



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208743

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 214/06

- (22) Přihlášeno 26 01 78
(21) (PV 534-78)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 27 01 77
(763185) a od 31 05 77 (801957)
Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 30 01 81
(45) Vydáno 15 09 84

- (72) Autor vynálezu GOSWAMI JAGADISH CHANDRA a QUERIDO ROBERT, NEW YORK (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT, CONNECTICUT (Sp. st. a.)

(54) Způsob výroby vnitřně měkčeného vinylchloridového kopolymeru

1

Vynález se týká způsobu výroby vnitřně měkčeného kopolymeru vinylchloridu, alkylakrylátu a vinylfosfonátu.

V současné době se běžně používají vnější změkčovadla homopolymerů a kopolymerů vinylchloridu za účelem získání produktů o požadovaném stupni flexibility pro daný účel. Toto vnější změkčování však není zcela uspokojivé, poněvadž změkčovadlo má tendenci migrovat k povrchu a nakonec se ztrácí odpařením nebo extrakcí. V důsledku této ztráty vznikají problémy, jako je lepidlost povrchu, zamlžování ochranných štítů motorových vozidel a křehnutí vinylových fólií obsahujících daný polymer, které jsou používány například na záclony sprchových koutů, dětské kalhotky, vinylové potahy sedadel apod. Proto byly navrženy různé možnosti "vnitřního změkčování" polymerů vinylchloridu, kde je změkčovací účinek vyvoláván jedním nebo více komonomery, ze kterých se spolu s vinylchloridem vytváří polymer.

Použití kopolymerů vinylového monomeru a polymerovatelného polyesteru, například akrylátu nebo vinylesteru polyesteru alifatické hydroxykarboxylové kyseliny, bylo navrženo v patentu USA č. 3 640 927. Vnitřně změkčovaný, dvousložkový kopolymer vinylchloridu, obsahující asi 75 až asi 95 % vinylchloridu a asi 25 až asi 5 % esteru nenasycené mono- nebo polykarboxylové kyseliny, například C₆-C₁₂-alkylmaleátu, fumarátu nebo akrylátu, byl popsán v patentu USA č. 3 544 661. Čtyřsložkový polymer, obsahující vinylchlorid, dialkylmaleát nebo -fumarát, alkylester akrylové nebo metakrylové kyseliny a monohydrogenmonoalkylmaleát nebo -fumarát, byl navržen v patentu USA č. 3 196 133 pro použití jako rozpouštědlová nátěrová hmota jak s dobrou přilnavostí, tak s dobrou flexibilitou. Je rovněž popsán vnitřně měkčený kopolymer vinylchloridu, C₁-C₁₀-alkylakrylátu a C₈-C₂₂-dialkylmaleátu nebo -fumarátu.

Dvousložkové kopolymery vinylchloridu a takových akrylátů, jako je 2-etylhexylakrylát,

208743

kteřé jsou navrhovány v některých částech patentu USA č. 3 544 661, vytvářejí heterogenní pryskyřičné směsi, které nemají žádané zpracovatelské vlastnosti flexibilních vinylových filmů podle tohoto vynálezu.

Je známa řada dvousložkových kopolymerů vinylchlorid/vinylfosfonát, které nemohou být označeny jako vnitřně měkčené kopolymery (patenty USA č. 3 691 127, 3 792 113 a 3 819 770), poněvadž kopolymerace pouze vinylchloridu a bis(hydrokarbyl)vinylfosfonátu, například bis-(beta-chloretyl)vinylfosfonátu, vede ke vzniku pryskyřice, která poskytuje tvrdý, relativně neflexibilní film vyžadující vnější změkčování. Až dosud nebylo zveřejněno, že kopolymer vinylchlorid/akrylát/vinylfosfonát, který je předmětem tohoto vynálezu, bude mít jak flexibilní charakteristiky, tak zpracovatelské vlastnosti v mnoha ohledech ekvivalentní zevně měkčenému polyvinylchloridu, aniž by bylo nutno přidávat podstatné množství vnějšího změkčovačů. Proti očekávání napomáhá bis(hydrokarbyl)vinylfosfonátový monomer k získání menší heterogenity terpolymeru ve vzhledu i ve výsledných vlastnostech, než kdyby byly jako komonomery použity pouze vinylchlorid a alkylakrylát, jak bylo navrženo v některých patentech. Kopolymer má rovněž nižší tvorbu dýmu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby vnitřně měkčeného vinylchloridového kopolymeru, jehož podstata spočívá v tom, že se směs

- 50 až 85 % hmotnostních vinylchloridu,
- 3 až 47 % hmotnostních C_6 - C_{10} -alkylakrylátu a
- 3 až 47 % hmotnostních bis(C_1 - C_8 -alkyl- nebo C_1 - C_8 -halogenalkyl)vinylfosfonátu

polymeruje při teplotě 35 až 75 °C po dobu 2 až 12 hodin.

Kopolymer se vyrábí s použitím běžných technik suspenzní, emulzní, blokové a roztokové polymerace a může být použit pro stejné aplikace jako zevně měkčený polyvinylchlorid, například jako materiál pro vinylové fólie, vinylové izolace drátů a kabelů, jako vinylové podlahoviny a jako sáčky a trubice zařízení pro transfúzi krve.

Proti očekávání bylo zjištěno, že flexibilní vinylové fólie připravené z vnitřně měkčeného polymeru vinylchloridu bez použití vnějších změkčovačů vykazuje Clash-Bergovu hodnotu asi 0 °C nebo nižší, výhodně asi -15 °C nebo nižší, a pevnost v tahu při přetržení alespoň asi 6 MPa nebo vyšší, výhodně asi 8,5 MPa nebo vyšší. Tento vnitřně měkčený polymer může být vyroben běžnými postupy emulzní, suspenzní, blokové a roztokové polymerace s použitím tříložkové monomerní násady, která obsahuje určitá množství vinylchloridu, C_6 - C_{10} -alkylakrylátu a vinylfosfonátu.

Pro přípravu nových polymerů podle vynálezu je výhodné použít bis(beta-chloretyl)vinylfosfonátu, poněvadž tento monomer je obchodně dostupný, a je levnější než kterýkoli jiný bis(hydrokarbyl)vinylfosfonát. Bis(2-etylhexyl)vinylfosfonát je rovněž výhodný, poněvadž poskytuje produkt s velmi žádoucími fyzikálními vlastnostmi, jako je dobrá flexibilita za nízkých teplot.

Jako C_6 - C_{10} -alkylakryláty, použitelné podle vynálezu, lze jmenovat n-hexylakrylát, cyklohexylakrylát, n-oktylakrylát, 2-etylhexylakrylát a jejich směsi. Výhodné jsou C_8 - C_{10} -alkylakryláty, zvláště s rozvětvenými alkylovými skupinami, například 2-etylhexylakrylát, neboť rozvětvené alkylové skupiny poskytují lepší fyzikální vlastnosti výsledné pryskyřice.

Je-li to žádoucí, je možno použít směsí odpovídajících alkylakrylátů a vinylfosfonátů.

Jedním z výhodných kopolymerů z hlediska ceny a vlastností je terpolymer obsahující 55 až 80 % hmotnostních vinylchloridu kopolymerovaného s 10 až 35 % hmotnostních C_6 - C_{10} -alkylakrylátu a 5 až 25 % hmotnostních bis- $(C_2$ - C_8 -alkyl)- nebo $(C_1$ - C_8 -halogenalkyl)vinylfosfonátu. Jeden z terpolymerů použitelný pro výrobu filmů s tvrdostí Shore "A" asi 60 až

asi 72 obsahuje 56 až 58 % hmotnostních vinylchloridu, 29 až 31 % hmotnostních 2-ethylhexylakrylátu a 11 až 13 % hmotnostních vinylfosfonátu, například bis(beta-chloretyl)vinylfosfonátu nebo bis(2-ethylhexyl)vinylfosfonátu. Pro tvrdší film o tvrdosti Shore "A" asi 80 až asi 90 je třeba vyššího obsahu vinylchloridu. Toho se snadno dosáhne zvýšením množství vinylchloridu a současným odpovídajícím snížením obsahu akrylátu a vinylfosfonátu. Například terpolymer s tvrdostí Shore "A" asi 85 až asi 95 může obsahovat 73 až 75 % hmotnostních vinylchloridu, 17 až 19 % hmotnostních C_6-C_{10} -alkylakrylátu, například 2-ethylhexylakrylátu a 7 až 9 % hmotnostních vinylfosfonátu, například bis(beta-chloretyl)vinylfosfonátu.

Kopolymer podle vynálezu se může vyrábět běžnými postupy blokové, emulzní, suspenzní a roztokové polymerace. Výhodná je suspenzní polymerace, neboť při ní odpadají problémy s izolací produktu z latexu, které mohou nastat u emulzní polymerace, ve srovnání s blokovou polymerací se reakční teplo odvádí snadněji a není nutno regenerovat rozpouštědlo jako při roztokové polymeraci.

Reakční směsi pro suspenzní polymeraci obsahují asi 20 až asi 45 % hmotnostních, vztaženo na množství vody, výše jmenovaných monomerů ve vodném reakčním prostředí. Dále obsahují asi 0,05 až asi 5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost monomerů, suspenzního činidla, jako je metylcelulóza, hydroxypropylmethylcelulóza, želatina apod., asi 0,005 až asi 1 % hmotnostní, vztaženo na množství monomeru, alespoň jednoho iniciátoru, rozpustného v monomeru, jako je azobisisobutyronitril, lauroylperoxid, benzoylperoxid nebo isopropylperoxydikarbonát. Polymerační reakce se provádí zahříváním suspenze obsahující uvedené složky na teplotu asi 35 až asi 75 °C po dobu asi 2 až asi 12 za míchání v celém průběhu reakce. Jak je známo, při použití více aktivnějších z uvedených iniciátorů bude třeba použít buď nižší teploty nebo kratší reakční doby nebo obou, zatímco použití méně aktivních iniciátorů bude vyžadovat energičtější reakční podmínky. Je-li to žádoucí, lze molekulovou hmotnost polymerů regulovat přidávkou přenášedle řetězce během polymerace. Účinné množství činí obvykle asi 0,01 až asi 0,1 % z hmotnosti monomerů. Mezi příklady přenášedlů řetězce patří chlorované uhlovodíky, například tetrachloretan, trichloretan a chlorid uhličitý a merkaptany vzorce RSH, kde R je alkylová skupina, například C_1-C_{12} -alkyl, jako je butyl nebo dodecyl.

Má-li se použít emulzní polymerace, nahradí se výše uvedené suspenzní činidlo asi 0,2 až asi 2 % hmotnostními emulgátory, jako je natriumlaurylsulfát, kaliumstearát, alkylbenzen-sulfonát, amoniumpolysulfosukcinát apod. a iniciátor rozpustný v monomeru se nahradí asi 0,1 až asi 1 % hmotnostním iniciátorem rozpustným ve vodě, jako je persulfát, perborát nebo peracetát amonný, peroxidy močoviny, peroxid vodíku, terc.butylhydroperoxid apod. Je-li to žádoucí, je jako iniciátoru rovněž možno použít redukčně oxidačního iniciačního systému, jako je persíran amonný a kyselý siřičitan sodný nebo peroxid vodíku a askorbová kyselina. Polymerace se provádí při podobných teplotách a při podobné reakční době jako suspenzní polymerace.

Použije-li se blokové polymerace, pak se monomery polymerují v přítomnosti výše uvedených množství katalyzátorů rozpustných v monomeru za stejné teploty a doby, jak je popsáno výše pro suspenzní a emulzní polymeraci.

Použije-li se roztokové polymerace, pak se monomery polymerují v přítomnosti alespoň jednoho inertního organického rozpouštědla, jako je butan, pentan, oktan, benzen, toluen, cyklohexanon, aceton, isopropylalkohol, tetrahydrofuran apod. Zvolený iniciátor by měl být rozpustný v reakčním prostředí. Kopolymer může buď zůstat rozpuštěn v rozpouštědle na konci polymerace, nebo se může vysrážet z kapalně fáze během polymerace. V prvním případě lze produkt získat odpařením rozpouštědla nebo vysrážením roztoku polymeru nerozpouštědlem pro produkt. Lze použít stejných reakčních podmínek jako při suspenzní a emulzní polymeraci.

Konečný produkt podle tohoto vynálezu může obsahovat, je-li to žádoucí, různé další přísady, které jsou kompatibilní se získaným kopolymerem a které neovlivňují nepříznivě vlastnosti produktu. Mezi tyto přísady patří stabilizátory vůči působení tepla a světla,

stabilizátory vůči působení ultrafialového světla, pigmenty, plniva, barviva a další přísady odborníkům známé. Vhodný výčet možných přísad, podle kterého může odborník učinit výběr příslušné přísady, je-li žádoucí, je uveden v Modern Plastics Encyclopedia, sv. 51, č. 10A například na str. 735 až 754.

Následující příklady zobrazují některá výhodná provedení tohoto vynálezu.

Příklad 1

Tento příklad ilustruje zobecněný postup použitý pro přípravu vnitřně měkčené pryskyřice podle tohoto vynálezu suspenzní polymerací.

Použije se následujících složek. Všechna množství jsou udána ve hmotnostních dílech.

Složka	Množství
vinylchlorid jako monomer	100,0
2-ethylhexylakrylát	46,5
bis(beta-chloretyl)vinylfosfonát hydroxypropylmetylcelulóza jako suspenzní činidlo ("Methocel" K-35, Dow Chemical Co.)	0,23
20 hm. % isopropylperoxydikarbonát v heptanu	0,54
deionizovaná voda	423,0

K polymeraci vinylchloridu s akrylátem a vinylfosfonátem se použije tohoto postupu:

1. Suspenzní činidlo se rozpustí v části deionizované vody a nasadí se do reaktoru spolu se zbyvajícím podílem deionizované vody. Směs se krátce míchá a přidá se iniciátor tvořený směsí peroxydikarbonát/heptan.

2. Přidá se akrylát a vinylfosfonát jako monomery.

3. Reaktor se uzavře, asi na 10 minut se připojí na vakuum (přibližně 78 až 85 kPa) pro odstranění vzduchu z reaktoru a ke zrušení vakua se přidá pára monomerního vinylchloridu. Popsaná operace se jednou opakuje a do reaktoru se nasadí vinylchlorid.

4. Míchadlo se nastaví na frekvenci otáček 496 min^{-1} a reaktor se zahřívá na 50°C , dokud tlak v reaktoru neklesne o 412 kPa z maximální hodnoty, zaznamenané v blízkosti začátku reakce.

5. Reaktor se profukuje dusíkem rychlostí $70,7 \text{ cm}^3/\text{s}$ (reaktor o objemu 44 litrů) po dobu 1 h pro odstranění zbylého monomeru z produktu.

6. Reaktor se nechá vychladnout a částice polymeru se získají odstředěním. Částice se vysuší v sušárně s fluidním ložem s použitím vzduchu při 30°C .

7. Vysušený polymer se nechá projít Fitzovým mlýnem a prosije se sítí 30 mesh.

Popsaný postup byl opakován třikrát. Získané polymery obsahovaly asi 57,4 až asi 57,7 % hmotnostních vinylchloridu, asi 29,7 až asi 31,5 % hmotnostních 2-ethylhexylakrylátu a asi 11,1 až asi 12,6 % hmotnostních bis(beta-chloretyl)vinylfosfonátu a měly relativní viskozitu asi 2,74 až asi 3,07, měřeno jako 1 % (hm.) roztok kopolymeru v cyklohexanonu. Poměr monome-

rů ve výchozí směsi činil v každém případě 60/28/12 % hmotnostních. Rozdíly byly způsobeny menšími nekontrolovatelnými obměnami výše popsaných reakčních podmínek.

Příklad 2

Tento příklad uvádí fyzikální vlastnosti série formulací pro přípravu filmů, sestavených s použitím kopolymeru podle tohoto vynálezu. Zkušební vzorky se připraví takto:

Vzorky 1 až 3

Pro každý vzorek se sestaví formulace pro lisování filmů smísením dále uvedených složek v uvedených množstvích:

Složka	Množství (g)		
	1	2	3
kopolymer podle vynálezu ^{x)}	255	255	255
chlorovaný polyetylen	45	45	45
epoxidovaný oktyltallát	15	15	15
kapalný baryum-kaadmiový stabilizátor	9	9	9
stearát vápenatý jako mazivo	3	3	3
stearová kyselina jako mazivo	3	3	3
uhlíčitán vápenatý jako plnivo	90	90	90
kysličník titaničitý jako pigment	12	12	12
akrylický pomocný produkt ("K-175" fy Rohm and Haas Co.)	15	-	-
etylenbisstearamid jako mazivo ("Lubrol EA" fy I. C. I. Organics, Inc.)	3	3	-
bisstearamid jako mazivo ("Advawax 240" fy Cincinnati Milacron)	-	-	3

Poznámka: ^{x)} pro vzorek 1 se použije kopolymer vinylchlorid (VC)/2-ethylhexylakrylát (EHA)/-bis(beta-chloretylvinylfosfonát (BB) v poměru 57,4/31,5/11,1 o relativní viskozitě 2,78. Pro vzorek 2 se použije kopolymer v poměru 57,6/30,9/11,5 o relativní viskozitě 3,07 a pro vzorek 3 se použije kopolymer v poměru 57,7/29,7/12,6 o relativní viskozitě asi 2,8.

Výše uvedené složky se ručně smísí a pak se hnětou na dvouválcovém stroji, při teplotě válců 154 °C a 157 °C pro vzorek 1 a 157 a 160 °C pro vzorky 2 a 3. Po asi 7 minutách hnětení na dvouválcovém stroji se materiál lisuje při teplotě 160 °C na film o tloušťce asi 0,09 cm až asi 0,12 cm za účelem měření fyzikálních vlastností podle různých standardních postupů.

Vzorky # až 7

Formulace pro lisování filmů se sestaví z těchto složek:

Složka	M n o ž s t v í (g)			
	4	5	6	7
kopolymer podle vynálezu ^{x)}	300	300	300	300
epoxidovaný sójový olej	15	-	15	-
epoxidovaný oktyltallát	-	15	-	15
baryum-kadmiový stabilizátor (kap.)	9	9	9	9
stearát vápenatý	3	3	3	3
stearová kyselina	3	3	3	3
bisstearamid jako mazivo	3	-	-	-
etylenbisstearamid jako mazivo	-	3	3	3

Poznámka: ^{x)} ve vzorcích 4 a 5 se použije stejného kopolymeru jako ve vzorku 1 a ve vzorcích 6 a 7 se použije stejného kopolymeru jako ve vzorku 2.

Podmínky hnětení jsou u vzorků 4 a 5 stejné jako u vzorku 1 a podmínky pro vzorky 6 a 7 jsou stejné jako u vzorku 2 a 3.

Vzorky 8 až 11

Formulace pro lisování filmů se sestaví z těchto složek:

Složka	M n o ž s t v í (g)			
	8	9	10	11
kopolymer podle vynálezu ^{x)}	255	255	255	150
chlorovaný polyetylen	45	45	75	150
epoxidovaný oktyltallát	15	15	15	15
baryum-kadmiový stabilizátor (kap.)	9	9	9	9
stearát vápenatý	3	3	3	3
stearová kyselina	3	3	3	3
uhlíčitan vápenatý	90	90	90	90
kysličník titaničitý	12	12	12	12
tavený kysl. křemičitý (Cab-O-Sil)	3	-	3	3
etylenbisstearamid jako mazivo	3	3	-	-
bisstearamid jako mazivo	-	-	3	3

Poznámka: ^{x)} pro vzorek 8 se použije stejný kopolymer jako u vzorku 1, pro vzorky 9 až 11 stejný kopolymer jako u vzorku 2.

Vzorek 8 se hněte stejným způsobem jako vzorek 1, vzorky 9 až 11 stejným způsobem jako vzorky 2 a 3.

Vzorky 12 až 13

Formulace pro lisování filmů se sestaví z těchto složek:

Složka	Množství (g)	
	12	13
kopolymer podle vynálezu ^{X)}	150	150
epoxidovaný sójový olej	7,5	7,5
uhlíčitan vápenatý	45	45
kysličník titaničitý	6	6
stearát vápenatý	1,5	1,5
stearová kyselina	1,5	1,5
bisstearamid jako mazivo	1,5	1,5

Poznámka: X) sestává ze 150 g směsi vzniklé smísením 1 970 g kopolymeru použitého u vzorku 1, 3 988 g kopolymeru použitého u vzorku 2 a 5 080 g kopolymeru použitého u vzorku 3.

Vzorky se hnětou postupem použitým pro vzorek 1, pro vzorek 12 se použije válců o teplotě 154/157 °C, pro vzorek 13 válců o teplotě 138/140,5 °C.

V tabulce I jsou uvedeny fyzikální vlastnosti popsanych 13 vzorků.

Vlastnost	Č í s l o v z o r k u						
	1	2	3	4	5	6	7
Clash-Bergova teplota (°C) ¹⁾	-27	-30	-28	-23	-28	-28	-37
tvrdost Shore "A" ²⁾	67	69	64	65	61	68	58
pevnost v tahu při přetržení (MPa) ³⁾	7,08	7,93	6,21	11,33	9,59	10,45	8,98
modul při 100% (MPa) ⁴⁾	4,36	4,71	3,71	6,41	4,58	5,46	4,84
prodloužení při přetržení (%) ⁵⁾	269	257	279	229	271	231	219
Gravesova pevnost v roztržení (Mgs-2) ⁶⁾	1,99	2,32	1,97	2,40	1,92	2,44	1,80
chybový modul pružnosti (MPa) ⁷⁾	5,31	8,00	4,90	5,38	4,34	8,27	3,72
stálost vůči hexanu ⁸⁾	-	4,6	5,5	-	6,9	6,8	6,6
stálost vůči perchloretylenu ⁹⁾	-	4,5	7,3	-	8,6	5,0	6,4
ztráta hmotnosti tiskáním (%) ¹⁰⁾	-	1,0	1,7	1,5	1,8	1,8	1,6

pokračování tabulky I

Vlastnost	Č í s l o v z o r k u					
	8	9	10	11	12	13
Clash-Bergova teplota (°C) ¹⁾	-30	-30	-29	-31	-	-
tvrdost Shore "A" ²⁾	58	69	65	62	76	76
pevnost v tahu při přetržení (MPa) ³⁾	7,87	7,93	6,14	6,09	10,36	10,42
modul při 100% (MPa) ⁴⁾	3,55	4,71	3,51	2,59	6,87	7,10
prodloužení při přetržení (%) ⁵⁾	311	257	309	523	203	201
Gravesova pevnost v roztržení (Mgs ⁻²) ⁶⁾	1,94	2,32	2,26	2,78	2,59	2,42
chybový modul pružnosti (MPa) ⁷⁾	3,92	8,00	7,73	7,31	14,50	13,80
stálost vůči hexanu ⁸⁾	-	4,6	6,0	6,0	-	-
stálost vůči perchloretylenu ⁹⁾	-	4,5	9,3	8,6	-	-
ztráta hmotnosti tčkáním (%) ¹⁰⁾	-	1,0	1,6	1,3	-	-

Vysvětlivky:

- 1) teplota, při které je zdánlivý modul pružnosti vzorku 930,74 MPa. Odpovídá konci flexibility vzorku, jak je definována Clashen a Bergem v jejich pracích, týkajících se flexibility za nízkých teplot. Tuto teplotu lze stanovit podle ASTM D 1 043,
- 2) měření tvrdosti vtláčováním, prováděné na tvrdoměru Shore "A" po době 10 s (zkušební metoda ASTM č. D-2 240). Zařízení sestává z vtláčovacího hrotu s pružinovým zatížením 822 gramů, vycházejícího z otvoru na spodní straně lisu. Přístroj má stupnici, ukazující stupeň penetrace do plastické hmoty za přední částí spodní strany. Stupnice sahá od 0 (pro penetraci 0,254 cm) do 100 (pro nulovou penetraci),
- 3) maximální napětí v tahu, které vydrží vzorek pryskyřice při zkoušce tahem (ASTM D-882). Výsledek je vyjádřen jako tlak v MPa, tedy jako síla působící spíše na plochu původního vzorku v okamžiku přetržení než na zmenšenou plochu po přetržení,
- 4) pevnost v tahu, potřebná k prodloužení vzorku o 100 % oproti původní délce (ASTM D-822),
- 5) prodloužení znamená při zkoušce tahem přírůstek délky vzorku v okamžiku, než dojde k přetržení (ASTM D-882). Prodloužení v procentech se získá jako podíl přírůstku vzdálenosti mezi dvěma značkami na měřidle při přetržení a jejich původní vzdálenosti, násobený 100,
- 6) pevnost v roztržení se stanovuje Gravesovou zkouškou (ASTM) s použitím vzorků o tloušťce 0,10 až 0,127 cm. Hodnota se uvádí v Mgs⁻² jako síla na jednotku délky,
- 7) poměr napětí (jmenovitého) k odpovídající deformaci pod mezí úměrnosti materiálu (ASTM-790). Vyjadřuje se jako síla na jednotku plochy.
- 8) měřeno při teplotě místnosti po době 24 h. Filmy se ponechají v hexanu při teplotě místnosti po dobu 24 h, pak se suší v sušárně s přídavkem vzduchu při 50 °C po dobu 3 až 4 h. Čísla udávají procenta hmotnostní ztráty extrahovatelných podílů filmu. Žádoucí jsou nižší čísla,
- 9) měřeno při teplotě místnosti po době 1 h. Filmy se ponechají v perchloretylenu po dobu 1 h, pak se suší v sušárně s přívodem vzduchu při 50 °C po dobu 5 h. Čísla udávají procenta hmotnostní ztráty extrahovatelných podílů filmů. Žádoucí jsou nižší čísla,
- 10) filmy se umístí do nádoby obsahující aktivní uhlí a zahřívají na 90 °C po dobu 24 h. Těkavé materiály jsou absorbovány uhlím. Čísla představují procenta ztráty hmotnosti filmu tčkáním. Žádoucí jsou nižší čísla.

Vzorky 1 až 3, což jsou vnitřně měkčené pryskyřice podle vynálezu, mají dosti podobné fyzikální vlastnosti. Pryskyřice č. 3 je poněkud měkčí než první dvě pryskyřice.

Vzorky 4 až 7 ukazují, jaký vliv má přídavek dvou epoxidových stabilizátorů na pryskyřici č. 1 a 2. Epoxidovaný oktyltallát snižuje při koncentraci 5 dílů, vztaženo na 100 dílů pryskyřice, flexibilitu při nízkých teplotách o asi 5 až 7 °C oproti epoxidovanému sójovému oleji. Použití tallátu však ovlivňuje fyzikální vlastnosti, například snižuje tvrdost filmu a také pevnost v tahu a v roztržení. Přítomnost těchto epoxidových stabilizátorů zvyšuje jak světelnou, tak tepelnou stabilitu pryskyřice.

Vzorky 8 až 11 ukazují vliv přídavku chlorovaného polyetyleny k pryskyřici ve srovnání se vzorkem 5. Obecně přídavek pouhých 15 % hmotnostních chlorovaného polyetyleny zlepšuje prodloužení pouze s nepatrným zhoršením dalších žádoucích vlastností.

Vzorky 12 a 13 zobrazují fyzikální vlastnosti vnitřně měkčené pryskyřice podle tohoto vynálezu zpracovávané při dvou různých teplotách. Vlastnosti jsou v podstatě stejné, což odborníkovi umožňuje použít nižší teploty.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje tepelnou stabilitu různých vnitřně měkčených pryskyřic, vyrobených podle vynálezu, při hnětení.

Pro každý vzorek se sestaví formulace pro lisování filmů z následujících složek:

Složka	Množství (g)				
	1	2	3	4	5
kopolymer podle vynálezu ^{x)}	170	85	85	170	170
chlorovaný polyetylen	30	15	15	30	30
epoxidovaný oktyltallát	10	5	5	10	10
baryum-kadmiový stabilizátor (kap.)	6	-	-	6	6
stearát vápenatý	2	1	1	2	2
stearová kyselina	2	1	1	2	2
uhličitan vápenatý	60	30	30	60	60
kysličník titaničitý	8	4	4	8	8
bisstearamid jako mazivo	2	1	1	2	2
baryum-kadmium-zinkový stabilizátor	-	3	3	-	-
fosfit jako chelátotvorné činidlo ("Mark C" fy Argus Chemical)	-	1	1	-	2

Poznámka: ^{x)} pro vzorky 1 až 3 se použije stejný kopolymer, jaký byl použit u vzorků 12 a 13 v příkladu 2. Pro vzorek 4 se použije stejný kopolymer jako u vzorku 1 v příkladu 2. Pro vzorek 5 se použije kopolymer 59 VC/28EHA/12 BB s relativní viskozitou asi 2,86.

V tabulce II je uvedena provozní teplota dvouválcového hnětacího stroje, typ použitého stabilizačního systému a poznámky týkající se vzhledu filmu.

T a b u l k a

Číslo vzorku	Provozní teplota ¹⁾	Stabilizační systém ²⁾	Poznámky
1	121/124 °C	Ba-Cd epoxidový stabilizátor (st.) 3 % 5 %	po 160 min zpracování nedochází v podstatě k žádné změně barvy filmu ve srovnání s původním filmem po 10 min
2	138/141 °C	Ba-Cd-Zn epoxidový st. fosfit jako chelátotvorné činidlo 3 % 5 % 1 %	po 160 min zpracování nedochází v podstatě k žádné změně barvy filmu ve srovnání s původním filmem po 10 min
3	157/160 °C	Ba-Cd-Zn epoxidový st. fosfit jako chelátotvorné činidlo 3 % 5 % 1 %	po asi 90 min povrch filmu zdrsni a vyvine se velmi světlé žluté zbarvení
4	157/160 °C	Ba-Cd epoxidový st. 3 % 5 %	po asi 80 min povrch filmu zdrsni a dojde k slabému vývoji žlutého zbarvení
5	157/160 °C	Ba-Cd epoxidový st. fosfit jako chelátotvorné činidlo 3 % 5 % 1 %	po asi 90 min povrch filmu zdrsni a dojde k slabému vývoji žlutého zbarvení

Vysvětlivky:

- 1) hnětení se provádí na dvouválcovém stroji nastaveném na pracovní teplotu, jejíž hodnota je uvedena v tabulce II. Teplota před lomící čarou se týká předního válce, teplota za lomící čarou se týká zadního válce.
- 2) Ba-Cd a Ba-Cd-Zn představují baryum-kadmiový a baryum-kadmium-zinkový tepelný stabilizátor. Jako epoxidové stabilizátory se použije epoxidovaný sójový olej a epoxidovaný oktyltalát. Chelátotvorný fosfit je obchodně dostupný pod zn. "Mark C" fy Argus Chemical Co. Všechna procenta se vztahují na 100 % hmotnosti pryskyřice.

P ř í k l a d 4

Tento příklad uvádí výsledky zkoušek měření dýmu, prováděných v komerční komoře pro měření hustoty dýmu zkonstruované podle modelu vyvinutého skupinou pro výzkum hoření Národního úřadu pro normy USA (viz D. Gross, J. J. Loftus a A. F. Robertson, ASTM Special Technical Publication 422, str. 166 až 204, 1969). Tato komora obsahuje radiační zdroj tepla vyzařující 2,5 W/cm² tepla při povrchu vzorku 7,62 cm x 7,62 cm, propan-vzduchový zapalovací hořáček a vertikální paprsek světla s fotonásobícím trubicovým detektorem a mikrofotometrem pro zaznamenávání úbytku světla v důsledku vývinu dýmu v komoře. Během dýmových zkoušek je komora těsně uzavřena za účelem zachycení produktů spalování a dýmu. Zkoušky se provádějí jak doutnáním (tabulka III), tak plamenem (tabulka IV). Hodnoty uvedené v závorce jsou z opakovaných pokusů.

T a b u l k a III

Popis vzorku	Přísada zpomalující hoření (%)	Hmotnost vzorku (%)	Dm = maximální specifická op- tická hustota ⁴⁾	Dm/Gm původního vzorku ⁵⁾	Dm/Gm ztráty hmot- nosti ⁶⁾	LKI ⁷⁾
PVC + 55 % dioktyl- ftalátu ¹⁾	žádná	2,1	126	60	140	21,4
PVC + 55 % dioktyl- ftalátu ¹⁾	Sb ₂ O ₃ (5)	2,5	140 (142)	56	128	27,1
vnitřně měkčená pryskyřice ²⁾	žádná	2,7 (2,9)	53 (52)	19 (18)	50 (36)	22,2
vnitřně měkčená pryskyřice ²⁾	Sb ₂ O ₃ (5)	3,0 (3,4)	37 (53)	12 (15)	29 (34)	28,4
vnitřně měkčená pryskyřice ³⁾	žádná	2,4 (2,7)	51 (52)	21 (19)	43 (41)	23,3
vnitřně měkčená pryskyřice ³⁾	Sb ₂ O ₃ (5)	2,5 (2,8)	40 (45)	16 (16)	32 (32)	28,6

T a b u l k a IV

Popis vzorku	Přísada zpomalující hoření (%)	Hmotnost vzorku (g)	Dm = maximální specifická op- tická hustota	Dm/Gm původního vzorku	Dm/Gm ztráty hmotnosti
PVC + 55 % dioktyl- ftalátu ¹⁾	žádná	1,9 (2,0)	117 (117)	61 (58)	105 (94)
PVC + 55 % dioktyl- ftalátu ¹⁾	Sb ₂ O ₃ (5)	2,5 (2,5)	195 (168)	78 (67)	135 (110)
vnitřně měkčená pryskyřice ²⁾	žádná	3,2 (2,7)	125 (124)	39 (46)	78 (83)
vnitřně měkčená pryskyřice ²⁾	Sb ₂ O ₃ (5)	3,4 (3,4)	138 (144)	40 (42)	73 (78)
vnitřně měkčená pryskyřice ³⁾	žádná	2,5 (2,2)	88 (99)	35 (45)	68 (82)
vnitřně měkčená pryskyřice ³⁾	Sb ₂ O ₃ (5)	2,9 (2,6)	110 (114)	37 (43)	81 (77)

Vysvětlivky:

- 1) jako polyvinylchloridová (PVC) pryskyřice se použije vysokomolekulární PVC pryskyřice, vyvinuté pro použití na kalandrované výrobky a obchodně dostupné pod zn. SCC-686 fy Stauffer Chemical Company, Plastics Division. Dioktylfthalát (vnější změkčovaadlo) je dostupný pod obchodním označením "6-10 Phthalate" fy Hatco Chemicals.
- 2) kopolymer podle tohoto vynálezu. Tento konkrétní vzorek obsahuje stejný kopolymer jako v příkladu 2, vzorky 12 a 13.
- 3) další provedení tohoto vynálezu. Tento konkrétní vzorek obsahuje kopolymer 63,4 VC/27,4 EHA/9,2 BB s relativní viskozitou 2,89.
- 4) maximální specifická optická hustota udává míru tvorby dýmu během zkoušky. Nižší čísla ukazují na menší úbytek světla vlivem dýmu a jsou žádoucí. Dm = 25 - slabý dým, 25 až 75 - mírný dým, 100 až 400 - hustý dým, 400 - velmi hustý dým.
- 5) korigovaná hodnota maximálního vývoje dýmu na jednotku vzorku. Žádoucí jsou nižší čísla.
- 6) tato hodnota představuje vývoj dýmu na jednotku hmotnosti materiálu spotřebovaného během procesu hoření. Žádoucí jsou opět nižší čísla.
- 7) zkratka pro limitní kyslíkový index, definovaný jako minimální molární procentický obsah O_2 ve směsi kyslík/dusík nutný k zachování hoření vertikálního zkušebního vzorku, zapáleného shora. Vyšší čísla ukazující na látku více zpomalující hoření.

Z analýzy údajů v tabulkách III a IV vyplývá, že při zkouškách doutnáním produkuje film z vnitřně měkčené pryskyřice podle tohoto vynálezu bez přísad zpomalujících hoření přibližně o 65 až 68 % méně dýmu ve srovnání s podobným zevně měkčeným filmem bez ohledu na to, jsou-li tyto údaje vztaheny na jednotku hmotnosti původního zkoušeného vzorku nebo jednotku hmotnosti původního vzorku spotřebovaného během zkoušky. Podobně opět při zkouškách doutnáním, vykazuje podobný film obsahující přísadu zpomalující hoření ještě lepší snížení dýmu (například 78 % snížení) ve srovnání se zevně měkčeným filmem obsahujícím podobnou přísadu zpomalující hoření. Při zkouškách hoření plamenem vykazují vnitřně měkčené filmy podle tohoto vynálezu opět nižší vývin dýmu ve srovnání se zevně měkčeným filmem, tj. přibližně o 30 % nižší u filmů bez přísad zpomalujících hoření a přibližně o 50 % nižší u filmů s přísadami zpomalujícími hoření.

P ř í k l a d 5

Tento příklad ilustruje zobecněný postup použitý pro přípravu vnitřně měkčené pryskyřice s vyšším obsahem vinylchloridu než u kopolymeru podle příkladu 1 a směsí tohoto kopolymeru s dalším vnitřně měkčeným polymerem.

Použije se následujících složek. Všechna množství jsou udána ve hmotnostních dílech:

Složka	Množství
vinylchlorid jako monomer (VCM)	23,08 kg
2-ethylhexylakrylát (2-EHA)	5,26 kg
bis(beta-chloretyl)vinylfosfonát (BB)	2,17 kg
metylcelulóza jako suspenzní činidlo ("Methocel" 1 242 fy Dow Chemical Co.)	30 g
v heptanu	85 g
deinizovaná voda	74,85 kg

K polymeraci vinylchloridu s akrylátem a vinylfosfonátem se použije tohoto postupu:

1. Suspenzní činidlo se rozpustí v části deionizované vody a nasadí se do reaktoru spolu se zbývajícím podílem deionizované vody. Směs se krátce míchá a přidá se iniciátor tvořený směsí peroxydikarbonát/heptan.
2. Přidá se akrylát a vinylfosfonát jako monomery.
3. Reaktor se uzavře, asi na 10 minut se připojí na vakuum (přibližně 78 až 85 kPa) pro odstranění vzduchu z reaktoru a ke zrušení vakua se přidá pára monomerního vinylchloridu. Popsaná operace se jednou opakuje a do reaktoru se nasadí monomerní vinylchlorid.
4. Míchadlo se nastaví na rychlost 351 min^{-1} a reaktor se zahřívá na 50°C , dokud tlak v reaktoru neklesne o 412 kPa z maximální hodnoty zaznamenané v blízkosti začátku reakce.
5. Reaktor se profukuje dusíkem rychlostí $70,7 \text{ cm}^3/\text{s}$ (reaktor o objemu 44 litrů) po dobu 1 h pro odstranění zbylého monomeru z produktu.
6. Reaktor se nechá vychladnout a částice polymeru se získají odstředěním. Částice se vysuší v sušárně s fluidním ložem s použitím vzduchu při 30°C .
7. Vysušený polymer se mele ve Fitzově mlýnu a prosije se sítí 30 mesh.

Pryskyřice, která byla vyrobena z výchozí kompozice 76 % VC/17,3 % 2-EHA/6,7 % BB, měla složení 73,6 % VC/18,2 % 2-EHA/8,2 % BB a relativní viskozitu 2,72, měřeno při 25°C jako 1 % hmotnostně roztok kopolymeru v cyklohexanonu.

Tato pryskyřice a její kombinace s pryskyřicí o složení 57,4 % VC/31,5 % 2-EHA/11,1 % BB z příkladu 2 (vzorky 12 až 13) se zpracují na kompozici pro výrobu filmů smísením těchto složek v následujícím množství:

Složka	Množství (g)		
	1	2	3
kopolymer z příkladu 2 (vzorky 12 až 13)	-	70	60
kopolymer z příkladu 5	100	30	40
epoxidovaný sójový olej	5	5	5
baryum-kadmiový kapalný stabilizátor	3	3	3
fosfit jako chelátotvorné činidlo ("Mark C" fy Argus Chemical Corp.)	1	1	1

pokračování tabulky

Složka	M n o ž s t v í (g)		
	1	2	3
stearát vápenatý	1	1	1
stearová kyselina	1	1	1
bisstearamid jako mazivo	1	1	1
uhličitan vápenatý jako plnivo	30	30	30
kysličník titaničitý jako pigment	4	4	4

Uvedené formulace se kalandrují na film na dvouválceovém stroji při teplotě 154/157 °C pro všechny vzorky, při rychlosti 30/42 min⁻¹, přičemž se všechny složky smísí a hnětou asi 7 min. Vzorky se lisují při 160 °C za vzniku filmů o tloušťce asi 0,09 až 0,12 cm. Následující tabulka uvádí fyzikální vlastnosti zkoušených vzorků.

	Č í s l o v z o r k u		
	1 ^{x)}	2 ^{xx)}	3 ^{xxx)}
Clash-Bergova teplota (°C)	-4	-19	-16
tvrdost Shore "A"	95	84	86
pevnost v tahu při přetržení (MPa)	15,25	10,67	10,42
modul při 100 % (MPa)	14,56	9,25	9,62
prodloužení při přetržení (%)	135	153	135
Gravesova pevnost v roztržení (Mgs ⁻²)	5,11	2,89	3,18
ohybový modul pružnosti (MPa)	61,95	25,68	19,40

Poznámky:

x) v tomto vzorku se použije kopolymer podle příkladu 5

xx) v tomto vzorku se použije kopolymer, který je směsí 70 % hmotnostních kopolymeru v příkladu 2, (vzorky 12 až 13) a 30 % hmotnostních kopolymeru z příkladu 5

xxx) v tomto vzorku se použije kopolymer, který je směsí 60 % kopolymeru z příkladu 2 (vzorky 12 až 13) a 40 % kopolymeru z příkladu 5.

Údaje v tabulce ilustrují fakt, že změny fyzikálních vlastností a tvrdosti flexibilních vinylových filmů lze dosáhnout tak, že se do formulace vnese "tvrdé" a "měkké" provedení kopolymerních filmů podle tohoto vynálezu v měnícím se poměru.

P ř í k l a d 6

Tento příklad ukazuje, že použití alkylakrylátových komonomerů obsahujících alkylskupiny s nižším počtem uhlíkových atomů, než bylo uvedeno pro akryláty podle vynálezu, nevede k vnitřně měkčeným pryskyřicím, jak zde byly definovány.

Terpolymery uvedené v následující tabulce se připraví suspenzní polymerací uvedených složek po dobu 13 h při asi 46 °C. Všechna množství jsou udána ve hmotnostních dílech. Jako iniciátoru se použije 10 % (hm.) isopropylperoxydikarbonátu v heptanu a jako suspenzního činidla hydroxypropylmethylcelulózy (hmotnostně 1% roztok).

T a b u l k a

Terpolymer ^{x)}	Složka (hmotnostní díly)							iniciátor	VCM
	H ₂ O	suspenszní činidlo	BB	BA	EA	přenosce řetězce ^{xx)}			
1. 65 % VC/20 % BA/15 % BB	350	45	15	20	-	0,05		2,5	65
2. 81 % VC/5 % BA/14 % BB	350	45	14	5	-	-		2,5	81
3. 40 % VC/20 % EA/40 % BB	350	45	40	-	20	-		2,5	40
4. 60 % VC/20 % EA/20 % BB	350	45	20	-	20	-		2,5	60
5. 60 % VC/30 % EA/10 % BB	350	45	10	-	30	-		2,5	60
6. 75 % VC/10 % EA/15 % BB	350	45	15	-	10	-		2,5	75

Vysvětlivky:

- ^{x)} význam zkratk: BB = bis(beta-chloretyl)vinylfosfonát,
 BA = butylakrylát,
 VCM = monomerní vinylchlorid,
 EA = etylakrylát.

Uvedená množství složek terpolymerů 1 a 2 byla podrobena reakci vždy ve čtyřech nádobách a produkty byly spojeny. Uvedená množství ostatních složek byla podrobena reakci vždy v jediné nádobě.

^{xx)} jako přenosce řetězce se použije 0,05 ml terc.dodecylmerkaptanu.

Každý terpolymer, uvedený v tabulce, se zpracuje do formulace pro lisování filmů postupem popsaným v příkladu 2 a použitím následujících složek. Množství jsou udána ve hmotnostních dílech.

Složka	Množství (g)
terpolymer	100
epoxidovaný sójový olej ("G-62" fy Rohm and Haas Co.)	5
baryum-kadmiový práškový stabilizátor ("V-1542" fy Tenneco Chemicals, Inc., Intermediates Div.)	1,5
fosfit jako chelátotvorný stabilizátor ("V-1542" fy Tenneco Chemicals, Inc., Intermediates Div.)	1,5
stearát vápenatý jako mazivo	0,5
kyselina stearová jako mazivo	0,5

Každý produkt se pak zkouší z hlediska různých fyzikálních vlastností, uvedených v následující tabulce:

T a b u l k a

	Č í s l o v z o r k u					
	1	2	3	4	5	6
Clash-Bergova teplota (°C)	NA	NA	0	NA	NA	NA
tvrdost Shore "A"	98	96	72,5	90	99	96
tangenciální modul pružnosti (MPa)	119,0	1 094,0	2,26	130,3	169,0	925,5
pevnost v tahu při přetržení (MPa)	17,9	1,38	10,62	23,8	22,93	5,92
% prodloužení při přetržení	103	0	215	67	83	0
sekantní modul při 100% prodloužení (MPa)	NA	NA	9,05	NA	NA	NA

Poznámka:

Filmy, u kterých se pro Clash-Bergovu teplotu uvádí NA, byly posouzeny jako fyzikálně tužší než vzorek 3, a proto by měly Clash-Bergovu hodnotu nad 0 °C. Tato hodnota nebyla u těchto vzorků experimentálně stanovována. Ze všech zkoušených vzorků pouze vzorek 3 vykázal určitý stupeň flexibility.

Sekantní modul je poměr celkového napětí k odpovídající deformaci v určitém bodě závislosti napětí - deformace. Vyjadřuje se jako síla na jednotku plochy, přičemž vyšší čísla obecně ukazují na tužší materiály.

Tangenciální modul je směrnice statistické křivky napětí - deformace v kterémkoli bodě, vyjadřovaná jako síla na jednotku plochy. U vzorků, kde je uvedeno "NA", nemohla být hodnota získána, protože se vzorek přetrhl dříve, než bylo dosaženo 100% prodloužení; v případě vzorku 1 nebyla hodnota měřena. Vyšší hodnoty rovněž ukazují na tužší vzorek.

Údaje v předcházející tabulce ukazují, že použití nižších alkylakrylátů (například C₂- nebo C₄-alkylakrylátů) v terpolymeru vinylchloridu a bis(hydrokarbyl)vinylfosfonátu nevede k vnitřně měkčené pryskyřici, jaká se získá s použitím vyšších alkylakrylátů (například C₈-alkylakrylátů) podle tohoto vynálezu.

Uvedené příklady ilustrují určitá výhodná provedení tohoto vynálezu, avšak nemohou být považovány za omezující pro rozsah vynálezu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby vnitřně měkčeného vinylchloridového kopolymeru, vyznačující se tím, že se směs

50 až 85 % hmotnostních vinylchloridu,

3 až 47 % hmotnostních C₆-C₁₀-alkylakrylátu a

3 až 47 % hmotnostních bis(C₁-C₈-alkyl- nebo C₁-C₈-halogenalkyl)vinylfosfonátu

polymeruje při teplotě 35 až 75 °C po dobu 2 až 12 hodin.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se polymeruje směs 55 až 80 % hmotnostních vinylchloridu, 10 až 35 % hmotnostních C₆-C₁₀-alkylakrylátu a 5 až 25 % hmotnostních bis(C₂-C₈-alkyl- nebo C₁-C₈-halogenalkyl)vinylfosfonátu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se polymeruje směs 56 až 58 % hmotnostních vinylchloridu, 29 až 31 % hmotnostních 2-ethylhexylakrylátu a 11 až 13 % hmotnostních uvedeného vinylfosfonátu.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že uvedeným vinylfosfonátem je bis(2-ethylhexyl)vinylfosfonát.

5. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že uvedeným vinylfosfonátem je bis(beta-chloretyl)vinylfosfonát.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se polymeruje směs 73 až 75 % hmotnostních vinylchloridu, 17 až 19 % hmotnostních C_6-C_{10} -alkylakrylátu a 7 až 9 % hmotnostních uvedeného vinylfosfonátu.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že C_6-C_{10} -alkylakrylátem je 2-ethylhexylakrylát.

8. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že uvedeným vinylfosfonátem je bis(beta-chloretyl)vinylfosfonát.