



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

239596
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 27/06

(22) Prihlášené 08 03 84
(21) (PV 1661-84)

(40) Zverejnené 13 06 85

(45) Vydané 15 06 87

(75)
Autor vynálezu

STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc., PRIEVIDZA;
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., NOVÁKY;
MALČOVSKÝ EUGEN ing. CSc.; RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA;
MAŇAS JAROSLAV ing. CSc.; SÝKORA STANISLAV ing. CSc.;
ZVONÍČEK JOZEF ing. CSc., GOTTWALDOV

(54) Mäkčenné polyméry vysokoodolné voči vode a ropným materiálom

1

2

Predmetom tohto vynálezu sú mäkčené polyméry vysokoodolné voči vode a ropným materiálom, predovšetkým na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu, vhodné aj na výrobu polyuretánov na báze vedľajších produktov z veľkotonážneho petrochemického procesu. Pozostávajú z 39 až 94 hmot. d. východiskového polymérneho a/alebo kopolymérneho materiálu,

5 až 60 hmot. d. polymérneho zmäkčovadla, pripraveného pôsobením diolov až polyolov na destilačné zvyšky z výroby cyklohexanólu alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu a pomocných látok.

Vynález sa týka mäkkčených polymérov vysokoodolných voči vode a ropným materiálom, hlavne na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu za prítomnosti pomocných látok, vhodných aj na výrobu polyuretánov na báze vedľajších produktov z veľkotonážneho petrochemického procesu.

Pri výrobe mäkkčených polymérov, hlavne polyvinylchloridu sa ako zmäkčovadlá používajú mnohé typy chemických zlúčenín, ktoré majú potrebnú znášateľnosť so zmäkčovaným polymérom a vyhovujú požadovaným vlastnostiam. Okrem potrebných vlastností je dôležitá aj dostupnosť a cena zmäkčovadla. Pre priemysel spracovania plastov sú cenné hlavne polymérne typy zmäkčovadiel, pretože sa lepšie zabudovávajú do makromolekulárnych materiálov, neodparujú sa ako monoméne zmäkčovadlá a nespôsobujú zápach výrobkov. Zabezpečujú tým finálnym výrobkom aj dlhodobú tvarovú stálosť a v konečnom dôsledku vysokú kvalitu finálnych výrobkov. K bežným polymérnym zmäkčovadlám patria polymérne uhľovodíky (polyizobutylén, polybutadién), ktoré možno aplikovať najmä na chlórkaučuk, polystyrén a čiastočne pre polyvinylchlorid a jeho kopolyméry. Ďalej sú to nízkomolekulárne homopolyméry a kopolyméry butadiénu a akrylonitrilu, ktoré zmäkčujú kopolyméry vinylchloridu a polyvinylchloridu [USA pat. 2 552 904, franc. patent 943 407] tiež nízkomolekulárne polyvinylacetáty, polyvinylakryláty [USA pat. číslo 2 446 121; Ind. Chemist. 26, 152, (1952)], kopolymér vinylacetátu s olefinmi (V. Brit. pat. 666 530; USA pat. 2 657 188) a pod.

Významnú skupinu polymérnych zmäkčovadiel tvoria polymérne zmäkčovadlá, ktoré možno pripraviť esterifikáciou viacmocných alkoholov monokarboxylovými kyselinami, napr. esterifikáciou trietylenglykolu až polyglykolov kyselinami kaprylovou, kaprónovou [USA pat. 2 554 259; V. Brit. pat. 713 355]. Ďalej sa pripravujú polyesterifikáciou, či esterifikáciou viacmocných alkoholov dikarboxylovými kyselinami i monokarboxylovou kyselinou C₇ až C₉ [Franc. pat. 1 078 377] alebo butándiolu a etylenglykolu kyselinou adipovou [čs. autorské osvedčenie 209 664]. Známe sú tiež kombinácie polyesterových zmäkčovadiel s ďalšími kopolymérmi, ako napr. polypropylénsebakátu a kopolyméru butadiénu s akrylonitrilom (V. Brit. pat. 640 558). Uvedené typy zmäkčovadiel síce majú výborné technické vlastnosti a vysoké nároky na čistotu východiskových surovín.

Podstatou tohto vynálezu sú mäkkčené polymérne materiály vysokoodolné voči vode a ropným materiálom, predovšetkým na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu za prítomnosti pomocných látok, ktoré pozostávajú z

39 až 94 hmot. d. východiskového polymérneho a/alebo kopolymérneho materiálu,

5 až 60 hmot. d. polymérneho zmäkčovadla, pripraveného pôsobením diolov až polyolov na destilačné zvyšky z výroby cyklohexanónu alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu.

Výhodou mäkkčených polymérov podľa tohto vynálezu je významné technicko-ekonomické zhodnotenie technických ľahko dostupných polyesterpolyolov, založených na destilačných zvyškoch z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu a možnosť rozšíriť výrobu polymérnych zmäkčovadiel. Fólie pripravené podľa tohto vynálezu majú potrebné technické vlastnosti ako fólie zmäkčené inými kvalitnými komerčne dostupnými polymerami zmäkčovadlami, ako vysokú tvarovú stálosť a stabilitu, dobrú odolnosť voči vode i organickým rozpúšťadlám.

Ako zmäkčovadlo na prípravu mäkkčených polymérov podľa tohto vynálezu možno použiť hlavne polyesterpolyoly, pripravené polyesterifikáciou popísanou napríklad v čs. autorskom osvedčení 229 429 alebo modifikovaním postupu výroby polymérneho zmäkčovadla podľa čs. autorských osvedčení č. 230 443 a [PV 4768-83]. Základnou surovinou na výrobu polyesterpolyolov sú vedľajšie produkty, izolované ako destilačný zvyšok z destilácie, resp. rektifikácie cyklohexanónu a cyklohexanolu, oxidátu vyrobeného spravidla katalytickou oxidáciou cyklohexánu. Pozostávajú hlavne zo zmesi monokarboxylových kyselín, hydroxykyselín a ketokyselín, esterov a polyesterov uvedených kyselín, prípadne cyklohexanónu a cyklohexanolu. Ďalej sú prítomné vnútorné estery — laktóny v monoménej forme, ale aj diméry a vyššie oligoméry. Tieto vedľajšie produkty sa na prípravu polyesterpolyolov môžu používať v pôvodnom stave, alebo upravené chemickými, fyzikálno-chemickými alebo fyzikálnymi postupmi. Na zmenu vlastností polyesterpolyolu ako zmäkčovadla je vhodné použiť prídavok dikarboxylovej kyseliny (samotné alebo v zmesi) a monokarboxylové kyseliny.

Komponentom pre polyesterifikáciu, prípadne esterifikáciu a čiastočnú reesterifikáciu sú zlúčeniny obsahujúce hydroxylové skupiny a ďalej dodané dvojmocné a/alebo viacmocné alkoholy ako sú glykoly, trimetylolpropán, glycerol, pentaerytritol a pod. Na urýchlenie reakcie sa môžu použiť esterifikačné, polyesterifikačné alebo reesterifikačné katalyzátory.

Ďalšie podrobnosti ako aj výhody tohto vynálezu sú zrejmé z nasledujúcich príkladov.

Príklad 1

Polyesterpolyol (D-10), sa pripraví polyesterifikáciou 6 250 g zvyškov z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu o čísle kyslosti 269 mg KOH/g a

1 062,5 g dietylenglykolu pri teplote 200 °C za prítomnosti 4,35 g tetrabutyltitanátu. Má nasledované hodnoty: hydroxylové číslo = 73,2 mg KOH/g; číslo kyslosti 5,0 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 374,4 mg KOH/g

a viskózi 8,3 Pas/25 °C. Zo získaného polyesterpolyolu sa pre skúšky mäkkčiacich schopností pripraví bežným postupom na dvojvalci pri teplote 165 až 170 °C zmesi PVC, zmäkčovadiel a prísad:

	1	2	3
Suspenzný polyvinylchlorid			
o K hodnote 70	650 g	640 g	650 g
Polyesterpolyol	150 g	150 g	—
Dioktylfthalát (DOP)	150 g	150 g	300 g
TiO ₂	—	10 g	—
Stabilizátor	20 g	20 g	20 g
Epoxybutylester	25 g	25 g	25 g
Mazivo (mastivo)	5 g	5 g	5 g

Fólie pripravené z tejto zmesi sa prelisujú na hrúbku 1 mm, čím sa dosahujú nasledujúce vlastnosti:

	1	2	3
tepelná stabilita pri 180 °C	120	120	150
pevnosť v ťahu — MPa	23,0	23,0	20,6
ťažnosť — %	342	348	348
modul 100 % — MPa	13,3	13,1	10,2
odpor proti ďalšiemu trhaniu — N/mm	41	44,5	34,4
tvrdosť °Sh A — °Sh	81	81,5	78
teplota krehnutia — °C	—14	—14	—31
migrácia do PE — %	5,9	4,8	12,7
vodný výluh — %	0,35	0,38	0,05

Príklad 2

Polyesterpolyol (D-42) sa pripraví polyesterifikáciou 1 500 g zvyškov z výroby cyklohexanónu a cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu, špecifikovaných v príklade 1, 216 gramov diethylenglykolu a 12 g glycerínu pri teplote 220 °C za prítomnosti 1,1 g tetrabutyltitanátu a v prúde dusíka ako odná-

šača vody. Má nasledovné vlastnosti: hydroxylové číslo 51,3 mg KOH/g; číslo kyslosti 2,3 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 402 mg KOH/g; viskózi 11,9 Pas/25 °C. Zo získaného polyesterpolyolu sa pre skúšky mäkkčiacich schopností pripraví zmesi PVC, zmäkčovadiel a prísad podľa postupu uvedeného v príklade 1.

	1	2	3
Suspenzný polyvinylchlorid			
o K hodnote 70	650 g	610 g	610 g
polyesterpolyol D-42	150 g	150 g	—
dioktylfthalát (DOP)	150 g	150 g	300 g
TiO ₂	—	40 g	40 g
stabilizátor	20 g	20 g	20 g
epoxybutylester	25 g	25 g	25 g
mazivo	5 g	5 g	5 g

Fólie prelisované na hrúbku 1 mm majú nasledovné vlastnosti:

	1	2	3
tepelná stabilita pri 180 °C			
— min	120'	180'	180'
pevnosť v ťahu — MPa	22,5	22,1	19,4
ťažnosť — %	334,0	332	360
modul 100 % — MPa	13,7	12,9	9,3
odpor proti ďalšiemu trhaniu	39,5	43,1	33,9
— N/mm			
tvrdosť °Sh A — °Sh	83	83	75,5
teplota krehnutia — °C	—15	—15	—34
migrácia do PE — %	8,5	6,6	13,7
vodný výluh — %	0,31	0,42	0,1

Príklad 3

Polyesterpolyol (D-43) sa pripraví polyesterifikáciou 1500 g destilačných zvyškov špecifikovaných v príklade 1, 200 g dietylénglykolu, za prítomnosti 1,1 g tetrabutylitanátu a 120 g xylénu ako odnášača vody.

Polyesterpolyol má nasledovné hodnoty: hydroxylové číslo 46,8 mg KOH/g; číslo kyslosti 2,3 mg KOH/g; číslo zmydelnenia 390 mg KOH/g; viskozita 9,8 Pas/25 °C.

Zo získaného polyesterpolyolu sa pre skúšky mäkkčiacich schopností pripraví zmes a fólie podľa týchto receptúr:

	1	2	3
Suspenný polyvinylchlorid			
o K hodnote 70	610	650	610
polyesterpolyol D-43	150	150	—
dioktylfthalát (DOP)	150	150	300
TiO ₂	40	—	40
stabilizátor	20	20	20
epoxybutylester	25	25	25
vosk E	3	3	3
stearín	2	2	2

Fólie pripravené z týchto zmesí majú nasledovné vlastnosti:

	1	2	3
tepelná stabilita pri 180 °C	180'	120'	180'
pevnosť v ťahu — MPa	22,1	22,6	19,4
ťažnosť — %	340	326	360
modul 100 %	12,4	13,9	9,3
odpor proti ďalšiemu trhaniu			
— N/mm	40,0	38,4	33,9
tvrdosť °Sh — °Sh	80	84	75,5
teplota krehnutia — °C	—16	—14	—34
migrácia do PE — %	7,8	7,8	13,7
vodný výluh — %	0,32	0,31	0,10

PREDMET VYNÁLEZU

Mäkkčené polyméry vysokoodolné voči vode a ropným materiálom, predovšetkým na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu za prítomnosti pomocných látok, vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z 39 až 94 hmot. d. východiskového poly-

mérneho a/alebo kopolymérneho materiálu, 5 až 60 hmot. d. polymérneho zmäkčovadla, pripraveného pôsobením diolov až polyolov na destilačné zvyšky z výroby cyklohexanónu alebo cyklohexanolu oxidáciou cyklohexánu.