



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

211067

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 08 L 27/22

(22) Prihlášené 22 10 79
(21) (PV 7127-79)

(40) Zverejnené 31 10 80

(45) Vydané 15 05 84

(75)
Autor vynálezu

STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc., MOKRÝ JOZEF ing., MALČOVSKÝ EUGEN ing.,
SZULÉNYI FRANTIŠEK ing. CSc., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby húževnatého materiálu

Spôsob prípravy húževnatého PVC modifikovaného polyuretánovým predpolymérom, ktorý obsahuje voľné NCO skupiny.

Predpolyméry sa získajú z polyesterpolyolov a diizokyanátov v takom molárnom pomere, aby obsah voľných NCO skupín bol nižší ako 4 % hmot., s vyšším obsahom sú predpolyméry len veľmi málo účinné.

Východiskových surovín PVC, predpolyméru, stabilizátora, mazadla, prípadne ďalších prímiesí sa pripraví fyzikálna zmes, ktorá sa následne tepelne spracuje, napr. kalendrovaním.

Vynález rieši spôsob výroby húževnatého materiálu na báze polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu jeho modifikáciou s polyuretánovým predpolymérom a následnou homogenizáciou aj pridaných pomocných látok známym spôsobom, pričom vlastnosti možno meniť v závislosti od druhu a množstva predpolyméru a prídavných látok.

Doteraz je známych niekoľko základných smerov prípravy húževnatého materiálu na báze polymérov vinylchloridu. Z hľadiska technologického i ekonomického sa najslubnejšími ukázali postupy, pri ktorých sa k niektorým druhom makromolekulárných látok, najmä polyvinylchloridu, pridávajú látky, ktoré modifikujú fyzikálno-mechanické vlastnosti pôvodného polyméru.

Takým materiálom je pri príprave húževnatého PVC napr. použitie kopolyméru etylénvinylacetát. Iným známym postupom je príprava húževnatého materiálu na báze polyvinylchloridu a/alebo kopolyméru vinylchloridu ich úpravou s polyuretánom alebo polyuretánmočovinou v množstve 2 až 35 % hmot., (čs. AO 195 194).

Podľa tohto vynálezu uskutočňuje sa spôsob výroby húževnatého materiálu na báze polyvinylchloridu a/alebo kopolymérov vinylchloridu ich úpravou pridaním makromolekulárných látok a pomocných látok tak, že k polyméru a/alebo kopolyméru vinylchloridu sa pridáva okrem pomocných látok 2 až 45 % hmot., s výhodou 5 až 25 % hmot. predpolyméru, obsahujúceho voľné -NCO skupiny v množstve 0,1 až 10 % hmot. s výhodou 0,5 až 2,5 % hmot., prípraveného reakciou látok, obsahujúcich hydroxylové skupiny s diizokyanátmi a vzniknutá sústava po homogenizácii sa ďalej spracováva obvyklým spôsobom.

Postup podľa tohto vynálezu má rad výhod oproti doteraz známym postupom. Umožňuje používať bežné typy polyvinylchloridu, najmä suspenzného, bez predchádzajúcej kopolymerizácie vinylchloridu s inou zlúčeninou, napr. kopolymérom etylén-vinylacetát.

Taktiež príprava modifikujúcej zložky polyuretánového predpolyméru je oproti príprave kopolyméru etylén-vinylacetát podstatne jednoduchšia. Popísaný postup má značnú výhodu aj pred pomerne jednoduchým postupom prípravy húževnatého materiálu modifikovaného polyuretánmočovinou. I keď je jej príprava pomerne jednoduchá, predsa je potrebná izolácia pevného produktu (filtrácia, sušenie) a jej doprava do mixéra.

Umožňuje pripraviť húževnatý materiál zo zmesi PVC a predpolyméru s voľnými NCO skupinami, obvykle kvapalného, ktorý možno ľahko dávkovať do mixéra bez osobitnej úpravy a spracovania reakčnej zmesi.

Na prípravu húževnatého materiálu sa podľa tohto vynálezu môžu použiť prakticky všetky vyrábané typy polyvinylchloridu, suspenzné i emulzné a z kopolymérov najmä kopolyméry vinylchloridu s olefinmi.

Kopolymérmi pri postupe podľa vynálezu ako východiskový materiál môže byť makromolekulárny materiál jedného typu kopolyméru alebo zmesi kopolymérov, ktoré sa môžu používať buď samotné alebo v zmesi s polyvinylchloridom.

Takýto východiskový materiál je spracovaný fyzikálnym alebo mechanickým postupom, napríklad mletím, prídavkom modifikačných činidiel, chemicky chloráciou a pod.

Používané predpolyméry sa pripravujú reakciou jednej alebo viac zlúčenín, obsahujúcich funkčné skupiny s aktívnym vodíkom so zlúčeninami obsahujúcimi NCO skupiny. Rýchlosť reakcie závisí od druhu používaných látok, reakčnej teploty, prípadne množstva a druhu katalyzátora, pričom ako katalyzátor sa môžu používať zlúčeniny, resp. prídavné látky, ktoré pri príprave húževnatého materiálu majú aj iné výhody. Výber východiskových surovín pre výrobu polyuretánového predpolyméru, ako aj spôsob ich úpravy v podstatnej miere ovplyvňujú vlastnosti konečného produktu a spôsob jeho spracovania.

Ako pomocné látky sa používajú stabilizátory polyvinylchloridu v množstve 0,5 až 6 % hmot., napríklad barnato-kademnatý stabilizátor, vápenato-horečnaté soli, stearát vápenatý, soli olova, ďalej organické fosfity, epoxidy, sírne a organocínitité zlúčeniny, stabilizátory polyuretánu, napríklad karbodiimidy, substituované fenoly, substituované benzotriazoly a iné zlúčeniny s obdobnými vlastnosťami.

Ďalšiu skupinu pomocných látok tvoria vosky a mazadlá obvykle v množstve 0,5 až 2 % hmot., ktoré zlepšujú tokové vlastnosti počas spracovania. Sú to predovšetkým mydlá mastných kyselín, napríklad soli kyseliny laurovej, steárovej, najmä soli bária, olova, vápnika, ďalej napríklad polyetylén a mnohé iné zlúčeniny. Ako pomocné látky možno ešte pridať cheláty, zhášače, plnidlá a pigmenty, prípadne vodu viažúce činidlá, odpeňovače.

V niektorých prípadoch možno použiť katalyzátory uretánovej reakcie, ktorý selektívne ovplyvňuje tvorbu uretánových väzieb.

Ďalšie podrobnosti, ako aj výhody podľa tohto vynálezu, sú zrejmé z príkladov prevedenia.

Pr í k l a d 1

Na miešanie zložiek sa použije nerezový mixér o obsahu 6 l, elektricky vyhrievaný a opatrený vysokoobrátkovým kotvovým miešadlom s 46,666 otáčkami/s⁻¹.

Suchá zmes sa pripraví zmiešaním 1 000 g suspenzného polyvinylchloridu (Slovinyl S-683) o K-hodnote 68, obsahu chlóru 56,7 % hmot. a sypnej hmotnosti 560 kg.m⁻³, 30 g zinočnato-vápenatého stabilizátora (Irgastab M-85), 10 g chelatonu (Phoselere P-26), 6 g vosku E a 143 g predpolyméru vyhriateho na teplotu 90 °C.

Na prípravu predpolyméru sa použije 200 g polyesterpolyolu z kyseliny adipovej a etylénglykolu s číslom kyslosti 1 mg KOH/g, hydroxylovým číslom 56 mg KOH/g a také množstvo 4,4'-metándifenyldiizokyanátu, aby obsah voľných NCO skupín bol v rozmedzí 1,2 až 6,0 % hmot. Po dokonalom zhomogenizovaní s predpolymérom sa zmes spracuje na valcovačom stroji pri teplote 175 °C počas 5 minút a z fólií o hrúbke 0,6 mm sa lisovaním pri teplote 175 °C za tlaku 30 MPa a počas 5 minút vylisujú skúšobné vzorky hrúbky 4 mm. Vrubová húževnatosť vzoriek sa meria pri teplote 20 °C Charpyho kladivom.

pokus	1	2	3	4	5	6	7
NCO (% hmot.)	1,2	1,3	1,8	2,5	3,0	4,0	6,0
vrubová húževnatosť pri teplote 20 °C (kJ/m ²)	45	44,5	30	28	26	21,5	9,2

Pr í k l a d 2

Predpolymér s obsahom 1,8 % hmot. voľných NCO skupín sa získa reakciou 400 g polyesterpolyolu špecifikovaného v príklade 1 so 75 g 4,4'-metándifenyldiizokyanátu. Tento predpolymér v množstve 5 až 20 % hmot. sa pridá do zmesi polyvinylchloridu s pomocnými látkami a získaná suchá zmes sa ďalej spracuje postupom uvedeným v príklade 1.