



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216155
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 07 12 71
(21) (PV 8510-71)

(40) Zveřejněno 30 11 81

(45) Vydáno 15 10 84

(51) Int. Cl.³
B 29 D 27/00

(72)
Autor vynálezu

JONES PETER WILLIAM, LOUGHBOROUGH, LEICESTERSHIRE
(Velká Británie)

(73)
Majitel patentu

CONGOLEUM CORPORATION, PORTSMOUTH, NEW HAMPSHIRE
(Sp. st. a.)

(54) Způsob vytváření reliéfního vzoru selektivním rozpínáním termoplastické polymerní látky

1

Vynález se týká způsobu vytváření reliéfního vzoru selektivním rozpínáním termoplastické polymerní látky.

V britském patentovém spise č. 1 147 983 je popsán způsob vytváření reliéfního vzoru selektivním rozpínáním termoplastické polymerní látky, který spočívá v tom, že se rozpínává směs, obsahující termoplastickou polymerní hmotu a nadouvadlo, upravuje do plošného útvaru, na zvolené plochy povrchu tohoto plošného útvaru se nanáší aktivační kapalina, obsahující aktivátor nadouvadla, a plošný útvar se zahřívá, přičemž se na plochách plošného útvaru ve styku s látkou obsahující aktivátor nadouvadlo rozkládá ve větší míře než na ostatních plochách a plošný útvar tak rozdílně rozpíná.

Nevýhodou tohoto známého postupu je, že povrch plošného útvaru je po provedeném vytvoření reliéfního vzoru důlkovaný, a to jak v plochách vystavených působení aktivační kapaliny, tak i v plochách, na něž aktivační kapalina nepůsobila, a kresba vzoru nemá dokonalou ostrost.

Uvedené nedostatky odstraňuje vynález, jehož podstatou je, že rozpínává směs shora uvedeného typu dále obsahuje alespoň jednu sloučeninu cínu, přítomnou v množství od 0,2 do 5 hmot. dílů na 100 hmot. dílů polymerní látky.

2

Sloučeninou cínu může být podle vynálezu například dialkylcínmaleinan, dialkylcínftalát, thiosloučenina cínu, merkaptil cínu nebo dibutylcínmaleinan.

Plošné útvary opatřené reliéfním vzorem vytvořeným způsobem podle vynálezu mají oproti výrobkům zhotoveným podle britského patentového spisu č. 1 149 983 hladký a vzhledný povrch, a to jak v plochách vystavených působení aktivační kapaliny, tak i v oblastech, na něž aktivační kapalina nepůsobila. Kresba reliéfního vzoru je jasná a buněčná struktura pravidelná. Sloučeniny cínu mají kromě toho nižší toxicitu než obvykle používané baryové nebo kadmiové stabilizátory a tam, kde je toxicita důležitým faktorem, je způsob podle vynálezu výhodnější i z tohoto hlediska.

Způsob podle vynálezu má uplatnění zejména při výrobě podlahovin a materiálů pro obklady stěn a stropů. Pro podlahoviny jsou samozřejmě požadovány materiály odolné proti mechanickému namáhání. Podlahovina se obvykle skládá z textilního podkladu laminovaného na hlavní podpůrnou desku z plastické hmoty, která může být expandována nebo neexpandovaná, a na kterou se laminuje povrchová deska, která je rozdílně rozpínává pro vytvoření dekorativní nášlapné vrstvy.

Termoplastickou polymerní hmotou tvoří cí základ rozpínavé směsi může být polykondenzát, jako polyamid (například polykaprolaktam nebo kyselina polyaminoundekanová) nebo polyester (například tereftalátové polyester). Termoplastickou polymerní hmotou může též být adiční polymer, jako polyolefin (například polyethylen nebo polypropylen), polyakrylát (například polymethylmethakrylát), polystyren nebo polymer olefinu substituovaného halogenem jako polyvinylchlorid. Z polymerů nebo kopolymerů odvozených z vinylchloridu je možno použít kromě polyvinylchloridu například dále kopolymer vinylchloridu s vinylickými estery mastných kyselin, jako vinylacetát, nebo s jinými polymerovatelnými monomery s vinylickou skupinou (jako vinylidenchlorid, kyselina akrylová a styren).

Nadouvadlem může být jakékoli nadouvadlo, jehož teplota rozkladu je snížena v přítomnosti různých sloučenin, známých jako aktivátory. Je však podstatné, aby bylo zvoleno nadouvadlo vhodné pro použitý polymer, to znamená, že nadouvadlo se musí rozkládat při teplotě, při které se může polymer nebo směs, která ho obsahuje, rozpínat. Příklady nadouvaladel jsou azodikarbonamid, baryumazodikarboxylát, benzensulfonylhydrazid (pp¹-oxybis) a benzensulfonylsemikarbazid (pp¹-oxybis). Nejvhodnějším nadouvadlem je azodikarbonamid.

Výhodným složením rozpínavé směsi je zejména kombinace, kdy je polymerní látka odvozena z vinylchloridu a nadouvadlem je azodikarbonamid. Rozměr částic azodikarbonamidu má velký vliv na dosažení optimální míry rozdílného rozpínání mezi aktivovanými a neaktivovanými místy plošného útvaru z rozpínavé směsi. Nejvhodnějším zrněním je, má-li azodikarbonamid specifický povrch řádově 4000 až 6000 cm²/g, přičemž rozměr částic leží mezi 3 až 15 mikrony. Množství azodikarbonamidu je s výhodou 1 až 10 hmot. %, vztaženo na hmotu polymeru vytvořeného ze složek odvozených z vinylchloridu.

Podle vynálezu může být použito různých sloučenin cínu, avšak obzvláště výhodné jsou ty, které se obvykle používají jako stabilizátory pro polymerní látky. Příklady vhodných sloučenin cínu jsou dialkylcínmaleinany, například di-nízký alkyl-cínmaleinany, jako dibutylcínmaleinany, dialkylcínlaurany, například di-nízký alkyl-cínlaurany, thiosloučeniny cínu, cínmerkaptidy apod.

Rozpínavá směs může též obsahovat jiné přísady vhodné pro získání požadovaného výrobku. Těmito dalšími přísadami jsou změkčovadla, rozpouštědla, ředidla, plniva, barviva, tvrdidla a jiné stabilizátory.

Aktivátorem nadouvaladla použitým ve směsi obsahující aktivátor může být jakákoliv ze sloučenin, které snižují teplotu rozkladu nadouvaladla. Těmito sloučeninami jsou sloučeniny zinku (jako kysličník zinečnatý, kaprylan zinečnatý, dusičnan zinečnatý a zi-

nečnatá mýdla mastných kyselin), sloučeniny kadmia (jako kaprylan kademnatý, kapropan kademnatý, lauran kademnatý, myristan kademnatý a kademnatá mýdla mastných kyselin), sloučeniny olova (jako uhlíčan olovnatý, ftalát olovnatý, fosforitan olovnatý a aran olovnatý), močovina, borax, ethanolamin, glykoly a jiná chemicky působící nadouvadla, jako benzensulfonhydrazin. S výhodou je však aktivátorem sloučenina zinku, jako kaprylan zinečnatý nebo dusičnan zinečnatý.

Aktivační kapalina obsahující aktivátor nadouvadla je v podstatě směsí roztoku nebo disperze aktivátoru a roztoku nebo disperze filmotvorné složky nebo pojivové pryskyřice a barviva nebo pigmentu. Dispersním prostředím pro aktivátor je s výhodou ester, jako ethylacetát. Vhodnými filmotvornými složkami nebo pojivovými pryskyřicemi jsou polyvinylchlorid nebo kopolymer vinylchloridu a vinylacetátu, akrylické pryskyřice, polyuretany, acetát celulosy, polyester, polystyreny, elastomerní látky, epoxidové pryskyřice, silikony a jiné polymery. Rozpouštědla nebo dispersní prostředí pro filmotvornou složku nebo pojivo jsou s výhodou látky používané jako dispersní prostředí pro polymer nebo kopolymer odvozený z vinylchloridu použitý v rozpínavé směsi, neboť se tak zlepší pronikání aktivátoru z aktivací směsi do rozpínaného plošného útvaru. Vhodnými rozpouštědly jsou ketony, jako tetrahydrofuran, cyklohexanon, methylethylketon a methylisobutylketon, estery, jako ethylacetát, chlorované uhlovodíky, jako ethylendichlorid a methylenchlorid, a nitrosloučeniny, jako nitrobenzen a nitropropan. Pro brzdění těkavosti rozpouštědla ve směsi obsahující aktivátor, která je při nanášení tiskem nežádoucí, může být použito ředidel. Vhodnými ředidly jsou uhlovodíky, jako toluen a xylen.

Aktivační kapalina má obsahovat 2 až 25 hmot. % aktivátoru a s výhodou obsahuje 5 až 20 hmot. % aktivátoru. Konzistence aktivací kapaliny má význačný vliv na to, aby bylo dosaženo optimálních výsledků. Obsah pevných látek v aktivací kapalíně je s výhodou 5 až 30 hmot. %.

Rozpínavá směs je s výhodou ve formě plastisolu. Vhodnými změkčovadly při výrobě plastisolu jsou estery kyseliny ftalové (jako butylbenzylftalát, dioktylftalát, dialfanylftalát a diisooktylftalát), estery kyseliny adipové (jako dioktyladipán), estery kyseliny sebakové (jako dioktylsebakany) a estery kyseliny fosforečné (jako trikresylfosfát a oktyldifenylfosfát).

Množství změkčovadel a plniv přítomné v rozpínavé směsi se může měnit v širokém rozmezí. Změkčovadla mohou být například přítomna v množství 40 až 100 hmot. dílů na 100 hmot. dílů polymeru. S výhodou leží množství změkčovadla v rozmezí 50 až 80 hmot. dílů na 100 hmot. dílů polymeru.

Plnivo může být přítomno například v množství 1 až 50 hmot. dílů na 100 hmot. dílů pryskyřice. Výhodná jsou větší množství plniva, neboť umožňují snadnější pronikání aktivizační kapaliny do směsi.

V plastisolu mohou být přítomny další vhodné stabilizátory pro snížení odbourávání polymeru působením tepla a světla. Celková koncentrace dalších stabilizátorů a sloučeniny cínu v plastisolu činí obvykle 0,5 až 10 hmot. dílů na 100 hmot. dílů polymeru.

Plastisol může též obsahovat barviva nebo pigmenty, ředidla, jako uhlovodíky, například toluen, plniva a podobně.

Množství nadouvadla v plastisolu kolísá podle požadovaného stupně rozpínání. S výhodou se použije 1 až 20 hmot. dílů nadouvadla na každých 100 hmot. dílů polymeru. S výhodou je tento podíl v rozmezí 2 až 10 hmot. dílů nadouvadla, to jest azodikarbonamidu, na každých 100 hmot. dílů polymeru.

Rozpínavá směs se může tvarovat do plošných útvarů protlačováním, litím, kalandrováním nebo rozestíráním. S výhodou se rozpínavá směs nanáší jako plastisol na vhodný povrch, který může mít povahu trvalého podkladu nebo odnímaného podkladu, a plastisol se želatinuje, to je, zahřívá se po dobu postačující k tomu, aby plastisolová vrstva přešla do stavu pevné, na dotek nelepivé látky, přičemž ohřev nestačí k tomu, aby došlo k rozkladu nadouvadla.

Stupeň želatinace rozpínavé směsi v době nanášení směsi s aktivátorem má značný vliv na to, aby bylo dosaženo požadovaného účinku. Aby bylo možno na povrch plošného útvaru nanášet směs s aktivátorem běžnými prostředky, musí být jeho fyzikální stav takový, aby nedocházelo k jeho lnutí na válce tiskového zařízení. V případě, že je plošný útvar z rozpínavé směsi ve vysoké míře želatinován, nedosáhne se požadovaného účinku. Pro dosažení optimálních výsledků by mělo dojít k želatinaci plošného útvaru z rozpínavé směsi v minimálním rozsahu, umožňujícím potiskování. S výhodou se plošný útvar želatinuje při teplotě v rozmezí 100 až 150 °C po dobu 2,5 až 0,5 minut. Čím vyšší je teplota, tím kratší je doba želatinace.

Podklad může být zhotoven z pryskyřičné hmoty, tkaniny, napouštěného zplstněného vlákna nebo separačního prostředku, jako

papíru potaženého látkou na podkladě silikonové pryskyřice, alginátu nebo kaseinu.

Aktivační kapalina se s výhodou nanáší na želatinovaný plastisol jakoukoli běžnou tiskovou technikou. Je vhodné nechat želatinovaný plastisol s natištěným vzorem před jakýmkoli dalšími pracovními pochody v klidu po dobu např. 1 až 24 hodin. Přesná délka této doby je závislá na požadovaném stupni rozdílného rozpínání. Stupeň rozdílnosti v rozpínání roste s délkou této doby.

Povrch s reliéfním vzorem může být v případě potřeby opatřen povlakem snižujícím opotřebení. Toho lze dosáhnout tím, že se na želatinovaný plastisol nanese vrstva termoplastické polymerní hmoty, která s výhodou neobsahuje nadouvadlo.

Potíštěný a želatinovaný plastisol může být zahříván různými způsoby, například v pecích s horkým vzduchem nebo v ohřívacích pomocí infračervených paprsků. Teplota, na kterou je potíštěný a želatinovaný plastisol zahříván, je vyšší než teplota rozkladu aktivovaného nadouvadla a s výhodou je v rozmezí 150 až 210 °C. Doba, po kterou se potíštěný a želatinovaný plastisol zahřívá, závisí na teplotě a požadovaném stupni rozkladu nadouvadla a je s výhodou v rozmezí 15 až 300 sekund.

Vynález je blíže vysvětlen ve dvou následujících příkladech, v nichž veškeré hodnoty udané v dílech značí hodnoty udané v hmotových dílech.

Příklad 1

Polyvinylický plastisol, obsahující:		
polyvinylchlorid (Geon 121)	100	dílů
dioktylfthalát	65	dílů
dioktyladipát	10	dílů
epoxidový sójový olej	5	dílů
azodikarbonamid (Genitron AG.3)	3	díly
plnivo	35	dílů
dibutylcínmaleinan (Advastab OM.18)	1,5	dílu

se nanese obvyklým způsobem na tkaninu nebo separační papír, aby vytvořil vrstvu tlustou 0,4 mm. Vrstva se želatinuje při teplotě 140 °C po dobu 15 sekund.

Želatinovaná vrstva se potiskuje pomocí běžného zařízení pro rotační hlubotisk aktivizační kapalinou obsahující:

akrylický polymer		
Plexigum M.334		2 díly
akrylický polymer		
Plexigum M.345		2 díly
toluen		1,3 dílu
methylethylketon		10,875 dílu
methylišobutylketon		12,5 dílu
mikronisovaný anorganický pigment		4 díly
kaprylan zinečnatý	} dodávané jako } aktivační koncentrát	3,575 dílu
ethylacetát		3,575 dílu

Potištěná vrstva se pak pokryje vrstvou 0,1 mm tlustou, obsahující:

polyvinylchlorid (Geon 121)	100 dílů
dioktylftalát	45 dílů
dioktyladipát	10 dílů
baryový a kadmiový stabilizátor	1,5 dílu
čínidlo snižující viskozitu (zn. Deplastol)	1,5 dílu

Hmota se pak zahřívá při teplotě 200 °C

po dobu 2 minut. Po rozeptnutí se výrobek změří a zjistí se tloušťka 0,79 mm na nepotištěných plochách a 1,88 mm na potištěných plochách. Rozdíl tloušťky vrstvy je tak 1,09 mm.

Příklad 2

Na tapetový podkladní papír tloušťky 0,18 milimetrů se nanese rozpínavá směs ve formě polyvinylického plastisolu, obsahujícího:

	typ A		typ B		typ C	
polyvinylchlorid (Breon P 130/1)	100	dílů	100	dílů	100	dílů
dioktylftalát	65	dílů	65	dílů	65	dílů
azodikarbonamid (Genitron AC4)	3	díly	3	díly	3	díly
stabilizátor s vys. obsahem barya nebo barya a kadmia (Mark TT)	—		2	díly	1,5	dílu
dibutylcínmaleinan	1,5	dílu	—		—	
plnivo (Calibrite)	30	dílů	30	dílů	30	dílů
kysličník titaničitý	5	dílů	5	dílů	5	dílů
čínidlo pro snižování viskozity (Nercosol)	1	díl	1	díl	1	díl

Rozpínavá směs se nanese na podklad v množství 150 g/m² tak, že vytvoří vrstvu o tloušťce 0,11 mm. Vrstva se želatinuje při

teplotě 135 °C po dobu 60 s, ochladí se a potiskuje kapalinou obsahující:

	Aktivační kapalina 57		Aktivační kapalina 58	
směs akrylického kopolymeru a kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu v ketonových rozpouštědlech (Médium 10/73)	66	dílů	66	dílů
pigment	14	dílů	14	dílů
plnivo (Calofort S)	11	dílů	11	dílů
aktivátor (kaprylan zinečnatý)	23,5	dílu	14,5	dílu
cellosolvacetát	5	dílů	5	dílů
methylišobutylketon	74,5	dílu	80,5	dílu

Aktivační kapalina 57 obsahuje 12 % aktivátoru a aktivační kapalina 58 7,5 % aktivátoru.

Rozpouštědla se z kapaliny odpaří zahříváním při teplotě 110 °C po 60 sekund a materiál se nechá odstát po 24 hodin. Rozpínání se provádí zahříváním při teplotě 200 °C, a to u jedné skupiny vzorků 59 sekund a u druhé 90 sekund.

Hloubky reliéfních vzorů, tj. rozdíly mezi tloušťkou v plochách vystavených působení aktivační kapaliny a v plochách nevystavených působení této kapaliny, udávané v milimetrech, jsou sestaveny v následujících tabulkách I. až IV. Ve všech případech je zřejmé, že hloubka reliéfního vzoru při použití dibutylcínmaleinanu je větší než při

použití baryového a kadmiového stabilizátoru.

Vyšetření vzorků ukazuje, a to jak vizuálně, tak i na dotek, že vzorky 1, 4, 7 a 10, které byly všechny zhotoveny způsobem podle vynálezu, mají hladký a vzhledný povrch, a to jak v potištěných, tak i v nepotištěných oblastech. Kresba reliéfního vzoru je jasná a buněčná struktura u všech čtyř vzorků je pravidelná.

Podobná prohlídka zbývajících vzorků, které byly všechny zhotoveny způsobem podle britského patentu č. 1 147 983, ukazuje, že jejich povrch je důlkovaný, a to jak v potištěných, tak i v nepotištěných plochách, kresba vzoru je méně ostrá a buněčná struktura všech osmi vzorků je nepravidelná.

Tabulka I

aktivační kapalina 58 (7,5 % aktivátoru)
doba zahřívání 59 sekund
DBCM = dibutylcínmaleinán
Mark TT = baryový a kadmiový stabilizátor

vzorek	rozpínavá směs typu	stabilizátor	tloušťka po rozpínání potištěná plocha	tloušťka po rozpínání nepotištěná plocha	hloubka reliéfního vzoru
1	A	DBCM	0,44	0,19	0,25
2	C	Mark TT	0,51	0,34	0,17
3	B	Mark TT	0,51	0,36	0,15

Tabulka II

aktivační kapalina 58 (7,5 % aktivátoru)
doba zahřívání 90 sekund

vzorek	rozpínavá směs typu	stabilizátor	tloušťka po rozpínání potištěná plocha	tloušťka po rozpínání nepotištěná plocha	hloubka reliéfního vzoru
4	A	DBCM	0,49	0,175	0,315
5	C	Mark TT	0,56	0,36	0,2
6	B	Mark TT	0,58	0,38	0,2

Tabulka III

aktivační kapalina 57 (12 % aktivátoru)
doba zahřívání 59 sekund

vzorek	rozpínavá směs typu	stabilizátor	tloušťka po rozpínání potištěná plocha	tloušťka po rozpínání nepotištěná plocha	hloubka reliéfního vzoru
7	A	DBCM	0,49	0,175	0,315
8	C	Mark TT	0,54	0,315	0,225
9	B	Mark TT	0,54	0,35	0,19

Tabulka IV

aktivační kapalina 57 (12 % aktivátoru)
doba zahřívání 90 sekund

vzorek	rozpínavá směs typu	stabilizátor	tloušťka po rozpínání		hloubka reliéfního vzoru
			potištěná plocha	nepotištěná plocha	
10	A	DBCM	0,54	0,19	0,35
11	C	Mark TT	0,60	0,39	0,21
12	B	Mark TT	0,575	0,375	0,20

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob vytváření reliéfního vzoru selektivním rozpínáním termoplastické polymerní látky, při kterém se rozpínavá směs, obsahující termoplastickou látku a nadouvadlo, upravuje do plošného útvaru, na zvolené plochy povrchu tohoto plošného útvaru se nanáší aktivační kapalina, obsahující aktivátor nadouvadla a plošný útvar se zahřívá, přičemž na plochách plošného útvaru ve styku s látkou obsahující aktivátor se nadouvadlo rozkládá ve větší míře než na ostatních plochách, a plošný útvar se tak rozdílně rozpíná, vyznačený tím, že rozpínavá směs dále obsahuje alespoň jednu

sloučeninu cínu, přítomnou v množství od 0,2 do 5 hmot. dílů na 100 hmot. dílů polymerní látky.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že sloučenina cínu je dialkylcínmaleinan.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že sloučenina cínu je dialkylcínftalát.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že sloučenina cínu je thiosloučenina cínu.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že sloučenina cínu je merkaptid cínu.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že sloučenina cínu je dibutylcínmaleinan.