



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

196 460
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 29 03 77
(21) PV 2063-77

(51) Int. Cl.³

C 08 F 14/06
// C 08 F 214/06

(40) Zverejnené 28 04 79
(45) Vydané 01 3 82

(75)

Autor vynálezu MACHO VENDELÍN ing.DrSc., NOVÁKY
TALIAN IGOR RNDr., PRIEVIDZA
NEDAS JOZEF ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob spracovania homopolymérov a/alebo kopolymérov

1

Vynález rieši spracovanie homopolymérov a/alebo kopolymérov, predovšetkým polyvinylchloridu a kopolymérov vinylchloridu s prísadami petrochemicky vyrábaných mazadiel so synergickým účinkom.

Pri spracovaní plastických hmôt sa k vlastným spracovávaným homopolymérom a kopolymérom pridávajú prísady zlepšujúce podmienky vlastného spracovania, resp. spracovateľnosť, ďalej obvykle aj užitočné vlastnosti výrobkov. K takým prísadám patria zmäkčovadlá, stabilizátory, modifikátory, ale aj mazadlá (vonkajšie i vnútorné), ktoré jednak zlepšujú tokové vlastnosti spracovávaných polymérov, jednak zabráňujú nalepovaniu polymérov na steny spracovateľských zariadení. Tak pri spracovaní polyvinylchloridu k najčastejšie používaným mazadlám patrí stearín, butylstearát, oktylstearát, etyléndiamínstearát a glycerolmonostearát [Kunststoffe 59, 180 (1969)], montánný vosk, resp. kyselina montánová (pat. prihl. NSR 2 201 863). Aplikujú sa tiež mazadlá založené na syntetických uhľovodíkoch [Plastics Technol. 19, No 13, 45 (1973)], ako napr. polyetylén s nízkou molekulovou hmotnosťou (napr. 1750), ktorý patrí k najlepším vonkajším mazadlám, hlavne pre húževnatý polyvinylchlorid [Hurwitz D.: Soc. Plast. Engng. Techn. Pap. No 19, 349 (1973)], ďalej parafinické vosky a stearan vápenatý (tamtiež str. 647). Avšak, napriek

198 480

zrejým výhodám, hlavne z dôvodov mazlavej konzistencie sa obtiažne homogenizuje s práškovým polyvinylchloridom pred spracovaním a navyše, pri vyšších koncentráciách spôsobuje zákal priesvitných a najmä priehľadných materiálov. Tento problém však úspešne rieši aplikácia oxidovaného polyetylénu, prípadne esterov a vápenatých solí oxidovaného polyetylénu (NSR 2 201 863). Aj keď polyvinylchloridové fólie majú s oxidovaným polyetylénom dvakrát väčšiu priesvitnosť ako s kyselinou montánovou, predsa len aj toto mazadlo má pri spracovaní len monofunkčný účinok. Pri spracovaní je potrebné navyše dbať aj o tepelnú stabilitu spracovávaného homopolyméru a kopolyméru. Spôsobom podľa tohto vynálezu sa však rieši nielen mazanie, ale sčasti aj stabilizácia spracovávaných plastov.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob spracovania homopolymérov a/alebo kopolymérov, s výhodou homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu pri zvýšenej teplote, s výhodou za prítomnosti mazadiel, stabilizátorov a/alebo modifikátorov, hlavne mechanických vlastností, prípadne tiež zmäkčovadiel, uskutočňuje tak, že sa k homopolymérom a/alebo kopolymérom pred vlastným tepelno-mechanickým spracovaním a/alebo počas spracovania pridá jednorázove alebo postupne aspoň parciálne epoxidovaný polyolefín a/alebo zmes aspoň parciálne epoxidovaných polyolefínov o priemernej molekulovej hmotnosti 250 až 10 000, s výhodou 350 až 5 000, v množstve 0,005 až 4 % hmot., s výhodou 0,1 až 2 % hmot., počítané na hmotu spracovávaného homopolyméru a/alebo kopolyméru.

Ako epoxidované polyolefíny podľa tohto vynálezu prichádzajú do úvahy nízkomolekulárne, aspoň parciálne epoxidované poly - n - olefíny, parciálne epoxidovaný polyetylén a ďalšie epoxidované nízkomolekulárne polyolefíny, hlavne polypropylénový olej, polyizobutylénový olej, homopolyméry i kopolyméry C_4 olefínov a diénov, homopolyméry a kopolyméry olefínov a diolefinov pyrolýznej C_5 frakcie i vyšších olefínov, konjugovaných i nekonjugovaných diolefinov.

Ako ďalšie prídavné látky s funkciou stabilizátorov, zmäkčovadiel je možno použiť známe typy látok, z ktorých niektoré sme uviedli v známom stave techniky. Z modifikátorov, hlavne mechanických vlastností, sú významné etylénvinylacetátový kopolymér, kaučuky a obdobné látky, ktorý účinok v tomto smere je popísaný. Postup podľa vynálezu umožňuje aj kombináciu parciálne epoxidovaných polyolefínov s inými typmi mazadiel, ktoré majú vzájomne dobrú znášanlivosť.

Výhodou spracovania podľa tohto vynálezu je nižšia spotreba energií, vyššia výrobnosť spracovateľských strojov a zariadení, ďalej dostupnosť mazadiel, najmä súčasný stabilizačný účinok aspoň parciálne epoxidovaných polyolefínov, ktorý zvlášť vynikne, hlavne pri spracovaní homopolymérov a kopolymérov vinylchloridu. Ďalej pri aplikácii chlórovaných parafínov ako sekundárnych zmäkčovadiel, ako aj pri spracovaní kopolymérov vinylidénchloridu. Teda najmä tam, kde prichádza do úvahy odštiepovanie chlorovodíka tepelným namáhaním počas spracovania. V porovnaní s aplikáciou samotných polyolefínových voskov v prípade aspoň parciálne epoxidovaných polyolefínov sa navyše zlepšuje "znášanlivosť" s polyvinylchloridom a kopolymérmi vinylchloridu. Ďalšie výhody a podrobnosti

spôsobu spracovania sú zrejmé z príkladov prevedenia.

Príklad 1

K suspenznému polyvinylchloridu (S-PVC) o K hodnote 62,4 a sypnej hmotnosti 599 g/l (zrnenie: nad 0,25 mm = 0,3 %; 0,20 mm = 8,1 %; 0,180 mm = 8,7 %; 0,100 mm = 75,4 %; 0,063 mm = 5,6 %; zrnenie pod 0,063 mm = 1,9 %) sa pridal dibutylcínmaleinát ako stabilizátor (hlavne termický stabilizátor, brániaci degradácii polyvinylchloridu) a zmes esterov montánnych kyselín C_{28} až C_{32} s alifatickými alkoholmi C_{28} až C_{32} s teplotou topenia 76 až 81 °C, číslom kyslosti 15 až 20 a číslom zmydelnenia 140 až 160 °C (Vosk E) ako mazadlo. Spolu s týmto mazadlom alebo miesto neho sa odskúšali prídavky parciálne epoxidovaného nízkomolekulárneho polypropylénu o priemernej molekulovej hmotnosti 1 071 (nízkomolekulový propylén pred epoxidáciou mal bromové číslo 22,4 g Br/100 g a po epoxidácii 7,24 g Br/100, pričom selektivita epoxidácie na polypropylénoxid dosiahla 70 %) označený ako EPP. Po dokonalom zamiešaní sa zmes S-PVC so stabilizátorom a mazadlom, resp. mazadlami želatinovala na dvojválcí pri teplote 160 až 165 °C počas 5 min., potom sa získané fólie ochladili a v ďalšom sa lisovali na rovnomerné fólie na lise pri teplote 170 °C počas 5 min. pri normálnom tlaku a potom 5 min. pri tlaku 30 MPa. Po vychladnutí sa získali fólie rôznej transparentie v závislosti od prísad. Dosiahnuté výsledky sú v tabuľke 1.

T a b u l k a 1

Zloženie spracovanej zmesi (hmotové časti)				Transparentia pripravených fólií (%/mm)
S-PVC	Dibutyl- cín- maleinát	Vosk E	EPP (epoxidovaný polypropylén)	
98	1,5	0,5	0,0	53,1
98	1,5	0,0	0,5	56,9
99,5	0,0	0,0	0,5	47,4
99,8 ⁺	0,0	0,0	0,2	- +
98	0,5	0,0	1,0	48,0
98	0,0	0,0	1,0	22,0

⁺ Poznámka: Vzorka sa nedala spracovať, lepila sa na válce kalendra.

Príklad 2

Na rozdiel od príkladu 1, urobili sa pokusy s iným typom suspenzného PVC (S-PVC) o K hodnote 66,2, sypnej hmotnosti 496 g/l absorpcii zmäčkovadla 12 min., pričom sa

196 460

porovnávali mäkkéne fólie. Dosiahnuté výsledky sú v tabuľke 2.

T a b u l k a 2

Zloženie spracovanej zmesi (hmot. častí)					Želatinizácia		Transparencia pripravených fólií (%/mm)
S-PVC	Dioktyl- ftalát	Vosk E	Stearan olovna- tý	EPP	Teplota (°C)	Doba (min)	
69	30	1,0	0,0	0,0	150	5	66,6
69	30	0,0	0,0	1,0	150	5	68,0
69	30	0,0	1,0	0,0	150	5	67,4
70	30	0,0	0,0	0,0	150	10	64,2
69	30	0,0	0,0	1,0	150	10	68,7

Príklad 3

Postupovalo sa podobne ako v príklade 1, len miesto 0,5 hmot. častí epoxidovaného polypropylénu (+ 98 hmot. č. S-PVC a 1,5 hmot. častí dibutylénmaleinátu) sa použilo 0,5 hmot. častí epoxidovaného polyetylénu (priemerná molekulová hmotnosť 3 351; viskozita pri 80 °C = 1 251 cP). Transparencia pripravenej vzorky dosiahla 59,1 %/mm hrúbky fólie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob spracovania homopolymérov a/alebo kopolymérov, s výhodou homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu pri zvýšenej teplote, s výhodou za prítomnosti mazadiel, stabilizátorov a/alebo modifikátorov, hlavne mechanických vlastností, prípadne tiež zmäčkovadiel, vyznačujúci sa tým, že sa k homopolymérom a/alebo kopolymérom pred vlastným tepelno-mechanickým spracovaním a/alebo počas spracovania pridá jednorázove alebo postupne aspoň parciálne epoxidovaný polyolefín a/alebo zmes aspoň parciálne epoxidovaných polyolefínov o priemernej molekulovej hmotnosti 250 až 10 000, s výhodou 350 až 5 000, v množstve 0,005 až 4 % hmot., s výhodou 0,1 až 2 % hmot., počítané na hmotu spracovávaného homopolyméru a/alebo kopolyméru.