



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

195194

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 L 27/06

/22/ Prihlášené 31 01 78
/21/ /PV 631-78/

(11) Zverejnené 28 04 79

(45) Vydané 15 05 82

(75)

Autor vynálezu

MOKRÝ JOZEF ing., STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc., PRIEVIDZA
a SZULÉNYI FRANTIŠEK ing. CSc., NOVÁKY

(54) Spôsob výroby húževnatého materiálu

1

Vynález rieši spôsob výroby húževnatého materiálu na báze polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu jeho modifikáciou s polyuretánom a/alebo polyuretánmočovinou, s následnou homogenizáciou aj pridaných pomocných látok známym spôsobom, pričom vlastnosti sa dajú meniť v závislosti od typu a množstva pridávaných látok.

Doteraz je známych niekoľko základných smerov získavania húževnatého materiálu na báze polymérov vinylchloridu so zvýšenou húževnatosťou pripraveného materiálu. Ukázalo sa, že samotná zmena polymerizačných podmienok aj v širokých dimenziách nevedie k príprave materiálov o požadovanom stupni húževnatosti. Sľubnejšími sa ukázali postupy, pri ktorých sa uskutočňuje polymerizácia vinylchloridu za prítomnosti makromolekulárnych látok, avšak tieto postupy si vyžadujú osobitnú prípravu makromolekulárnych látok relatívne v malých množstvách, čo ich robí najmä po technickej a ekonomickej stránke neatraktívnymi. Navyše v značnej väčšine prípadov si príprava vyžaduje osobitné zariadenie s osobitou technológiou, ale aj za týchto podmienok stupeň využitia východiskových surovín nedosahuje úroveň obvyklú pri iných bežných typoch polymérov, najmä polyvinylchloridu. Konkrétnym doložením tejto situácie je použitie kopolyméru etylén - vinylacetát pre tieto účely.

Z hľadiska technologického i ekonomického najslubnejším smerom sa ukázali postupy, pri ktorých sa k obvyklým typom syntetických makromolekulárnych látok, najmä polyvinylchloridu, pridávajú látky modi-

2

fikujúce fyzikálno-mechanické vlastnosti pôvodného polyméru. Ale aj pri tomto postupe výroba materiálov polyvinylchloridového typu s vysokou húževnatosťou si vyžaduje už osobitný výber východiskového polymérneho materiálu, pričom túto skutočnosť možno doložiť z literatúry orientáciou na chlôrovaný polyvinylchlorid /NSR pat. 1 544 776 a 1 494 962/ s obsahom až 66 % chlôru alebo použitím porózneho polyvinylchloridu ako východiskovej suroviny. Ako polyuretánovú zložku používajú elastoméry pripravené liatím. Nevýhodou uvedených postupov je obmedzenie použitia iných typov polyvinylchloridu a tiež skutočnosť, že obe východiskové zložky, t. j. polyvinylchlorid a elastomér, sa obtiažne homogenizujú, napríklad spracovaním na valcovacích strojoch pri teplotách v rozmedzí 170 až 190 °C. Tieto postupy si vyžadujú jednak veľké energetické náklady a tiež náklady na zariadenie. Pritom húževnatosť výsledného produktu je relatívne nízka.

Podľa tohto vynálezu sa vyrába húževnatý materiál na báze polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu ich úpravou s polyuretánom a/alebo s polyuretánmočovinou a pomocnými látkami tak, že k polyméru a/alebo kopolymérom vinylchloridu sa pridáva okrem pomocných látok práškový polyuretán a/alebo polyuretánmočovina v množstve 2 až 45 hmot. %, s výhodou 5 až 25 hmot. %, počítané na polyméry obsahujúce vinylchlorid, a po homogenizácii sa sústava spracováva obvyklým spôsobom.

Na prípravu húževnatého materiálu podľa tohoto vynálezu sú vhodné prakticky všetky

vyrábané typy polyvinylchloridu, t. j. suspenzné i emulzné, a z kopolymérov najmä kopolyméry vinylchloridu s olefinmi. Pod pojmom kopolyméry sa pri postupe podľa vynálezu uvažuje ako východiskový materiál buď makromolekulárny materiál jedného typu kopolyméru, alebo zmesi kopolymérov, ktoré sa môžu používať buď samotné, alebo v zmesi s polyvinylchloridom. Takýto východiskový materiál môže byť spracovaný fyzikálne alebo chemicky, ako napríklad mletím, prídavkom modifikačných činidiel, chloráciou a pod.

Používané polyuretány sa pripravujú napríklad metódou liatia z predpolyméru, ktorý sa získava z polyesterpolyolu alebo polyéterpolyolu alebo iných zlúčenín s dlhším reťazcom, obsahujúcim hydroxylové skupiny reakciou s diizokyanátom a následnou reakciou s predĺžovačom reťazca, napr. s 1,4-butyldiényglykolom. Zvlášť výhodný je práškový polyuretán, ktorý sa získa z predpolyméru s obsahom 1,5 až 2 hmot. % voľných -NCO skupín, následným dispergovaním do reaktívneho prostredia, napr. vody za prítomnosti dispergátora. Výber východiskových surovín pre výrobu polyuretánu a/alebo polyuretánmočoviny, ako aj spôsob ich prípravy v podstatnej miere ovplyvňujú aj vlastnosti a spôsob spracovania finálneho produktu, t. j. húževnatého makromolekulárneho materiálu polyvinylchloridového typu.

Ako pomocné látky sa používajú stabilizátory polyvinylchloridu v množstve 0,5 až 6 hmot. %, napr. bárnato-kadmennatý stabilizátor, vápenato-horečnaté soli, steárat vápenatý, soli olova, ďalej organické fosfity, epoxidy, sírne a organociniché zlúčeniny, stabilizátory polyuretánu, napr. karbodiimidy a iné zlúčeniny s obdobnými vlastnosťami. Ďalšiu skupinu pomocných látok tvoria vosky a mazadlá v množstve 0,5 až 2 hmot. %, ktoré zlepšujú tokové vlastnosti počas spracovania. Sú to predovšetkým mydlá mastných kyselín, napr. soli kyseliny laurovej, steárovej, najmä soli bárya, vápnika, olova, ďalej napr. polyetylén a mnohé iné zlúčeniny. Ako pomocné látky možno ešte pridať cheláty, zrážadlá, plnidlá a pigmenty.

Ako príklad možného postupu pri spracovaní uvádzame nasledovný postup. Polyvinylchlorid a práškový termoplastický polyuretánový elastomér v požadovaných hmotnostných pomeroch za prídania stabilizátorov, voskov a mazadiel sa nadávkuje do predom vyhriateho /na teplotu 70 až 120 °C/ vysokoobrátkového miešacieho zariadenia, v ktorom pri rýchlosti otáčok miešadla 1500/min dochádza k čiastočnej homogenizácii. Po uplynutí jednej minúty sa počet obrátok miešadla zvýši na 6000/min. Miešanie sa uskutočňuje potiaľ, kým teplota zmesi nedosiahne hodnotu, pri ktorej dochádza k totálnej homogenizácii mazadiel a stabilizátorov na povrchu častíc polyvinylchloridu a polyuretánu. Po dosiahnutí tejto teploty sa zmes pneumatickým, prípadne iným podobným zariadením vpusť do studeného miešacieho zariadenia, v ktorom sa ochladí na teplotu 40 °C. Takto získanú vychladnutú zmes možno vpusť do konvejnera alebo baliť do vriec. Získaná zmes je sypká, schopná pneumatickej prepravy a nejaví tendenciu k odmiešavaniu. Takto pripravená zmes môže byť spracovaná na valcovacích strojoch, lisovaním a extrudovaním na tvrdé húževnaté výrobky.

Postup podľa tohto vynálezu má rad

výhod oproti iným, doteraz známym spôsobom. Umožňuje používať bežné typy polyvinylchloridu a/alebo kopolyméry vinylchloridu, najmä suspenzného polyvinylchloridu, pričom homogenizácia je energeticky nenáročná. Hlavnou výhodou postupu podľa vynálezu je, že sa dajú pripraviť materiály s vysokou húževnatosťou bez predbežnej kopolymerizácie vinylchloridu s inou zlúčeninou a pri príprave sa nevyžaduje osobitný technologický stupeň. Na dosiahnutie požadovaného stupňa húževnatosti množstvo prídavaného polyuretánu a/alebo polyuretánmočoviny je zvyčajne v porovnaní s inými modifikujúcimi látkami nižšie.

P r í k l a d 1

Do 100 g suspenzného polyvinylchloridu /Slovinyl 683/ o K hodnote 68, obsahu chlóru 56,7 hmot. %, sypnej hmotnosti 500 g/l sa naváži 1,5 g 4-fenylindolu, 0,5 g steáratu vápenatého a 0,5 g vosku /Vosk E/. Potom sa prídá práškový termoplastický polyuretán, ktorý sa pripraví dispergovaním predpolyméru s obsahom 1,8 hmot. % voľných -NCO skupín do vodnej fázy, filtráciou a vysušením pri teplote 60 °C. Polyuretán má veľkosť častíc 95 hmot. % v rozmedzí 0,1 až 0,4 mm, sypnú hmotnosť 420 g/l, rovnovážny točivý moment 15,8 Nm a relatívnu viskozitu 1% roztoku v dimetylformamide 1,95. V miešacom zariadení s 3000 ot/min pri teplote 80 °C sa látky dôkladne zamiešajú na homogénnu zmes. Spracovaním tejto zmesi na valcovacom stroji pri teplote 175 °C počas 5 min sa zhotovia fólie o hrúbke 0,6 mm a lisovaním pri teplote 175 °C a tlaku 30 MPa počas 5 min skúšobné vzorky hrúbky 4 mm. Húževnatost materiálu sa meria Charpy kladivom pri teplote 20 °C.

Pokus	1	2	3	4	5
polyuretán [g]	-	5	7,5	10	12,5
húževnatost pri 20 °C [kJ/m ²]	4,2	16	23	51,3	73,3
Vicat [°C]	-	86	83	79,6	78

P r í k l a d 2

Na zlepšenie húževnatosti PVC sa použije polyuretánový elastomér pripravený metódou liatia z predpolyméru o obsahu 2,5 hmot. % voľných -NCO skupín a sieťovadla 1,4-butyldiényglykolu pri hodnote izokyanátového indexu 105. Postup prípravy skúšobných vzoriek a násady ostatných látok je ako v príklade 1. S prídavkom 7,5 hmot. % polyuretánového elastoméru sa dosiahne húževnatost 12,4 kJ/m² pri teplote 20 °C.

P r í k l a d 3

Do 100 g PVC sa navážia pomocné látky podľa príkladu 1. Prídá sa 10 g kopolyméru vinylchlorid - vinylacetát /obsah vinylacetátu 13 hmot. %/, sypná hmotnosť 700 g/l, a 8 g práškového polyuretánu popísaného v príklade 1. Materiál má húževnatost 32,3 kJ/m².

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby húževnatého materiálu na báze polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu ich úpravou s polyuretánom a/alebo s polyuretánmočovinou a pomocnými látkami, vyznačujúci sa tým, že k polyméru a/alebo kopolymérom vinylchloridu

sá pridáva okrem pomocných látok práškový polyuretán a/alebo polyuretánmočovina v množstve 2 až 45 % hmot., s výhodou 5 až 25 % hmot., počítané na polyméry obsahujúce vinylchlorid a po homogenizácii sa sústava spracováva obvyklým spôsobom.