

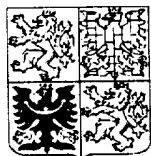
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

283 900

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2898-95**

(22) Přihlášeno: **29. 04. 94**

(30) Právo přednosti:
07. 05. 93 DE 93/4315191

(40) Zveřejněno: **17. 04. 96**
(Věstník č. 4/96)

(47) Uděleno: **07. 05. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 07. 98**
(Věstník č. 7/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP94/01358**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 94/26813**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 08 K 5/00

(73) Majitel patentu:
HENKEL TEROSON GMBH, Heidelberg, DE;

(72) Původce vynálezu:
Beck Michael, Düsseldorf, DE;
Ritter Wolfgang, Haan, DE;
Ruch Klaus, Wiesloch, DE;

(74) Zástupce:
Korejzová Zdeňka JUDr., Břehová 1, Praha
1, 11000;

(54) Název vynálezu:
Plastisolový prostředek, způsob jeho
výroby a použití

(57) Anotace:
Nový plastisolový prostředek na bázi styrenových kopolymerů, změkčovadel a anorganických plnidel. Kopolymery mají molekulovou hmotnost vyšší než 10^6 , průměr částic mezi 0,3 a 15 μm a jádro-slupkovou strukturu s hydrofilními skupinami orientovanými směrem ven. Dalšími přísadami lze dosáhnout při želírování plastisolu (160°C) zesíťování, což vede ke zvýšení ohebnosti a odolnosti proti otěru. Použití je v oblasti automobilového průmyslu (ochrana spodků vozů), obalové technice (lepidla pro bodové svařování, těsnění lemových svarů plechovek), povlékání a impregnaci textilu, tapet a obkladů.

CZ 283 900 B6

Plastisolový prostředek, způsob jeho výroby a použití

Oblast techniky

Vynález se týká nového plastisolového prostředku na bázi styrenových kopolymerů, změkčovadel a anorganických plnidel a popřípadě dalších obvyklých přísad.

5 Dosavadní stav techniky

Pod pojmem plastisoly se obecně rozumí disperze organických umělých hmot ve změkčovadlech, které při ohřívání na vyšší teplotu želírují a při ochlazení vytvrzují. Plastisoly, které se ještě dnes používají v praxi, obsahují převážně jemně práškový polyvinylchlorid (PVC), který je dispergován v kapalném změkčovadle a tvoří pastu. Takové polyvinylchloridové plastisoly se používají pro nejrůznější účely, mj. jako těsnicí hmoty, např. pro těsnění svarů kovových nádob nebo jako lepidlo lemových svarů v kovoprůmyslu, jako ochranné protikorozi povlaky kovů (např. spodky automobilů), k pokrývání a impregnaci textilních materiálů (např. spodní strana kobereců), jako izolace kabelů apod.

Při výrobě a použití PVC-plastisolů se pokaždé naráží na řadu obtíží. Již sama výroba PVC není bezproblémová, protože zaměstnanci jsou při výrobě vystaveni ohrožení zdraví monomerním vinylchloridem. Zbytky monomerního vinylchloridu mohou být zdraví škodlivé také při dalším zpracování nebo pro konečné spotřebitele, ačkoliv jeho koncentrace se všeobecně pohybují v oblasti ppb.

Při používání PVC plastisolů je zvláště závažné to, že PVC je citlivé jak ke světlu, tak i k teplotě, a má tendenci k odštěpování chlorovodíku. To představuje zvláště závažný problém v tom případě, když se musí plastisol zahřívát na vyšší teplotu a chlorovodík, který se za těchto podmínek uvolňuje, působí korozivně a napadá kovy. To platí zvláště tehdy, když se pro zkrácení doby želírování používá poměrně vysoké vypalovací teploty, nebo když dojde k místnímu ohřátí na vysokou teplotu při bodovém svařování.

Největší problém nastává při zpracování odpadů, obsahujících PVC: vedle chlorovodíku mohou vznikat mj. dioxiny, jejichž vysoká jedovatost je dostatečně známa. Ve spojení se železným šrotem mohou vést zbytky PVC ke zvýšení obsahu PVC v tavenině, což je rovněž nevýhodné.

Cílem vynálezu je proto vyvinout plastisolový prostředek bez PVC, jehož užité vlastnosti odpovídají PVC-plastisolům.

Ve známost již vešly nanášecí hmoty na bázi polyurethanu nebo akrylátu, které se místo PVC-plastisolů používají např. v automobilovém průmyslu. Dvousložkové polyurethanové systémy se v použití zásadně odlišují od obvyklých plastisolů a uživatelé obvykle nemají k dispozici složitá zařízení, nutná pro jejich zpracování.

Známy jsou také jednosložkové polyurethanové systémy, které však všechny mají řadu jiných nevýhod:

- systémy vytvrzující vzdušnou vlhkostí mají vysokou viskozitu a bez ředidel se nedají nanášet,
- u systémů s blokovými isokyanátovými skupinami může vést u silných vrstev těkavost blokovacího prostředku ke tvorbě bublin, mimoto se často při podmínkách vypalování nedá dodržet potřebné teplotní rozmezí 150 °C až 180 °C,
- vodné polyurethanové disperze nejsou vhodné kvůli odpařující se vodě pro obvyklé výrobní způsoby,
- polyurethanové systémy založené na mikropouzdech (mikroverkapselte Systeme) mají nedostatečnou střížnou stabilitu, která při používání vede k želírování v pumpách.

Akrylátové plastisoly, uveřejněné v DE-B-24 54 235 a DE-B-25 29 732, sice do značné míry splňují v úvodu uvedené technické požadavky, ale potřebné akrylátové polymery jsou rovněž mnohem dražší než polyvinylchlorid, takže použití těchto akrylátových plastisolů zůstalo omezeno jen na speciální účely, např. jako pasty pro bodové svařování, kde PVC-plastisoly zcela selhávají. Plastisoly na bázi akrylonitril/styrenových směsných polymerizátů podle EP-A-261 499 nejsou také kvůli nedostatečné pevnosti v otěru a/nebo nedostatečné stabilitě při skladování uspokojivým řešením.

DE-A-4139 382 představuje polymery na bázi jádro/slupkových polymerů (Kern/Schale-Polymeren), u kterých jádro polymerové částice tvoří dienový elastomer a slupka se skládá ze souvislé vrstvy methylmethakrylové pryskyřice, akrylonitrilové pryskyřice nebo vinylchloridového polymeru.

Oba prvně jmenované materiály slupky sice splňují požadavek na polymer bez obsahu chloru, ale pro dlouhodobou stabilitu polymerních částic plastisolu potřebují vysoký podíl tvrdého materiálu slupky. Protože tyto podíly polymeru se přinejmenším částečně nesnášejí se změkčovadlem, vznikají po želírovacím procesu heterodisperzní systémy, které nemohou dosáhnout optimálních užitečných vlastností. Vinylchloridový polymer jako materiál slupky sice redukuje proti čistým PVC-plastisolům obsah chloru, ale protože nejsou úplně bez obsahu chloru, představují tyto polymery pouze málo uspokojivé částečné řešení problému.

EP-A-265 371 popisuje plastisoly skládající se z disperze jemných částic polymerů s obsahem karboxylových skupin, zreagovaných s vícefunkčními bazickými látkami, ve změkčovadlech. Jako polymery se používají kopolymery libovolných monomerů s polymerizovatelnými kyselinami, např. kopolymery vinylchloridu, vinylidenchloridu, akrylátů methakrylátů, maleinátů, styrenu, methylstyrenu, vinylstyrenů, vinyletherů, akrylonitrilů, olefinů nebo dienu s kyselinami jako akrylová, methakrylová, itakonová, krotonová, maleinová nebo fumarová. Tyto kopolymery se nechají reagovat s bazickými látkami, jako bazickými sloučeninami vícemocných kovů, nejméně bifunkčními aminosloučeninami a jinými. Pro praktické použití nemohou tyto plastisoly uspokojit, mechanické vlastnosti (elasticita popř. tažnost) jsou nedostatečné. Dále mají silný sklon ke změně zabarvení a v případě přídavku polyfunkčních aminů rovněž k vytváření velkých bublin.

DE-A-4034725 popisuje, že lze získat plastisolové prostředky s výbornými užitečnými vlastnostmi, zvláště dobrou skladovatelností, dobrou přilnavostí ke kovům a vysokou pevností k otěru a dobrými mechanickými vlastnostmi pokud se použijí jako komponenty organických polymerů práškové styrenové kopolymery, které je možno vyrobit emulzní polymerací, které obsahují:

a) Styren a/nebo α -methylstyren a/nebo p-methylstyren a

b) 3 až 20 % hmotnostních (vztaženo na kopolymer) kyseliny methakrylové a/nebo kyseliny akrylové a/nebo kyseliny itakonové.

Při emulzní polymeraci těchto styrenových kopolymerů se dají získat částice polymeru s jednotnou průměrnou velikostí primárních částic asi od 0,3 do 1,5 μm , ve kterých jsou polární karboxylové skupiny uspořádány hlavně směrem ven a jakožto lipofobní zbytky jsou patrně odpovědné za stabilitu disperzí těchto částic ve změkčovadle při pokojové teplotě. Tyto kopolymery mají molekulovou hmotnost řádově od 20 000 do 1 000 000. Z nich vyrobené plastisoly již překonávají mnohé z výše popsaných nevýhod jiných bezchlorových plastisolových systémů, zvláště možností používat reaktivní přísady. Nyní se ukázalo, že tyto samy o sobě výhodné vlastnosti těchto plastisolů je možno výrazně zlepšit.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří plastisolový prostředek na bázi změkčovadel, plnidel a styrenových kopolymerů. Změnou druhu a/nebo množství iniciačního systému lze vyrábět kopolymery stejného složení, ve kterých přinejmenším podstatný podíl molekulových hmotností je daleko

přes 10^6 , zpravidla nejméně 50 % hmotnostních kopolymeru má molekulovou hmotnost přes 10^6 . S výhodou se zde používá známý redoxní systém peroxidu vodíku v kombinaci s kyselinou askorbovou, popř. isoaskorbovou. Mohou se však bez dalšího také používat, jiné, přednostně ve vodě rozpustné peroxidy nebo anorganické peroxosloučeniny, zde např. t-butyldydroperoxid, peroxodisíran sodný, peroxodisíran draselný, nebo peroxodisíran amonný. Namísto kyseliny askorbové, popř. isoaskorbové, je možno použít také jiná redukční činidla použitelná při radikálové polymeraci, např. formaldehydnatriumsulfoxylát (Rongalit®), hydrogensíran sodný, cukr, aminy, sloučeniny hydroxylamonné, kyselina vinná nebo soli železa. Takové redoxní systémy jsou také známy při emulzní polymeraci jako takové, přednostně se ale používají pro výrobu nízkomolekulárních oligomerů, popř. polymerů s molekulovými hmotnostmi pod 50 000, zvláště takzvaných telomerů nebo telechelních polymerů s nízkou molekulární hmotností s hydroxylovými skupinami, nebo rozpustných polymerů. Takové polymery, popř. jejich výroba, jsou popsány např. v EP-A-438 215, EP-A-337 694, DE-C-3346 350 nebo JP-A-89/4817.

Volba emulgátorů nutných pro emulzní polymeraci není nijak zvlášť kritická, v nejjednodušším případě lze použít laurylsulfátu sodného, ale vhodné je i mnoho aniontových a/nebo neiontových emulgátorů, jako jsou např. alkylsulfáty popř. –sulfonáty, arylsulfáty popř. –sulfonáty, stejně jako odpovídající alkylarylderiváty, sulfosukcináty, (alkyl)naftalensulfonáty popř. jejich kondenzáty s formaldehydem jakož i alkyl–, aryl–, popř. alkyl/arylfosfáty, ethoxyláty mastných kyselin a ethoxyláty alkylfenolů.

Ve výjimečných případech jsou také vhodné kationtové emulgátory. Volba emulgátoru se řídí podle požadované velikosti primárních částic polymerizátu, stability vodné disperze polymeru nutné pro další zpracování, v mnoha případech i podle požadovaných vlastností vyráběných plastisolů.

Nové a překvapující je, že se dají polymery se zvláště vysokou molekulovou hmotností vyrábět bez použití zvláštních opatření pomocí jednoduchého redoxního systému peroxidu vodíku a kyseliny isoaskorbové. Dále je nové a překvapující, že takové polymery se zvláště dobře hodí pro technologii plastisolů. Vzhledem k tomu, že je známo, že pro běžné plastisoly na bázi polyvinylchloridu a jeho kopolymerů jsou vhodné polymery s molekulovou hmotností mezi 50 000 a 100 000. Toto alespoň částečné zvýšení molekulové hmotnosti styrenových kopolymerů umožňuje vytvořit plastisoly, které mají podle očekávání vyšší pevnost v tahu. Nyní bylo zjištěno, že tyto plastisoly mají nejméně stejné, ale pravidelně vyšší tažnosti a zároveň srovnatelně dobré ořezové vlastnosti ve srovnání s těmi, které jsou popsány v DE-A-4034725. Nadto se dají ořezové vlastnosti ještě podstatně zlepšit přidávkou známých plastisolvých přísad, takže v hodnotách ořezu mohou předčít známé PVC-plastisoly.

Kopolymery podle vynálezu obsahují vedle styrenu, α -methylstyrenu a/nebo p-methylstyrenu od 3 do 20 % hmotnostních, s výhodou 5 až 10 % hmotnostních kyseliny (meth)akrylové a/nebo itakonové. Se stoupajícím obsahem kyseliny (meth)akrylové a/nebo itakonové stoupá stabilita plastisolů při skladování. Přesto mají tyto plastisoly pro svůj obsah volných karboxylových skupin vysokou přilnavost na kovové podklady (např. ocel nebo zinek) nebo na kataforetické elektronamáčecí laky. Obsah kyseliny (meth)akrylové a/nebo itakonové v kopolymerech však nemá překročit 20 % hmotnostních, s výhodou 10 % hmotnostních, protože se pak u plastigelu snižuje pevnost v ořezu. Až 80 % hmotnostních složky b) komonomeru (kyselina (meth)akrylová a/nebo itakonová) je možno nahradit methyl(meth)akrylátem, (meth)akrylamidem a/nebo glycidyl(meth)akrylátem.

Mimo uvedených složek komonomerů mohou také v malém množství kopolymerovat další funkční monomery ve funkci zesilujících komonomerů. Funkční monomery ve smyslu vynálezu jsou takové monomery, které dodatečně k nenasycené dvojné vazbě olefinu přinesou funkční skupinu, která nereaguje během radikálové polymerace při výrobě kopolymeru, ale je k dispozici pro zesilovací reakce během želírování plastisolu. Příkladem pro takové funkční monomery jsou výše jmenované glycidyl(meth)akrylát, hydroxyethyl(meth)akrylát, hydroxypropyl(meth)akrylát, hydroxybutyl(meth)akrylát, isokyanatoethyl(meth)akrylát, 1-(1-isokyanato-1-methylethyl)-4-

(1-methylethenyl)-benzen (m-TMI) včetně jejich derivátů s blokovanou isokyanátovou skupinou nebo methylol(meth)akrylamid jakož i odpovídající alkylether. Jako funkční komonomery lze použít i reakční produkty jednoho ekvivalentu hydroxyethyl(meth)akrylátu, hydroxypropyl(meth)akrylátu, hydroxybutyl(meth)akrylátu, a jednoho ekvivalentu di- nebo polyisokyanátu, přičemž přebytná isokyanátová skupina je s výhodou blokována. Pro blokování lze použít jakékoliv známé metody používané v chemii polyurethanů, jejíž způsob blokování je určován složkami reakce v plastisolu i jeho předpokládanou teplotou želírování. Jako příklad lze uvést blokování oximy, kaprolaktamem, esterem kyseliny malonové nebo methanolem. Pro zvýšení ohebnosti a tím i odolnosti proti otěru plastigelů vyráběných z plastisolových prostředků podle vynálezu může styrenová komponenta a) kopolymeru obsahovat až do 45, s výhodou až do 20 % hmotnostních (vztaženo na styren) butadienu, isoprenu, piperylenu a/nebo jiných kaučukotvorných komonomerů.

Střední velikost primárních částic prášků kopolymerů leží přibližně mezi 0,3 a 1,5 μm ; dá se jí dosáhnout odpovídajícím řízením emulzní polymerace. Aglomeráty, které vznikají z primárních částic v průběhu sušení, mají průměrnou velikost sekundární částice méně než 100 μm , s výhodou přibližně od 20 do 60 μm .

Podle vynálezu je navíc možné dále zlepšit vlastnosti plastigelů, zejména odolnost proti otěru, tím, že se k plastisolu přidá v množství až do 40 % hmotnostních sloučenina reagující při teplotě želírování s karboxylovými skupinami kopolymeru za vzniku sítě. Pro reakci s přítomnými karboxylovými skupinami přichází v úvahu sloučeniny s dlouhým řetězcem, zvláště epoxosloučeniny, epoxidované polybutadieny nebo také epoxidované přírodní oleje jako epoxidovaný sojový olej. Dále jsou vhodné také di- nebo polyhydroxyfunkční polyethylen- a/nebo polypropylenglykoly nebo jejich kopolymeru. Dále mohou být namísto nebo v kombinaci s výše uvedenými propylenglykoly použity kapalně hydroxyfunkční polybutadieny nebo merkaptanem zakončené kapalně polymery. Tvorba esterových vazeb mezi těmito sloučeninami a karboxylovými skupinami styrenových kopolymerů probíhá obecně při zahřívání plastisolů na teplotu želírování. V případě potřeby se však mohou přidat vhodné katalyzátory v množství cca 0,01 až 2,0 % hmotnostních, např. imidazol nebo substituované imidazoly jako N-alkylimidazoly, terciární aminy, tetramethylendiamin nebo deriváty močoviny. Pro tvorbu esterů s glykoly jsou jako katalyzátory vhodné také alkylbenzensulfonové kyseliny a titanáty.

Dále mohou být přidávány k plastisolům podle vynálezu amino- a/nebo amidofunkční sloučeniny a/nebo blokové polyurethany samotné nebo ve směsi, známé z technologie PVC-plastisolů jako prostředky pro přilnavost. Ačkoliv ještě zcela nerozumíme mechanismu účinku, nezpůsobují v první řadě u plastisolů podle vynálezu zlepšení přilnavosti - ta je pravidelně již zcela dostatečná - ale podstatné zvýšení odolnosti proti otěru. Příkladem pro takové sloučeniny jsou dobře známé polyaminoamidy na bázi dimerizovaných mastných kyselin a nízkomolekulární di- nebo polyaminy, známé např. pod obchodními jmény Versamid 115, 125 nebo 140, a/nebo aminofunkční epoxidové kondenzační produkty na bázi bisglycidyletherů bifenolů A s diaminy nebo polyaminy jako např. ethylendiamin, propylendiamin atd.

Další možností pro zlepšení mechanických vlastností plastigelů je to, že se ve změkčovadle rozpustí látka, schopná tvořit polyurethan, ve formě isokyanátových prepolymerů a nízkomolekulárních alifatických nebo cykloalifatických diaminů. Isokyanátové prepolymeru přitom s výhodou obsahují blokové isokyanátové skupiny, např. skupiny blokové kaprolaktamem, nebo jsou ve formě pevných isokyanátových prepolymerů v mikropouzdech dispergovaných v kapalně fázi. Tyto isokyanátové prepolymeru mohou tvořit až 30 % hmotnostních přípravku, (cyklo)alifatické diaminy v případě nízkomolekulárních diaminů (až do molekulové hmotnosti cca 500) mohou tvořit až 5 % hmotnostních, v případě vyšemolekulárních diaminů až do 30 % hmotnostních přípravku. Při zahřívání na želírovací teplotu nastane tvorba polyurethanu, při které se tvoří s přítomnými dispergovanými styrenovými kopolymeru pokud možno struktura IPN (Interpenetrating Polymer Network).

Pokud by se do kopolymeru zapolymerizoval ještě některý z dále výše popsaných zesítujících komonomerů, mohly by plastisoly podle vynálezu obsahovat pro zlepšení mechanických vlastností ještě další reaktivní přísady. Jejich volbu bude ovlivňovat použitý zesítující komonomer. V případě hydroxyfunkčních komonomerů mohou být přidány di- nebo polyisokyanáty, druhé přednostně v blokované formě nebo ve formě mikropouzder, v případě e komonomerů s epoxidovou skupinou lze použít amino- a/nebo hydroxyfunkčních přísad. Tyto reakce vedoucí k zesílení mohou být urychleny pomocí známých katalyzátorů.

Reaktivními přísadami se dosáhne těchto zlepšení vlastností:

- zesítováním se rozhodujícím způsobem zlepši teplotní stabilita a tvarová stálost při vysoké teplotě,
- měkké části přísad způsobují zvýšení ohebnosti a vyšší tažnost jakož i zvýšení odolnosti proti otěru plastisolů podle vynálezu po želírování,
- obměnou reaktivních přísad je možno měnit vlastnosti v širokých mezích, aniž by k tomu bylo nutno vyrábět mnoho rozdílných styrenových kopolymerů,
- rozhodujícím způsobem se zvýší ohebnost za studena.

Na 100 hmotnostních dílů styrenového kopolymeru obsahuje plastisolový přípravek cca 30 až 1000 hmotnostních dílů změkčovadla. Jako změkčovadel se používá obvyklých organických změkčovadel (srov. Paul E. Bruins, Plasticizer Technology (Weinhold Publishing Corporation, New York), Díl 1, str. 228-232). Přednost se dává alkylftalátům, jako dibutylftalát, dioktylftalát, butylbenzylftalát, dibenzylftalát a obzvláště diisononylftalát (DINP). Vhodná jsou ale také známá změkčovadla ze skupiny organických fosfátů, adipátů a sebakátů nebo také benzylbenzoát nebo difenylether.

Kromě dosud uvedených přísad mohou obsahovat plastisoly podle vynálezu ještě obvyklé přísady použitelné v technologii plastisolů, mezi které patří mj. plnidla jako např. uhličitan sodný ve formě různých druhů křídý, baryt, slída, vermikulit, pigmenty jako např. oxid titaničitý, saze, oxidy železa, nadouvadlo pro vytváření pěněných plastisolů, prostředek proti stárnutí, prostředky pro úpravu rheologických vlastností, jako např. pyrogenní kyseliny křemičité, bentonity, deriváty ricinového oleje.

Výroba styrenových kopolymerů podle vynálezu pokračuje emulzní polymerací s výhodou takzvaným způsobem očkovacího latexu (Keimlatex). Při něm se nejprve ve vodné fázi vyrobí s použitím vhodných emulgátorů očkovací latex, na který se přidávají monomery a popř. další emulgátor. Tímto způsobem je možné relativně přesně nastavit žádanou průměrnou velikost částic. Kromě toho je možno realizovat velmi úzké rozmezí velikostí částic, což je žádoucí pro výrobu plastisolů s nízkou a reprodukovatelnou viskozitou pasty. Dále se dosáhne toho, že se hydrofilní zbytky, zvláště karboxylové skupiny, orientují směrem ven do vodné fáze, takže obdržíme požadovanou strukturu jádro/slupka. Je také popř. možné přidávat k polymeraci nejdříve převážně styrenovou komponentu a komonomery přidávat až v pozdější fázi polymerace; tento způsob se doporučuje zvláště tehdy, když mají komonomery méně polární zbytky, např. esterové skupiny.

V další fázi se takto získané disperze převádějí na suchý prášek, k čemuž je zvláště vhodné sprejové sušení; přitom se volí takový teplotní režim, aby se primární částice nespékaly, ale tvořily pouze kypré aglomeráty.

Plastisoly podle vynálezu jsou vhodné při výrobě automobilů zvláště pro ochranu spodků vozů, dále jako lepidla pro obložení kapot, jako hmota pro ochranu prahů a jako pasta pro bodové svařování, jakož i pro jiné druhy lepení. V průmyslu obalové techniky mohou nalézt použití jako těsnicí hmoty pro uzávěry nádob jako jsou korunkové uzávěry lahví, jako těsnění svarů a lepidla pro lemové svary plechovek.

Mimoto je možno tyto plastisoly a/nebo plastisoly na bázi DE-A-4034725 a/nebo DE-A-4139382 použít také pro mnoho dalších technických aplikací, kam patří mj. povlékací hmoty pro tapety a textil, podlahové obklady, povlékání disků, např. při výrobě automobilů a jiných vozidel, jako lepidlo pro výrobu vícevrstvého bezpečnostního skla.

5 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1: Výroba kopolymeru

Reakce probíhá v reaktoru R1. Reaktor je opatřen míchadlem složeným ze tří stupňů MIG. Otáčky míchadla jsou plynule nastavitelné. Jako předlohy jsou použity nádoby R2, R3 a R4. Předlohy jsou míchané.

- 10 Topení resp. chlazení nádob v rozmezí 15 °C až 70 °C je zajištěno vodou z míchací baterie. Všechny předlohy jsou zváženy a spojeny s R1 potrubím z ušlechtilé oceli. Dávkování obsahu je automatické předvolbou odpovídající rychlosti. Reaktor R1 má rozdílné topné resp. chladicí okruhy. Prostřednictvím dvou oddělených teplotních senzorů (teplota produktu) lze reaktor
- 15 R1 se může přivádět dusík jak do hlavy reaktoru, tak i nad stoupací trubku D1. Vakuový okruh zařízení sestává z vodokružné vývěvy. Pro destilaci je reaktor vybaven vyhřívanou nebo chlazenou stoupací trubicí a trubkovým tepelným výměníkem. Přes destilační předlohy B1 a B2 existuje možnost přivádět destilát zpět do R1.

- 20 Dávkování monomerů z R2 do R1 je řízeno gravimetricky. Emulgátor (R3) a iniciátor (R4) se rovněž gravimetricky dávkuje do reaktoru R1 do maximální možné vzdálenosti od proudu monomeru. Přebytké reakční teplo se odvádí z reaktoru vodním chlazením. Prostřednictvím dvou teplotních senzorů se reguluje teplota produktu.

- 25 Předkládaný způsob výroby je jednoduchá radikálová kopolymerace styrenu s kyselinou methakrylovou ve vodné emulzi s obsahem vody cca 50 %. Polymerace je iniciována redoxním systémem peroxid vodíku/kyselina isoaskorbová. Přidávání monomerů, iniciačního systému, emulgátorů i vody se děje kontinuálně s konstantním průtokem, aby se zaručil rovnoměrný růst částic polymeru a konstantní uvolňování reakčního tepla. Používá se následujících složek:

30	Předloha	Voda.....	48,670 kg
		Texapon K 12 ®.....	0,018 kg
		Očkovací emulze.....	4,730 kg
		Kyselina isoaskorbová.....	0,120 kg
	Monomer	Styren.....	80,190 kg
		Kyselina methakrylová.....	4,500 kg
35	Emulgátor	Voda.....	20,500 kg
		Texapon K 12 ®.....	0,630 kg
		Kyselina isoaskorbová.....	0,336 kg
	Iniciátor 1	Peroxid vodíku (35 %).....	0,115 kg
40	Iniciátor 2	Voda.....	21,150 kg
		Texapon K 12 ®.....	0,013 kg
		Peroxid vodíku (35 %).....	3,080 kg
	Iniciátor 3	Peroxid vodíku (35 %).....	0,050 kg
	Celkem		184,102 kg.

Ihned po přidavku iniciátoru 1 začíná rovnoměrné dávkování iniciátoru 2, emulgátoru i monomerů. Teplota uvnitř reaktoru je nastavena na 83 °C. Po 4 hodinách je dávkování u konce.

Po ukončení fáze napouštění surovin se směs udržuje ještě další 3 hodiny při 80 °C (popolymerační fáze určená pro snížení zbytkového obsahu monomerů. Jednu hodinu po skončení napouštění monomeru se do reaktoru přidá iniciátor 3.

Po skončení reakce se disperze ochladí (≤ 45 °C) a zfiltruje.

- 5 Aby se získal prášek polymeru, vhodný pro výrobu plastisolu, se disperze suší ve sprejové sušárně, přičemž nastavené parametry sušení jsou vždy závislé na jejím typu. Byly použity následující podmínky:

Teplota vzduchu na vstupu..... 190 - 200 °C

Teplota vzduchu na výstupu..... 95 - 100 °C

- 10 Velikost částic aglomerátů usušeného prášku.... 35 ± 5 μm .

Určení molekulové hmotnosti získaného prášku polymeru bylo provedeno gelovou permeační chromatografií (GPC):

Kombinace kolon: 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , 50 nm Ultrastyrigel

Mobilní fáze: tetrahydrofuran, 1,0 ml/min

- 15 Kalibrace: polystyrenové standardy

Střední hodnota molekulové hmotnosti (M_w): $1,0 \cdot 10^6$

Maximum rozdělení molekulových hmotností: $2,4 \cdot 10^6$.

Pod pojmem maximum rozdělení molekulových hmotností se rozumí maximum distribuční křivky molekulových hmotností na GPC.

- 20 Příklad 2: Srovnávací pokus k výrobě kopolymerů

Bylo postupováno jako v příkladu 1, ale celkem bylo přidáno 0,556 kg kyseliny isoaskorbové.

Příprava disperze polymeru probíhala stejným způsobem jako v příkladu 1.

Určení molekulové hmotnosti: $M_w = 310\,000$

Maximum rozdělení molekulových hmotností: 150 000.

- 25 Příklad 3: Plastisolový prostředek podle vynálezu

Prášek polymeru podle příkladu 1..... 35,0 dílů

DINP..... 36,0 dílů

Křída..... 11,2 dílu

Síran barnatý..... 5,0 dílů

- 30 Oxid vápenatý..... 1,0 dílu

Aerosil 200 ®..... 0,3 dílu

Ředidlo..... 1,5 dílu

Versamid 140 ®..... 1,0 dílu

PU-prepolymer..... 4,0 dílu

- 35 Aminový addukt..... 1,0 dílu

Dicyklohexylftalát..... 5,0 dílu.

Doba vypalování..... 25 min

Vypalovací teplota..... 160 °C

Tloušťka vrstvy..... 1000 μm

- 40 Doba otěru..... 11 min 53 s.

Příklad 4: Plastisolový prostředek podle vynálezu

Prášek polymeru podle příkladu 1..... 30,0 dílů

	DINP.....	36,0 dílu
	Křída.....	16,2 dílu
	Síran barnatý.....	5,0 dílu
	Oxid vápenatý.....	1,0 dílu
5	Aerosil 200 ®.....	0,3 dílu
	Ředidlo.....	1,5 dílu
	Versamid 140 ®.....	1,0 dílu
	PU-prepolymer.....	4,0 dílu
	Aminový addukt.....	1,0 dílu
10	Dicyklohexylftalát.....	5,0 dílu.
	Doba vypalování.....	25 min
	Vypalovací teplota.....	160 °C
	Tloušťka vrstvy.....	1000 µm
	Doba otěru.....	14 min 30 s.

15 Srovnávací příklad 1 (z P 4034725.7):

	Prášek polymeru.....	100,0 dílu
	DINP.....	100,0 dílu.
	Doba vypalování.....	30 min
	Vypalovací teplota.....	150 °C
20	Tloušťka vrstvy.....	1000 µm
	Doba otěru.....	44 s.

Srovnávací příklad 2 (z P 4034725.7):

	Prášek polymeru.....	200,0 dílu
	DINP.....	200,0 dílu
25	Polyurethan.....	100,0 dílu
	Diamin.....	10,0 dílu
	Křída.....	200,0 dílu
	Oxid vápenatý.....	40,0 dílu.
	Doba vypalování.....	25 min
30	Vypalovací teplota.....	160 °C
	Tloušťka vrstvy.....	1000 µm
	Doba otěru.....	9 min 50 s.

Srovnávací příklad 3

	Prášek polymeru podle příkladu 2.....	35,0 dílu
35	DINP.....	36,0 dílu
	Křída.....	11,2 dílu
	Síran barnatý.....	5,0 dílu
	Oxid vápenatý.....	1,0 dílu
	Aerosil 200 ®.....	0,3 dílu
40	Ředidlo.....	1,5 dílu
	Versamid 140 ®.....	1,0 dílu
	PU-prepolymer.....	4,0 dílu
	Aminový addukt.....	1,0 dílu
	Dicyklohexylftalát.....	5,0 dílu.

Doba vypalování..... 25 min
 Vypalovací teplota..... 160 °C
 Tloušťka vrstvy..... 1000 µm
 Doba otěru..... 1 min 53 s.

5 Poznámky k příkladům 1 až 4 a srovnávacím příkladům 1 až 3.

Texapon K 12 ®: Laurylsulfát sodný (Henkel),

Versamid 140 ®: Polyaminoamid na bázi dimeru kyselinalinolová / ethylendiamin (Schering),

Aerosil 200 ®: Vysocedispersní kyselina křemičitá (Degussa),

10 PU-prepolymer: Prepolymer blokový kaprolaktamem na bázi difenylmethandiisokyanátu a OH- funkčního esteru kyseliny adipové, molekulová hmotnost cca 4000,

Aminový addukt: aminofunkční kondenzační produkt epoxidu na bázi diglycidyletheru bifenuolu A a ethylendiaminu, molekulová hmotnost cca 800.

Hodnoty otěru byly určovány metodou „Sablux“ šikmým otryskáváním (30°) ocelovou drtí při tlaku 4 bar.

15 Ze srovnání výše uvedených příkladů podle vynálezu jasně vyplývá, že plastisoly na bázi kopolymerů podle vynálezu s vysokou molekulovou hmotností jsou výrazně lepší než jak plastisoly s nízkou molekulovou hmotností (srovnávací příklad 3), tak i standardní plastisoly (srovnávací příklady 1 a 2).

PATENTOVÉ NÁROKY

20 **1.** Plastisolový prostředek na bázi změkčovadel, plnidel a styrenových kopolymerů obsahující
 a) styren a/nebo α-methylstyren a/nebo p-methylstyren a
 b) 3 až 20 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer, kyseliny methakrylové a/nebo kyseliny akrylové a/nebo kyseliny itakonové,

25 **vyznačující se tím**, že maximum křivky rozdělení molekulových hmotností kopolymeru určené pomocí gelové permeační chromatografie odpovídá větší molekulové hmotnosti než 1 milion.

2. Plastisolový prostředek podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že styrenová komponenta a) kopolymeru obsahuje až do 45 % hmotnostních, vztaženo na styren, butadienu, isoprenu, piperylenu, a/nebo jiného kaučukotvorného komonomeru.

30 **3.** Plastisolový prostředek podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že část komonomerní komponenty b) je nahrazena methyl(meth)-akrylátem nebo (meth)akrylamidem.

4. Plastisolový prostředek podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že podíl komonomerní komponenty b) ve styrenovém kopolymeru je 5 až 10 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer.

35 **5.** Plastisolový prostředek podle některého z nároků 1 až 4 **vyznačující se tím**, že kopolymer je ve formě prášku s průměrnou velikostí primárních částic od 0,3 do 1,5 µm a průměrnou velikostí sekundárních částic méně než 100 µm.

6. Plastisolový prostředek podle některého z nároků 1 až 5 **vyznačující se tím**, že kopolymer má jádro-slupkovou strukturu, u které podstatná část polárních skupin směřuje směrem ven.
7. Plastisolový prostředek podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že kopolymer obsahuje komonomer se zesítujícím účinkem.
8. Plastisolový prostředek podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že podíl komonomeru se zesítujícím účinkem je od 0,5 do 10 % hmotnostních, s výhodou od 1 do 5 % hmotnostních, vztaženo na kopolymer.
9. Způsob výroby plastisolového prostředku podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že zahrnuje kroky:
- komonomery se kopolymerizují s použitím iniciačního systému složeného z peroxidu vodíku a kyseliny isoaskorbové,
 - uvedený kopolymer se suší za vytvoření prášku polymeru,
 - uvedený polymer se mísí s alespoň jedním plastifikátorem, a popřípadě plnidly, popřípadě zesítujícími sloučeninami a/nebo jinými obvyklými přídatnými látkami.
10. Plastisolový prostředek podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že navíc obsahuje sloučeninu, která reaguje s kopolymerem při želírovací teplotě za vzniku síťovité struktury.
11. Plastisolový prostředek podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že jako sloučeninu, reagující s karboxylovými skupinami za vzniku síťovité struktury, obsahuje epoxosloučeniny s dlouhým řetězcem, epoxidované polybutadieny nebo di- nebo polyhydroxyfunkční polyethylen- a/nebo polypropylenglykoly nebo jejich kopolymery nebo hydroxyfunkční polybutadieny.
12. Plastisolový prostředek podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že navíc obsahuje nejméně jednu sloučeninu, která při želírovací teplotě plastisolu reaguje s komonomerem se zesítujícím účinkem za vzniku síťovité struktury.
13. Plastisolový prostředek podle některého z nároků 7, 8, 11 nebo 12, **vyznačující se tím**, že navíc obsahuje katalyzátor zesítující reakce.
14. Plastisolový prostředek podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že jako katalyzátor obsahuje popřípadě substituované imidazoly, terciární aminy, tetramethyldiamin, deriváty močoviny, alkylbenzensulfonové kyseliny nebo titanáty nebo organické sloučeniny cínu.
15. Plastisolový prostředek podle některého z nároků 7 nebo 8, **vyznačující se tím**, že kopolymer jako komonomer se zesítujícím účinkem obsahuje funkční monomer, který mimo olefinicky nenasycené dvojné vazby obsahuje jako přídatnou funkční skupinu epoxoskupinu, isokyanátovou skupinu, blokovanou isokyanátovou skupinu nebo hydroxylovou skupinu, a že plastisol jako sloučeniny se zesítujícím účinkem s přídatnými funkčními skupinami obsahuje di- nebo polyaminy, di- nebo polyaminoamidy, di- nebo polykarboxylové kyseliny, di- nebo polymerkaptosloučeniny nebo di- nebo polyisokyanáty, popřípadě v blokové formě nebo ve formě mikropouzder.
16. Plastisolový prostředek podle některého z nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že navíc obsahuje oproti kopolymeru menší množství látky rozpuštěné ve změkčovadle, která je schopna tvořit polyurethan, ve formě isokyanátových prepolymerů a (cyklo)alifatických diaminů, které reagují při želírovací teplotě za vzniku polyurethanu.

17. Plastisolový prostředek podle nároku 16, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje isokyanáty s blokovanými isokyanátovými skupinami.
18. Plastisolový prostředek podle některého z nároků 15 až 17, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje isokyanátové prepolymery v množství do 30 % hmotnostních z celkového množství přípravku a (cyklo)alifatické diaminy, v případě nízkomolekulárních aminů do 500 v množství až do 5 % hmotnostních a v případě aminů s vyšší molekulovou hmotností až do 30 % hmotnostních z celkového množství přípravku.
19. Plastisolový prostředek podle některého z nároků 1 až 18, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje na 100 dílů kopolymeru až do 700 dílů inertních plnidel a/nebo dalších přísad obvyklých při výrobě plastisolů.
20. Použití plastisolového prostředku podle nároků 1 až 19 při výrobě automobilů zvláště pro ochranu spodků vozů, dále jako lepidla pro obložení kapot, jako hmota pro ochranu prahů, jako lepidlo na kovy nebo jako pasta pro bodové svařování.
21. Použití plastisolového prostředku podle nároků 1 až 19 v průmyslu obalové techniky jako těsnicí hmoty pro uzávěry nádob nebo pro těsnění svarů nebo jako lepidlo lemových svarů plechovek.
22. Použití plastisolového prostředku podle nároků 1 až 19 k povlékání textilních materiálů, tapet nebo podlahových obkladů.
23. Použití plastisolového prostředku podle nejméně jednoho z nároků 1 až 19 k opláštěování disků kol, zvláště pro automobily.
24. Použití plastisolového prostředku podle nejméně jednoho z nároků 1 až 19 k výrobě podlahových krytin.