



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 46095

Kl. 39 b, 22/06

Politechnika Wrocławska
(Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych)*

39 b², 1/36

Wrocław, Polska

Sposób otrzymywania folii ze zmiękzonego polichlorku winylu lub kopolimerów chlorku winylu z powłoką poliamidową

Patent trwa od dnia 3 czerwca 1961 r.

W celu usunięcia niektórych ujemnych właściwości użytkowych folii ze zmiękzonego polichlorku winylu lub kopolimerów chlorku winylu, jak kleistości powierzchniowej, tendencji do ulatniania się i migracji zmiękczaczy, a także chłonięcia z zewnątrz barwników i brudu znane i stosowane jest nakładanie zewnętrznych warstw uszlachetniających, a zwłaszcza polimerów jak poliamidy, poliuretany, nitroceluloza, wykazujących „suchą” w dotyku powierzchnię.

Zewnętrzne powłoki poliamidowe posiadają w przeciwieństwie np. do poliuretanowych słabą przyczepność do zmiękzonego polichlorku winylu. W celu jej zwiększenia stosuje się nakładanie pomiędzy powłoką poliamidową, a folią ze zmiękzonego polichlorku warstwy pośred-

niej, zawierającej najczęściej pastę polichlorku winylu ze zmiękczaczami z dodatkiem różnych substancji, które wiążą zewnętrzną powłokę poliamidową bądź to — w sposób niedostateczny — tylko fizycznie za pomocą wiązań drugorzędowych — bądź też chemicznie za pomocą wiązań międzyatomowych. Jako związki łączące powłokę poliamidową za pomocą wiązań pierwszorzędowych stosowane są najczęściej organiczne izocyjaniany dwu lub wielofunkcyjne, względnie wyżej cząsteczkowe produkty ich addycji z niskocząsteczkowymi poliestrami, zawierające wolne grupy izocyjanowe. Stosowanie izocyjanianów pociąga za sobą jednak szereg niedogodności na skutek ich dużej toksyczności i trudnej dostępności, wymaga przy pracy zachowania specjalnych ostrożności i ogranicza zastosowanie gotowych folii do niektórych celów. Poza tym pasta polichlorku z dodatkiem izocyjanianów wskutek dużej ich reaktywności i szybkiego gęstnienia musi być zużyta w ciągu kilku godzin po sporządzeniu.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Włodzimierz Łaskawski, mgr inż. Piotr Freundlich i mgr inż. Zbigniew Mozol.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania folii ze zmiękczzonego polichlorku winylu lub kopolimerów chlorku winylu z użyciem zewnętrznej uszlachetniającej warstwy poliamidowej polegający na tym, że jako kompozycji pośredniej wiążącej powłokę poliamidową używa się pasty polichlorku winylu lub kopolimerów chlorku winylu ze zmiekczacami zawierającej żywice epoksydowe.

Żywice te znane i stosowane są jako rozmaitego rodzaju kleje, lakiery i powłoki ochronne, same lub w kompozycji z innymi żywicami, a także jako zmiekczacze do polichlorku winylu. Przy zastosowaniu żywic epoksydowych w postaci lakierów, żywic lanych i tym podobnych wyrobów, konieczny jest dodatek odpowiednich utwardzaczy, związków zdolnych do reakcji z grupami epoksydowymi, które skutkiem reakcji usieciowania wyjściowych rozpuszczalnych i topliwych żywic epoksydowych przeprowadzają je w twarde, nietopliwe, chemicznie odporne powłoki lub tworzywa. Utwardzacze stosowane — zależnie od ich rodzaju i chemizmu reakcji — w stosunkowo dużej ilości wynoszącej od kilku do kilkudziesięciu procent, miesza się uprzednio z nieutwardzoną żywicą i obok podstawowego tworzywa jakim są żywice epoksydowe wchodzi one w skład gotowej powłoki czy innego wyrobu jako jeden z istotnych składników ich budowy. Jako utwardzacze stosowane są między innymi na szeroką skalę aminy pierwszo- i drugorzędne. Znane jest również stosowanie do tego celu licznych pochodnych amin jak np. hydroksy — lub cyjanoalkilowych pochodnych amin alifatycznych, a także poliamidów i innych.

Jakkolwiek w sposobie według wynalazku również stosuje się żywice epoksydowe, jednakże powłoka poliamidowa nie jest utwardzaczem tej żywicy, której ilość w paście z polichlorku winylu wynosi kilka procent, nie miesza się z nią lecz tworzy oddzielną zewnętrzną warstwę folii. Związanie chemicznie powłoki poliamidowej z żywicą epoksydową zdyspergowaną w masie zmiekczonego polichlorku następuje tylko i wyłącznie na granicy obu warstw i to w sposób specyficzny, pozostawiający obu tym warstwom, a tym samym i całej folii niezbędną giętkość i elastyczność.

Jako żywice epoksydowe stosuje się produkty reakcji epichlorohydryny względnie jej pochodnych lub innych związków epoksydowych z dwu- lub wielowodorotlenowymi alkoholami alifatycznymi, jak np. gliceryną czy pentaerytrytem lub fenolami jak np. dianem, dwu- lub

wieloaminami organicznymi i innymi związkami, a także żywice otrzymywane przez polimeryzację związków epoksydowych oraz produkty ich addycji o ciężarze cząsteczkowym odpowiadającym dimerom, trimerom lub wyższym oligo — i polimerom, to znaczy substancje w temperaturze pokojowej ciekłe lub stałe posiadające wolne grupy epoksydowe.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się wyroby o małej kleistości powierzchniowej lub w ogóle jej pozbawione i o małej tendencji do migracji zmiekczaczy, bardzo odporne przy tym na wielokrotne podwójne zginanie, wytrzymujące kilkadziesiąt tysięcy zgieć bez odstawiania od folii lub pęknięcia powłoki poliamidowej. Brak toksyczności i zapachu, stosunkowo niska cena, łatwa dostępność i możliwość modyfikacji składu jakościowego i stopnia polimeryzacji w szerokich granicach, wreszcie duża stabilność mieszanek ich z pastą PCW w temperaturze normalnej są dalszymi zaletami żywic epoksydowych jako składników warstwy pośredniej.

W celu otrzymania pasty przeznaczonej na warstwę pośrednią postępuje się według metod stosowanych przy sporządzaniu pasty polichlorku przez zmieszanie ze sobą składników w następującej kolejności: zmiekczaczy, żywic epoksydowej w roztworze około 30-procentowym w acetonie, możliwie także w innym rozpuszczalniku, a następnie polichlorku winylu partiami oraz pasty pigmentowej. Otrzymaną po wymieszaniu pastą ewentualnie po odpowietrzeniu pod próżnią i około 24 godzinnym okresie dojrzewania — powleka się przeznaczoną do uszlachetnienia folię ze zmiekczonego polichlorku winylu, a następnie żelatynuje podnosząc temperaturę stopniowo od 60° do 130° C w celu ostrożnego odpędzenia lotnych składników oraz shomogenizowania warstwy naniesionej pasty z folią, aż wreszcie w temperaturze około 165° uzyskuje się jednolity żel.

Przygotowaną tak folię powleka się — najkorzystniej jeszcze ciepłą — 2—8%-wym roztworem rozpuszczalnej żywicy poliamidowej w około 80% uwodnionym metanolu czy etanolu lub w metanolu z dodatkiem 5%-wym trójchloroetyleny albo innym podobnym rozpuszczalniku. Następnie poddaje się folię suszeniu w celu usunięcia rozpuszczalnika oraz wytworzenia gładkiej powłoki. Jako rozpuszczalnej żywicy poliamidowej najkorzystniej jest użyć N-metylowanego polikaprolaktamu lub kopolimeru adypinianu 6-ścio-metylenodwuaminy i kaprolaktamu w stosunku 1:1.

W niektórych przypadkach, na przykład przy produkcji wyrobów powlekanych o niskiej gramaturze 200—300 g/m², przy otrzymywaniu których tkaninę powleka się tylko raz lub dwukrotnie w przeciwnieństwie do wielokrotnych powleceń przy produkcji grubszej dermy, może okazać się korzystnym dla uproszczenia technologii użyć do powlekania tkaniny od razu pasty polichlorku przygotowanej jak poprzednio z dodatkiem żywicy epoksydowej jako warstwy pośredniej pod powłokę poliamidową.

W celu zmniejszenia ruchliwości cząsteczek (migracji) żywicy epoksydowej w żelu polichlorku winylu, zwłaszcza w przypadku użycia żywicy niższej cząsteczkowych, można do kompozycji na warstwę pośrednią lub do powłoki zewnętrznej dodać pewną ilość środków usieciowujących, reagujących z użytą żywicą epoksydową w temperaturze pokojowej jak np. dwuetylenotriaminę lub w temperaturze podwyższonej jak np. m-fenilenodwuaminę, piperydynę albo też katalizatorów polimeryzacji i przyspieszaczy addycji jak np. aminy trzeciorzędowe, kwasy i zasady nieorganiczne i organiczne itd. Ilość środka usieciowującego w stosunku do żywicy epoksydowej winna być tak dobrana, aby następowało tylko częściowe wzajemne powiązanie cząsteczek żywicy w żelu polichlorku winylu bez wysycenia wszystkich wolnych grup epoksydowych potrzebnych do następnej reakcji z żywicą poliamidową i bez utraty elastycznej struktury. Uzyskuje się to przez wprowadzenie czynnika usieciowującego w ilości niepełnej, wynoszącej 0—90% równoważnika molowego potrzebnego teoretycznie do związania wszystkich grup epoksydowych lub też przez stosowanie takich związków usieciowujących, które w warunkach termicznych temperatury i czasu użytych do żelatynizacji warstwy pośredniej nie reagują do końca z żywicą epoksydową. W tym ostatnim wypadku ilość czynników usieciowujących może przekraczać 100% teoretycznie potrzebnej zależnie od ich rodzaju i temperatury reakcji z grupami epoksy, ciężaru cząsteczkowego i budowy żywicy epoksydowej oraz od pożądanych właściwości uszlachetnionej folii, przede wszystkim stopnia niesklejania się i giętkości powierzchni.

Przykład I. Na sztuczną skórę (dermę) otrzymaną przez kilkakrotne powleczenie tkaniny bawełnianej pastą polichlorku winylu o składzie 60 części wagowych polichlorku winylu na 37 części wagowych ftalanu dwuoktylowego (oprócz pigmentów, stabilizatorów itd.) o gra-

maturze 500 g/m², nakłada się pastę przygotowaną w sposób następujący:

Do zbiornika zaopatrzonego w mieszałko stojące kilkukratkowe lub propelerowe o około 150 obrotach/minutę wprowadza się wśród ciągłego mieszania poniższe składniki w podanej kolejności:

1,8 części wagowe	handlowej żywicy epoksydowej będącej produktem polikondensacji dianu i epichlorohydryny o zawartości grup epoksydowych około 0,12 g równoważnika/100 g żywicy i temperaturze mięknienia około 90—100° C, rozpuszczonej w 3—4 częściach wagowych acetonu lub toluenu czy ksylenu.	
4,2 części wagowe	ftalanu oktylowego	} zmieszanych poprzednio ze sobą w postaci pasty
0,8 „ „	odpowiedniego pigmentu	
33,2 „ „	ftalanu oktylowego	
60,0 „ „	polichlorku winylu o stałej K = około 70.	

Po dokładnym wymieszaniu w ciągu kilkunastu minut pozostawia się pastę otrzymaną w celu odpowietrzenia i dojrzewania w spokoju — korzystnie pod próżnią — na kilka godzin. Otrzymaną pastą powleka się folię w ilości około 80 g/m². Powleczoną folię poddaje się w ciągłej suszarni żelatynizacji wstępnej w temperaturze 100° C, a następnie w drugim przedziale żelatynizacji końcowej w temperaturze 165° C.

Częściowo oziębioną, ale jeszcze ciepłą folię, powleka się następnie roztworem 5%-wym rozpuszczalnej żywicy poliamidowej, na przykład kopolimeru adypinianu 6-cio-metylenodwuaminy i kaprolaktamu w stosunku 1:1 lub N-metylowanego polikaprolaktamu (N-metylowanego steelonu) o zawartości 2% wagowych związanego formaldehydu. Jako rozpuszczalnik stosuje się handlowy metanol zawierający 5% tróchloroetyleny. Powleczoną roztworem poliamidu folię poddaje się suszeniu w temperaturze 90° przez 10 minut i potem w temperaturze 160° C przez 10 minut.

Przykład II. Przygotowuje się pastę na warstwę pośrednią mieszając ze sobą jak w przykładzie I następujące składniki w podanej kolejności:

- a) 2 części wagowe żywicy epoksydowej będącej produktem polikondensacji dianu i epichlorohydryny o zawartości grup epoksydowych około 0,43 g równoważ./100 g żywicy i temperaturze mięknięcia około 20° C.
- 0,2 części wagowe m-fenylenodwuaminy
- 4,8 „ „ acetonu

w postaci uprzednio przygotowanego roztworu w acetonie

- b) 4,2 części wagowe ftalanu etyloheksylowego
- 0,8 „ „ odpowiedniego pigmentu

w postaci uprzednio przygotowanej pasty

- c) 32,8 części wagowe ftalanu etyloheksylowego
- d) 60,0 „ „ polichlorku winylu (porcjami) o stałej K = ok. 65—75.

Powlekanie folii przygotowaną pastą oraz jej żelatynizację przeprowadza się jak w przykładzie I, a następnie powleka się folię z naniesioną warstwą pośrednią 5% roztworem rozpuszczalnej żywicy poliamidowej w handlowym metanolu zawierającym 5% trójchloroetyleny i poddaje się suszeniu w temperaturze 90°, a potem 160° C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania folii ze zmiękczonego polichlorku winylu lub kopolimerów chlorku winylu z powłoką poliamidową przy zastosowaniu łączącej warstwy pośredniej, znamienny tym, że w celu wytworzenia warstwy pośredniej folię lub tkaninę pokrywa się pastą z polichlorku winylu, żywicy epoksydowej, lotnego rozpuszczalnika i znanych środków usieciowujących, po czym poddaje się pastę żelowaniu w temperaturze 90°—165° i dalej postępuje się w znany sposób.

Politechnika Wrocławska
(Zakład Technologii
Tworzyw Sztucznych)

