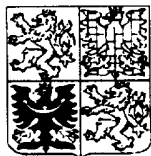


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **759-93**

(22) Přihlášeno: **31. 10. 91**

(30) Právo přednosti:
31. 10. 90 DE 90/4034725

(40) Zveřejněno: **16. 02. 94**
(Věstník č. 2/94)

(47) Uděleno: **31. 03. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **13. 05. 98**
(Věstník č. 5/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP91/02070**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 92/07906**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 08 L 25/08

(73) Majitel patentů:

Teroson GmbH, Heidelberg, DE;

(72) Původce vynálezu:

Ruch Klaus, Wiesloch, DE;

Scheffler Ingolf, Wiesloch, DE;

(74) Zástupce:

Guttman Michal JUDr. ing. Růžička
Michal JUDr., Na křivce 23, Praha 10,
10100;

(54) Název vynálezu:

Plastisolová kompozice a její použití

(57) Anotace:

Plastisolová kompozice na bázi kopolymerů styrenu, změkčovačů a anorganických plniv obsahuje jako kopolymery styrenu emulzní polymerací připravené kopolymerové prášky, které jsou tvořeny a) styrenem a/ nebo α -methylstyrenem a/nebo p-methylstyrenem a b) 3 až 20 % hmotn. (vztaheno na kopolymer) kyseliny methakrylové a/nebo kyseliny akrylové a/nebo kyseliny itakonové. Pro zvýšení odolnosti vůči otěru mohou být přidána další zesíťovací nebo aktivní plniva. Plastisoly jsou vhodné v automobilové výrobě jako ochranné prostředky spodků, jako lepidla pro výplně krytů, jako hmota k ochraně prachů nebo jako pasta pro bodové sváření a v obalovém průmyslu jako těsnicí hmoty pro uzávěry nádob nebo jako těsnicí prostředek lemových spojů u plechových nádob nebo jako těsnicí prostředek svárů.

Plastisolová kompozice a její použití

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká plastisolových kompozic nového typu na bázi kopolymerů styrenu, změkčovadel a anorganických plniv, jakož i popřípadě dalších obvyklých přísad.

10

Dosavadní stav techniky

Jako plastisoly jsou obecně označovány disperze organických plastů ve změkčovadlech, které při zahřátí na vyšší teplotu gelují a při chladnutí se vytvrzují. Dosud v praxi používané plastisoly obsahují převážně jemně práškováný polyvinylchlorid (PVC), který je dispergován v kapalném změkčovadle a tvoří pastu. Polyvinylchloridové plastisoly nacházejí použití pro různé účely. Používají se mezi jiným jako těsnicí hmoty, například při těsnění svarů při výrobě kovových nádrží nebo jako lepidlo obrubových svarů ve strojírenství, jako ochranné povlaky proti korozi pro kovy (například jako nátěry spodku pro motorová vozidla), k impregnaci a povrstvování substrátů z textilních materiálů (například jako povrstvení rubové strany koberců), pro izolaci kabelů a podobně.

Při výrobě a použití PVC-plastisolů však vyvstávají určité problémy. Již sama výroba PVC není bez problémů, protože pracovníci ve výrobě jsou ohrožováni, pokud se jedná o jejich zdraví, monomerním vinylchloridem. Zbytky monomerního vinylchloridu v PVC by mohly být při dalším zpracování nebo při konečném zpracování zdraví škodlivé, ačkoliv jejich obsah leží obecně v oblasti ppb.

Zvláště nežádoucí je při použití PVC-plastisolů, že PVC je citlivý jak na teplo, tak na světlo a má sklon k odštěpování chlorovodíku. Toto představuje podstatný problém zejména tehdy, když se plastisol musí zahřívat na vyšší teploty, neboť za těchto podmínek působí korozivně a napadá kovové substráty. Toto platí zejména tehdy, když se pro zkrácení času gelování používají poměrně vysoké vypalovací teploty nebo vznikají vysoké teploty při bodovém svařování.

Největší problém vzniká při likvidaci PVC obsahujících odpadů; vedle chlorovodíku mohou mezi jinými vznikat dioxiny, o kterých je známo, že jsou vysoce jedovaté. Ve spojení s železným šrotem mohou PVC-zbytky vést ke zvýšení obsahu chloridu v tavenině železa, což je rovněž nevýhodné.

Cílem vynálezu tedy je vyvinout plastisolové kompozice prosté polyvinylchloridu, jejichž vlastnosti odpovídají vlastnostem PVC-plastisolů.

Jsou již známy plastisoly na bázi polyurethanu nebo akrylátu. Dvousložkové polyurethanové systémy se liší při použití zásadně od běžných plastisolů. Zpracovatel obvykle nemá k použití potřebná komplikovaná zařízení. Jednosložkové polyurethanové systémy nejsou dobré z hlediska stability při skladování. Při pokusech odstranit tuto nevýhodu enkapsulací isokyanátem je toto velmi náročné, takže produkty potom nemohou z hlediska nákladů konkurovat PVC-plastisolům. Také odolnost vůči otěru je pro mnoho použití, např. jako nátěrů spodků automobilů, nedosta-
tečná.

Akrylátové plastisoly, jak jsou známy z DE-B-2454235 a DE-B-2529732, sice splňují již uvedené technické požadavky, získané akrylátové polymery jsou však přece jen dražší než polyvinylchlorid, takže použití akrylátových plastisolů je omezeno jen na zvláštní oblasti použití jako jsou pasty pro bodové svařování, při kterých PVC-plastisoly jsou zcela zakázány. Plastisoly

na bázi směsných polymerů styren/akrylonitril podle EP-A-261499 nepředstavují vzhledem k nedostatečné odolnosti vůči otěru a stabilitě při skladování uspokojivé řešení.

EP-A-265371 popisuje plastisoly z disperze karboxylové skupiny obsahujících, jemně rozdělených polymerů, které reagovaly s vícefunkčními bázeckými substancemi, ve změkčovadlech. Jako polymery se používají kopolymery běžných monomerů s polymerovatelnými kyselinami, např. kopolymery vinylchloridu, vinylidenchloridu, akrylátů, methakrylátů, maleinátů, styrenu, methylstyrenu, vinylesterů, vinyletherů, akrylonitrilu, olefinů nebo dienů s kyselinami jako je kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina itakonová, kyselina krotonová, kyselina maleinová nebo kyselina fumarová. Tyto kopolymery reagovaly s bázeckými substancemi jako jsou bázecké sloučeniny kovů, které jsou vícemocné, minimálně bifunkčními aminosloučeninami a jinými sloučeninami. Při praktickém použití nejsou tyto plastisoly uspokojivé; mechanické vlastnosti (elasticita popř. prodloužení při přetržení) jsou nedostatečné. Dále mají sklon k zabarvování a při přidavku polyfunkčních aminů dochází při gelování ke tvorbě velkých puchýřků.

Podstata vynálezu

Nyní bylo nalezeno, že je možno získat plastisolovou kompozici s vynikajícími vlastnostmi pro použití, zejména dobrou stabilitou při skladování, dobrou přilnavostí ke kovům a vysokou odolností vůči otěru a vynikajícími mechanickými vlastnostmi, jestliže se jako organická polymerní složka použije emulzní polymeraci připravitelný prášek styrenového kopolymery, který je tvořen

- a) styrenem a/nebo a-methylstyrenem a/nebo p-methylstyrenem a
- b) 3 až 20 % hmotn. kyseliny methakrylové a/nebo kyseliny akrylové a/nebo kyseliny itakonové, vztaženo na kopolymer,

přičemž celkový součet komonomerů tvoří 100 % hmotn.

Ukázalo se, že při emulzní polymeraci je možno získat částice styrenového kopolymery s velmi jednotnou průměrnou velikostí primárních částic od asi 0,3 až do 1,5 μm , přičemž jsou polární karboxylové skupiny v podstatě uspořádány na vnější straně a jako lipofilní zbytky jsou zřejmě odpovědné za stabilitu disperzí těchto částic ve změkčovadlech při teplotě místnosti. Popřípadě je možno polymerační proces vést tak, že se dosáhne bimodálního rozdělení velikosti primárních částic. Tato forma provedení je zvláště žádaná, protože přes vysoký podíl polymeru v plastisolové kompozici je možno dosáhnout nízké viskozity. Při zahřívání na vyšší teploty pro gelování plastisolu proniká změkčovadlo do styrenového jádra a vede ke gelování plastisolu. Použití kopolymery jádro/obal na bázi methakrylátů je sice již popsáno v DE-B-2543542, DE-B-2722752 a DE-B-2949954, je však nové a překvapující, že kopolymery ze styrenu a určitého množství kyseliny methakrylové, popřípadě akrylové (dále zkráceně (meth)akrylová kyselina) tvoří takový polymerní prášek, ze kterého je možno vyrobit zvláště výhodné plastisolové kompozice.

Podle vynálezu použité kopolymery vykazují molekulovou hmotnost od 200 000 do 1 000 000 a obsahují vedle styrenu, α -methylstyrenu a/nebo p-methylstyrenu 3 až 20 % hmotn., výhodně asi 5 až 10 % hmotn. (meth)akrylové kyseliny a/nebo itakonové kyseliny. Se stoupajícím obsahem (meth)akrylové kyseliny a/nebo itakonové kyseliny stoupá stabilita plastisolu při skladování. Díky volným karboxylovým skupinám vykazují plastisoly vynikající přilnavost na kovové substráty (například ocel nebo zinek) nebo na kataforetické elektrolyticky vylučované laky. Obsah (meth)akrylové kyseliny a/nebo kyseliny itakonové v kopolymerech nesmí však

přesáhnout 20 % hmotnostních a výhodně asi 10 % hmotnostních, protože potom klesá odolnost plastisolu k otěru.

5 Kopolymerový prášek, použitý pro výrobu plastisolové kompozice, může navíc obsahovat další komonomery, vybrané ze skupiny zahrnující methyl(meth)akrylát, (meth)akrylamid a glycidyl-(meth)akrylát, v množství nahrazujícím až 80 % hmotn. složky b.

10 Pro zvýšení flexibility a tím odolnosti vůči otěru plastigelů vyrobených z plastisolových kompozic podle vynálezu může použitý kopolymerový prášek dále navíc obsahovat kaučuk tvořící komonomery, vybrané ze skupiny zahrnující butadien, isopren a piperylen, které pak nahrazují až 45, výhodně až 20 % hmotn., vztaženo na styren, složky a.

15 Jak již bylo uvedeno, leží průměrná velikost primárních částic prášku kopolymeru mezi asi 0,3 a 1,5 μm , čehož se může dosáhnout odpovídajícím řízením emulzní polymerace. Aglomeráty vytvořené z primárních částic vykazují průměrnou velikost sekundárních částic menší než 100 μm , výhodně asi 20 až 60 μm .

20 Pomocí plastisolové kompozice podle vynálezu je také možno dále zlepšit vlastnosti plastigelu, zvláště odolnost vůči otěru tak, že se k plastisolu přidá v množství až 40 % hmotn. sloučenina, reagující při teplotě gelování s karboxylovými skupinami kopolymeru za zesílení. Pro reakci s uvedenými karboxylovými skupinami přicházejí zejména v úvahu epoxysloučenina s molekulovými hmotnostmi 2600 až 4800, epoxidované polybutadieny nebo také epoxidované přírodní oleje jako epoxidovaný olej ze sojových bobů. Vhodné jsou dále také di- nebo polyhydroxyfunkční polyethylen- a/nebo polypropylenglykoly. Dále mohou být použity kapalné hydroxyfunkční polybutadieny nebo merkaptan-zakončené kapalné polymery místo nebo v kombinaci s
25 výše uvedenými polypropylenglykoly a karboxylovými skupinami styrenkopolymerů se vytváří obecně již při zahřívání plastisolu na teplotu tvorby gelu. Popřípadě mohou být ještě přidávány vhodné katalyzátory v množství asi 0,01 až 2,0 % hmotn., např. imidazol nebo substituovaný imidazol jako N-alkyl-imidazol, např. N-methylimidazol, terc.aminy, tetramethyldiamin nebo
30 deriváty močoviny. Pro tvorbu esterové vazby s glykoly jsou také vhodné alkylbenzensulfonové kyseliny a titanáty jako katalyzátory.

35 Jestliže kopolymer styrenu obsahuje malé množství glycidyl(meth)akrylátu jako komonomeru, mohou být k plastisolu přidány jako sloučeniny zesíťující s epoxidovými skupinami di- nebo polyaminy, di- nebo polykarboxylové kyseliny nebo merkaptanové sloučeniny.

40 Další možnost zlepšení mechanických vlastností plastigelu spočívá v tom, že se ve změkčovaadle rozpustí látka, vytvářející polyurethan ve formě isokyanátových prepolymerů a alifatických a cykloalifatických diaminů. Isokyanátové prepolymery přitom získají výhodně blokované isokyanátové skupiny, např. kaprolaktamem blokované isokyanátové skupiny, nebo jsou ve formě pevných, mikrozapouzdřených isokyanátových prepolymerů jako disperze v kapalné fázi. Tyto isokyanátové prepolymery mohou být přítomny v množství až do 30 % hmotn. vztaženo na hmotnost celého přípravku, (cyklo)alifatické diaminy mohou u nízkomolekulárních aminů (až do molekulové hmotnosti asi 500) činit až 5 % hmotn., u vysokomolekulárních diaminů až 30 %
45 hmotn. celkového složení kompozice. Při zahřívání na teplotu tvorby gelu dochází ke tvorbě polyurethanové vazby, přičemž dispergovaný styrenový kopolymer patrně vytváří IPN strukturu (interpenetrating polymer network).

Reaktivními přísadami se dosáhne zlepšení následujících vlastností:

50

- Zesílením se výrazně zlepší teplotní stabilita a stabilita formy při vysokých teplotách,
- měkké segmenty polyetherů působí flexibilizaci a vyšší schopnost protažení, jakož i významné zlepšení odolnosti vůči otěru plastisolu podle vynálezu po tvorbě gelu,

- změnami reaktivních přísad je možno měnit vlastnosti v širokém rozsahu, aniž by proto muselo být připravováno velké množství rozdílných styrenových kopolymerů,
- výrazně se zlepší flexibilita za chladu,
- podstatně se zlepší kompatibilita s cenově výhodnými obchodně dostupnými ftalátovými
5 změkčovadly, například dioktylftalátem, diisononylftalátem, diheptylftalátem a podobnými látkami.

Na 100 hmotnostních dílů styrenového kopolymeru obsahuje plastisolová kompozice asi 30 až 1000 hmotnostních dílů změkčovadla. Jako změkčovadlo jsou vhodná obvyklá změkčovadla (srv.
10 Paul E. Bruins, Plasticizer Technology [Weinhold Publishing Corporation, New York], díl 1, str. 228 až 232). Výhodné jsou alkylftaláty jako dibutylftalát, dioktylftalát, butylbenzylftalát, dibenzylftalát a zejména diisononylftalát. Vhodná jsou také změkčovadla známá, vybraná ze skupiny, zahrnující organické fosfáty, adipáty a sebakáty, nebo také benzylbenzoát nebo difenylether.

15 Plastisolové kompozice podle vynálezu mohou kromě toho obsahovat až 700 dílů inertního plniva na 100 dílů kopolymeru.

Výroba styrenových kopolymerů podle vynálezu se provádí polymerací v emulzi, výhodně tak zvaným způsobem očkování latexem. Nejprve se při tomto způsobu připraví ve vodné fázi za použití vhodných emulgátorů očkovací latex, ke kterému se potom přidávají monomery a popřípadě další emulgátor. Tímto způsobem je možné nastavit relativně přesně požadovanou průměrnou velikost částic. Dále se dosáhne toho, že hydrofilní zbytky, zejména karboxylové skupiny, jsou orientovány vnějším směrem k vodné fázi, takže se získá požadovaná struktura
20 jádro/obal. Je přitom popřípadě také možné nejprve polymerovat převážně styrenovou složku a teprve v pozdějším stadiu polymerace přidávat komonomer. Tento pracovní způsob se doporučuje zejména tehdy, jestliže komonomery obsahují méně polární zbytky, např. esterové skupiny.

30 Posléze se takto získané disperze převádějí na suchý prášek, k čemuž je zvláště vhodné sušení rozstříkáváním, jsou-li teplotní podmínky voleny tak, že primární částice spolu nesintrují, ale tvoří kypré aglomeráty.

Plastisoly podle vynálezu jsou vhodné při výrobě automobilů zejména jako nátěry spodků jakož i
35 dále jako lepidla pro výplně krytů, jako hmoty pro ochranu prahů a jako pasty pro bodové sváření. V průmyslu obalové techniky mohou nalézt použití jako těsnicí hmoty pro uzávěry nádob jako jsou korkové korunkové uzávěry jakož i jako prostředky pro těsnění svárů a lepidla pro lemové sváry pro plechové nádoby.

40 Pro bližší vysvětlení vynálezu slouží následující příklady.

Příklady provedení vynálezu

45 Příklad 1

Použijí se následující složky:

Předloženo	voda	263,8 g	25,42 %
	očkovací latex	27,3 g	2,63 %
	Texapon ^R K 12	0,1 g	0,01 %
	kyselina isoaskorbová	0,3 g	0,03 %

monomer	styren	462,5 g	44,55 %
	kyselina methakrylová	37,5 g	3,61 %
emulgátor	voda	190,0 g	18,30 %
	Texapon ^R K 12	3,7 g	0,35 %
	kyselina isoaskorbová	1,0 g	0,10 %
iniciátor I	terc.butylperoxid	1,0 g	0,10 %
iniciátor II	voda	50,0 g	4,82 %
	terc.butylhydroxyperoxid	0,6 g	0,06 %
	Texapon ^R K 12	0,1 g	0,001 %
iniciátor III	terc.butylperoxid	0,3 g	0,003 %
		1038,2 g	100,00 %

5 Do reakční nádoby s kotvovým míchadlem, vnitřním teploměrem, přívodem dusíku, připojením vakua, zpětným chladičem a třemi uzavřenými přikapávacími nálevkami v horkovodní lázni se předloží očkovací latex ve vodě s emulgátorem (laurylsulfát sodný, Texapon^R K 12 fy Henkel) a kyselina isoaskorbová. Použije se přitom demineralizovaná a vzdušného kyslíku zbavená voda. Celá aparatura se důkladně propláchne dusíkem a během polymerace se do aparatury přivádí pomalý proud dusíku.

10 Po zahřátí předlohy na 75 °C se přidá 1 g terc.butylhydroperoxidu jako iniciátoru I. Potom se započne s rovnoměrným přívodem monomerů, emulgátoru a iniciátoru II po dobu 4 hodin. Během přidávání se teplota reguluje tak, že nepřekročí 85 až 90 °C. Rychlost míchání nesmí být příliš vysoká, monomery však musí být ve vodné fázi dostatečně dispergovány.

15 Po přívodu tří složek se míchá další hodinu při 75 °C. Potom se přidá iniciátor III. Po dalším míchání po 2 hodiny při 75 °C se disperze ochladí a nechá projít sítí, přičemž na síti zůstane jen malé množství koagulátu.

20 Pro získání práškovaného polymeru vhodného pro výrobu plastisolu se disperze suší postřikem, přičemž jeho parametry jsou závislé na použitých komponentách materiálu, který byl předložen do reaktoru. Byly použity následující podmínky:

25	teplota vzduchu přiváděného:	180 až 200 °C
	teplota vzduchu odváděného:	80 až 85 °C
	velikost částic aglomerátu suchého prášku:	35 ± 5 μm

Příklad 2

30 Výroba plastisolu.

Plastisol se vyrobí z následujících složek:

35	Prášek polymeru podle příkladu 1:	100 dílů
	diisononylftalát (změkčovadlo):	100 dílů
	síran barnatý:	100 dílů
	saze:	3 díly

Získá se plastisol, který je vhodný pro ochranu spodků automobilů.

Příklad 3

Plastisol se vyrobí z následujících složek:

5	prášek polymeru podle příkladu 1	100 dílů
	diisononylftalát (změkčovač):	152 dílů
	uhličitan vápenatý	225 dílů
	oxid titaničitý	3 díly
	čínidlo zvyšující přilnavost	2 díly
10	azodikarbonamid (nadouvač)	3 díly
	hexan (čínidlo pro snížení viskozity)	15 dílů

Získá se plastisol, který je vhodný jako těsnicí hmota pro uzávěry nádob (korunkové uzávěry).

15

Příklad 4

Plastisol se vyrobí z následujících složek:

20	prášek polymeru podle příkladu 1	100 dílů
	diisononylftalát	100 dílů

Po vypálení 1000 μm silné vrstvy při 150 °C/30 min byl naměřen otěr 44 s.

25

Příklad 5

Plastisol se vyrobí z následujících složek:

30	prášek polymeru podle příkladu 1	100 dílů
	diisononylftalát	100 dílů
	monofunkční epoxid	2 díly

Po vypálení jako v příkladu 1 byl při tloušťce vrstvy 850 μm zjištěn otěr za 1 minutu.

35

Příklad 6

40	prášek polymeru podle příkladu 1	100 dílů
	diisononylftalát	100 dílů
	trojsytný polypropylenglykol (M.hm. 3000)	10 dílů
	methylimidazol	0,3 dílu

Po vypálení jako v příkladu 4 byl při tloušťce vrstvy 750 μm zjištěn otěr za 4 min 58 s.

45

Příklad 7

Plastisol byl vyroben z následujících složek:

50	prášek polymeru podle příkladu 1	200 dílů
	diisononylftalát (změkčovač)	200 dílů
	enkapsulovaný polyurethanový prepolymer	100 dílů

cykloalifatický diamín	10 dílů
uhličitan vápenatý (mletá křída)	200 dílů
oxid vápenatý	40 dílů

5

Příklad 8 (srovnávací příklad)

10 Z následujících složek byly podle EP-A-265371 vyrobeny tři plastisolové kompozice. Potom byly plastisolové naneseny raklí ve vrstvě asi 2 mm na kataforeticky lakovaný ocelový plech a vypalovány 30 min při 150 °C v peci. Složení tří plasticidů i jejich vlastnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

Pokus	A	B	C
prášek polymeru podle příkladu 1	350 dílů	350 dílů	350 dílů
diisononylfthalát (změkčovadlo)	350 dílů	350 dílů	350 dílů
uhličitan vápenatý (mletá křída)	350 dílů	350 dílů	350 dílů
oxid vápenatý (sušidlo)	10 dílů	10 dílů	10 dílů
směs vysokovroucích isoparafínů (regul. viskozity)	30 dílů	30 dílů	30 dílů
ethylendiamin	-	20 dílů	-
diethylentriamin	-	-	20 dílů
adheze	velmi dobrá	dobrá	dobrá
elastické vlastnosti	houževnatě elastický	křehký	křehký
vzhled	žádné zbarvení, uzavřený film	silné žluté zbarvení, vznik bublin	silné žluté zbarvení, vznik bublin

15 Srovnávací příklad A je příklad podle vynálezu, zatímco srovnávací příklady B a C obsahují polyfunkční amin podle EP-A-265 371. Je zřejmé, že z plastisolu podle vynálezu lze získat velmi dobrý film vhodný pro nátěr spodku, zatímco filmy ze srovnávacích příkladů B a C nejsou vhodné jako spodkové nátěry pro jejich velkou křehkost, silné žluté zbarvení jakož i zejména pro tvorbu bublin s velkými póry.

20

Příklad 9 (srovnávací příklad)

25 Plastisolové kompozice se připraví z následujících složek. Potom se plastisol nalije do formy a vypaluje 30 minut při 150 °C, takže se získá 2 mm silná fólie, která se podrobí ve formě S 1 tyček tahové zkoušce podle DIN 53504.

Pokus	D	E
prášek polymeru podle příkladu 1	300 dílů	300 dílů
diisononylfthalát (změkčovadlo)	390 dílů	390 dílů
uhličitan vápenatý (mletá křída)	300 dílů	290 dílů
oxid vápenatý (sušidlo)	10 dílů	10 dílů
oxid zinečnatý	-	10 dílů
pevnost v tahu (N/cm ²)	152	154
protažení (%)	217	16
tvrdost Shore A	76	78

Složení podle příkladu D je opět podle vynálezu, zatímco složení pokusu E se liší od pokusu D přidávkem oxidu zinečnatého (podle EP-A-265371). Je zřejmé, že přidavek oxidu zinečnatého snižuje hodnotu přetržení při prodloužení výrazně, tak že tento plastisol je pro použití na ochranné nátěry zcela nepoužitelný.

5

Příklad 10 (srovnávací příklad)

Způsobem podle příkladu 1 se připraví prášek polymeru podle EP-A-265371 s následujícím složením monomerů a suší se rozstříkáváním:

10

styren	277,5 g
akrylonitril	185,0 g
kyselina methakrylová	37,5 g

15

S tímto práškem se připraví kompozice plastisolu podle pokusu A příkladu B a 30 minut se žihá při 150 °C v pícce. Vznikne velmi křehký a lomivý plastisol, ze kterého se po krátké době vypocuje změkčovaadlo. Plastisol tohoto typu je zcela nevhodný pro aplikaci jako ochranný nátěr spodků.

20

Příklady 11 a 12

Plastisoly byly vyrobeny z následujících složek:

25

Příklad č.	11	12
prášek polymeru podle příkladu 1	30	30
diisononylfthalát (změkčovaadlo)	40	36
lineární glycidolderivát (mol. hmotn. asi 260) ¹	5,8	-
rozvětvený glycidolderivát (mol. hmotn. asi 4800) ²	-	5,0
uhličitan vápenatý (mletá křída)	10,0	-
vysoce disperzní kyselina křemičitá	0,5	1,5
baryt	7,7	18,4
oxid vápenatý	1,0	1,0
DGBA ³	-	1,0
2-methyl-4-ethylimidazol	-	0,1
směs isoparafínů	5,0	7,0
pevnost v tahu (N/cm ²) ⁴	41	148
protažení (%)	458	390
otěr (min) ⁵	8	7:30

Poznámky:

¹) Reakční produkt, obsahující polyurethanové polymery z reakce lineárního polypropylen-glykolu a toluendiisokyanátu s glycidolem.

30

²) Reakční produkt obsahující polyurethanové polymery z reakce trojsytného polypropylen-glykolu a toluendiisokyanátu s glycidolem.

35

³) Diglycidylether bifenolu A.

⁴⁾ Ze 2 mm silné plastisolové fólie (podmínky žíhání 30 min při 150 °C) vyražené tyčinky S 1 podle DIN 53504.

⁵⁾ Povrstvení kataforeticky lakovaných ocelových plechů plastisolem (síla vrstvy 800 µm), ostatní jako v příkladech 4 až 7.

Z příkladů podle vynálezu 11 a 12 je zvláště zřetelné, že vhodnou volbou přísad k plastisolu je možno v širokých hranicích měnit mechanické vlastnosti plastisolu, zejména odolnost v tahu, aniž by došlo k výraznému zhoršení prodloužení při přetržení nebo otěru.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Plastisolová kompozice na bázi kopolymerů styrenu, změkčovadel a anorganických plniv, **vyznačující se tím**, že jako kopolymer styrenu obsahuje emulzní polymerací vyrobitelné kopolymerové prášky, které jsou tvořeny

a) styrenem a/nebo α -methylstyrenem a/nebo p-methylstyrenem a

b) 3 až 20 % hmotn. kyseliny methakrylové a/nebo kyseliny akrylové a/nebo kyseliny itakonové, vztaženo na kopolymer, přičemž celkový součet komonomerů tvoří 100 % hmotn.

2. Plastisolová kompozice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že kopolymerové prášky navíc obsahují

c) další komonomery, vybrané ze skupiny zahrnující methyl(meth)akrylát, (meth)akrylamid a glycidyl(meth)akrylát.

3. Plastisolová kompozice podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že kopolymerové prášky navíc obsahují

d) kaučuk tvořící komonomery, vybrané ze skupiny zahrnující butadien, isopren a piperylen.

4. Plastisolová kompozice podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že v kopolymeru je až 45 % hmotn. složky a) nahrazeno kaučuk tvořícími komonomery d).

5. Plastisolová kompozice podle některého z nároků 2 až 4, **vyznačující se tím**, že v kopolymeru je až 80 % hmotn. složky b) nahrazeno dalšími komonomery c).

6. Plastisolová kompozice podle některého z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že podíl komonomerových složek b) ve styrenových kopolymerech činí 5 až 10 % hmotn., vztaženo na kopolymery.

7. Plastisolová kompozice podle některého z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že kopolymery jsou ve formě prášku s průměrnou velikostí primárních částic 0,3 až 1,5 µm a s průměrnou velikostí sekundárních částic menší než 100 µm.

8. Plastisolová kompozice podle některého z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že kopolymery vykazují strukturu jádro/obal, ve které polární skupiny v podstatě leží na vnějším povrchu.

9. Plastisolová kompozice podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že navíc obsahuje sloučeninu, která při teplotě želatinace reaguje s kopolymery za zesítnění.
- 5 10. Plastisolová kompozice podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že jako sloučeninu, zesítňující se s karboxylovými skupinami, obsahuje epoxysloučeniny s molekulovou hmotností 2600 až 4800, epoxidované polybutadieny nebo di- nebo polyhydroxylované polyethylen-
a/nebo polypropylenglykoly nebo jejich kopolymery nebo hydroxylované polybutadieny.
- 10 11. Plastisolová kompozice podle nároku 9 nebo 10, **vyznačující se tím**, že navíc obsahuje katalyzátor síťovací reakce.
12. Plastisolová kompozice podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že jako katalyzátor obsahuje popřípadě substituované imidazoly, terciární aminy, tetramethyldiamin, deriváty močoviny, alkylbenzensulfonové kyseliny nebo titanáty.
- 15 13. Plastisolová kompozice podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že kopolymery jako další kopolymer c) obsahují glycidyl(meth)akrylát a jako sloučeniny zesítňující s epoxidovými skupinami obsahují di- nebo polyaminy, di- nebo polykarboxylové kyseliny a merkaptosloučeniny.
- 20 14. Plastisolová kompozice podle některého z nároků 1 až 13, **vyznačující se tím**, že navíc obsahuje ve změkčovadle rozpuštěné podle kopolymeru zvolené množství látek tvořících polyurethany ve formě isokyanátových prepolymerů a (cyklo)alifatických diaminů, které při teplotě želatinace reagují za tvorby polyurethanové vazby.
- 25 15. Plastisolová kompozice podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že obsahuje isokyanáty s blokovanými isokyanátovými skupinami.
- 30 16. Plastisolová kompozice podle nároku 13 nebo 14, **vyznačující se tím**, že obsahuje isokyanátové prepolymer v množství až 30 % hmotn., vztaženo na celkovou kompozici, a (cyklo)alifatické diaminy v případě nízkomolekulárních aminů s molekulární hmotností až 500 v množství až 5 % hmotn. a v případě výšemolekulárních diaminů v množství až 30 % hmotn., vztaženo na celkovou kompozici.
- 35 17. Plastisolová kompozice podle některého z nároků 1 až 16, **vyznačující se tím**, že na 100 dílů kopolymerů obsahuje až 700 dílů inertních plniv.
- 40 18. Použití plastisolové kompozice podle některého z nároků 1 až 17 pro ochranné nátěry spodků v automobilové výrobě, jako lepidla pro výplně krytů, jako hmoty pro ochranu pražců nebo jako pasty pro bodové sváření.
- 45 19. Použití plastisolové kompozice podle některého z nároků 1 až 17 v obalovém průmyslu jako těsnicí hmoty v uzávěrech nádob nebo jako těsnění svárů nebo jako lepidla lemových spojů u plechových nádob.

Konec dokumentu
