



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ C08L 27/06

Zgłoszono: 17.12.80 (P. 228582)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.10.81

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1984



Twórcy wynalazku: Aleksandra Gasperowicz, Tedusz Skowroński, Maryla Kolendowicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe

Przedmiotem wynalazku jest modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe, znajdujące zastosowanie zwłaszcza w budownictwie jako materiał na rury kanalizacyjne i kształtki konstrukcyjne.

Znane modyfikowane tworzywa polichlorowinyłowe składają się z 80–90 części wagowych poli(chlorku winylu), 10–20 części wagowych modyfikatora, 1–3 części wagowych stabilizatora i 0,5–3 części wagowych środka smarnego. Jako modyfikatory stosuje się produkty szczepienia polibutadienu lub kopolimerów butadienu i styrenu monomerami winylowymi, na przykład akrylonitrylem, styrenem, metakrylanem metylu. Modyfikatory oparte na polibutadienie mają stosunkowo małą odporność na działanie czynników atmosferycznych.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Am. Płn. nr 3 655 826 znane jest tworzywo polichlorowinyłowe, zawierające modyfikator składający się z usieciowanego poli(akrylanu alkilowego), z usieciowanego poli(styrenu) i z nieusieciowanego poli(metakrylanu alkilowego) lub poli(akrylanu alkilowego). Z opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 2 843 836 znane jest tworzywo polichlorowinyłowe, które zawiera modyfikator składający się z usieciowanego poli(akrylanu alkilowego) lub poli(metakrylanu alkilowego), spolimeryzowanej i usieciowanej mieszaniny styrenu i akrylonitrylu oraz spolimeryzowanej i nieusieciowanej mieszaniny styrenu i akrylonitrylu. Ponadto z opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 2 244 523 znane jest tworzywo polichlorowinyłowe zawierające modyfikator wytworzony przez szczepienie elastomeru akrylowego winylotoluenem, styrenem, metakrylanem metylu lub akrylonitrylem. Jako elastomer akrylowy stosuje się kopolimer akrylanu alkilowego z pochodnymi triazyny, zawierającymi wiązania nienasycone.

Znane tworzywa polichlorowinyłowe, charakteryzujące się zwiększoną udarnością, nie zawsze mają wystarczającą stabilność termiczną i odpowiednią płynność. Ponadto ich wytrzymałość na rozciąganie jest znacznie mniejsza niż wytrzymałość poli(chlorku winylu). Stosowane modyfikatory mają złożoną budowę i skład, a ich synteza jest skomplikowana, najczęściej prowadzona jest metodą trójstopniowej polimeryzacji emulsyjnej.

Z opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 2 327 451 znane jest tworzywo polichlorowinyłowe, które zawiera 50–97 części wagowych poli(chlorku winylu) lub jego kopolimeru oraz 3–50 części wagowych modyfikatora w postaci produktu reakcji szczepienia monomerów winylo-

wych na usieciowanych poliakrylanach alkilu w dyspersji wodnej. Częstki dyspersji elastomerowej poddawane są procesowi aglomeracji, który prowadzi się przed lub podczas polimeryzacji szczepionej, w wyniku czego powstają częstki dyspersji elastomerowej zapewniające wzrost udarności tworzywa do wartości około 20 kJ/m^2 i wytrzymałość na rozciąganie około $4,6 \cdot 10^7 \text{ Pa}$.

Wynalazek dotyczy modyfikowanego tworzywa polichlorowinyłowego, składającego się z 85–90 części wagowych poli(chlorku winylu), 5–15 części wagowych modyfikatora w postaci produktu reakcji szczepienia monomerów winylowych na usieciowanych poli(akrylanach) alkilu, 1–3 części wagowych stabilizatora termicznego oraz 1–3 części wagowych środka smarnego.

Istota wynalazku polega na tym, że jako modyfikator stosuje się produkt reakcji szczepienia składający się z 30–60% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butyłu]-g-[metakrylan metylu]), 0–10% wagowych poli(metakrylanu metylu) i 30–70% wagowych usieciowanego poli(akrylan n-butyłu), albo produkt reakcji szczepienia składający się z 30–60% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butyłu]-g-[styren-co-akrylonitryl]), 10–25% wagowych kopolimeru styren-akrylonitryl i 15–60% wagowych usieciowanego poli(akrylan n-butyłu), lub produkt reakcji szczepienia składający się z 30–60% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butyłu]-g-[styren-co-metakrylan metylu]), 10–35% wagowych kopolimeru styren-metakrylan metylu i 5–60% wagowych usieciowanego poli(akrylan n-butyłu).

Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe według wynalazku charakteryzuje się około dwukrotnie większą udarnością w porównaniu ze znanymi tworzywami, przy jednoczesnym nieznacznym obniżeniu wytrzymałości na rozciąganie. Udarność tworzywa zgodnego z wynalazkiem wynosi $40\text{--}50 \text{ kJ/m}^2$, a wytrzymałość na rozciąganie około $4,5 \cdot 10^7 \text{ Pa}$. Parametry te uzyskano przez dobór składu modyfikatora, którego wprowadzanie do poli(chlorku winylu) jest ułatwione, gdyż można go otrzymać w postaci subtelnego proszku. Dodatkową zaletą tworzywa jest zwiększona stabilność termiczna. Ponadto sposób wytwarzania tworzywa według wynalazku jest uproszczony, gdyż synteza modyfikatora nie jest skomplikowana i nie wymaga on dodatkowego procesu aglomeracji, który stosuje się w rozwiązaniach znanych w celu zwiększenia udarności tworzywa.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wykonania, które przedstawiają skład jakościowo-ilościowy modyfikowanego tworzywa polichlorowinyłowego oraz sposób wytwarzania modyfikatora.

Przykład I. Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe według wynalazku składa się z 9 kg poli(chlorku winylu) o stałej $K = 60$, 1 kg modyfikatora, zawierającego 55% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butyłu]-g-[metakrylan metylu]), 0,2 kg stabilizatora cynoorganicznego i 0,2 kg środka smarnego. Mieszaninę powyższych składników homogenizuje się w mieszalniku fluidalnym i przetwarza następnie znanymi metodami wtrysku, wytłaczania lub prasowania. Tak wytworzone tworzywo ma udarność z karbem wg Charpy'ego 42 kJ/m^3 , wytrzymałość na rozciąganie $4,8 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ i dynamiczną stabilność termiczną w temperaturze 473 K powyżej 0,4 h. Poli(chlorek winylu) użyty jako składnik wyjściowy tworzywa charakteryzuje się wytrzymałością na rozciąganie $5,2 \cdot 10^7 \text{ Pa}$, udarnością $2,45 \text{ kJ/m}^3$ i stabilnością termiczną w 473 K równą 0,2 h.

Modyfikator tworzywa polichlorowinyłowego wytwarza się w następujący sposób. Usieciowany elastomer akrylowy w postaci lateksu otrzymuje się stosując następujące substraty, w częściach wagowych: akrylan n-butyłu — 246,2, dwumetakrylan glikolu etylenowego — 3,75, nadsiarczan potasu — 0,125, merkaptan n-dodecyłu — 0,125, emulgator — 7,5 i woda 1250. Emulgatorem jest mieszanina alkilobenzenosulfonianów sodowych o wzorze $R_1C_6H_4SO_3Na$ i alkilosiarczanów sodowych R_2OSO_3Na , w stosunku wagowym 3 do 1, przy czym $R_1 = C_{10}\text{--}C_{14}$, $R_2 = C_{16}\text{--}C_{18}$. Reakcję polimeryzacji emulsyjnej prowadzi się w atmosferze azotu, w czasie 7 godzin, w temperaturze 348 K. Stopień przereagowania monomerów wynosi około 98% wagowych. Zawartość części nierozpuszczalnych w acetonie dla otrzymanego elastomeru wynosi około 92%. Następnie prowadzi się kopolimeryzację szczepioną metakrylanu metylu na usieciowanym poli(akrylanie n-butyłu) w formie lateksu, stosując następujące substraty, w częściach wagowych: lateks elastomeru akrylowego o stężeniu 16,5% części stałych — 303, metakrylan metylu — 21,5, merkaptan n-dodecyłu — 0,0214, nadsiarczan potasu — 0,0214, emulgator — 1,287. Reakcję prowadzi się w temperaturze 348 K, w czasie 7 godzin, w atmosferze azotu, do stopnia konwersji 96%. Otrzymany modyfikator

zawiera: 55% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butyłu]-g-[metakrylan metylu]), 35% wagowych poli(akrylanu n-butyłu) i 10% wagowych poli(metakrylanu metylu).

Przykład II. Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe składa się z 8,5 kg suspensyjnego poli(chlorku winylu) o stałej $K = 60$, 1,5 kg modyfikatora, wytworzonego identycznie jak opisano w przykładzie pierwszym, 0,18 kg stabilizatora termicznego i 0,18 kg środka smarnego. Tworzywo ma udarność z karbem wg Charpy'ego 52 kJ/m^2 , wytrzymałość na rozciąganie $4,1 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ i dynamiczną stabilność termiczną w temperaturze 473 K powyżej 0,4 h.

Przykład III. Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe ma skład analogiczny jak opisano w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że modyfikator zawiera 35% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butyłu]-g-[styren-co-akrylonitryl]). Tworzywo to ma udarność z karbem wg Charpy'ego 21 kJ/m^2 , wytrzymałość na rozciąganie $4,9 \cdot 10^7 \text{ Pa}$, dynamiczną stabilność termiczną w temperaturze 473 K około 0,5 h.

Modyfikator ten wytwarza się w następujący sposób. Usieciowany elastomer akrylowy w postaci lateksu otrzymuje się stosując następujące substraty, w częściach wagowych: akrylan n-butyłu — 248,75, dwuwinylobenzen — 1,25, nadsiarczan potasu — 0,125, merkaptan n-dodecyłu — 0,125, emulgator 7,5, i woda — 1250. Reakcję polimeryzacji emulsyjnej prowadzi się w atmosferze azotu, w czasie 7 godzin, w temperaturze 348 K. Stopień konwersji wynosi 95% wagowych. Zawartość części nierozpuszczalnych w acetonie dla usieciowanego elastomeru wynosi około 94%. Następnie prowadzi się reakcję kopolimeryzacji szczepionej mieszaniną styrenu i akrylonitrylu, w stosunku wagowym 3 do 2, na usieciowanym poli(akrylanie n-butyłu), stosując następujące reagenty, w częściach wagowych: lateks elastomeru akrylowego o zawartości części stałych 16,2% — 311, styren — 30, akrylonitryl — 20, nadsiarczan potasu — 0,025, merkaptan n-dodecyłu — 0,025, emulgator — 1,5. Reakcję prowadzi się w atmosferze azotu, w czasie 7 godzin, w temperaturze 348 K. Stopień przereagowania monomerów wynosi 92%. Otrzymany modyfikator zawiera 35% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butyłu]-g-[styren-co-akrylonitryl]), 40% wagowych poli(akrylanu n-butyłu) i 25% wagowych kopolimeru styren-akrylonitryl.

Przykład IV. Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe składa się z 8,5 kg poli(chlorku winylu) o stałej $K = 60$, 1,5 kg modyfikatora wytworzonego identycznie jak opisano w przykładzie trzecim, 0,18 kg stabilizatora termicznego i 0,18 kg środka smarnego. Tworzywo to ma udarność z karbem wg Charpy'ego 40 kJ/m^2 , wytrzymałość na rozciąganie $4,4 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ i dynamiczną stabilność termiczną w temperaturze 473 K równą 0,3 h.

Przykład V. Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe ma skład analogiczny jak opisano w przykładzie pierwszym, z tą różnicą, że modyfikator zawiera 35% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butyłu]-g-[styren-co-metakrylan metylu]). Tworzywo to ma udarność z karbem wg Charpy'ego 38 kJ/m^2 , wytrzymałość na rozciąganie $4,3 \cdot 10^7 \text{ Pa}$, dynamiczną stabilność termiczną w temperaturze 473 K około 0,4 h. Modyfikator wytwarza się analogicznie jak opisano w przykładzie trzecim, z tą różnicą, że zamiast akrylonitrylu stosuje się metakrylan metylu. Stopień przereagowania monomerów wynosi 92%. Otrzymany modyfikator zawiera 35% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butyłu]-g-[styren-co-metakrylan metylu]), 30% wagowych poli(akrylan n-butyłu) i 35% wagowych kopolimeru styren-metakrylan metylu.

Przykład VI. Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe o składzie: 8,5 kg poli(chlorku winylu) o stałej $K = 60$, 1,5 kg modyfikatora otrzymanego identycznie jak opisano w przykładzie piątym, 0,18 kg stabilizatora termicznego i 0,18 kg środka smarnego, charakteryzuje się udarnością z karbem wg Charpy'ego 49 kJ/m^2 , wytrzymałością na rozciąganie $4,2 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ i stabilnością termiczną w temperaturze 473 K równą 0,4 h.

Zastrzeżenia patentowe

1. Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe, składające się z 85–90 części wagowych poli(chlorku winylu), 5–15 części wagowych modyfikatora w postaci produktu reakcji szczepienia metakrylanu metylu na usieciowanym poli(akrylanie n-butyłu), 1–3 części wagowych stabilizatora termicznego i 1–3 części wagowych środka smarnego, **znamiennie tym**, że modyfikator stanowi 30–60% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butyłu]-g-[metakrylan metylu]),

0—10% wagowych poli(metakrylan metylu) i 30–70% wagowych usieciowanego poli(akrylan n-butylu).

2. Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe, składające się z 85–90 części wagowych poli(chlorku winylu), 5–15 części wagowych modyfikatora w postaci produktu reakcji szczepienia mieszaniny styrenu z akrylonitrylu na usieciowanym poli(akrylanie n-butylu), 1–3 części wagowych stabilizatora termicznego i 1–3 części wagowych środka smarnego, **znamiennie tym**, że modyfikator stanowi 30–60% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butylu]-g-[styren-co-akrylonitryl]), 10–25% wagowych kopolimeru styren-akrylonitryl i 15–60% wagowych usieciowanego poli(akrylan n-butylu).

3. Modyfikowane tworzywo polichlorowinyłowe, składające się z 85–90 części wagowych poli(chlorku winylu), 5–15 części wagowych modyfikatora w postaci produktu reakcji szczepienia mieszaniny styrenu i metakrylanu metylu na usieciowanym poli(akrylanie n-butylu), 1–3 części wagowych stabilizatora termicznego i 1–3 części wagowych środka smarnego, **znamiennie tym**, że modyfikator stanowi 30–60% wagowych kopolimeru szczepionego poli([akrylan n-butylu]-g-[styren-co-metakrylan metylu]), 10–35% wagowych kopolimeru styrenu-metakrylan metylu i 5–60% wagowych usieciowanego poli(akrylan n-butylu).