



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237940
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 27/06

(22) Přihlášeno 30 12 83
(21) {FV 10 222-83}

(40) Zveřejněno 14 02 85

(45) Vydáno 15 03 87

(75)

Autor vynálezu

BERAN MIROSLAV ing., PRAHA, FIALA FRANTIŠEK ing. CSc.,
HRADEC KRÁLOVÉ, KYRAL JOSEF ing. CSc., JAROMĚŘ,
VERNER JOSEF ing., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Pasta z polymeru nebo z kopolymerů vinylchloridu

1

Vynález se týká pasty z polymeru nebo z kopolymerů vinylchloridu, připravené ze změkčovadel ftalátového typu, pro výrobu prostorově tvarovaných výrobků, například ochranných rukavic, které sestávají z vnitřní textilní vrstvy a z vnější makroporézní vrstvy se zdrsňeným povrchem.

Ochranné prostředky typu prostorově tvarovaných ochranných rukavic, sestávajících z textilní vnitřní vrstvy a z vnější makroporézní vrstvy z měkčeného PVC nebo z měkčených kopolymerizátů obsahujících vinylchlorid, s protiskluzovými vlastnostmi a s propustností pro vodní páru, chrání povrch lidského těla před nepříznivými vlivy vnějšího prostředí, jako jsou nízké teploty a mechanické působení různých předmětů. Pro tyto účely jsou používány výrobky z usní nebo různých syntetických materiálů. Useň, která je pro řadu použití optimální, je v některých případech nevhodná, např. pro práci ve vlhkém prostředí, nebo tam, kde jsou zvýšené nároky na protiskluzové vlastnosti ochranného prostředku.

Syntetické materiály užívané pro tyto účely mají vesměs nevyhovující hygienické vlastnosti. Výjimku tvoří tzv. poromery na bázi polyuretanů. O tento typ materiálu se v podstatě jedná u porézních, tvarovaných

2

výrobků, např. rukavic vyráběných povrstvováním textilní podšívky s použitím koagulačního procesu. U materiálů na bázi měkčeného PVC se až dosud uváděné postupy k získání porézního, prodyšného charakteru týkaly výhradně plošných útvarů.

K dosažení zdrsňeného povrchu za účelem protiskluzových vlastností ochranných rukavic je v literatuře popsáno několik postupů, které vždy vyžadují následné operace, komplikující výrobní proces. Jedna z možností spočívá v tom, že se forma s podšívkou opatří obvyklým nánosem PVC plastisolu a ještě před vlastní želatinací ponoří do fluidní vrstvy dry-blendového prášku a následovně je zželatnována, a to buď při teplotě cca 180 °C, čímž se získá neklouzávý povrch s četnými vráskami, nebo se použije vyšších teplot cca 200 °C, čímž se získá hrubý neklouzávý povrch podobný brusnému papíru.

Je dále doporučováno přidávat do dry-blendových směsí hydrofilní kysličník křemičitý. Jiné postupy popsane u rukavic bez podšívky jsou založeny na dvojím máčení, přičemž je druhá vrstva vytvářena s použitím speciálních PVC organosolů, obsahujících latex nitrilového kaučuku, případně reaktivní plastifikátory.

Nevýhody popsaneho stavu techniky od-

straňuje vynález, podle něhož se ke zhotovení požadovaných výrobků použije měkkěná polyvinylchloridová pasta, která obsahuje 10 až 60 hmotnostních procent, vztaženo na hmotnost pasty, rovnoměrně rozptýleného hydrofilního systému, sestávajícího z mírně těkavé, ve vodě rozpustné a se změkčovadly ftalátového typu omezeně rozpustné hydrofilní kapaliny, popřípadě kombinace kapalin ze skupiny zahrnující etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, polyetylénglykol, propylénglykol, dipropylénglykol, tripropylénglykol, glycerin, trimetylolpropan, etanolamin, dietanolamin, trietanolamin, formamid a roztoky močoviny nebo acetamidu ve vodě nebo v některé z uvedených kapalin a z polymerní hydrofilní látky, jako jsou škroby nativní nebo chemicky upravované, která v uvedené kapalině nebo v kombinaci kapalin botná při teplotách od 40 do 160 °C, při poměru kapaliny k polymerní látce 1 : 1 až 3 : 1, kterýžto systém je doplněn 0,3 až 3,0 hmotnostními procenty neionogenní povrchové aktivní látky na bázi blokového kopolymeru etylénoxidu s propylenoxidem (40 % etylénoxidu), dosahující 40 % etylénoxidu.

Technický účinek vynálezu je třeba spatřovat v tom, že pasta podle vynálezu umožňuje zhotovit výrobky se zdrsňeným povrchem, vykazujícím vynikající protiskluzové vlastnosti v jediné výrobní operaci. Před vlastním použitím je ovšem nutno rukavice vyprat v horké vodě, čímž se dosáhne výrazně zvýšené propustnosti pro vodní páru. Výrobky zhotovené z pasty podle vynálezu umožňuje zhotovit výrobky se zdrsňeným povrchem, vykazujícím vynikající protiskluzové vlastnosti v jediné výrobní operaci. Před vlastním použitím je ovšem nutno rukavice vyprat v horké vodě, čímž se dosáhne výrazně zvýšené propustnosti pro vodní páru. Výrobky zhotovené z pasty podle vynálezu se dále vyznačují podstatně vyšší měkkostí a poddajností v porovnání s odpovídajícími výrobky, zhotovenými obvyklými povídajícími výrobky, zhotovenými obvyklým máčením formy s navlečenou textilní podšívkou do PVC plastisolu a následující želatinací.

Pasta podle vynálezu se při výrobě pracovních rukavic se zdrsňeným povrchem používá tak, že se k PVC plastisolu, obvyklému pro danou technologii přidá ve vodě rozpustná, málo těkavá kapalina s omezenou rozpustností ve změkčovadlech, obsažených v plastisolu a polymerní hydrofilní látka, botnájící v uvedené kapalině v teplotním rozmezí od 40 °C do 160 °C; případně může být hydrofilní látka v kapalině předem částečně zbotnalá.

Jako kapalina se použije látka z následující skupiny, případně jejich směsi: etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, polyetylénglykol, propylénglykol, dipropylénglykol, tripropylénglykol, glycerin, trimetylolpropan, etanolamin, dietanolamin, tri-

etanolamin, formamid, roztoky močoviny nebo acetamidu ve vodě a v některé z uvedených kapalin. Některé z těchto látek jsou použitelné samotné, jiné mohou tvořit pouze součást směsi.

Jako polymerní hydrofilní látka se použijí škroby nativní nebo chemicky upravované. Množství kapaliny a polymerní látky se volí tak, aby jejich součet tvořil 10 až 60 % hmotnosti pasty a jejich vzájemný poměr je 1 : 1 až 3 : 1.

Dále se pak do pasty přidá povrchově aktivní látka na bázi blokového kopolymeru etylénoxidu s propylenoxidem (40 % etylénoxidu) (Slovanik M-340), a to v koncentraci 0,3 až 3 %.

Výrobní postup se odvíjí tak, že do směsi sestávající z plastisolu PVC, ve kterém je jemně rozptýlená kapalina, v ní botnájící polymerní látka a povrchově aktivní látka, se ponoří předeřhřátá forma s navlečenou podšívkou. Po vytažení probíhají současně dva procesy, jednak spojování kapiček hydrofilního systému, tedy růst jejich velikosti, v důsledku změn povrchového napětí a jednak postupné tuhnutí plastisolu PVC v důsledku začínající želatinace.

Vhodnou volbou podmínek želatinace a složení směsi podle vynálezu je možno regulovat konečnou velikost kapiček hydrofilní fáze při současném zafixování struktury této fáze a tím i požadovanou členitost povrchu výrobku. Získaná zdrsňená struktura zůstává zachována i v průběhu poslední fáze želatinace, která probíhá při teplotách 160 až 200 °C.

Další žádané vlastnosti, měkkost, propustnost pro vodní páru, získá výrobek nezbytným vypráním v horké vodě a vysušením. Vhodnou volbou koncentrace hydrofilních složek a dalších faktorů, určujících výslednou strukturu, lze dosáhnout propustnosti pro vodní páru přesahující 800 g/m²/24 h, která je v dané oblasti obvyklá pouze u usňových rukavic. Oproti nim mají tu nevýhodu, že při dlouhodobém styku s vodou neztrácejí své původní vlastnosti. Mají snadnou údržbu při znečištění, například omyvatelnost a ve srovnání s běžnými PVC máčenými rukavicemi nevyžadují biostatické úpravy vzhledem k dobrým hygienickým vlastnostem polymerního nánosu.

Při větším rozsahu výroby je účelno provádět rekuperaci hydrofilní kapaliny z prací vody, např. oddestilováním vody. S výjimkou zdravotně nezávadného polyetylénglykolu, jsou ostatní látky, jichž se používá jako hydrofilní kapaliny, snadno biologicky odbouratelné a k jejich odstranění postačí běžná čistírna městských odpadních vod, založená na principu biologického odbourávání organických látek.

Způsob výroby rukavic s různým stupněm zdrsňení je popsán v příkladech 1 až 5. Pro přípravu vzorků uvedených v jednotlivých příkladech byly s použitím laboratorní rych-

lomíchačky namíchány plastisoly 1 až 5, jejichž složení je uvedeno v tab. 1.

Podmínky míchání byly zvoleny tak, aby teplota plastisolů nepřesáhla 35 °C.

Do těchto plastisolů byla ponořena forma s navlečenou podšívku (použit bavlněný úplet o hmotnosti cca 200 g/m²), vyhřátá na příslušnou teplotu za použití elektrického tunelu s přenosem tepla sáláním a konvekcí horkým vzduchem. Dále byla forma pozvolna vytažena z plastisolu a po okapání po dobu 1 až 3 min. byla forma s nánosem přemístěna do želatinačního tunelu stejného typu jak bylo uvedeno. Po provedené želatinaci a částečném ochlazení formy byly rukavice sejmuty. Rukavice připravené za použití plastisolů 2 až 5 byly vypírány v 70 stupních C horké vodě po dobu 30 min. a vysušeny. Z těchto rukavic byly odebrány vzorky pro jednotlivá měření.

Vynález je blíže vysvětlen několika příklady provedení.

Příklad 1

Srovnávací vzorek rukavice s hladkou kompaktní vrstvou měkčeného PVC byl připraven podle uvedeného postupu za použití plastisolu podle tabulky 1. Teplota předehřátí formy 80 °C, doba expozice v želatinačním tunelu 20 minut. Z tohoto vzorku byla vyseknuta tělíska na stanovení propustnosti pro vodní páru, na stanovení tuhosti v ohybu a na stanovení pevnosti v roztržení štěrbin. Povrch rukavice byl hladký a lesklý.

Příklad 2

S použitím plastisolu 2 podle tabulky 1 byl připraven vzorek rukavice postupem podle příkladu 1. Teplota předehřátí formy 80 °C, doba expozice v želatinačním tunelu

25 minut. Vzorek byl dále extrahován vodou a vysušen. U získaného vzorku byla stanovena propustnost pro vodní páru. Členitost povrchu tohoto vzorku: zrna o rozměrech do 0,2 mm, vytvářející shluky do 1 až 2 mm.

Příklad 3

S použitím plastisolu 3 podle tabulky 1 byly připraveny tři vzorky rukavic obdobným způsobem, každý za použití jiné teploty předehřátí formy. Vzorek A: t = 50 °C, B: t = 80 °C, C: t = 90 °C.

Zatímco u vzorku A dosáhly kapky hydrofilní fáze až několika milimetrových rozměrů, je již struktura povrchu vzorků B a C zajímavá, z hlediska uvažovaných aplikačních možností vynikající; u vzorku B jsou zrna o rozměrech do 1 až 2 mm, vytvářející izolované shluky o rozměrech 3 až 5 mm, u vzorku C jsou zrna o rozměrech do 0,5 milimetrů, vytvářející izolované shluky o rozměrech do 2 mm. V tabulce 2 je uvedena propustnost vzorku C pro vodní páru a jeho tuhost v ohybu.

Příklad 4

Z plastisolu 4 podle tabulky 1 byl připraven vzorek rukavice stejným postupem jak je uvedeno u příkladu 2. Propustnost pro vodní páru tohoto vzorku je uvedena v tabulce 2.

Příklad 5

Z plastisolu 5 podle tabulky 1 byly připraveny vzorky rukavic postupem podle příkladu 2. U vzorků stanovena propustnost pro vodní páru a pevnost ve vytržení štěrbin. Členitost povrchu vykazuje zrna o rozměrech do 0,3 mm, vytvářející shluky o rozměrech do 2 mm.

Tabulka 1

	PLASTISOL				
	1	2	3	4	5
PVC emulzní pastotvorný rychle želatinující (Lonzavyl P 729)	600	600	600	400	600
PVC emulzní pastotvorný (Scoviny E 5940)	400	400	400	600	400
Di-2-etylhexylftalát	1000	1000	1000	1000	650
Di-n-butylftalát	100	100	100	100	350
Epoxybutylester	100	100	100	100	65
Stabilizátor	20	20	20	20	20
Pigment	20	20	20	20	20
Škrob bramborový	—	565	565	565	451
Glycerin	—	1130	1130	800	902
Polyetylenglykol, nízkomolekulární	—	141	—	—	—
Močovina	—	—	—	330	—
Blockový kopolymer propylenoxidetylén-oxid (40 % etylénoxidu) (Slovanik M-340)	—	10	20	20	20

Tabulka 2

Příklad	Teplota předehřátí (°C)	Tloušťka vzorku (mm)	Plošná hmotnost (g/m ²)	Propust- nost pro vodní páru (g/m ² h)	Pevnost v roz- tržení štěrbiny (N)	Tuhost v ohybu (mN)	Odolnosti proti opakovanému ohybu (Bally) 100 kc (20 °C)
					+		
					A B		
1	80	1,40	1 320	5	46 42	196	bez poškození
2	80	3,0	1 340	40	33 32		bez poškození
3 C	90	2,0	1 300	31	34 34	140	bez poškození
4	80	2,5	1 311	38	35 34		bez poškození
5	60	1,5	960	33	30 32	48	bez poškození

K charakterizaci výrobků zhotovených s použitím pasty podle vynálezu byly použity následující parametry:

1. Členitost povrchu (zdrsnění)

K charakterizaci míry zdrsnění, dosažené při jednotlivých postupech, bylo použito fotografických snímků. Vzorky byly fotografovány bez úpravy, v odraženém denním světle, zvětšení 4X. Popis snímků je uveden v příkladech 1, 2, 3, 5.

2. Tloušťka vzorků

Přístroj: Tloušťkoměr DM 100 U
výrobek firmy Meisner NDR.

Velikost dotykové plochy 100 mm², velikost přitlačné síly 1,225 N.

3. Propustnost pro vodní páru

Přístroje: Permeabilimetre C. T. C.

(Podle J. P. Boulanger, B. Buftevante, T. Holta a R. Queric „Technicuir“ č. 7 (1974) str. 43 až 48).

Uvnitř aparatury je udržována 100% relativní vlhkost při teplotě 32 °C, nad vzorkem je atmosféra o teplotě 25 °C a relativní vlhkost 40% (pokud není jinak uvedeno)

udržovaná v pohybu za použití ventilátoru (rychlost pohybu vzduchu na povrchu vzorku cca 0,3 m/s). Plocha exponované části vzorku činí 10 cm². Hodnota propustnosti pro vodní páru se získá z úbytku hmotnosti nádoby se vzorkem a je uvedena v g/m²h, příp. v g/m² 24 h.

4. Pevnost v roztržení štěrbin (podle ČSN 79 3828)

Pevnost je uváděna v N a udává tahovou sílu potřebnou k roztržení vyseknuté štěrbin. Měření bylo prováděno s použitím přístroje Instron TM — SM s automatickou registrací síly a deformace.

5. Stanovení tuhosti (podle ČSN 80 0858)

Měření bylo prováděno na tuhoměru TH 4. Hodnoty udávají sílu v mN potřebnou k ohnutí vzorku o 60°; měření síly je prováděno pomocí elektromechanického systému.

6. Odolnost proti opakovanému ohybu (podle ČSN 79 3855)

S použitím flexometru Bally byly vzorky vystaveny opakovanému ohýbání při teplotě 20 °C do 100 000 cyklů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Pasta z polymeru nebo z kopolymerů vinylchloridu, připravená ze změkčovadel ftalátového typu, pro výrobu prostorově tvarovaných výrobků, například ochranných rukavic, které sestávají z vnitřní textilní vrstvy a z vnější makroporézní vrstvy se zdrsněným povrchem, vyznačená tím, že obsahuje 10 až 60 hmotnostních procent, vztaženo na hmotnost pasty, rovnoměrně rozptýleného hydrofilního systému, sestávajícího z mírně těkavé, ve vodě rozpustné a se změkčovadly ftalátového typu omezeně rozpustné hydrofilní kapaliny, popřípadě kombinace kapalin ze skupiny zahrnující etylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, polyethylenglykol, propylenglykol, dipropy-

lenglykol, tripropylenglykol, glycerin, trimetylolpropan, etanolamin, dietanolamin, trietanolamin, formamid a roztoky močoviny nebo acetamidu ve vodě nebo v některé z uvedených kapalin a z polymerní hydrofilní látky, jako jsou škroby nativní nebo chemicky upravované, která v uvedené kapalině nebo v kombinaci kapalin botná při teplotách od 40 do 160 °C, při poměru kapalin k polymerní látce 1:1 až 3:1, kterýto systém je doplněn 0,3 až 3,0 hmotnostními procenty neionogenní povrchově aktivní látky na bázi blokového kopolymeru etylénoxidu s propylenoxidem, obsahující 40 % etylénoxidu.