

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247264 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439455**

(22) Data zgłoszenia: **2021.11.05**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.08 BUP 19/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.02 WUP 22/2025**

(51) MKP:

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ - INSTYTUT
CHEMII PRZEMYSŁOWEJ IMIENIA
PROFESORA IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**SŁAWOMIR PAWŁOWSKI,
Grodzisk Mazowiecki, PL
AGNIESZKA ABRAMOWICZ, Marki, PL
MARCIN KUMOSIŃSKI, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jolanta Rosińska, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Kompozycja termicznie stabilizująca do zawierających chlorowiec polimerów winylowych

PL 247264 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja termicznie stabilizująca do zawierających chlorowiec polimerów winylowych, w szczególności do poli(chlorku winylu) (PVC).

Poli(chlorek winylu) jest polimerem konstrukcyjnym, powszechnie stosowanym w wielu gałęziach przemysłu m.in. do produkcji rur, stolarki budowlanej, kabli, okładzin mebli, węży, folii, profili konstrukcyjnych, tapicerki samochodowej. Istotną wadą PVC jest jego niska odporność na podwyższoną temperaturę, np. podczas przetwarzania bądź podczas ekspozycji na intensywne promieniowanie słoneczne, zwłaszcza latem.

Procesy degradacji PVC zachodzące w podwyższonej temperaturze są przyczyną wielu bardzo niekorzystnych zmian począwszy od powstawania przebarwień, aż po znaczne pogorszenie właściwości mechanicznych tworzywa. Zdegradowany polimer staje się kruchy, a wyroby łamliwe i podatne na uszkodzenia mechaniczne, co prowadzi do utraty właściwości użytkowych.

Proces degradacji PVC polega na zainicjowanej różnymi czynnikami dehydrohalogenacji łańcucha polimeru, prowadzącej do powstania sekwencji wiązań podwójnych, i gdy liczba wiązań w sekwencji osiąga około pięciu, pojawiają się charakterystyczne przebarwienia, następnie cięcie łańcuchów polimeru znacznie osłabia jego strukturę. Dehydrohalogenacja jest procesem autokatalitycznym – powstający w jej wyniku chlorowodór jest katalizatorem tego procesu, stąd jej szybkość rośnie w czasie.

W celu uniknięcia powstawania niepożądanych efektów do PVC dodawane są związki zwiększające stabilność termiczną, jak np. związki cynoorganiczne i epoksydowe, mieszane sole organiczne metali: Ba/Cd lub Ba/Ca/Zn. Mydła cynkowe i kadmowe lub ołowiowe (obecnie zabronione) są najbardziej znanymi związkami usuwającymi labilne atomy chloru. Mechanizm ich działania polega na wymianie labilnego atomu chloru na resztę kwasu tłuszczowego z wytworzeniem wiązania estrowego.

Duża część znanych stabilizatorów PVC jest toksyczna. Poszukiwane są nowe stabilizatory o niskiej toksyczności, wśród których ważną grupę stanowią sole organiczne Ca/Zn. Pomimo synergicznego działania stearynianów Ca/Zn podczas ich stosowania pojawiają się niepożądane zjawiska, takie jak np.: efekt „*zinc burning*” (powstający $ZnCl_2$, katalizuje szybką degradację łańcucha PVC) oraz wynikająca z obecności cynku szkodliwość dla organizmów wodnych. Niemniej jednak, nietoksyczność determinuje obecne zastosowanie stabilizatorów Ca/Zn w produkcji, m.in. wyrobów mających kontakt z żywnością, zabawek dziecięcych oraz wyrobów medycznych.

Działanie kompozycji stabilizującej polega na przerwaniu w możliwie największym stopniu procesów degradacji PVC, głównie przez znaczne ich spowolnienie, zwłaszcza zachodzących w podwyższonej temperaturze. Składniki kompozycji stabilizującej powinny przede wszystkim usuwać labilne atomy chloru położone w słabych punktach, czyli przy trzeciorzędowych atomach węgla oraz w położeniach allilowych, neutralizować chlorowodór, neutralizować wolne rodniki oraz kompleksować kationy cynku. Powstający chlorek cynku można zneutralizować dwoma sposobami:

- przez dodatek np. mydeł wapniowych, co powoduje odtwarzanie się mydła cynkowego i powstaje obojętny dla polimeru chlorek wapnia (sposób bardzo często realizowany w tzw. stabilizatorach cynkowo-wapniowych);
- przez dodatek związków kompleksujących kationy cynku.

Najskuteczniejsze jest zastosowanie obu metod jednocześnie.

Zastosowanie związków organicznych o charakterze zasadowym (np. amin) lub przykładowo związków epoksydowych, takich jak epoksydowane oleje roślinne (które reagują z chlorowodorem z wytworzeniem chlorohydrin), bądź dodatek mydeł wapniowych (najczęściej stearynianów) jest najprostszym sposobem związania powstającego podczas degradacji łańcucha PVC chlorowodoru.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastąpienie części mydeł cynku i wapnia w standardowym cynkowo-wapniowym stabilizatorze oligomerem powstałym w reakcji benzoilooctanu etylu z etylenodiaminą pozwala uzyskać mieszaninę stabilizującą PVC w podobnym stopniu, jak dostępne stabilizatory cynkowo-wapniowe, przy jednocześnie zmniejszonej ilości związków metali, zwłaszcza ekotoksycznego mydła cynkowego.

Kompozycja termicznie stabilizująca do zawierających chlorowiec polimerów winylowych, w szczególności do poli(chlorku winylu) (PVC), zawierająca sole wapnia oraz sole cynku wyższych nasyconych kwasów tłuszczowych, według wynalazku charakteryzuje się tym, że stanowi mieszaninę, która oprócz soli wapnia oraz soli cynku wyższych nasyconych kwasów tłuszczowych, w szczególności stearynianów, zawiera dodatek w postaci oligomeru będącego produktem reakcji benzoilooctanu etylu z etylenodiaminą, przy czym ilość stearynianu wapnia ($CaSt_2$) oraz oligomeru, w przeliczeniu na 100

części wagowych stearynianu cynku (ZnSt_2), wynosi odpowiednio: od 100 do 600 części wagowych CaSt_2 oraz od 30 do 100 części wagowych oligomeru.

Kompozycja według wynalazku zawiera korzystnie stearynian wapnia (CaSt_2) w ilości od 300 do 500 części wagowych.

Kompozycja według wynalazku zawiera korzystnie oligomer w ilości od 45 do 80 części wagowych.

Oligomer stanowiący produkt reakcji benzoilooctanu etylu z etylenodiaminą, otrzymywany jest z mieszanki stechiometrycznej obu reagentów w reakcji prowadzonej w rozpuszczalniku organicznym w podwyższonej temperaturze.

Korzystnie oligomer jest produktem reakcji, w której mieszaninę benzoilooctanu etylu z etylenodiaminą ogrzewa się we wrzącym toluenie przez godzinę, a następnie, po oddestylowaniu wody, poddaje się destylacji azeotropowej w obecności gazu obojętnego i oddestylowuje toluen, korzystnie pod ciśnieniem około 27 hPa, otrzymując produkt końcowy (oligomer) w postaci wysokolepkiej przeźroczystej cieczy o lekko brązowym zabarwieniu.

Sposób otrzymywania kompozycji termicznie stabilizującej według wynalazku w pierwszym etapie polega na otrzymaniu w reakcji benzoilooctanu etylu z etylenodiaminą oligomeru (jest to produkt będący jednocześnie zasadą Schifffa i amidem). Następnie powstały oligomer dodaje się do mieszaniny mydeł, cynkowego i wapniowego, korzystnie stearynowych, i miesza się w temperaturze pokojowej. Tak otrzymaną kompozycję stabilizującą dodaje się następnie do PVC zgodnie z zasadami otrzymywania mieszanek przetwórczych i przetwarza znanym sposobem.

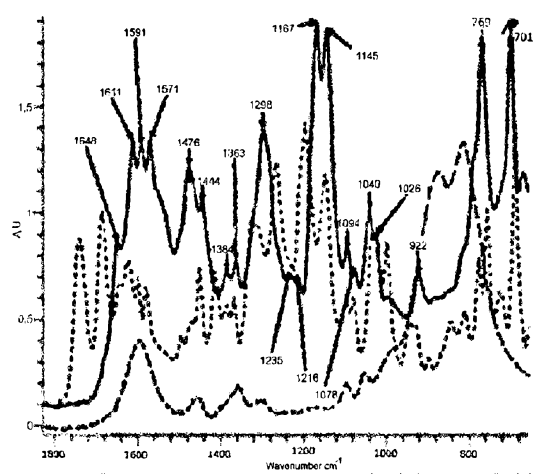
PRZYKŁAD A1

Otrzymywanie oligomeru

12 g etylenodiaminy, 38,44 g benzoilooctanu etylu i 100 ml toluenu umieszczono w kolbie trójszyjnej wyposażonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, termometr i ogrzewacz.

W ciągu godziny rozgrzano mieszaninę reakcyjną do temperatury wrzenia i utrzymywano w stanie bardzo łagodnego wrzenia przez godzinę. Następnie zamontowano nasadkę azeotropową i powoli zintensyfikowano ogrzewanie tak, aby ciecz powoli destylowała do nasadki. Po zakończeniu oddestylowania wody reakcję przerwano przez wyłączenie ogrzewania. Po ostudzeniu, zdemonutowano mieszadło mechaniczne i nasadkę azeotropową, następnie zamontowano układ do destylacji próżniowej i kapilarę z doprowadzeniem gazu obojętnego. Oddestylowano toluen pod ciśnieniem około 27 hPa. Pozostałość po destylacji stanowi produkt – oligomer, który ma postać wysokolepkiej przeźroczystej cieczy o lekko brązowym zabarwieniu.

Otrzymany oligomer użyto następnie jako składnik kompozycji stabilizującej według wynalazku. Strukturę oligomeru potwierdzono widmem IR:



Rys. 1. Widmo IR produktu reakcji benzoilooctanu etylu z etylenodiaminą, przedstawione w odniesieniu do substratów. Stosowane oznaczenia:

- produkt reakcji benzoilooctanu etylu z etylenodiaminą
- etylenodiamina
- benzoilooctan etylu

PRZYKŁAD A2

Do mieszalnika mechanicznego wprowadzono 100 g stearynianu cynku, 400 g stearynianu wapnia i 30 g oligomeru otrzymanego w reakcji etylenodiaminy z benzoilooctanem etylu, następnie intensywnie mieszano przez 2 minuty otrzymując kompozycję stabilizującą do zastosowania w stabilizacji PVC.

PRZYKŁAD A3

Do mieszalnika mechanicznego wprowadzono 100 g stearynianu cynku, 400 g stearynianu wapnia i 75 g oligomeru otrzymanego w reakcji etylenodiaminy z benzoilooctanem etylu, następnie intensywnie mieszano przez 2 minuty otrzymując kompozycję stabilizującą do zastosowania w stabilizacji PVC.

PRZYKŁAD A4

Do mieszalnika mechanicznego wprowadzono 100 g stearynianu cynku, 200 g stearynianu wapnia i 30 g oligomeru otrzymanego w reakcji etylenodiaminy z benzoilooctanem etylu, następnie intensywnie mieszano przez 2 minuty otrzymując kompozycję stabilizującą do zastosowania w stabilizacji PVC.

PRZYKŁAD A5

Do mieszalnika mechanicznego wprowadzono 100 g stearynianu cynku, 600 g stearynianu wapnia i 100 g oligomeru otrzymanego w reakcji etylenodiaminy z benzoilooctanem etylu, następnie intensywnie mieszano przez 2 minuty otrzymując kompozycję stabilizującą do zastosowania w stabilizacji PVC.

PRZYKŁAD A6

Mieszano 100 g PVC oraz 5,05 g mieszaniny stabilizującej przygotowanej zgodnie z opisem według Przykładu A2 oraz 0,5 g kwasu stearynowego. Następnie z otrzymanej mieszaniny walcowano „skórki” o grubości 1 mm, z których wykrawano krążki. Czas degradacji PVC w temperaturze 180°C wynosił 30 minut.

PRZYKŁAD A7

Mieszano 100 g PVC oraz 4,0 g mieszaniny stabilizującej przygotowanej zgodnie z opisem wg przykładu A3 oraz 0,5 g kwasu stearynowego. Następnie z otrzymanej mieszaniny walcowano „skórki” o grubości 1 mm, z których wykrawano krążki. Czas degradacji PVC w temperaturze 180°C wynosił 25 minut.

PRZYKŁAD A8

Mieszano 100 g PVC oraz 5,0 g mieszaniny stabilizującej przygotowanej zgodnie z opisem wg przykładu A4 oraz 0,5 g kwasu stearynowego. Następnie z otrzymanej mieszaniny walcowano „skórki” o grubości 1 mm, z których wykrawano krążki. Czas degradacji PVC w temperaturze 180°C wynosił 30 minut.

PRZYKŁAD A9

Mieszano 100 g PVC oraz 4,0 g mieszaniny stabilizującej przygotowanej zgodnie z opisem wg przykładu A5 oraz 0,5 g kwasu stearynowego. Następnie z otrzymanej mieszaniny walcowano „skórki” o grubości 1 mm, z których wykrawano krążki. Czas degradacji PVC w temperaturze 180°C wynosił 25 minut.

Opracowana kompozycja stabilizująca termicznie do polimerów zawierających chlor nadaje stabilność termiczną polimerom winylowym, w tym PVC, którą określano metodą krążkową (wystarczającą do stosowania dla PVC przetwarzanego standardowymi metodami). Stwierdzono, że kompozycja według wynalazku nie pogarsza właściwości mechanicznych modyfikowanego produktu, a przy tym pozwala na zmniejszenie ilości soli cynku w gotowym wyrobie, co bezpośrednio przyczynia się do zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska odpadami zawierającymi ten metal (po upływie okresu przydatności wyrobu).

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja termicznie stabilizująca do zawierających chlorowiec polimerów winylowych, w szczególności do poli(chlorku winylu) (PVC), zawierająca sole wapnia oraz sole cynku wyższych nasyconych kwasów tłuszczowych, **znamienna tym**, że stanowi mieszaninę, która oprócz soli wapnia oraz soli cynku wyższych nasyconych kwasów tłuszczowych, w szczególności stearynianów, zawiera dodatek w postaci oligomeru będącego produktem reakcji benzoilooctanu etylu z etylenodiaminą, przy czym ilość stearynianu wapnia oraz oligomeru, w przeliczeniu na 100 części wagowych stearynianu cynku, wynosi odpowiednio: od 100 do 600 części wagowych stearynianu wapnia oraz od 30 do 100 części wagowych oligomeru.
2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera stearynian wapnia w ilości od 300 do 500 części wagowych.
3. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera oligomer w ilości od 45 do 80 części wagowych.
4. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że oligomer stanowiący produkt reakcji benzoilooctanu etylu z etylenodiaminą otrzymywany jest z mieszanki stechiometrycznej obu reagentów w reakcji prowadzonej w rozpuszczalniku organicznym w podwyższonej temperaturze.
5. Kompozycja według zastrz. 4, **znamienna tym**, że oligomer jest produktem reakcji, w której mieszaninę benzoilooctanu etylu z etylenodiaminą ogrzewa się we wrzącym toluenie przez godzinę, a następnie, po oddestylowaniu wody, poddaje się destylacji azeotropowej w obecności gazu obojętnego i oddestylowuje toluen, korzystnie pod ciśnieniem 27 hPa.