



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219835

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 22/38

(22) Přihlášeno 29 07 81
(21) (PV 5769-81)

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 10 85

[75]

Autor vynálezu

HUDEČEK SLAVKO RNDr., OTOUPALOVÁ JAROSLAVA ing., ČEFELÍN
PAVEL ing. DrSc., PRAHA

(54) Práškové hydrofilní plnivo pro plastické kůže a způsob jeho výroby

1

Práškové hydrofilní plnivo pro plastické kůže na bázi akrylických nebo methakrylických polymerů tvořené kopolymerem na bázi polyakrylamidu nebo polymethakrylamidu zesíťného 10 až 25 hmot. % N,N'-methylenbis(akrylamidu) nebo N,N'-methylenbis(methakrylamidu).

Způsob jeho přípravy, při kterém se nejprve připraví vodná emulze pevného N,N'-methylenbis(akrylamidu) nebo N,N'-methylenbis(methakrylamidu), ke které se přidá v přítomnosti iniciátoru polymerizace případně iniciátorového systému konstantní rychlostí vodný roztok akrylamidu nebo methakrylamidu a celý systém se současně podrobí kopolymerační reakci, načež se vzniklý kopolymer izoluje obecně známým způsobem.

2

Vynález se týká práškového hydrofilního plniva pro plastické kůže a způsobu jeho výroby.

Jak je známo, lze vlastnosti původního polymeru modifikovat buď chemickým zásahem do jeho molekulární struktury nebo přidávkou různých přísad, které mohou mít i další funkci v konečném výrobku, například ekonomickou. Do druhého typu patří i příprava systémů složených ze dvou nebo více polymerních látek, které pak tvoří speciální druh materiálů tzv. kompozitů. Obecně lze říci, že všechny polymerní materiály obsahující plniva ať již anorganická či organická jsou kompozity.

Z technologického i ekonomického hlediska je aplikace plniv nebo jiných aditiv, směřující k určité úpravě fyzikálních vlastností polymerního materiálu, výrazně výhodnější pro zřejmou jednoduchost operace, spočívající převážně v procesu míchání případně tavení oproti chemické modifikaci vyžadují mnohdy speciálního zařízení nemluvě o energetických nárocích vlastního procesu.

Významným odvětvím, kde se plastické hmoty uplatňují, jsou plastické kůže, resp. syntetické usně, převážně na bázi polyvinylchloridu nebo polyurethanů. Tyto materiály se po stránce mechanických vlastností a vzhledu přírodním usním plně vyrovnávají. Podstatným jejich nedostatkem jsou však jejich tzv. vlastnosti hygienické. Po tomto termínem se míní jednak prodyšnost pro vzduch a vodní páry, jednak schopnost reverzibilně sorbovat a desorbovat vodní páry. Podle souasných názorů je komfortnost např. obuvi, rukavic nebo konfekce, vyrobených z přírodních materiálů, podmíněna právě těmito vlastnostmi.

Dodat plastickým kůžím na bázi PVC nebo polyurethanů, což jsou materiály výrazně hydrofobní, jmenované hygienické vlastnosti nebo alespoň jejich část lze podle čs. autorského osvědčení č. 157 212 přidávkou vhodného hydrofilního plniva schopného reversibilní sorpce vodních par. Existuje několik čs. autorských osvědčení (č. 160 338, 173 141, 184 061 a 185 863) popisující různé způsoby přípravy hydrofilních plniv na bázi kopolymerů nenasycených kyselin (akrylové, methakrylové, maleinové aj.) s divinylbenzenem, ethylen(bismethakrylát) apod., které po převedení do Na, K či NH_4 formy mají velmi dobré sorpční schopnosti pro vodní páry. Proto se osvědčily jako modifikující přísady do PVC — koženek. Jejich iontoměničový charakter však u některých aplikací, tj. u syntetických usní na jiné bázi než PVC, má negativní vliv například na stabilitu těchto systémů, neboť jak je známo, fungují iontoměniče kromě jiného rovněž jako účinné hydrolyzační katalyzátory, což může vést v některých případech k degradačním reakcím.

Tyto negativní účinky zcela postrádá práškové hydrofilní plnivo podle vynálezu

na bázi akrylických nebo methakrylických polymerů, vyznačující se tím, že je tvořeno kopolymerem na bázi polyakrylamidu nebo polymethakrylamidu zesítěného 10 až 25 hmot. % N,N' -methylenbis(akrylamidu) nebo N,N' -methylenbis(methakrylamidu).

Způsob výroby tohoto hydrofilního plniva spočívá v tom, že se nejprve připraví vodná emulze pevného N,N' -methylenbis(akrylamidu) nebo N,N' -methylenbis(methakrylamidu), ke které se v přítomnosti iniciátoru polymerizace případně iniciátorového systému přidá konstantní rychlostí vodný roztok akrylamidu nebo methakrylamidu a celý systém se současně podrobí kopolymerizační reakci, načež se vzniklý kopolymer z vodné emulze izoluje obecně známými způsoby.

Příprava stabilní emulze N,N' -methylenbis(akrylamidu) nebo N,N' -methylenbis(methakrylamidu) se usnadní použitím vhodného typu emulgátoru především neionogenního typu na bázi poly(oxyethylen)alkylfenyletheru, například nona(oxyethylen)nonylfenylether (Slovafo 909^R) nebo deka(oxyethylen)nonylfenylether (Slovafo 910^R), výrobce n. p. Chemické závody W. Piecka, Nováky. Z ionogenních jsou použitelné kationaktivní emulgátory, jejichž představitelem je α -ethoxykarbonylpentadecyltrimethylamoniumbromid (Septonex^R) nebo dimethyldodecylbenzylamoniumbromid (Ajatin^R), výrobce n. p. Slovakoarma, Hlohovec.

Vlastní reakce, tj. kopolymerizace N,N' -methylenbis(akrylamidu) resp. N,N' -methylenbis(methakrylamidu) s akrylamidem případně s methakrylamidem se iniciuje známými typy iniciátorů vhodných pro emulzní polymerizaci, resp. iniciátorových redox-systémů. Jako nejvhodnější se jeví kombinace peroxodvojsíranu amonného nebo draselného s dvojsířičitanem draselným s případným přidávkou síranu železnatého do polymerizačního systému.

Po skončení kopolymerizační reakce, která probíhá při mírně zvýšených teplotách (45 až 70 °C), se produkt izoluje obecně známým způsobem například filtrací s následným vysušením produktu v sušárně obvyklého typu při zvýšené teplotě nebo použitím rozprašovací sušárny.

Takto získaný práškový materiál, jehož sorpční izoterma pro vodní páru při teplotě 27 °C je vyobrazena na obr. 1, lze bez dalších úprav použít jako aditivum do syntetických usní jak na bázi PVC, tak na bázi polyuretanů.

K ilustraci předmětu vynálezu slouží příklady provedení, které však jeho platnost neomezuji.

Příklad 1

Příprava kopolymeru N,N' -ethylenbis(methakrylamidu) s methakrylamidem
0,50 g N,N' -methylenbis(methakrylamidu)

bylo zhomogenizováno s roztokem 0,75 g emulgátoru nona(oxyethylen)nonylfenyletheru v 10 ml destilované vody na skleněném třecím homogenizátoru typu Universal Laboratory Aid type 309 při rychlosti 50 otáček/min. po dobu 3 minut. Zhomogenizovaná směs byla kvantitativně vpravena do trojhrdlé oválné baňky o obsahu 100 ml, opatřené lopatkovým míchadlem, chladičem, teploměrem, dávkovacím zařízením a přívodem dusíku s dalšími 22 ml destilované vody. Po spuštění míchání na 400 ot./min a spuštění přívodu dusíku byla směs vyhřátá vodní lázní na 45 °C. Po vyhřátí na tuto teplotu byl do směsi přidán roztok 0,04 g peroxodvojsíranu amonného v 0,66 ml destilované vody. Po dvaceti minutách byl do směsi nadávkován roztok 0,043 g dvojsířičitanu draselného v 1,33 ml destilované vody spolu s roztokem 0,04 g peroxodvojsíranu amonného v 0,66 ml vody. Za 15 minut po dodání iniciátorů bylo započato s postupným dávkováním 4,5 g methakrylamidu rozpuštěného v 15 ml vody. Příkap ze skleněné děličky o obsahu 50 ml byl nastaven tak, aby celková doba příkapu byla 60 minut. Po skončení příkapu roztoku methakrylamidu byla směs zahřívána ještě tři hodiny při teplotě 50 °C za míchání a stálého přívodu dusíku nad hladinu směsi. Po uplynutí tří hodin byla směs ochlazena. Vzniklá emulze byla zfiltrována a produkt na filtru S 1 byl sušen ve vakuové sušárně při teplotě 100 °C po dobu 6 hodin na obsah vlhkosti 1,94 % hmot. Práškovitý produkt vykazoval sorpci vodní páry 480 mg/g vzorku (suchého).

Příklad 2

Příprava kopolymeru N,N'-methylenbis-(akrylamidu) s akrylamidem

4,9 g emulgátoru nona(oxyethylen)nonylfenyletheru bylo rozpuštěno v 50 ml destilované vody. S takto vzniklým roztokem bylo zhomogenizováno v třecí míse 16,31 g N,N'-methylenbis(akrylamidu) a vzniklá směs byla kvantitativně vpravena s dalšími 392 ml destilované vody do skleněného laboratorního duplikátorového kotlíku Büchi AG o obsahu 1000 ml s kotvovým míchadlem, teploměrem, přívodem dusíku, chladičem, a dávkovacím zařízením. Po nalití směsi do reakční nádoby bylo zapnuto míchání (250 ot./min), spuštěn přívod dusíku nad reakční směs a vyhřátá na 45 °C. Po vyhřátí směsi byl přidán roztok 0,56 g peroxodvojsíranu amonného v 9,31 ml destilované vody. Po dvaceti minutách do směsi přililo 0,595 g dvojsířičitanu draselného v 18,62 ml vody a 0,56 g peroxodvojsíranu amonného v 9,31 ml vody. Za 15 minut po nadávkování těchto iniciátorů do směsi je možno začít s postupným dávkováním roztoku 63 g akrylamidu v 70 ml vody dávkovacím peristaltickým čerpadlem a to tak, aby všechny

roztok akrylamidu byl do směsi nadávkován za 60 minut. Po přidání veškerého akrylamidu byla směs za míchání zahřívána ještě po dobu 3 hodin na teplotu 45 °C. Po třech byla směs ochlazena na 30 °C, vzniklá emulze izolována odfiltrováním přes fritu S 1 a odfiltrovaný podíl byl sušen ve vakuové sušárně při 100 °C po dobu 6 hodin. Vysušený bílý prášek měl obsah vlhkosti 1,63 % hmot. a sorpci vodní páry 533 mg/g vzorku.

Příklad 3

Příprava kopolymeru N,N'-methylenbis(methakrylamidu) s akrylamidem

0,245 kg emulgátoru nona(oxyethylen)nonylfenyletheru bylo rozpuštěno ve 2 litrech vody a ve vzniklém roztoku bylo zhomogenizováno 0,966 kg N,N'-methylenbis(methakrylamidu) na kulovém mlýnu po dobu 30 minut. Vzniklá směs s dalšími 20,4 kg vody byla nalita do 45 l duplikátorového reaktoru s kotvovým míchadlem, teploměrem, přívodem dusíku, chladičem a dávkovacím zařízením. Po nalití směsi do reaktoru bylo spuštěno míchání, přívod dusíku nad hladinu reakční směsi a směs vyhřátá na 45 °C. Po dosažení 45 °C v reaktoru byl do směsi přidán roztok 0,028 kg peroxodvojsíranu amonného v 0,4655 kg vody, za dalších dvacet minut roztok 0,03 kg dvojsířičitanu draselného v 0,931 kg vody spolu s roztokem 0,028 kg peroxodvojsíranu amonného v 0,4655 kg vody. Za 15 minut po přidání iniciátorů bylo započato s postupným přidáváním roztoku 3,15 kg akrylamidu v 3,5 kg vody tak, aby doba dávkování byla 60 minut. Po skončení příkapu roztoku akrylamidu byla směs vyhřívána ještě po dobu tří hodin za míchání a v atmosféře dusíku na teplotu 70 °C. Po třech hodinách zahřívání byla ochlazena na 30 °C a vzniklá emulze byla sušena v rozprašovací sušárně Niro Atomizer na vzniku bílého prášku. Obsah vlhkosti produktu činí 1,92 % hmot. a sorpce vodní páry 674,6 mg/g vzorku.

Příklad 4

V planetové míchačce byla připravena pasta o následujícím složení:

- 55 hmot. dílů pastotavného PVC (K — hodnota = 71)
- 20 hmot. dílů dioktylfthalátu
- 15 hmot. dílů dioktyladipátu
- 7 hmot. dílů dibutylfthalátu
- 20 hmot. dílů prášk. produktu z příkladu 1
- 5 hmot. dílů epoxydovaného lněného oleje
- 1 hmot. díl stearátu Cd
- 0,5 hmot. dílu stearátu Ba
- 1,3 hmot. dílu saze
- 0,2 hmot. dílu nízkomolekulárního polyetylenového vosku
- 1 hmot. díl azodikarbonamidu

Práškovité přísady včetně hydrofilního aditiva byly postupně přidávány do změkčovadel. Vzniklá pasta byla nato homogenizována na třecím tříválci.

Poté byla pasta nanесena pomocí natřacího stroje na dezenovaný silikonovaný papír („release paper“), načež na tento nátěr

o tloušťce 0,5 mm nalaminována bavlněná tkanina. Předželatinace byla provedena při 95 až 100 °C, želatinace při 180 °C.

Získaná koženka vykazovala propustnost pro vodní páru 0,9 mg/hod./cm² a sorpci při 95% rel. vlhkosti vzduchu a 28 °C 62 mg/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Práškové hydrofilní plnivo pro plastické kůže na bázi akrylických nebo methakrylických polymerů, vyznačující se tím, že je tvořeno kopolymerem na bázi polyakrylamidu nebo polymethakrylamidu zesítěného 10 až 25 hmot. % N,N'-methylenbis(akrylamidu) nebo N,N'-methylenbis(methakrylamidu).

2. Způsob výroby práškového hydrofilního plniva pro plastické kůže podle bodu 1,

vyznačený tím, že se nejprve připraví vodná emulze pevného N,N'-methylenbis(akrylamidu) nebo N,N'-methylenbis(methakrylamidu), ke které se přidá v přítomnosti iniciátoru polymerizace případně iniciátorového systému konstantní rychlostí vodný roztok akrylamidu nebo methakrylamidu a celý systém se současně podrobí kopolymerizační reakci, načež se vzniklý kopolymer izoluje.

1 list výkresů

