

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

111396

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.12.78 (P. 212259)

Pierwszeństwo: _____

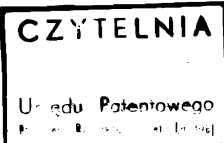
Zgłoszenie ogłoszono: 17.12.79

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

Int. Cl².

C08F 259/04

C08F 220/12



Twórcy wynalazku: Marek Kozłowski, Jacek Pięłowski, Tadeusz Skowroński

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

Sposób modyfikacji polichlorku winylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji polichlorku winylu, mający na celu poprawienie jego własności mechanicznych i przetwórczych.

Znany sposób modyfikacji polichlorku winylu polega na wprowadzeniu do niego modyfikatora w postaci związków wielkocząsteczkowych. Najczęściej stosowane są kopolimery butadienu, styrenu, akrylonitrylu i metakrylanu metylu, kopolimery styrenu i octanu winylu oraz chlorowane poliolefiny, poliakrylany i kopolimery szczepione.

Innym znanym sposobem modyfikacji polichlorku winylu jest otrzymywanie tworzywa polichlorowinyloвого przez kopolimeryzację szczepioną. Wyróżnić w niej można dwa kierunki. Pierwszy, kopolimeryzacja szczepiona polichlorku winylu takimi monomerami lub ich mieszaninami jak butadien, chloropren, estry kwasu akrylowego i metakrylowego, akrylonitryl, styren. Drugi kierunek to szczepienie chloru winylu na różnych elastomerach.

Zasadniczą niedogodnością techniczną tak modyfikowanego polichlorku winylu jest to, że nie uzyskuje się tak dużego wzrostu udarności jak w przypadku modyfikacji dodatkami innych polimerów. Dalszą niedogodnością w znanych już rozwiązaniach szczepienia polichlorku winylu jest bardzo złożony skład mieszaniny monomerów oraz skomplikowany sposób prowadzenia reakcji.

Znany z opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 3661994 sposób otrzymywania modyfikatora udarności PCW polega na tym, że prowadzi się wstępnie polimeryzację emulsyjną chloru winylu do określonej wielkości cząstek lateksu. Kolejny etap stanowi szczepienie akrylanu butylu do uzyskania założonej średnicy cząstek lateksu. Następnie dodaje się metakrylan metylu i akrylan etylu, uzupełnia ilość inicjatora i prowadzi reakcję do otrzymania lateksu o określonej wielkości cząstek. Kolejny etap stanowi wydzielenie produktu z lateksu – tak otrzymany modyfikator dodawany w ilości 15% do PCW poprawia jego udarność dwukrotnie.

Sposób znany z francuskiego opisu patentowego nr 1376130 przewiduje suspensacyjną polimeryzację winylu do stopnia przereagowania 50-90%, po czym wprowadzenie estrów kwasu akrylowego (C_{4/12}) i prowadzenie reakcji szczepienia wobec azodwuwizobutyronitrylu jako inicjatora. Znany z opisu patentowego RFN nr 2504067

sposób poprawy stabilności termicznej i przezroczystości wyrobów, zaleca polimeryzację emulsyjną chlorku winylu do stopnia konwersji 60-80%, i dalszą polimeryzację lateksu w obecności metakrylanu metylu i akrylanu etylu. Modyfikacja polichlorku winylu przez szczepienie jego zawiesiny wodnej metakrylanem metylu i akrylanem etylu bądź metakrylanem metylu, a następnie styrenem, butadienem i akrylonitrylem znana jest z opisów patentowych: brytyjskiego nr 6402864, belgijskiego nr 645316 i opisu Stanów Zjedn. Am. nr 3240843.

Znany jest też sposób modyfikowania tworzywa polichlorowinyloвого, charakteryzujący się tym, że modyfikator wprowadzany do PCW w ilości 10-30 części wagowych, stanowi produkt reakcji szczepienia akrylanu etylu na polichlorku winylu w układzie heterogennym. Wstępny etap stanowi spęcznianie polichlorku winylu akrylanem etylu zawierającym inicjator polimeryzacji oraz regulator masy cząsteczkowej. Po 2 godzinach wprowadza się do reaktora wodę i wytwarza przez mieszanie zawiesinę, którą ogrzewa się i prowadzi reakcję kopolimeryzacji szczepionej. Polichlorek winylu modyfikowany tak otrzymanym produktem odznacza się zwiększoną odpornością na uderzenie.

Znane jest też rozwiązanie polegające na tym, że w pierwszym etapie prowadzi się suspensyjną polimeryzację chlorku winylu do konwersji ok. 60%. Następnie usuwa się nieprzereagowany chlorek winylu, chłodzi zawiesinę otrzymanego polimeru i w kolejnym etapie wprowadza mieszaninę monomerów: metakrylan metylu i akrylan alkilowy (C_{1-12}), zawierającą rozpuszczony inicjator polimeryzacji. Udział metakrylanu metylu w mieszaninie monomerów wynosi 80-100%. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się i kontynuuje reakcję aż do zakończenia polimeryzacji monomerów akrylowych. Uzyskany produkt poprawia przetwarzalność polichlorku winylu.

Niedogodnością występującą w większości znanych sposobów modyfikacji polichlorku winylu metodą kopolimeryzacji szczepionej jest to, że monomery wprowadzane są do wodnej suspensji lub emulsji PCW, po czym inicjowana jest polimeryzacja. Istnieje więc znaczne prawdopodobieństwo homopolimeryzacji monomeru, bądź w przypadku mieszaniny monomerów szczepiących, ich kopolimeryzacji, wobec niedoskonałej penetracji monomerów do ziaren PCW.

Kolejną niedogodnością jest w większości sposobów modyfikacji konieczność wprowadzania modyfikatora do polichlorku winylu metodą mieszania fluidalnego „przez stop”, „przez roztwór” itp. Istnieje przy tym zależność pomiędzy własnościami tak otrzymanych kompozycji a parametrami mieszania. Duże znaczenie ma równomierność dystrybucji cząstek modyfikatora, ich średnica oraz wielkość adhezji na powierzchni granicznej polimer-modyfikator. Podczas długotrwałego użytkowania wyrobów z tak modyfikowanego tworzywa istnieje możliwość znacznego pogorszenia ich właściwości, a nawet rozwarstwiania w wyniku malejącej siły adhezji na granicy polimer-modyfikator. Dalszą niedogodnością są znaczne trudności przy otrzymywaniu niektórych modyfikatorów wynikające ze złożoności procesu syntezy oraz wyodrębniania produktu w formie przydatnej do zmieszania z PCW.

Kolejną niedogodnością niektórych modyfikatorów polichlorku winylu jest to, że działając efektywnie w kierunku polepszenia odporności na uderzenie, nie wpływają na poprawę własności przetwórczych.

Wynalazek dotyczy sposobu polegającego na szczepieniu polichlorku winylu. Proces szczepienia prowadzi się w zawieszynie wodnej i poprzedzany jest etapem spęczniania proszku PCW monomerami.

Istota wynalazku polega na tym, że polichlorek winylu szczepi się mieszaniną monomerów akrylanu n-butylu i metakrylanu metylu o stosunku wagowym 0,75:0,25 w ilości od 10 do 20% wagowych w stosunku do polichlorku winylu. W powyższej mieszaninie rozpuszczony jest również kauczuk w ilości 0-5% wagowych. Stosowanie mieszaniny monomerów o podanym składzie zapewnia po polimeryzacji odpowiedni udział fazy elastycznej w tworzywie, określający jego odporność na uderzenie. Zawartość fazy elastycznej można zmieniać w niewielkich granicach, regulując ją ilością kauczuku rozpuszczonego w mieszaninie monomerów.

Zastosowanie spęcznienia proszku polichlorku winylu powyższą mieszaniną zapewnia należyłą penetrację cząsteczek monomerów i kauczuku do ziarna PCW. Po zakończeniu procesu kopolimeryzacji szczepionej uzyskuje się tworzywo o dużej jednorodności składu. Obecność metakrylanu metylu w mieszaninie monomerów szczepiących wpływa dodatkowo na zwiększenie powinowactwa chemicznego sekwencji poliakrylowych i polichlorowinylowych.

Zasadniczą korzyścią techniczno-użytkową tak otrzymanego modyfikowanego tworzywa jest to, że charakteryzuje się zwiększoną odpornością na uderzenie, zwiększoną odpornością termiczną oraz obniżoną lepkością stopu w porównaniu z niemodyfikowanym polichlorkiem winylu.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wykonania.

Przykład I. 0,015 kg nadtlenku organicznego, lauroilu, i 0,0015 kg regulatora masy cząsteczkowej w postaci merkaptanu dodecylowego, rozpuszcza się w mieszaninie monomerów składającej się z 1,125 kg akrylanu butylu i 0,375 kg metakrylanu metylu. Następnie mieszaninę nasycy się 0,75 kg polichlorku winylu w czasie

0,5 godz. Po tym okresie do mieszaniny polichloru winylu i monomerów dodaje się 7,75 kg polichloru winylu i po wymieszaniu kontynuuje się spęcznianie przez 1 godz. po czym dodaje się 30 kg wody i przez mechaniczne mieszanie wytwarza się zawiesinę wodną. Reakcje kopolimeryzacji szczepionej prowadzi się w atmosferze azotu w temperaturze 345K w czasie 7 godzin. Po zakończeniu syntezy oddziela się polimer od wody na drodze sączenia i suszy w suszarkach w wymuszonym obiegu powietrza. Tak uzyskany produkt przerabia się dalej znanymi metodami, uzyskując materiał o odporności na uderzenie $44 \cdot 10^3 \text{ J/m}^2$, temperaturze mięknięcia według Vicata 352K, wskaźniku płynięcia 21,3 g/10 min. Odpowiednie wartości dla niemodyfikowanego polichloru winylu wynoszą $2,45 \cdot 10^3 \text{ J/m}^2$, 358K, 0,35 g/10 min.

Przykład II. 0,02 kg nadtlenu organicznego i 0,002 kg regulatora masy cząsteczkowej rozpuszcza się w mieszaninie monomerów składającej się z 1,5 kg akrylanu butylu, 0,5 kg metakrylanu metylu. Tak przygotowaną mieszaninę nasycy się 1 kg polichloru winylu w czasie 0,5 godz. Po tym okresie do mieszaniny polichloru winylu i monomerów dodaje się 7 kg polichloru winylu i po wymieszaniu kontynuuje się spęcznianie przez 1 godz. Przebieg dalszego etapu procesu analogiczny jest w przykładzie I. Uzyskany produkt charakteryzuje się odpornością na uderzenie $37 \cdot 10^3 \text{ J/m}^2$, temperaturą mięknięcia według Vicata 350K, wskaźnikiem płynięcia 35,4 g/10 min.

Przykład III. 0,015 kg nadtlenu organicznego, 0,0015 kg regulatora masy cząsteczkowej i 0,015 kg kauczuku epichlorohydrynowego rozpuszcza się w mieszaninie monomerów składającej się z 1,125 kg akrylanu butylu, 0,375 kg metakrylanu metylu. Następnie mieszaniną nasycy się polichlorek winylu w ilości 0,75 kg w czasie 0,5 godz. po czym dodaje się 7,75 kg polichloru winylu i po wymieszaniu kontynuuje się spęcznianie przez 1 godz. Przebieg dalszego etapu procesu jest analogiczny jak w przykładzie I. W wyniku otrzymuje się produkt o odporności na uderzenie $27 \cdot 10^3 \text{ J/m}^2$ i temperaturze mięknięcia według Vicata 351K.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób modyfikacji polichloru winylu polegający na szczepieniu polichloru winylu w zawiesinie wodnej po uprzednim spęcznieniu monomerami, z n a m i e n n y t y m, że polichlorek winylu szczepi się mieszaniną monomerów akrylanu n-butylu i metakrylanu metylu o stosunku wagowym 0,75:0,25 w ilości od 10% do 20% wagowych w stosunku do polichloru winylu, przy czym w mieszaninie tej rozpuszczony jest kauczuk w ilości 0-5% wagowych.