



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210 406

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 31 01 80

(21) PV 652 - 80

(51) Int. Cl.³ CO 8 L 27/06

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 01 1 82

(75)

Autor vynálezu KREJČÍ BOHUMIL ing., PARTIZÁNSKE

ZEMBA JOZEF, PARTIZÁNSKE

KŘÍŽ MIROSLAV ing., PARTIZÁNSKE

(54) Plastisol na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu so zvýšenou tepelnou stabilitou.

Vynález popisuje plastisol so zvýšenou stabilitou založený na synergickom účinku organocíničitých stabilizátorov kyslíčníka železitého a kyslíčníka horečnatého alebo hlinitého, pričom tento účinok klesá s rastúcim obsahom alkalických zvyškov v polyméri. Preto je polymérna zložka plastisolu zložená najmä zo suspenzného, mikrosuspenzného, mikroperličkového alebo v bloku polymerizovaného homopolyméru, alebo kopolyméru vinylchloridu. Plastisol podľa vynálezu je vhodný najmä pre technológie s vysokým tepelným namáhaním želatínátu, napríklad odlievania, namáčania, alebo nanášania na kovy.

Vynález sa týka plastisolu na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu so zvýšenou tepelnou stabilitou, vhodného najmä pre technológie s vysokým teplotným gradientom a s želatínacnou teplotou nad 170 °C.

Plastisoly, používané najmä pre technológiu odlievania a máčania sú počas technologického cyklu vystavené vysokému tepelnému namáhaniu a je nutné ich stabilizovať vysokými dávkami tepelných stabilizátorov. K najúčinnnejším stabilizátorom patria organocíničitá zlúčeniny tiesterového, tieglykolátového, merkaptidového, esterového a esteralkoholátového typu, ďalej barnaté, kadematé, zinočnaté a vápenaté soli organických kyselín, ďalej organické a anorganické zlúčeniny olova. Pre zvýšenie účinku týchto zlúčenín sa využíva synergický efekt, vyvolaný jednak vzájomným miešaním stabilizátorov, jednak prídavkom kstabilizátorov, napríklad epoxidových zlúčenín, organických i anorganických zlúčenín fosforu, kyslíčnikov, hydroxidov a solí prvkov z 1. a 2. skupiny periodickej sústavy, alebo organokovových zlúčenín. V porovnaní s organocíničitými zlúčeninami majú ostatné systémy nevýhodu najmä v nižšej účinnosti. Síru obsahujúce organocíničitá zlúčeniny sú síce mimoriadne účinné stabilizátory, ale ich nevýhodou je jednak vlastný zápach, jednak zápach rozkladných produktov, vznikajúcich pri tepelnej degradácii nimi stabilizovaných plastisolov. Nevýhodou všetkých popísaných systémov je, že pre dosiahnutie tepelnej stability, nutnej z technologických dôvodov najmä u odlievania a máčania sú potrebné vysoké dávky stabilizátorov. Pritom dĺžka indukčnej periódy nerastie úmerne so zvyšovaním dávky stabilizačného systému najmä pri koncentráciách nad 1 percento vzhľadom na polymér u organocíničitých a nad 2 percentá u ostatných zlúčenín.

Zmesi organocíničitých stabilizátorov s kyslíčnikom horečnatým alebo kyslíčnikom hliníťm v prítomnosti kyslíčnikov železa a najmä kyslíčnika železitého vykazujú mimoriadne vysoký synergický efekt, taktiež stabilizačný účinok takéhoto systému je vyšší, než možno očakávať zo súčtov dielčích účinkov jednotlivých zložiek, alebo ich dvojíc. Tento účinok však klesá s rastúcim obsahom zvyškov z polymerizačného systému v polyméri, najmä alkalických a pri obsahu alkálií prepočítaných na hydroxid sodný vyššom než 0,1 percenta dosahuje plastisol menej ako dve tretiny dĺžky indukčnej periódy ako rovnaký plastisol bez alkalických zvyškov. Najvyššia tepelná stabilita sa dosiahne, ak polymérna zložka plastisolu obsahuje vysoký podiel suspenzných, mikrosuspenzných, mikroperličkových, alebo blokovo polymerizáciou vyrobených typov polyméru.

Podstatou vynálezu je plastisol na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu so zvýšenou tepelnou stabilitou, ktorého polymérna zložka obsahuje 15 až 65 percent suspenzného polyméru, ďalej 20 až 70 percent mikrosuspenzného alebo mikroperličkového alebo blokovo polymerizáciou vyrobeného polyméru alebo ich zmesi, a 5 až 50 percent emulzného polyméru, pričom celkový obsah alkalických zvyškov v polyméri je po prepočítaní na hydroxid sodný menší ako 0,1 percenta vzhľadom na polymér, ktorého stabilizačný systém predstavuje 0,1 až 2 percent organocíničitého stabilizátora, ďalej 0,2 až 4 percent kyslíčnika železitého alebo zmesi oxidov železa, v ktorej kyslíčnik železitý tvorí viac ako 60 percent, ďalej 0,1 až 0,8 percenta kyslíčnika horečnatého alebo kyslíčnika hlinitého alebo ich zmesi, pričom dávky všetkých zložiek stabilizačného systému sú vzťahové na polymérnu

zložku plastisolu.

Pretože pri uvedenom zložení stabilizačného systému je účinnosť sírnych i bezsírnych organocíničitých stabilizátorov podobná, je výhodné používať bezsírne typy, v ktorých je cín viazaný na alkoxylový alebo acylový zvyšok, prípadne ich zmesi s organocíničitými stabilizátormi merkaptidového alebo tioglikolátového typu. Tým sa zníži zápach stabilizačného systému i rozkladných produktov. Plastisol podľa vynálezu má v porovnaní so známymi plastisolmi, obsahujúcimi vysoký podiel emulzných polymérov s obsahom alkalických zvyškov, stabilizovaných vysoko účinnými organocíničitými stabilizátormi tioglikolátového alebo merkaptidového typu, dvoj- až trojnásobne dlhšiu indukčnú periódu pri rovnakom dávkovaní organocíničitej zložky, alebo rovnakú indukčnú periódu pri menšej ako polovičnej dávke organocíničitej zložky. Okrem toho je proces farebnej zmeny želatinátu, spôsobený tepelnou degradáciou polyméru a odštiepením chlorovodíka, spomalený, pretože v prítomnosti povísaného systému sa znižuje katalytický účinok chlorovodíka na ďalší rozklad polyméru. Polymér takto znáša vyššie teplotné zaťaženie pri želatinácii, čo umožní zvýšenie jej rýchlosti alebo zväčšenie hrúbky vrstvy želatinátu. Zníženie koncentrácie rozkladných produktov znižuje koróziu foriem a zlepšuje pracovné prostredie.

Príklad 1

Plastisol, ktorého polymérnu zložku tvorí zmes 50 percent suspenzného polyvinylchloridu s K-hodnotou 68, ďalej 25 percent mikroperličkového polyvinylchloridu s K-hodnotou 75 a 25 percent emulzného polyvinylchloridu s K-hodnotou 70, pričom obsah alkalických zvyškov v emulznom polyméri je po prepočítaní na hydroxid sodný menší ako 0,2 percenta a ostatné typy polyméru neobsahujú alkálie. Stabilizačný systém tvorí 0,4 percenta organocíničitého stabilizátora, predstavovaného zmesou dibutylcín-S, S'-bis-izooktylmerkaptacetátu a dibutylcínmalejnatu v pomere 3 : 1, ďalej 1 percento kysličníka železitého, ďalej 0,2 percenta kysličníka horečnatého a 0,2 percenta kysličníka hlinitého, pričom dávky zložiek stabilizačného systému sú vzťahované na polymérnu zložku plastisolu. Okrem polymérnej zložky a stabilizačného systému obsahuje plastisol zmäkčovadlá esterového typu, regulátory viskozity a povrchového napätia, anorganické plnivé a pigmenty, pričom tieto zložky nie sú v priamej súvislosti s predmetom vynálezu.

Príklad 2

Plastisol, ktorého polymérnu zložku tvorí zmes 30 percent emulzného kopolyméru vinylchloridu s 5 percentami vinylacetátu, s K-hodnotou 65 a s obsahom alkalických zvyškov prepočítaných na hydroxid sodný menším ako 0,2 percenta, ďalej 30 percent mikroperličkového polyvinylchloridu s K-hodnotou 65 a 40 percent suspenzného polyvinylchloridu s K-hodnotou 62, pričom mikroperličkový ani suspenzný polymér neobsahujú alkalické zvyšky. Stabilizačný systém tvorí zmes 0,4 percenta dibutylcínmalejnatu, ďalej 0,8 percenta kysličníka železitého a 0,4 percenta kysličníka horečnatého, pričom dávky zložiek stabilizačného systému sú vzťahované na polymérnu zložku plastisolu. Okrem polymérnej zložky a stabilizačného systému obsahuje plastisol ftalátové zmäkčovadlá, pigmenty, monomérny glykolakrylát a polymerizačný iniciátor peroxidového typu, katalyzátor polymerizácie, organické plnivo a regulátor povrchového napätia, pričom tieto zložky nie sú v priamom vzťahu k predmetu vynálezu.

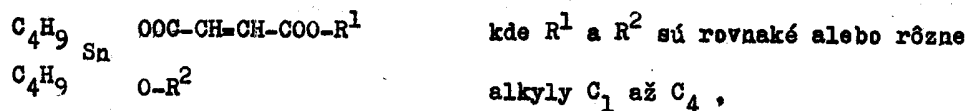
Plastisol podľa vynálezu je vhodný okrem technológie odlievania a máčania k tvorbe povlakov najmä na kovové alebo sklené dielce.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

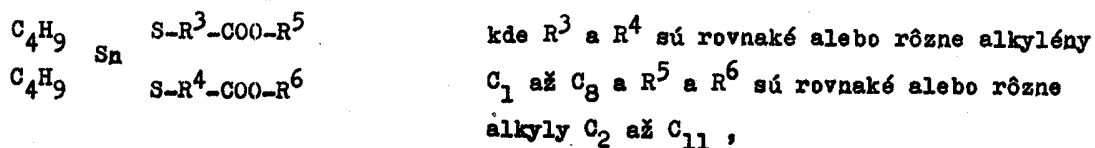
1. Plastisol na báze homopolymérov a/alebo kopolymérov vinylchloridu so zvýšenou tepelnou stabilitou, vyznačujúci sa tým, že jeho polymérna zložka obsahuje 15 až 65 percent suspenzného polyméru, 20 až 70 percent mikrosuspenzného alebo mikroperličkového alebo blokovanou polymerizáciou vyrobeného polyméru alebo ich zmesi, a 5 až 50 percent emulzného polyméru, pričom celkový obsah alkalických zvyškov v polyméri je po prepočítaní na hydroxid sodný menší ako 0,1 percenta, a ktorého stabilizačný systém tvorí zmes 0,1 až 2 percent organocínitého stabilizátora, ďalej 0,2 až 4 percent kysličníka železitého alebo zmesi oxidov železa, v ktorej kysličník železitý tvorí viac ako 60 percent, ďalej 0,1 až 0,8 percenta kysličníka horečnatého alebo kysličníka hlinitého alebo ich zmesi, pričom dávky zložiek stabilizačného systému sú vzťahované na polymérnu zložku plastisolu.

2. Plastisol podľa bodu 1, v ktorom polymérna zložka je tvorená homopolymérom alebo kopolymérom vinylchloridu s vinylacetátom alebo vinylidénchloridom alebo propylénom alebo etylén-vinylacetátom, pričom obsah vinylchloridu je vždy vyšší ako 80 percent a K-hodnota v rozmedzí 55 až 80.

3. Plastisol podľa bodu 1, v ktorom organocínitý stabilizátor predstavuje dibutylcínmaleinát alebo dibutyl-alkoxy-cín-alkylmaleinát vzorca



alebo dibutylcínmerkaptid vzorca



alebo zmes sírneho a bezsírneho derivátu spomedzi uvedených.