₁₂ H ₂₅ -	-	-C ₂ H ₅ OH	-C ₂ H ₅ OH	16	45	<250	2	10,5	6,3	131	3,1	1
46	0,521	0,260	C ₁₂ H ₂₅ -	-	-C ₂ H ₅ OH	-C ₂ H ₅ OH	16	50	<250	2	9,5	5,1	127	3,3	1-3
47	0,521	-0,364	C ₁₂ H ₂₅ -	-	-C ₂ H ₅ OH	-C ₂ H ₅ OH	16	55	<250	1-2	8,5	4,9	128	3,4	3

P R E D M Ě T V Y N Ā L Ě Z U

1. Slinovatelná tvarovací hmota ze suspenzního polyvinylchloridu s jemnými částicemi s hodnotou K 60 až 75, se sypanou hmotností 350 až 500 g/litr, s přijímáním změkčovadla 12 až 25 % hmotnostních, se střední velikostí částic 15 až 35 μm , s hmotnostním rozdělením velikosti částic

60 až 98 % menších než 33 μm

2 až 35 % 33 μm až 63 μm

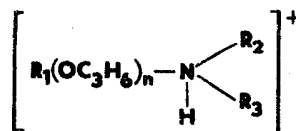
0 až 4,5 % 63 μm až 125 μm a

0 až 0,5 % větších než 125 μm ,

připravená suspenzní polymerací vinylchloridu ve vodné fázi za použití aktivátorů rozpustných v oleji v přítomnosti stabilizátorů suspenze a 0,01 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na monomerní vinylchlorid, alkylarylsulfonových kyselin se 3 až 16 atomy uhlíku v alkylovém řetězci nebo alkylsulfonových kyselin s 8 až 16 atomy uhlíku nebo směsí uvedených sulfonových kyselin a popřípadě za přidání dalšího množství těchto sulfonových kyselin k vytvořenému polymeru po jeho oddělení z polymerační směsi vyznačená tím, že

a/ obsahuje 0,003 až 0,45 % hmotnostních, vztaženo na tvarovací hmotu jako celek, shora uvedených volných sulfonových kyselin a

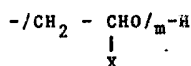
b/ obsahuje 1/9 až 7/3 v odstavci a/ uvedeného množství aniontů shora uvedených sulfonových kyselin ve formě jejich solí s organickými kationty s celkovým počtem atomů uhlíku 6 až 60 a obecného vzorce 1



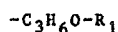
/1/

kde znamená

- R_1 přímý, rozvětvený nebo cyklický, popřípadě nenasycený alifatický uhlovodíkový zbytek nebo arylalkylový zbytek s 6 až 22 atomy uhlíku,
 n nulu nebo 1,
 R_2 a R_3 mají stejný nebo různý význam a každý znamená atom vodíku, přímý, rozvětvený nebo cyklický, popřípadě nenasycený alifatický uhlovodíkový zbytek nebo arylalkylový zbytek s 1 až 22 atomy uhlíku,
 skupinu obecného vzorce



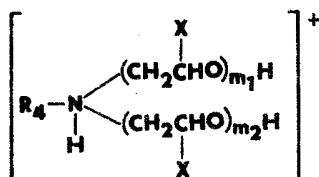
kde znamená X atom vodíku nebo methylovou skupinu a m celé číslo 1 až asi 20, jakož také R_2 nebo R_3 znamená skupinu obecného vzorce



kde má R_1 shora uvedený význam.

2. Slinovatelná tvarovací hmota podle bodu 1 vyznačená tím, že kationty vzorce 1, kde R_1 , R_2 , R_3 , n mají význam uvedený v bodu 1, přítomné ve formě soli s anionty sulfonové kyseliny, obsahují celkem 8 až 45 a zvláště 10 až 30 atomů uhlíku.

3. Slinovatelná tvarovací hmota podle bodů 1 a 2 vyznačená tím, že kationty přítomné ve formě soli s anionty sulfonové kyseliny odpovídají obecnému vzorci 4

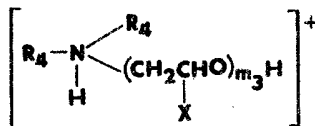


/4/

kde znamená

- R_4 přímý, rozvětvený nebo cyklický alkylový zbytek nebo arylalkylový zbytek s 8 až 18 atomy uhlíku,
 X atom vodíku nebo methylovou skupinu a
 $m_1 + m_2$ celá čísla, jejichž součet je 2 až 10.

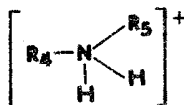
4. Slinovatelná tvarovací hmota podle bodů 1 a 2 vyznačená tím, že kationty přítomné ve formě soli s anionty sulfonové kyseliny odpovídají obecnému vzorci 5



/5/

kde R_4 a X mají stejný význam jako v bodu 3 a m_3 znamená celé číslo 1 až 10.

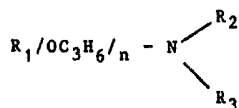
5. Slinovatelná tvarovací hmota podle bodů 1 a 2 vyznačená tím, že kationty přítomné ve formě soli s anionty sulfonové kyseliny odpovídají obecnému vzorci 6



/6/

kde R_4 má význam uvedený v bodu 3 a R_5 znamená atom vodíku nebo má význam jako R_4 .

6. Způsob výroby slinovatelných polyvinylchloridových tvarovacích hmot s jemnými částicemi suspenzní polymerací vinylchloridu ve vodné fázi za použití aktivátorů rozpustných v oleji, v přítomnosti stabilizátorů suspenze a 0,01 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na monomerní vinylchlorid, alkylarylsulfonových kyselin s 3 až 16 atomy uhlíku v alkylovém řetězci nebo alkylsulfonových kyselin s 8 až 16 atomy uhlíku nebo směsí uvedených sulfonových kyselin, přičemž se popřípadě přidá další množství těchto sulfonových kyselin do vytvořeného polymeru po jeho oddělení z polymerační směsi, vyznačený tím, že se po polymeraci, popřípadě v přítomnosti rozpouštědla přidává 10 až 70 % ekvivalentové hmotnosti, vztaženo na množství kyseliny zjištěné před přidáním acidimetricky, alespoň jedné sloučeniny, která má celkem 6 až 60 atomů uhlíku a která odpovídá obecnému vzorci 1a



/1a/

kde R_1 , R_2 , R_3 a n mají význam uvedený u obecného vzorce 1.

1 list výkresů