

ČESkoslovenská  
Socialistická  
R e p u b l i k a  
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

225140

(11) (B2)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 27/06

(22) Přihlášeno 30 04 75  
(21) (PV 2485-80)

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 02 86

(72) (73)  
Autor vynálezu  
a současně  
majitel patentu

KUHN LEROY BENJAMIN, EATON (Sp. st. a.)

(54) Kompozice disperzní a jádrové emulzní pryskyřice vhodná pro přípravu  
plastisolů a organosolů a způsob její přípravy

1

Vynález se týká kompozice disperzní a jádrové emulzní pryskyřice, vhodné pro přípravu  
plastisolů a organosolů a způsobu její přípravy.

Plastisoly a organosoly jsou odborné veřejnosti dobře známé. Plastisol je suspenze  
jemně rozdrobnělého homo- nebo kopolymeru vinylchloridu v jednom neboli kapalných zmékčo-  
vadlech, které při okolní teplotě budou uvedenou pryskyřici nerozpouštět aniž ji rozpouštět  
jen v omezené míře, přičemž však uvedená zmékčovadla pryskyřici rozpouštět při zvýšené teplotě.

Organosoly jsou obdobné s plastisoly až na výjimku, že navíc obsahují asi 2 % jednoho  
nebo více těkavých ředidel a dispergovadel. Při zvýšené teplotě se vinylchloridové prysky-  
řice úplně rozpustí ve zmékčovadlech, přičemž vznikne v podstatě homogenní plastická hmo-  
ta, která je po ochlazení ve formě v podstatě pružné látky. Uvedené formulace mohou obvykle  
rovněž obsahovat aditiva, jako například plniva, stabilizátory a barviva.

Plastisoly nachází široké uplatnění při roličných aplikacích průmyslu plastických  
hmot, jako například při rotačním tváření (tváření v duté otáčivé formě), při tváření vyléva-  
ním formy, při nanášení máčením a postřikováním, při lití folií a ovrstvování povlaky, zatímco  
se organosolů používá především při nátěrových aplikacích nebo při postřikovacích a máčecích  
aplikacích.

Při sestavování plastisolů a organosolů je obvykle nejdříve zapotřebí připravit směs  
disperzní pryskyřice s nastavovací pryskyřicí. Disperzními pryskyřicemi jsou vinylchlori-  
dové homo- nebo kopolymerы s velmi malou velikostí částic v rozmezí asi 0,1 až 3 µm, v dů-  
sledku čehož je možné smísit uvedená disperzní pryskyřice potom, co byly podrobeny vhodnému

225140

zpracování například mletí, se změkčovadly použitím jednoduché mísicí techniky. Uvedené disperze jsou často zřeďovány nastavovacími pryskyřicemi, které se obvykle připraví suspenzní polymerací a které mají v podstatě větší částice a to v rozmezí 5 až 60  $\mu\text{m}$ .

Kromě toho, že částečné nahrazení disperzní pryskyřice nastavovací pryskyřicí představuje snížení výrobních nákladů, slouží uvedená nahrazena rovněž k modifikaci některých vlastností rezultující plastisolové nebo organosolové pryskyřičné směsi.

Při praktickém provádění přípravy plastisolů a organosolů, obsahujících uvedené směsi disperzní a nastavovací pryskyřice, se však vyskytuje určité problémy, které mají ráz mechanických nesnází při zpracování daného materiálu a to zejména při přípravě homogenní směsi dvou suchých práškovitých materiálů, jejichž velikosti částic se vzájemně liší. Navíc musí být disperzní a nastavovací pryskyřice před vzájemným smíšením vystaveny separátnímu sušení.

Pokud jde o částice disperzní pryskyřice, vytváří tyto částice ve stádiu po sušení rozprašováním a před dispergováním ve změkčovadle obvykle aglomeráty o průměru až do asi 100  $\mu\text{m}$ , které je třeba, jak již bylo uvedeno výše, za účelem zmenšení těchto aglomerátů na vhodnou velikost částic podrobit mletí. Navíc, jelikož finální operace míšení disperzní a nastavovací pryskyřice se změkčovadlem je obvykle prováděna zákažníkem jakožto posledním uživatelem, a nikoliv výrobcem, předpokládá se, že uživatel bude nuten přechovávat určitou zásobu jak disperzní tak i nastavovací pryskyřice.

Až dosud bylo používáno směsi disperzní a nastavovací pryskyřice, majících znamenité fyzikální a reologické vlastnosti, které mohou být připraveny postupem, který spočívá v tom, že se vodný latex disperzní pryskyřice smíší s nastavovací pryskyřicí, která může být ve formě suchého prášku, vlhké masy nebo mokrého koláče, který se získá snížením obsahu vody vodné disperze nastavovací pryskyřice na asi 15 až 20 % některou vhodnou technikou, jako například odstředěním, než se rezultující směs suší rozprašováním za nekoagulačních podmínek, tj. za eliminování přílišného smykového napětí. Kromě toho, že s uvedeným způsobem získají směsi, které mají dobré fyzikální a reologické vlastnosti, má tento způsob i některé další výhody oproti dosud používané mísicí technice.

Mezi tyto výhody patří především daleko vyšší rychlosť přípravy uvedené směsi, účinnější sušení rozprašováním v důsledku vyššího obsahu pevného pryskyřičného podílu ve směsi a eliminace nezbytného přechovávání zásoby disperzní a nastavovací pryskyřice a provádění míšení uživatelem. Navíc není v mnoha případech zapotřebí mletí rezultující směsi, neboť aglomeráty pryskyřičných částic, připravených způsobem výše popsaným nedrží pohromadě tak pevně jako v případě, kdy se latexy disperzní pryskyřice suší rozprašováním konvenční technikou.

Pokud jde o uvedené směsi připravené popsaným způsobem, je třeba poznámenat, že se vyznačují vysokou homogenitou a konsistencí, přičemž stupeň této homogenity a konzistence je vyšší, než jaký byl zjištěn u směsi rezultujících z dříve popsaných postupů. Bylo zjištěno tyto plastisolové pryskyřice podle podmínek použití jsou manipulovatelné jako volně sypaný materiál. Navíc bylo zjištěno, že když se uvedené směsi sestaví se změkčovadlem, získají se plastisoly a organosoly na bázi uvedených směsí, které mají zcela neočekávatelné reologické vlastnosti, jakož i zvýšenou odolnost vůči usazování větších pryskyřičných částic.

Jako disperzní i nastavovací pryskyřice se používá polyvinylchloridu. Nicméně jako disperzní nebo nastavovací pryskyřice může být případně použito i kopolymeru vinylchloridu s menším množstvím jednoho nebo více komonomerů. Mezi tyto případné komonomery patří

alfa-olefiny, jako například

ethylen,  
propylen a  
butylen,

vinylestery karbonových kyselin, jako například

vinylacetát,  
vinylbenzoát a  
vinylsteerát

vinylhalogenidy, jako například

vinylidenchlorid,

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-estery kyseliny akrylové a metakrylové, jako například

methylmetakrylát,  
methylekrylát,  
butylekrylát,  
2-ethylhexylekrylát a  
laurylekrylát,

arylem, halogenem a nitroskupinou substituované benzylestery kyseliny akrylové a kyseliny metakrylové, jako například

benzylekrylát a  
2-chlorbenzylekrylát,

ethylenicky nenasycené monokarbonové kyseliny, jako například

kyselina akrylová a  
kyselina metakrylová,

ethylenicky nenasycené dikarbonové kyseliny, jako například

kyselina akonitová,  
kyselina fumerová,  
kyselina maleinová,  
kyselina itaconová,  
kyselina citrakonová,

jejich anhydrydy, jako například

anhydrid kyseliny maleinové,

a jejich C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-mono- a dialkylestery, jako například

dibutylester kyseliny fumerové a  
monoethylester kyseliny maleinové,

amidy ethylenicky nenasycených karbonových kyselin, jako například

amid kyseliny akrylové a  
amid kyseliny metakrylové,

nitrily ethylenicky nenasycených karbonových kyselin, jako například

nitril kyseliny akrylové a  
nitril kyseliny metakrylové,

vinylopyrrolidony, jako například

N-vinyl-2-pyrrolidon,

$C_1 - C_{20}$ -alkylvinylethery, jako například

methylvinylether,  
ethylvinylether a  
stearylvinylether,

dieny, jako například

isopren a  
butadien,

vinylfosfonáty, jako například

bis-(2-chlorethyl)vinylfosfonát,

jakož i libovolný další vinylový monomer, kopolymerovatelný s vinylchloridem.

Z výše uvedené skupiny látek je výhodným případným komonomerem pro použití při přípravě vinylchloridové disperzní nebo nastavovací pryskyřice, které jsou vhodné pro smíšení, vinylacetát.

Vlastní příprava disperzní pryskyřice může být provedena emulzní polymerací, která je odborné veřejnosti dobře známá.

Uvedená emulzní polymerace obvykle spočívá v tom, že se vinylchlorid, případně spolu s komonomerem, disperguje ve vodném prostředí, obsahujícím 0,01 až 2,5 %, vztaženo na hmotnost monomeru, jednoho nebo více neionogenních nebo kationtových smulgátorů, jako například alkylesterů karbonových kyselin, alkylsulfátových solí, alkylsulfonátových solí, alkylfosfátových solí, alkylsulfosukcinátových solí, alkylaryletheralkoholů a alkylarylpolyethersulfátových solí.

Rezultující vodná monomerní emulze se potom zahřívá po dobu 4 až 24 hodin na teplotu asi 25 až 100 °C v přítomnosti asi 0,01 až 5 %, vztaženo na hmotnost monomerní směsi, ve vodě rozpustného katalyzátoru způsobujícího iniciaci volných radikálů, jako například peroxodvojsíranu amonného, sodného nebo draselného, peroxidu vodíku nebo redox systému, zahrnujícího směs peroxodvojsíranu s kyselým siřičitanem nebo sírnatanem alkalického kovu.

Rezultující vodný latex by měl obsahovat asi 30 až 75 % pevného podílu pryskyřice ve formě částic, dispergovaných v kontinuální vodné fázi. Z tohoto pevného podílu připadá na disperzní pryskyřici 30 až 99 %. Polymerní částice disperzní pryskyřice by měly mít střední velikost částic v rozmezí asi 0,1 až 3  $\mu$ m, s výhodou 1  $\mu$ m.

Molekulová hmotnost uvedených disperzních pryskyřic se nejvhodněji vyjadří jejich relativní viskozitou, tj. poměrem kinematické viskozity specifikovaného roztoku polymeru ku kinematické viskozitě čistého rozpouštědla. Uvedené disperzní pryskyřice by měly takto mít relativní viskozitu rovnou 1,5 až 3,5, s výhodou rovou 2,75; stanovení viskozity se předpokládá v 1% roztoku polymeru v cyklohexanu při teplotě 25 °C.

Jako nastavovací pryskyřice bylo až dosud používáno suspenzní pryskyřice, která se připraví o sobě známou suspenzní polymerací. Tato suspenzní polymerace spočívá v tom, že se vinylchlorid nebo směs vinylchloridu s jedním nebo více případných komonomerů disperguje ve vodném prostředí, obsahujícím asi 0,01 až 10 %, vztaženo na celkovou hmotnost monomerní

směsi, suspendačního činidla, jako například želatiny, škrobu, hydroxymethylcelulózy, hydroxypropylcelulózy, karboxymethylcelulózy, talku, jílu, polyvinylalkoholu a dalších. Pokud jde o polymerační katalyzátor, lze použít asi 0,01 až 5 %, vztaženo na celkovou hmotnost monomerní směsi, monomerního rozpustného azo- nebo peroxidového katalyzátoru, jako například azobisisobutyronitrilu, lauroylperoxidu, benzoylperoxidu, isopropylperoxydikarbonátu, t-butylperoxypivalátu a podobně.

Polymerace může být obvykle iniciována zahřátím systému na teplotu v rozmezí asi 40 až 100 °C po dobu asi 2 až 24 hodin, přičemž se reakční směs míchá. Rezultující produkt obsahuje vodnou suspenzi vinylchloridového polymeru, který je ve formě dispergované pevné látky, přičemž uvedená suspenze by měla mít hmotnostní obsah pevného podílu pryskyřice v rozmezí asi 25 až 50 %; uvedené částice jsou dispergovány v kontinuální vodné fází. Pro použití při provádění výše popsaného způsobu by polymerní částice měly mít střední velikost častic rovnou 5 až 60, výhodně 20,  $\mu\text{m}$ . Uvedená nastavovací pryskyřice by měla mít relativní viskozitu rovnou asi 1,5 až 3,5, výhodně 2 až 2,75; stanovení této viskozity se předpokládá v 1% roztoku polymeru v cyklohexanonu při teplotě 25 °C.

Za účelem provádění směšovacího postupu je nezbytné převést nastavovací pryskyřici buď na mokrý koláč nebo na suchý prášek. Při převádění nastavovací pryskyřice do formy mokrého koláče se nejprve sníží hmotnostní obsah vody vodné suspenze nastavovací pryskyřice na 1 až 50, výhodně na 12,%. Tím se naopak zvýší v důsledku snížení vodného obsahu obsah pevného podílu pryskyřice v suspenzi. Uvedené snížení vodného obsahu suspenze se může provést například filtrací, dekantací nebo odstředěním.

Po snížení obsahu vody vodné suspenze se částice nastavovací pryskyřice nachází ve stavu mokré masy nebo mokrého koláče, jak se tento stav obvykle označuje. Tento mokrý koláč čistic nastavovací pryskyřice se potom převede do vhodné nádoby nebo směšovacího tanaku, kde se smísí s vodním latexem disperzní pryskyřice.

Obdobně, měla být nastavovací pryskyřice, určená ke smíšení s latexem disperzní pryskyřice, ve formě suchého prášku, lze tento suchý prášek připravit dvěma odlišnými postupy.

Vodná suspenze nastavovací pryskyřice může být přímo převedena na prášek jednostupňovou sušící operaci a to za použití vhodného typu sušícího zařízení, jako například rozprašovací sušárny. Avšak uvedený jednostupňový postup sušení je daleko nákladnější a tedy i méně žádoucnější než použití dvojstupňového sušícího postupu. První stupeň uvedeného dvojstupňového sušícího postupu zahrnuje převedení suspenze nastavovací pryskyřice do stavu mokrého koláče za použití některého z výše uvedených odvodňovacích prostředků, zejména kontinuálně napájené rotorové odstředivky. Tento mokrý koláč, který může, jak již bylo výše uvedeno, obsahovat 1 až 50 % vlhkosti, se potom ve druhém stupni převede na v podstatě vlhkosti prostý, suchý prášek, za použití vhodných sušicích prostředků, přičemž je výhodné použití bubnové sušárny.

Pokud jde o vzájemné poměry, měla by rezultující mokrá směs mít celkový hmotnostní obsah pevného pryskyřičného podílu, tj. pevného podílu nastavovací a disperzní pryskyřice, rovný 30 až 75, výhodně 60 %. V celkovém pevném podílu směsi by měla být nastavovací pryskyřice přítomna v hmotnostním množství 1 až 70, výhodně 40 %, zatímco disperzní pryskyřice by měla být přítomna ve hmotnostním množství 30 až 99, výhodně 60 %. Je samozřejmé, že přesné složení dané směsi, tj. jak celkový pevný podíl ve směsi, tak i vzájemný poměr pevných podílů disperzní a nastavovací pryskyřice, bude závislé na konečném použití uvedené směsi.

Po smíšení latexu disperzní pryskyřice a nastavovací pryskyřice se rezultující produkt zpravidla před formulováním se změkčovadly a dalšími výše zmíněnými běžnými aditivy úplně vysuší. Pro tuto sušící operaci je možné použít libovolného vhodného sušicího zařízení.

Pro většinu aplikací je výhodné použít rozprašovací sušárny. Rozprašovací sušárna je odborné veřejnosti dobře známá; v tomto zařízení se používá rozprašovače, který disperguje přiváděnou kapalinu ve formě kapek o průměru asi 10 až 600  $\mu\text{m}$ , v závislosti na použitém typu rozprašovače, který je použit, jakož i na kapacitě zařízení a na podmínkách rozprašování. Horké plyny, které mohou být do sušárny zaváděny rozmanitými konfiguracemi vstupních otvorů, kontaktují rozprášenou kapalinu, přičemž odpaří vlhkost z jednotlivých kapek.

Směs horkých plynů a suchých částic se potom rozdělí opětovně na výchozí složky, přičemž se získá požadovaný produkt v jemně rozdrobněné formě.

Po uvedené sušící operaci se směs disperzní a nastavovací pryskyřice nachází ve formě suchých částic, ve kterých je poměr pevných podílů disperzní a nastavovací pryskyřice se možejmě stejný jako v mokré směsi, ze které byly uvedené částice připraveny. Optimálních výsledků se dosáhne s částicemi o velikosti asi 50  $\mu\text{m}$ . Za účelem dosežení uvedené velikosti částic je mnohdy nezbytné podrobit suchou směs účinku zařízení, kterým se může dosáhnout zmenšení velikosti částic bez vývoje tepla, k čemuž obvykle dochází v mlecích zařízeních. Pro tento účel je tedy žádoucí použít zařízení, které využívají mechanickou energii nebo tlak vzduchu k prudkému vrhání částic proti stacionárnímu povrchu.

Nevýhodou výše popsané kompozice je to, že je tvořena heterogenní směsí emulzní a suspenzní pryskyřice a že se tedy při její výrobě vychází ze dvou zcela separátně připravených typů pryskyřic.

Nyní bylo nové zjištěno, že i jako nastavovací pryskyřice je možné použít jádrově emulzní pryskyřice.

Výše uvedené nevýhody tedy nemá kompozice disperzní a jádrově emulzní pryskyřice, vhodná pro přípravu plastisolů a organosolů, podle vynálezu, jejíž podstata spočívá v tom, že obsahuje směs množiny částic vinylchloridové disperzní emulzní pryskyřice, přičemž uvedené částice disperzní emulzní pryskyřice mají střední průměr v rozmezí 0,1 až 3  $\mu\text{m}$ , a relativní viskozitu 1,5 až 3,5, s množinou částic vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice, přičemž částice jádrové emulzní pryskyřice jsou tvořeny vinylchloridovými emulzními částicemi, které mají střední velikost částic 0,1 až 3  $\mu\text{m}$  a relativní viskozitu 1,5 až 3,5, a které jsou tepelně aglomerované v proudu vzduchu, a že všechny částice disperzní emulzní a jádrové emulzní pryskyřice jsou ve směsi ve formě množiny charakteristických struktur, kde v každé struktuře se nachází množina částic disperzní emulzní pryskyřice ve styku s povrchem alespoň jedné emulzní pryskyřice ve styku s povrchem alespoň jedné centrálně uspořádané jádrové emulzní pryskyřice.

Kompozice podle vynálezu s výhodou obsahuje dále alespoň jedno změkčovadlo a případně alespoň jedno chemické nadouvadlo, a výhodou azodikarbonamid.

Kompozice podle vynálezu jako jádrovou emulzní pryskyřici obsahuje aglomerovanou vinylchloridovou emulzní pryskyřici se střední velikostí aglomerátů částic emulzní pryskyřice vyšší než 5  $\mu\text{m}$ .

Kompozice podle vynálezu obsahuje převážnou část charakteristických struktur, obsahujících pouze jednu centrálně uspořádanou částici jádrové emulzní pryskyřice, zatímco zbytek uvedených struktur obsahuje více než jednu centrálně uspořádanou částici jádrové emulzní pryskyřice.

S výhodou je kompozice podle vynálezu tvořena charakteristickými strukturami, obsahujícími pouze jednu centrálně uspořádanou částici jádrové emulzní pryskyřice.

Kompozice podle vynálezu s výhodou obsahuje jako jádrovou emulzní pryskyřici aglomerovanou jádrovou emulzní pryskyřici s velikostí aglomerátů částic emulzní pryskyřice v rozmezí 5 až 60  $\mu\text{m}$ .

Kompozice podle vynálezu výhodně obsahuje aglomeráty emulzní pryskyřice, tvořené částicemi emulzní pryskyřice, tvořené částicemi emulzní pryskyřice, majícími střední průměr rovný 1  $\mu\text{m}$ .

Kompozice podle vynálezu s výhodou obsahuje částice emulzní pryskyřice s relativní viskozitou rovnou 2,5.

Kompozice podle vynálezu s výhodou jako částice disperzní emulzní pryskyřice obsahuje polyvinylchloridové částice.

Kompozice podle vynálezu s výhodou jako částice jádrové emulzní pryskyřice obsahuje polyvinylchloridové částice.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výše uvedené kompozice disperzní a jádrové emulzní pryskyřice, vhodné pro přípravu organosolů a plastisolů, jehož podstata spočívá v tom, že se smíší vodný latex, obsahující kontinuální vodnou fází, ve které je dispergována množina částic vinylchloridové disperzní emulzní pryskyřice, mající střední průměr částic v rozmezí 0,1 až 3  $\mu\text{m}$  a relativní viskozitu 1,5 až 3,5, s množinou částic vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice, přičemž částice vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice jsou tvořeny částicemi vinylchloridové emulzní pryskyřice, které mají střední velikost částic v rozmezí 0,1 až 3  $\mu\text{m}$  a relativní viskozitu 1,5 až 3,5 a které jsou tepelně aglomerované v proudu vzduchu, přičemž rezultující mokrá směs má celkový hmotnostní obsah pevného pryskyřičného podílu v rozmezí 30 až 75 %, z čehož je 30 až 99 % částic disperzní emulzní pryskyřice a 1 až 70 % částic jádrové emulzní pryskyřice, načež se uvedená rezultující směs částic disperzní emulzní a jádrové emulzní pryskyřice vysuší za entikoagulačních podmínek a teploty, při které nedochází k vytvoření permanentní vazby mezi částicemi při přidání zmékovačadla, k získání rezultující směsi ve formě suchého prášku.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou použije částic emulzní pryskyřice se středním průměrem 1  $\mu\text{m}$ .

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou použije částic emulzní pryskyřice s relativní viskozitou rovnou 2,5.

Při způsobu podle vynálezu má rezultující mokrá směs po smíšení vodného latexu s množinou částic vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice celkový hmotnostní obsah pevného pryskyřičného podílu rovný 60 %.

Při způsobu podle vynálezu obsahuje směs disperzních emulzních a jádrových emulzních částic v mokré směsi po smíšení vodného latexu s množinou částic vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice 60% částic disperzní emulzní pryskyřice a 40 % částic jádrové emulzní pryskyřice.

Při způsobu podle vynálezu se vysušení rezultující směsi disperzní emulzní a jádrové emulzní pryskyřice provádí s výhodou rozprašováním při udržování výstupní teploty proudu vzduchu v rozmezí 32,2 až 54,5  $^{\circ}\text{C}$ .

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou jako částic disperzní emulzní pryskyřice použije polyvinylchloridových částic.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou jako částic jádrové emulzní pryskyřice použije polyvinylchloridových částic.

Při způsobu podle vynálezu se s výhodou použije aglomerované vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice se střední velikostí částic větší než 5  $\mu\text{m}$ , která je snadno dispergovatelná ve zmékovačadle.

Při způsobu podle vynálezu se obzvláště s výhodou použije aglomerované vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice se střední velikostí částic v rozmezí 5 až 60  $\mu\text{m}$ .

Při způsobu podle vynálezu se výhodně použije vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice, připravené sušením rozprašováním latexu emulzní pryskyřice při výstupní teplotě vzduchu 32,2 až 54,5 °C.

Při způsobu podle vynálezu se vodný latex disperzní pryskyřice před použitím stabilizuje přídavkem 0,1 až 5 % neionogenního povrchově aktivního činidla.

Z výše uvedeného je zřejmé, že pod pojmem "částice jádrové emulzní pryskyřice" se zde rozumí částice emulzní pryskyřice, které jsou aglomerované do té míry, že vytváří aglomeráty, jejichž velikost leží s výhodou v rozmezí 5 až 60  $\mu\text{m}$ ; horní hranice velikosti uvedených aglomerátu je omezena pouze tím, aby aglomerátové částice byly ještě snadno rozštěpitelné ve zmékčovadle.

Výhodou vynálezu je, že se získají kompozice, které mají znamenité fyzikální a reologické vlastnosti. Navíc odpadá mletí, neboť aglomeráty pryskyřičných částic nedrží pohromadě tak pevně jako v konvenčních kompozicích.

Jako jádrové emulzní pryskyřice může být použito polyvinylchloridu. Rovněž může být použito i kopolymerů vinylchloridu s menším množstvím jednoho nebo více komonomerů.

Mezi tyto případné komonomery patří alfa-olefiny, jako například ethylen, propylen a butylen, vinylesterové kyseliny, jako například vinylacetát, vinylbenzoát a vinylstearát; vinilidenhalogenidy, jako například vinylidenchlorid,  $C_1-C_{20}$ -estery kyseliny akrylové a metakrylové, jako například methylmetakrylát, methylakrylát, ethylakrylát, butylakrylát, 2-ethylhexylakrylát a laurylakrylát, arylen, halogenem a nitroskupinou substituované benzylestery kyseliny akrylové a kyseliny metakrylové, jako například benzylakrylát a 2-chlorbenzylakrylát a ethylenicky nenasycené monokarbonové kyseliny, jako například kyselina akrylová a kyselina metakrylová.

Rovněž je možné použít ethylenicky nenasycené dikarbonové kyseliny, jejich anhydrydy a jejich  $C_1-C_{20}$ -mono- a dialkylestery, jako například kyselina akonitová, kyselina fumarová, kyselina maleinová, kyselina itaconová, kyselina citraková, anhydrid kyseliny maleinové, dibutylester kyseliny fumarové a monoethylester kyseliny maleinové, amidy ethylenicky nenasycených karbonových kyselin, jako například amid kyseliny akrylové a amid kyseliny metakrylové, nitrily ethylenicky nenasycených karbonových kyselin, jako například nitril kyseliny akrylové a nitril kyseliny metakrylové.

Dále je možné použít vinylpyrrolidony, jako například N-vinyl-2-pyrrolidon,  $C_1-C_{20}$ -alkylvinylethery, jako například methylvinylether, ethylvinylether a stearylvinylether, dieny, jako například isopren a butadien, vinylfosfonáty, jako například bis(2-chlorethyl)-vinylfosfonát a libovolný další vinylový monomer, kopolymerovatelný s vinylchloridem.

Z výše uvedené skupiny je výhodným případným komonomerem pro použití při přípravě jádrové emulzní pryskyřice vinylacetát.

Aglomeráty jádrové emulzní pryskyřice, použité v kompozicích podle vynálezu, mohou být připraveny několika postupy, přičemž jediným kritériem pro použitelnost daného postupu pro výrobu uvedených aglomerátu je to, že aglomeráty vyrobené tímto postupem, musí být snadno dispergovatelné i bez mletí nebo drcení ve zmékčovadle.

Podstatou jednoho z použitelných postupů spočívá v tom, že se zahřívá latex pryskyřice v přítomnosti malého množství rozpouštědlové směsi ketonu a alkanolu. Jakožto výhodných rozpouštědel lze při této metodě použít acetonu nebo cyklohexanonu a methanolu. Tato rozpouštědla se použijí v množství, které zaručí vznik snadno dispergovatelné pryskyřice. Obecně se

latex pryskyřice a rozpouštědla zahřívají na teplotu 50 °C až na teplotu bodu varu směsi po dobu nezbytnou ke koagulaci latexu.

Úplný výčet všech metod pro přípravu uvedených aglomerátů zahrnuje kanadský patentový spis č. 851 787.

Další jednoduchá a nová metoda pro přípravu aglomerátů emulzní pryskyřice, která může být v daném případě použita, spočívá v tom, že se latex emulzní pryskyřice suší rozprašováním při teplotě nižší, než je teplota, při které by vzniklé aglomeráty již byly trvale pevně vázány.

I když je tato teplota závislá na použitém sušicím zařízení, typu pryskyřice a rychlosti produkce, používá se obecně takových sušicích teplot, že teplota vystupujícího vzduchového proudu je v rozmezí 32,2 až 54,5 °C, s výhodou v rozmezí 40,5 až 51,5 °C.

Za těchto teplot vzniká z vysušovaného latexu emulzní pryskyřice množina aglomerátů emulzní pryskyřice, které jsou snadno dispergovatelné ve změkčovadle. Tyto aglomeráty mají velikost až 100 µm, přičemž střední velikost těchto aglomerátů se pohybuje v rozmezí 5 až 20 µm.

Při přípravě plastisolů ze suchých kompozic podle vynálezu stačí pouze smísit uvedenou suchou kompozici s asi 5 až 200 %, vzteženo na hmotnost pevného pryskyřičného podílu, jednoho nebo více kapalných změkčovaadel směšovacím postupem, který je odborné veřejnosti dobře znám. Tento o sobě známý směšovací postup zpravidla spočívá v tom, že změkčovadlo se přidá k suché pryskyřičné kompozici, načež se obě složky důkladně promísi. Ačkoliv lze použít libovolného vhodného kapalného změkčovadla, je výhodné použít následujících kapalných změkčovaadel:

- dimethylftalát,
- diethylftalát,
- dimethoxyethylftalát,
- dibutylftalát,
- butylcyklohexylftalát,
- butylbenzylftalát,
- dibutoxyethylftalát,
- di-2-ethylbutylftalát,
- bis(diethylenglycolmonoethylether)ftalát,
- di-n-hexylftalát,
- di-2-ethylhexylftalát,
- diiso-oktetylftalát,
- di-2-ethylhexylhexahydroftalát,
- tri-n-butylfosfát,
- tributoxyethylfosfát,
- krezyldifenylfosfát,
- 2-ethylhexyldifenylfosfát,
- trikrezylfosfát,
- di-n-hexyladipát,
- di-butyl-2-ethoxyethyladipát,
- di-2-ethylhexyladipát,
- diisooctyladipát,
- oktyldecyladipát,
- butylftalylbutylglykolát,
- ethylftalylethylglykolát,
- di-n-butylsebakát,
- di-2-ethylhexylsebakát,
- di-2-ethylhexylazealát,

methoxyethylacetylricinooleát,  
 polyglykol-di-2-ethylhexanoát,  
 polyglykol-di-2-ethylhexanoát,  
 polyestery dvojsytných kyselin a diolů (prodávané jako "Pareplex" firmou Rohm & Haas Co.),  
 chlorovaný parafin,  
 epoxidovaný sójový olej,  
 tetra-n-butylthiodisukcinát,  
 bis(dimethylbenzyl)ether a  
 dipropylenglycoldibenzoát.

Uvedené plastisoly mohou případně rovněž obsahovat rozličná aditiva, mezi která patří maziva a separační činidla na formy, jako například kyselina stearová a její kovové soli, vosky na bázi ropy, minerální oleje, polyethylenové vosky a podobně; viskozitu snižující neionogenní povrchově aktívní činidla, jako například polyethylenglykolmonolaurát; tepelné a světelné stabilizátory včetně tepelných stabilizátorů jako barnaté, kademnaté, vápenaté a zinečnaté mydlo nebo odpovídající fenoláty, bázické sloučeniny olova, organociničité sloučeniny, jako například dialkylcínnerkaptidy a dialkylcínmaleáty, anhydrid k selinu thioaurové a n-butyl-ciničitá kyselina, epoxidované oleje, alkylidenylfosforitany a triarylfosforitany, a světelných stabilizátorů jako fenylsalicyláty, benzofenony a benzotriazoly; a pigmenty, jakož i barviva.

Mezi těkavá ředitla nebo dispergovadla, která mohou být použita při přípravě organosolů, patří metanol, propanol, butanol, pentanol, oktanol, isoparafiny a rozličné komerčně dostupné směsi.

Za účelem získání kompletního seznamu změkčovadel, maziv, stabilizátorů a dalších funkčních aditiv je možné konzultovat publikaci "Polyvinylchlorid" od H. A. Sarvetnicka, vydanou v roce 1969 firmou Van Nostrand Reinhold Co., New York, N. Y.

Plastisoly a organosoly, obsahující směsi disperzní a nastavovací pryskyřice, připravené způsobem podle vynálezu, mohou být použity ve všech uvedených tvářecích aplikacích a aplikacích lití fólií a ovrstvování, ve kterých se obvyklé plastisoly a organosoly používají. Navíc jsou uvedené plastisoly a organosoly obzvláště vhodné pro určité speciální aplikace, mezi které patří příprava chemicky nadouvaných, pěněných pryskyřic, použitých jako vinylových podlahovin, čalounění a podobně, za použití chemických nadouvadel, jako například alifatických a halogenovaných uhlovodíků, nízko-vroucích alkoholů, etherů, ketonů a aromatických uhlovodíků, kyselého uhličitanu amonného nebo sodného a obzvláště výhodně za použití azo-sloučenin, jako například azodikarbonamidu, jako nadouvacích činidel pro použití v průmyslu vinylových podlahovin.

Mezi výše uvedené speciální aplikace patří rovněž příprava mechanicky pěněných pryskyřic pro průmysl koberců; lití pryskyřic natíráním pro účely ochrany kovových desek a podobně; rotační odlévání pryskyřic; a použití při obložení uzávěrů pryskyřic pivních a dalších typů nápojových lahví.

K lepšímu pochopení podstaty vynálezu je v následující části popisu uvedeno několik příkladů provedení vynálezů, které vlastní rozsah vynálezu nikterak neomezuje. Veškeré díly a procentické obsahy, uvedené v těchto příkladech provedení, jsou hmotnostními díly a hmotnostními procentickými obsahy, pokud není výslovně uvedeno jinak.

## Příklad

**A. Příprava kompozice podle známého stavu techniky, kdy se jako jádrové pryskyřice použije suspenzní nastavovací pryskyřice**

Disperzní pryskyřicí použitou při přípravě této kompozice je vodný latex polyvinylchloridu, mající celkový obsah pevného hmotnostního podílu pryskyřice roven 40 %, přičemž částice pryskyřice mají střední průměr 1  $\mu\text{m}$  a relativní viskozita pryskyřice je 2,45 (stanoveno v 1% roztoku polymeru v cyklohexanu při teplotě 25 °C).

Nastavovací pryskyřicí použitou při tomto směšovacím postupu je vodná suspenze polyvinylchloridu, mající celkový hmotnostní obsah pevného pryskyřičného podílu roven 35 %, přičemž částice pryskyřice mají střední průměr 20  $\mu\text{m}$  a relativní viskozita pryskyřice je rovna 2,55 (stanoveno v 1% roztoku polymeru v cyklohexanu při teplotě 25 °C).

Před vlastní směšovací operací se vodná suspenze nastavovací pryskyřice nejdříve převede na suchý prášek odstředěním v odstředivce, čímž se získá mokrý koláč, obsahující 19 % vody, který se potom vysuší v bubnové sušárně.

Při vlastní směšovací operaci se smíší 150 dílů latexu disperzní pryskyřice se 40 díly vysušené nastavovací pryskyřice, načež se rezultující směs, která má celkový hmotnostní obsah pevného pryskyřičného podílu roven 52,5 %, z čehož je 60 % pevného podílu disperzní pryskyřice a 40 % pevného podílu nastavovací pryskyřice, vysuší rozprašováním. Vysušená směs obsehuje 60 % disperzní pryskyřice a 40 % nastavovací pryskyřice.

Plastisol se potom připraví smíšením 100 dílů rozprašováním vysušené směsi s 60 díly dioktylfatalátu v mechanickém míchacím zařízení s měnitelnou rychlosťí míchání.

Latex disperzní pryskyřice a suspenze nastavovací pryskyřice se použijí k přípravě plastisolu o sobě známým způsobem. Tento postup spočívá v tom, že se latex disperzní pryskyřice vysuší rozprašováním, čímž se vytvoří podstatné množství aglomerátů, jejichž velikost je až 100  $\mu\text{m}$ . Rozprašováním vysušený prášek se potom zpracuje v mikroatomizéru, který zmenší velikost uvedených aglomerátů na ne více než 40  $\mu\text{m}$ . Nastavovací pryskyřice se připraví nejdříve snížením jejího vodného obsahu na asi 12 % odstředěním v odstředivce. Rezultující mokrý koláč se potom úplně vysuší v bubnové sušárně.

Plastisol se potom připraví smíšením 60 dílů vysušené disperzní pryskyřice s 60 díly dioktylfatalátu a se 40 díly vysušené nastavovací pryskyřice.

Oba plastisoly připravené výše popsanými způsoby, tj. nejpokrovějším způsobem, kdy se míchá latex disperzní pryskyřice s práškem nastavovací pryskyřice, a méně pokrovovým způsobem, kdy se míchají prášky disperzní a nastavovací pryskyřice, se srovnávají v následující části popisu tím, že se podrobují celé řadě testů. Plastisol získaný z kompozice, připravené smíšením latexu disperzní pryskyřice s práškem nastavovací pryskyřice je při těchto testech označen jako plastisol A, zatímco druhý z uvedených plastisolů je označen jako plastisol B.

Reologické vlastnosti uvedených plastisolů při nízkém snykovém namáhání se vyhodnotí v Brookfieldově viskozimetru za použití vřetene č. 6. Za těchto podmínek dobrý produkt vykazuje klesající hodnoty viskozity při rostoucím snykovém napětí. Výsledky uvedeného srovnání jsou shrnutý v následující tabulce.

## Dynamická viskozita podle Brookfielda (Pa)

Otáčky za hodinu	Plastisol A			Plastisol B		
	2 h	24 h	7 dní	2 h	24 h	7 dní
2	7	7,5	6,5	4	4,5	5
4	5	5,75	5,5	3,75	4,25	5
10	4,3	4,4	4,3	3,4	4	4,8
20	3,65	3,75	3,8	3,25	3,85	4,75

Reologické vlastnosti uvedených plastisolů při vysokém smykovém namáhání se vyhodnotí stanovením dynamické viskozity podle Severse, kteréžto stanovení spočívá v tom, že se měří průtok plastisolového vzorku skrze standardní průvlek délky 5 cm a průměru 0,3 cm, přičemž se na protlačovaný plastisol působí různými tlaky. Za těchto podmínek vykazuje dobrý plastisol klesající hodnoty viskozity při rostoucím smykovém namáhání. Výsledky uvedeného srovnání jsou shrnuty v následující tabulce.

## Dynamická viskozita podle Severse (Pa)

Tlak (MPa)	Plastisol A		Plastisol B	
	2 h	24 h	2 h	24 h
0,14	3,2	3,4	3,9	4,7
0,42	2,8	2,9	3,6	4,0
0,7	2,4	2,5	3,0	3,7

Schopnost uvedených plastisolů uvolňovat vzduch byla prověřena pomocí tří odlišných postupů, které jsou popsány v následující části popisu. Uvolňováním vzduchu je miněna rychlosť, jakou se z plastisolu nebo organosolu uvolní vzduchová bublina. Vhodnější jsou plastisoly nebo organosoly, které vzduchové bubliny uvolňují rychle, neboť případné zahycení vzduchových bublin ve fóliích, povlacích nebo jiných výrobcích vyráběných z plastisolů nebo organosolů by snižovalo jakost a vzhled uvedených výrobků.

a) Při tomto postupu se uzavřená nádoba, obsahující daný objem plastisolu evakuuje až se zaznamenaná procentické zvětšení objemu plastisolového vzorku. Za těchto podmínek je ukazatelem dobrého plastisolu minimální zvýšení objemu. Výsledky srovnání jsou shrnuty v následující tabulce.

Procentické zvětšení objemu vzorku	
Plastisol A	200
Plastisol B	300

b) Při tomto postupu se pod hladinu vzorku plastisolu do vzdálenosti 2,54 cm od hladiny injektuje 1 ml vzduchu, přičemž se měří čas, který potřebuje vzniklá bublina k tomu, aby vystoupila k hladině a aby z plastisolového vzorku unikla. Za těchto podmínek jsou žádoucí plastisoly, u kterých se při tomto testu naměří krátký čas.

Získané výsledky pro plastisoly A a B jsou shrnuty v následující tabulce.

<b>Čas, který potřebuje vzduchová bublina k tomu, aby vystoupila k hladině a unikla z plastisolu (s)</b>	
Plastisol A	7,4
Plastisol B	4,5

c) Při této metodě se použije trubky, jejíž délka je 2,54 cm a jejíž průměr je 5,08 cm, přičemž jsou po obvodu této trubky provedeny otvory s měnicím se průměrem od 9,53 do 0,8 mm. Tato trubka se ponoří do vzorku plastisolu, počká se až se naplní, nečež se vytáhne a měří se čas, který potřebuje film, vytvořený přes otvor průměru 6,35 mm, k prasknutí.

Dobré plastisoly potřebují při tomto testu k uvedenému přetržení filmu krátký čas. Výsledky tohoto testu jsou pro plastisoly A a B shrnuty v následující tabulce.

<b>Čas potřebný k prask- nutí filmu (s)</b>	
Plastisol A	5,8
Plastisol B	12,4

Usazovací charakteristiky uvedených plastisolů jsou stanoveny odstavením vzorků ve skleněné nádobě a vizuálním pozorováním spodní části nádoby ze účelem zjištění částic pryskyřice, popřípadě aglomerátů. Tato pozorování se provádí po 1, 7 a 28 dnech. Plastisol, který vykazuje malou nebo žádnou sedlinu, je samozřejmě lepší než plastisol, u kterého dochází k významnějšímu usazování.

Výsledky uvedeného testu jsou pro plastisoly A a B shrnuty v následující tabulce.

	<b>Stupeň pozorovaného usazování</b>		
	<b>po 1 dni</b>	<b>po 7 dnech</b>	<b>po 28 dnech</b>
Plastisol A	0	0	0
Plastisol B	slabé	slabé	významnější

B. Příprava kompozice podle vynálezu, kdy se jako jádrové pryskyřice použije jádrové emulzní pryskyřice

a) Příprava aglomerované jádrové emulzní pryskyřice

Při této přípravě se použije 6,8 kg latexu polyvinylchloridové emulzní pryskyřice, obsahující celkový hmotnostní pevný podíl rovný 40 %, přičemž částice pryskyřice mají střední průměr 1  $\mu\text{m}$  a relativní viskozitu 2,45 (stanoveno v 1% roztoku polymeru v cyklohexanu při teplotě 25  $^{\circ}\text{C}$ ). Tento latex se vysuší rozprášením do proudu vzduchu, přičemž výstupní teplota vzduchu se udržuje na hodnotě 49  $^{\circ}\text{C}$ .

Získá se 2,27 vysušené aglomerované emulzní polyvinylchloridové pryskyřice. Velikost částic této pryskyřice leží v rozmezí 5 až 20  $\mu\text{m}$ . Při přidání konvenčního změkčovadla dochází k úplnému dispergování pryskyřice.

## b) Příprava kompozice disperzní emulzní a jádrové emulzní pryskyřice

Příprava uvedené kompozice se provádí stejně, jako je to popsáno v části A s výjimkou, že se místo nastavovací suspenzní pryskyřice použije jádrové emulzní pryskyřice v aglomerované formě, připravené podle předcházejícího odstavce a. Plastisoly, připravené z této kompozice, mají při všech výhodách použití aglomerované jádrové emulzní pryskyřice, srovnatelné vlastnosti s plastisolem A.

## P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Kompozice disperzní a jádrové emulzní pryskyřice vhodná pro přípravu plastisolů a organosolů, vyznačená tím, že obsahuje směs množiny částic vinylchloridové disperzní emulzní pryskyřice, přičemž uvedené částice disperzní emulzní pryskyřice mají střední průměr v rozmezí 0,1 až 3  $\mu\text{m}$  a relativní viskozitu 1,5 až 3,5, s množinou částic vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice, přičemž částice jádrové emulzní pryskyřice jsou tvořeny vinylchloridovými emulzními částicemi, které mají střední velikost částic 0,1 až 3  $\mu\text{m}$  a relativní viskozitu 1,5 až 3,5, a které jsou tepelně aglomerované v proudu vzduchu, a že všechny částice disperzní emulzní a jádrové emulzní pryskyřice jsou ve směsi ve formě množiny charakteristických struktur, kde v každé struktuře se nachází množina částic disperzní emulzní pryskyřice ve styku s povrchem alespoň jedné centrálně uspořádané částice jádrové emulzní pryskyřice.

2. Kompozice podle bodu 1, vyznačená tím, že obsehuje dále alespoň jedno změkčovadlo a případně alespoň jedno chemické nadouvadlo, s výhodou azodikarbonamidu.

3. Kompozice podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že jako jádrovou emulzní pryskyřici obsahuje aglomerovanou vinylchloridovou pryskyřici se střední velikostí aglomerátů částic emulzní pryskyřice vyšší než 5  $\mu\text{m}$ .

4. Kompozice podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že jako jádrovou emulzní pryskyřici obsahuje aglomerovanou jádrovou emulzní pryskyřici s velikostí aglomerátů částic emulzní pryskyřice v rozmezí 5 až 60  $\mu\text{m}$ .

5. Kompozice podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že obsahuje převážnou část charakteristických struktur, obsahujících pouze jednu centrálně uspořádanou částici jádrové emulzní pryskyřice, zatímco zbytek uvedených struktur obsahuje více než jednu centrálně uspořádanou částici i jádrové emulzní pryskyřice.

6. Kompozice podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že je tvořena charakteristickými strukturami, obsahujícími pouze jednu centrálně uspořádanou částici jádrové emulzní pryskyřice.

7. Kompozice podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že obsahuje aglomeráty emulzní pryskyřice, tvořené částicemi emulzní pryskyřice, majícími střední průměr rovný 1  $\mu\text{m}$ .

8. Kompozice podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že obsahuje částice emulzní pryskyřice s relativní viskozitou rovnou 2,5.

9. Kompozice podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že jako částice disperzní emulzní pryskyřice obsahuje polyvinylchloridové částice.

10. Kompozice podle bodu 1 nebo 2, vyznačená tím, že jako částice jádrové emulzní pryskyřice obsahuje polyvinylchloridové částice.

11. Způsob výroby kompozice disperzní a jádrové emulzní pryskyřice, vhodné pro přípravu

vu organosolu a plastisolu, podle bodu 1, vyznačený tím, že se smísí vodný latex, obsahující kontinuální vodnou fázi, ve které je dispergována množina částic vinylchloridové disperzní emulzní pryskyřice, mající střední průměr částic v rozmezí 0,1 až 3  $\mu\text{m}$  a relativní viskozitu 1,5 až 3,5, s množinou částic vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice, přičemž částice vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice jsou tvořeny částicemi vinylchloridové emulzní pryskyřice, které mají střední velikost částic v rozmezí 0,1 až 3  $\mu\text{m}$  a relativní viskozitu 1,5 až 3,5 a které jsou tepelně aglomerované v proudu vzduchu, přičemž rezultující mokrá směs má celkový hmotnostní obsah pevného pryskyřičného podílu v rozmezí 30 až 75 %, z čehož je 30 až 99 % částic disperzní emulzní pryskyřice a 1 až 70 % částic jádrové emulzní pryskyřice, načež se uvedená rezultující směs částic disperzní emulzní a jádrové emulzní pryskyřice vysuší za antikoagulačních podmínek a teploty, při které nedochází k vytvoření permanentní vazby mezi částicemi při přidání zmékčovadla, k získání rezultující směsi ve formě suchého prášku.

12. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že se použije částic emulzní pryskyřice se středním průměrem 1  $\mu\text{m}$ .

13. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že se s výhodou použije částic emulzní pryskyřice s relativní viskozitou rovnou 2,5.

14. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že se rezultující mokrá směs po smísení vodného latexu s množinou částic vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice má celkový hmotnostní obsah pevného pryskyřičného podílu rovný 60 %.

15. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že směs disperzních a jádrových emulzních částic v mokré směsi po smíšení vodného latexu s množinou částic vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice obsahuje 60 % částic disperzní emulzní pryskyřice a 40 % částic jádrové emulzní pryskyřice.

16. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že vysušení rezultující směsi disperzní emulzní a jádrové emulzní pryskyřice se provádí rozprašováním do proudu vzduchu při udržování výstupní teploty proudu vzduchu v rozmezí 32,2 až 54,5 °C.

17. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že se jako částic disperzní emulzní pryskyřice použije polyvinylchloridových částic.

18. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že se jako částic jádrové emulzní pryskyřice použije polyvinylchloridových částic.

19. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že se použije aglomerované vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice se střední velikostí částic větší než 5  $\mu\text{m}$ , která je snadno dispergovatelná ve zmékčovadle.

20. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že se použije aglomerované vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice se střední velikostí částic v rozmezí 5 až 60  $\mu\text{m}$ .

21. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že se použije vinylchloridové jádrové emulzní pryskyřice, připravené sušením rozprašováním latexu emulzní pryskyřice při výstupní teplotě vzduchu 32,2 až 54,5 °C.

22. Způsob podle bodu 11, vyznačený tím, že se vodný latex disperzní pryskyřice před použitím stabilizuje přídavkem 0,1 až 5 % neionogenního povrchově aktivního činidla.