

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61345

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono:

18.X.1967 (P 123 068)

Pierwszeństwo:

Opublikowano:

20.II.1971

Kl. 15 1, 5/03

MKP B 41 n, 1/22

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jan Dorociński, Ryszard Ostrysz, Wiesław Żak,
Ludwik Lindner, Stefan Waszczuk
Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Poligraficzne, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania wałków poligraficznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wałków poligraficznych z tworzyw poliuretanowych.

Obecnie największe zastosowanie znajdują wałki wykonane z masy żelatynowo-glicerynowej. Produkcja ich nie przedstawia trudności ani pod względem technologicznym, ani surowcowym. Mają one szereg zalet; są elastyczne, a przy tym dostatecznie miękkie oraz mają dobre właściwości mechaniczne w temperaturze pokojowej. Jednak obok zalet wykazują poważne wady: nie są odporne na zmiany temperatury i ulegają deformacji w temperaturze 40°C. Są bardzo higroskopijne i pęcznią pod wpływem wody z powietrza. Ponadto w czasie pracy powierzchnia ich stopniowo twardnieje w miarę wypłukiwania plastifikatora (gliceryny) przez farby drukarskie. Mała wytrzymałość mechaniczna powyżej 40°C dyskwalifikuje wałki żelatynowo-glicerynowe w zastosowaniu do druku szybkobieżnego, gdyż działanie temperatury i znaczne obciążenie mechaniczne deformuje i niszczy gładką powierzchnię wałka.

Wałki gumowe nie mają tych wad, są jednak mało odporne na działanie farb drukarskich, spoiwa farb drukarskich i rozpuszczalników organicznych (toluen, terpentyna, ksylen) służących do mycia powierzchni wałków. Ponad to powierzchnia wałków gumowych po wulkanizacji nie jest

2

dostatecznie gładka, a szlifowanie jeszcze bardziej zniekształca ich powierzchnię.

Ostatnio prowadzone są szeroko prace badawcze nad zastosowaniem dotychczas używanych surowców tworzywami sztucznymi. Szeroki wachlarz właściwości tych ostatnich stwarza korzystne warunki otrzymania odpowiedniego tworzywa do produkcji wałków.

Wałki otrzymywane z takich tworzyw jak polichlorek winylu, polialkohol winylowy czy poliamid nie znalazły szerszego zastosowania w przemyśle poligraficznym ze względu na niedostateczne własności technologiczne.

Wytwarzanie wałków poligraficznych z tworzyw poliuretanowych jest znane. Jako surowiec do ich wytwarzania stosowano polieter, olej rycynowy i poliestry — związki o funkcjonalności chemicznej trzy i powyżej, oraz wieloizocyjaniany. Twardość regulowano przez wprowadzanie do mieszaniny surowców przed utwardzeniem określonych ilości plastifikatorów, np. ftalanu dwubutyłowego zachowując stały stechiometryczny stosunek poliestera — izocyjanianu, lub przez zmieszanie mniejszej od stechiometrycznej ilości izocyjanianu z poliestrem i następnie utwardzenie. W obu sposobach utwardzanie masy poliuretanowej prowadzono w temperaturze 110—120°C. Wytwarzane dotychczas z nasyconych poliestrów i wieloizocyjanianów wałki posiadały wady, które obniżały zdecydowanie ich technologiczne własności.

Powierzchnia wałków, których twardość regulowano przez dodatek plastifikatora, w wyniku migracji i wypłukiwania przez farby drukarskie i rozpuszczalnik plastifikatora ulegała stwardnieniu. Ponadto przyczepność plastyfikowanego tworzywa poliuretanowego do metalu jest niedostateczna. Wałki, których twardość regulowano przez zmniejszenie ilości izocyjanianu do poliestru, w wyniku niecałkowitego usieciowania tworzywa i dużej ilości nieprzereagowanych grup wodorotlenowych wykazują niewielką odporność chemiczną, szczególnie przy twardości poniżej 20° Shore'a. Utwardzanie w temperaturze 110–120°C powodowało gwałtowny wzrost lepkości reagującego tworzywa, uwieszenie pęcherzyków gazu i w konsekwencji duże ilości braków lub wyrobów o niepełnej przydatności technologicznej.

Celem wynalazku było usunięcie powyższych niedogodności.

Dla wytworzenia wałków poligraficznych sposobem według wynalazku stosuje się trójfunkcyjny poliester lub mieszaninę poliesterów: poliester o cząsteczkach rozgałęzionych i funkcyjności chemicznej trzy i powyżej oraz poliester liniowy, dwufunkcyjny a do utwardzenia ściśle obliczoną stechiometryczną ilość izocyjanianu dwufunkcyjnego, obliczoną wg wzoru

$$\frac{x_1 \cdot LH_1 + x_2 \cdot LH_2}{56.100} = X_3$$

ciężar cząsteczkowy izocyjanianu

w którym:

x_1 — ilość części wagowych poliesteru o budowie rozgałęzionej,

LH_1 — liczba hydroksylowa poliesteru o budowie rozgałęzionej,

x_2 — ilość części wagowych poliesteru o budowie liniowej,

LH_2 — liczba hydroksylowa poliesteru o budowie liniowej,

X_3 — ilość części wagowych izocyjanianu na 100 części wagowych mieszaniny poliesterów.

Mieszaninę poliesterów i izocyjanianu poddaje się obróbce termicznej wielostopniowej korzystnie trójstopniowej począwszy od 70°C, z tym, że różnica temperatur pomiędzy poszczególnymi stopniami wynosi maksimum 20°C, a czas poszczególnego stopnia minimum 30 minut, z wyjątkiem ostatniego stopnia, który trwa ponad 180 minut do 240 minut.

Jako poliester rozgałęziony o funkcyjności chemicznej trzy i powyżej i liczbie hydroksylowej powyżej 50 mg KOH/g stosuje się według wynalazku produkt kondensacji kwasu adypinowego, sebacynowego, ftalowego, maleinowego lub ich mieszaniny z wielofunkcyjnymi alkoholami z glikolem etylenowym, dwuetylenowym, propylenowym, gliceryną, trójmetylopropanem, trójmetyloetanem, heksatriolem, pentaerytrytem lub ich mieszaninę.

Jako poliester liniowy, dwufunkcyjny o liczbie hydroksylowej poniżej 60 mg KOH/g stosuje się produkt kondensacji kwasów dwukarboksylowych i glikoli.

Jako izocyjanian dwufunkcyjny stosuje się sześciometylodwuizocyjanian, toluenodwuizocyjanian, dwuizocyjanianodwufenyloetan, naftylenodwuizocyjanian lub ich mieszaniny.

Przykład I. W kolbie czteroszylnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę destylacyjną i kapilarę umieszcza się 600 g produktu reakcji 1 mola kwasu adypinowego z 1 molem glikolu dwuetylenowego i 0,2 molami pentaerytrytu o liczbie hydroksylowej 70 mg KOH/g oraz 400 g produktu reakcji 1 mola kwasu sebacynowego z 1,15 molem glikolu dwuetylenowego, o liczbie hydroksylowej 45 mg KOH/g i 93 g toluenodwuizocyjanianu i ogrzewa się w temperaturze 50–70°C przy ciągłym mieszaniu i pod ciśnieniem obniżonym w ciągu 30–45 min. Otrzymaną mieszaninę napełnia się formy i prowadzi obróbkę termiczną początkowo w temperaturze 70°C w ciągu 30 min., następnie 1 godz. w temperaturze 90°C i 3 godz. w temperaturze 110°C. Otrzymane wałki posiadają twardość 28° Shore'a według skali A.

Przykład II. W kolbie czteroszylnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę destylacyjną i kapilarę umieszcza się 900 g produktu reakcji 1 mola kwasu adypinowego, 1,1 mola glikolu dwuetylenowego i 0,3 mola trójmetyloetanu, o liczbie hydroksylowej 65 mg KOH/g, oraz 100 g produktu reakcji 1 mola kwasu adypinowego z 1,25 molami glikolu dwuetylenowego o liczbie hydroksylowej 50 mg KOH/g i ogrzewa w temperaturze 110°C w ciągu 30 minut. Przy ciśnieniu obniżonym w celu usunięcia śladowych ilości wody, a następnie temperaturę obniża się do 50°C, dodaje jednocześnie 83 g sześciometylenodwuizocyjanianu, całość miesza się w ciągu 40 min. pod ciśnieniem normalnym i następnie obniża się ciśnienie w celu odgazowania masy. Tak otrzymaną mieszaninę napełnia się formy, których rdzenie metalowe pokryto uprzednio cienką warstwą produktu otrzymanego z 1 mola trójmetylopropanu i 3 moli toluenodwuizocyjanianu. Napełnione mieszaniną formy poddaje się stopniowej obróbce termicznej jak w przykładzie I. Otrzymane wałki posiadają twardość 35° Shore'a wg skali A.

Przykład III. Do kolby czteroszylnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, chłodnicę destylacyjną i kapilarę umieszcza się 1000 g produktu reakcji 1 mola kwasu adypinowego, 1,0 mola glikolu dwuetylenowego i 0,3 moli gliceryny, o liczbie hydroksylowej 56 mg KOH/g, całość ogrzewa w temp. 120°C w ciągu 20 min. pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie temperaturę obniża się do 55°C, dodaje 87 g toluenodwuizocyjanianu, całość miesza się w ciągu 10 min. pod ciśnieniem normalnym oraz 30 min. pod ciśnieniem zmniejszonym, następnie wylacza się mieszadło i podwyższa temperaturę masy reakcyjnej do 65°C na okres 10 min. obniżając ciśnienie do 5–10 mm. słupa rtęci. Otrzymaną masą napełnia się uprzednio przygotowane formy i poddaje obróbce termicznej jak w przykładzie I. Otrzymane wałki posiadają twardość 20° Shore'a wg skali A.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wałków poligraficznych z tworzyw poliuretanowych, **znamienny tym**, że do form z rdzeniami ewentualnie pokrytymi klejem wprowadza się produkt kondensacji kwasu ady-
pinowego, glikolu dwuetylenowego i trójmetylopro-

panu ewentualnie heksanotriolu z wkroploną mieszaniną izomerów dwuizocyjanianu toluilenu i poddaje obróbce termicznej wielostopniowej, w czasie od 30 do 240 minut w temperaturze od 70°C do 130°C, przy czym różnica temperatur pomiędzy poszczególnymi stopniami obróbki wynosi 20°C.