



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

227 539

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 03 09 82

(21) PV 6420-82

(51) Int. Cl.³

C 08 L 27/06

(40) Zverejnené 26 08 83

(45) Vydané 01 09 85

(75)
Autor vynálezu

KREJČÍ BOHUMIL ing.,
MAGDOLEN ANTON ing.,
BADINSKÝ MILOŠ ing.,
ZEMBA JOZEF,
KŘÍŽ MIROSLAV ing., PARTIZÁNSKÉ

(54)

Spôsob chemického vystuženia plastisolov

Želatináty, vyrobené želatináciou plastisolov na báze homopolymérov alebo kopolymérov vinylchloridu, v mnohých aplikáciach nedosahujú potrebné vlastnosti. Ide najmä o tvrdosť, odolnosť proti odieraniu, pevnosť v tlaku, adhézia k podkladu a ďalšie. Tieto vlastnosti možno podľa známych spôsobov zlepšiť pridaním látok miešateľných s plastisolmi a schopných účinkom teploty, radikácie alebo iniciátora, vytvoriť polymér. Najčastejšie sú to estery kyseliny akrylovej alebo metakrylovej, nenasýtené polyestery, epoxidové živice, allylové estery dikarboxylových kyselín, triallylkyanurát, kyselina kyanurová, diizokyanáty a polyizokyanáty, modifikované fenolické živice, polyaminoamidy, polysiloxany a ďalšie. Väčšina z týchto systémov pri normálnej teplote nereaguje, alebo reaguje zanedbateľnou rýchlosťou, a až po prekročení prahovej teploty, spravidla nad 100 °C, prebieha polymerizácia potrebnou rýchlosťou. Nevýhodou všetkých systémov, založených na radikálovej polymerizácii nenasýtených zlúčenín, iniciovanej najčastejšie organickými peroxidmi, je nutnosť prehriatia celého objektu plastisolu na teplotu, pri ktorej je polčas rozpadu peroxidu dostatočne krátky a voľné radikáty dostatočne energeticky bohaté.

Diizokyanáty a polyizokyanáty sú síce schopné reagovať i pri normálnej teplote, ale vzhľadom k tomu, že prednostne reagujú so zbytkovými alkoholmi a vodou, ktoré sú takmer vždy prítomné v bežných zmäkčovadlách esterového typu, je ich použitie viazané na špeciálne typy zmäkčovadiel. Modifikované fenolické živice a polyaminoamidy reagujú spravidla až pri podstatne vyšších teplotách než 100 °C a ich použitie je len výnimočné, Epoxidové živice sú schopné reakcie i pri normálnej teplote a reakčnú rýchlosť možno výhodne regulovať teplotou. Pre ich siet'ovanie sa však najčastejšie používajú alifatické polyamíny, ktoré sú zdravotne závažné, a ich adukty s epoxidmi alebo iné typy siet'ovadiel, napríklad anhydridy

organických kyselín, reagujú až pri vyšších teplotách. Spoločná nevýhoda všetkých známych systémov je, že po nanosení plastisolu a jeho zohrievaní sa znižuje jeho viskozita, prechádza minimom v oblasti 50 až 70 °C a až pri ďalšom zohrievaní opäť stúpa. Polymerizačná reakcia u známych systémov naštartuje až nad uvedenou teplotou. V tejto oblasti teplôt plastisol steká, najmä po vertikálnych plochách, a ani prídavkom tixotropných látok tomu nie je možné zabrániť.

Podstatou spôsobu vystuženia plastisolov podľa vynálezu je reakcia medzi anhydridom dikarbonovej kyseliny, rozpusteným v plastisole, a diamínom alebo polyamínom, ktorý tvorí druhú zložku, alebo je v nej rozpustený. Zmiešaním oboch zložiek pri normálnej teplote dôjde okamžite k reakcii diamínu alebo polyamínu s anhydridom. Vytvorený polyamid tvorí v plastisole heterogennú fázu a účinkuje ako armujúca sieť. Viskozita plastisolu účinkom vznikajúceho polyamidu výrazne stúpne a tým sa zamedzí stekanie nanoseného plastisolu. Pri zohrievaní plastisolu dochádza k dokončeniu reakcie medzi zvyškami anhydridu a diamínu, preto viskozita v dôsledku zohrievania neklesá a leží v podstatne vyššej oblasti, ako u nevystuženého plastisolu. Zožlatinovaním plastisolu sa priestorovo zafixujú polyamídové reťazce v želatináte a tým spôsobujú výrazné zlepšenie jeho mechanických vlastností. Pretože polyamid vzniká pred začatím želatinácie, zráža sa i na podklad, na ktorý je plastisol nanášaný a vytvára tak adhezívnu vrstvu, ktorá sprostredkuje spojenie medzi podkladom a želatinátom.

Oproti známym riešeniam dáva spôsob vystuženia podľa vynálezu rovnaké zvýšenie tvrdosti želatinátu pri podstatne nižších dávkach stužujúcej zložky. Okrem toho spôsob podľa vynálezu umožňuje okamžité zvýšenie viskozity plastisolu po zmiešaní zložiek, ktoré však je zčasti vratné a možno ho vložením strihového napätia znížiť. Intenzívnym premiešaním plastisolu po zmiešaní zložiek sa čiastočne polyamídová štruktúra rozruší, takže je možné plastisol naniesť. Pri želatinácii sa opäť vytvorí sieť z polyamidu a výsledná tvrdosť želatinátu je rovnaká, ako keby k rozrušeniu polyamídových reťazcov nedošlo.

Spôsob podľa vynálezu je možné s výhodou kombinovať so známymi spôsobmi, najmä založenými na použití epoxidových živíc. Anhydridy, diamíny a polyamíny i vznikajúci polyamid pôsobia vytvrdenie epoxidových živíc, čím sa ešte zvýši účinok systému podľa vynálezu. Okrem toho sa adíciou na epoxidovú živicu odstraňuje zo systému nezreagované amíny, pričom ich adukty sú neprchavé a netoxické látky. Tým sa odstráni hygienické riziko, spojené najmä s diamínmi a polyamínmi v prípadoch, kedy nie je amín s anhydridom v stechiometrickom pomere.

Príklad 1

Jednu zložku predstavuje plastisol, tvorený 52,8 hmotovými percentami kopolyméru vinylchloridu s vinylacetátom, ktorý má priemernú veľkosť zrna v rozmedzí 0,1 až 40 mikrometrov, K - hodnota 70 a obsah vinylacetátu 5 hmotových percent, ďalej 10 hmotovými percentami mikromletého vápenca, ďalej 30 hmotovými percentami zmesi ftalových esterov C_4 až C_8 , ďalej 3 hmotovými percentami oktylstearátu, ďalej 3 hmotovými percentami epoxidovej živice s epoxidovým číslom 0,5, ďalej 0,2 hmotovými percentami dibutylcínmerkaptidu, ďalej 1 hmotovým percentom metylhexahydroftalanhydridu. Druhá zložka je tvorená 32 hmotovými percentami - 3,5,5 - trimetylcyklohexylamínu a 68 hmotovými percentami dibutylftalátu. Obidve zložky sa zmiešajú v pomere 100 : 4,5 v zmiešavacej hlave počas nalievania do formy, Potom sa plastisol želatinuje pri 150 °C 12 minút vo vrstve hrubej 3 mm.

Príklad 2

Jednu zložku predstavuje plastisol, tvorený 28 hmotovými percentami emulzného pastotvorného polyvinylchloridu s K - hodnotou 68, ďalej 20 hmotovými percentami suspenzného polyvinylchloridu s veľkosťou zrna pod 100 mikrometrov a K - hodnotou 62 až 68, ďalej 28 hmotovými percentami di-2-etylhexylftalátu, ďalej 14 hmotovými percentami di-2-etylhexyladipátu, ďalej 1 hmotovým percentom dibutylcínmaleinátu, ďalej 5 hmotovými percentami metylhexahydroftalanhydridu, ďalej 4 hmotovými percentami epoxidovej živice s epoxidovým číslom 0,5. Druhá zložka je tvorená aduktom, pripraveným zmie-

šaním 10 hmotových percent dietyléntriáminu, ďalej 20 hmotových percent 3 - aminometyl - 3,5,5 - trimetylcyklohexyláminu, ďalej 20 hmotových percent epoxidovej živice dianového typu s epoxidovým číslom 0,5 až 0,55, ďalej 20 hmotových percent di-2-etylhexylftalátu, ďalej 30 hmotových percent dibutylftalátu. Obidve zložky sa zmiešajú pri nanášaní v striekacej pištoli v pomere 100 : 20 a vrstva o hrúbke 1 mm sa želatinuje 5 minút pri teplote 180 °C.

Príklad 3

Plastisol, tvorený 30 hmotovými percentami kopolyméru vinylchloridu s vinylacetátom o K - hodnote 70 a s obsahom 5 hmotových percent vinylacetátu, ďalej 25 hmotovými percentami emulzného pas-totvorného polyvinylchloridu o K - hodnote 68, ďalej 5 hmotovými percentami povrchovo upraveného mikromletého vápenca, ďalej 35 hmotovými percentami di-2-etylhexylftalátu, ďalej 0,9 hmotového percenta dibutylcínmaleinátu, ďalej 2 hmotovými percentami oktoátu zinočnatého, ďalej 0,8 hmotového percenta 3 - aminometyl - 3,5,5 - trimetylcyklohexyláminu, ďalej 1,3 hmotového percenta n-dodecenyľsukcínanhydridu, sa premieša, pričom jeho viskozita stúpne v dôsledku reakcie anhydridu s diamiénom. Takýto plastisol sa používa ako jednozložkový tak, že pred nanášaním sa premieša na rýchlobežnom miešadle typu dissolver, čím sa dočasne jeho viskozita zníži. Naleje sa do foriem a želatinuje sa 10 minút pri 170 °C vo vrstve hrubej 3 mm.

Spôsob chemického vystuženia plastisolov podľa vynálezu je výhodný najmä v prípadoch, kedy je plastisol ako ochranný povlak nanášaný na plošné alebo priestorové útvary, najmä kovové. Ďalej je vhodný pre objemné výplne v dutinách, u ktorých nie je možné celý objem dostatočne prehriať. Ďalej je vhodný pri zvyšovaní adhézie želatinátu k podkladu, kedy vznikajúci polyamid slúži ako adhézna zložka. V porovnaní s najrozšírenejšími spôsobmi vystuženia plastisolov pomocou akrylátov je spôsob podľa vynálezu výrazne účinejší. Pre zvýšenie tvrdosti želatinátu zo 65 na 75 ShA je použitá podľa známeho spôsobu dávka 2 hmotových percent 1,4 - butanodioldimetakrylátu a 0,04 hmotového percenta benzoylperoxidu. Pre rovnaké zvýšenie tvrdosti rovnakého plastisolu stačí dáv-

227 539

ka 0,4 hmotového percenta metylhexahydroftalánhydridu a 0,4 hmotového percenta 3 - amínometyl - 3,5,5 - trimetylcyklohexylamínu, to znamená len 40 percent z dávky akrylátu.

PREDMET VYNÁLEZU

227 539

1. Spôsob chemického vystuženia plastisolov na báze homopolymérov alebo kopolymérov vinylchloridu, vyznačený tým, že pri normálnej teplote sa zmiešajú dve zložky, z ktorých jedna je tvorená anhydridom dikarboxylovej kyseliny a druhá je tvorená diamínom alebo polyamínom alebo ich aduktom s epoxidovou živicom, pričom najmenej jedna z týchto zložiek je rozpustená v plastisole tak, že súčet dávok anhydridovej a amínovej zložky predstavuje 0,2 až 20 hmotových percent vzhľadom na plastisol a molárny pomer anhydridovej zložky k amínovej zložke je v rozmedzí 0,1 : 1 až 2,5 : 1, a po zmiešaní obidvoch zložiek sa plastisol zohreje na želatínačnú teplotu.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačený tým, že anhydridovú zložku tvorí metylhexahydroftalanhydrid alebo nonenylsukcínanhydrid alebo n-dodecenylsukcínanhydrid alebo ich zmes.
3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačený tým, že amínovú zložku tvorí dietyléntriamín alebo trietyléntetraamín alebo 3-amínometyl - 3,5,5 - trimetylcyklohexylamín alebo dipropyléntriamín alebo ich zmes alebo produkt adície najmenej jedného z uvedených amínov a epoxidovej živice dianového typu s epoxidovým číslom 0,5 až 0,55, v ktorom hmotový pomer amínu k epoxidovej živice je v rozmedzí 3 : 1 až 0,8 : 1.