



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 226085

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

- (23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 27 04 82
(21) PV 2987-82

(40) Zverejnené 29 07 83

(45) Vydané 01 06 86

(51) Int. Cl.³
D 06 M 15/32,
D 06 M 15/42

(75)

Autor vynálezu

MASSÁNYI ŠTEFAN ing.,
ĎURČEKOVÁ TERÉZIA ing.,
KOTLEBA JOZEF ing., ZEMIANSKÉ KOSTOLANY,
POLOMSKÁ OLGA ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob prevedenia antistatickej rubovej úpravy

Vynález sa týka spôsobu prevedenia antistatickej rubovej úpravy textílií a iných plošných materiálov s PVC vodivým záterom o nízkej teplote želatinácie, znižujúcej elektrostatický prechodový odpor napr. podlahových, nábytkových, rôznych technických textílií, izolačných podlahovín a podobne.

Statická elektrina je prvou formou človekom vyrobenej elektriny a je známy jav, že jantarová tyč trená líščím chvostom priťahuje prach. Známe sú však aj ďalšie prejavy statickej elektriny, spravidla ohrozujúce bezpečnosť, napríklad vznik požiaru iskrením u syntetických textílií, neurotizujúce vplyvy na senzitivnejších jedincov pri opakovanom elektrickom výboji medzi odevom, prípadne nášľapovou vrstvou podlahoviny a pokožkou, štandardne sa vyskytujúce najmä v bytoch s ústredným kúrením, hlavne pri nízkych hodnotách relatívnej vlhkosti vzduchu a pod.

Sú preto hľadané cesty, ako trvalou úpravou plošných materiálov, zvlášť zo syntetických, dielektrických vlákien, fólií a pod., znížiť vznik a hromadenie elektrostatického náboja na ich povrchu. Platí zásada, že pokiaľ nenastane zvod vzniknutej statickej elektriny z materiálu akýmkoľvek spôsobom, do tej doby elektrostatický náboj nezanikne.

Doterajšie metódy výroby napr. bytových textílií

s antistatickými vlastnosťami je možné zhrnúť do nasledujúcich skupín.

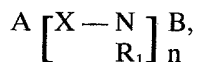
Prvá skupina dosahuje antistatický efekt lícnu úpravou textilného výrobku postrekom, potlačovaním alebo fularovaním, buď v priebehu textilnej výroby alebo až pri užívaní výrobku, napr. po položení podlahovej textílie do bytu a pod. Býva málokedy permanentnou úpravou, zašpinením sa jej účinok v značnej miere eliminuje a častejším čistením, mechanickým opotrebením pomerne rýchle zaniká. Väčšinou sa používajú zlúčeniny typu polyglykolov, polyglykolesterov mastných alkoholov, amídy mastných kyselín polyglykolesterov, oxietylovaných amínov, aminooxidov, amoniových solí, celého radu kvarterných zlúčenín napr. s oxietylovanými amínmi, vinylpiridínom, kvarterne amíny amidov mastných kyselín, alkylpolyglykolétersulfáty, estery kyseliny fosforečnej a jej kombinácie s oxietylovanými alkoholmi alebo v kombinácii s reaktívnymi, filmotvornými a pod. fixačnými zlúčeninami.

V druhej skupine sa používa primiešanie vodivých vlákien do výrobku, ako sú pokovované, medené, oceľové, epitrofické vlákna s uhlíkovou vrstvou na povrchu, vlákna s uhlíkom v jadre alebo vlákna, prípadne priadze upravené inými vodivými zlúčeninami už pri zvlákňovaní. Úprava výrobkov týmito spôsobmi býva veľmi účinná, ale aj náklad-

ná. Okrem toho vznikajú problémy pri zušľachťovaní takýchto výrobkov a rubové nánosy znižujú až eliminujú ich účinok.

Tretia skupina sa vyznačuje použitím modifikovaných vlákenných polymérov s antistatickými vlastnosťami. Tieto vlákna sú väčšinou drahšie a vznikajú u nich problémy pri farbení, hlavne u úsekového farbenia a pod.

Posledná skupina sa vyznačuje použitím vodivých záterov v medzivrstvách alebo na rube plošného výrobku. Znamená to, že tento spôsob antistatickej úpravy sa nedotýka lícnej strany plošného výrobku a nevyžaduje použitie špeciálnych vlákien, priadzí alebo podkladoviek. Z medzivrstvových vodivých záterov sú známe spôsoby podľa amerického patentového spisu č. 3 510 386 a DE patentového spisu č. 1 957 731, aplikované medzi nášlapovou textíliou a latexovým rubom. Ďalej z rubových záterov sú známe spôsoby podľa amerického patentového spisu č. 3 519 561 na báze vodivého, slabo kationaktívneho polyméru s obsahom dusíka alebo podľa DE patentového spisu č. 2 529 939 na báze solí polymérnych kyselín a aminov podľa vzorca



kde $A = H, -OR_2$ a iné, $B, R_1 = H$, nižší alkylový, hydroxylalkylový alebo polyalkylénglykolérový zbytok, $X =$ dvojmocný alkylénový zbytok s 1–6 uhlíkovými atómami a $n = 1–6$.

Oproti týmto známym metódam bol overený spôsob prevedenia antistatickej rubovej úpravy textílií a iných plošných materiálov s PVC vodivým záterom o nízkej teplote želatinácie, vyznačujúci sa tým, že sa použije záterová pasta s obsahom 40 až 50 hmotnostných dielov pastotvorného emulzného polyvinylchloridu, 40 až 50 hmotnostných dielov zmäkčovadla, 0,1 až 2 hmotnostné diely organocinického stabilizátora, 0 až 20 hmotnostných dielov minerálneho plnidla, 1 až 2 hmotnostné diely pigmentu, 0,5 až 2 hmotnostné diely polyetylénglykolu o molekulovej hmotnosti 300 až 1000 a/alebo 1 až 2 hmotnostné diely polyetoxaméru oktadecylamínu o molekulovej hmotnosti 400 až 700, ktorá sa nanesie na rub plošného výrobku s výhodou pomocou nožovej alebo valcovej rakle, následne sa želatinuje pri teplote 130 až 160 °C v bežných typoch tepelných zariadení a po ochladení na izbovú teplotu sa adjustuje.

Jednotlivé komponenty PVC pasty s elektrostatickými vodivými vlastnosťami a nízkou teplotou želatinácie boli pre experimentálne overenie starostlivo vybrané tak, aby sa ich vplyvy vzájomne dopĺňovali a dávali synergický efekt väčšieho zvýšenia vodivosti, resp. väčšieho zníženia elektrického merného odporu, ako ktorákoľvek zložka samotná.

Použiteľné komponenty a prípadné požiadavky na ich vlastnosti sú podrobne uvedené v nasledujúcom texte.

Na prípravu plastisolov sú dostupné viaceré typy pastotvorných polyvinylchloridov, ako napr. mik-

rosuspenné, emulzné s nízkym obsahom (0,8 %), alebo s normálnym obsahom emulgátora (1,5 až 3,5 %). Pre plastisolové pasty s antistatickými vlastnosťami želatinátu je vhodný pastotvorný typ s obsahom nad 1,5 % emulgátora, ktorý umožňuje lepšie viazanie vzdušnej vlhkosti na povrchu záteru, tým aj zlepšenie odvodu elektrostatického náboja a súčasne lepšie zmáčanie povrchu častíc PVC zmäkčovadlom, čo tiež prispieva k zníženiu teploty želatinácie záterovej pasty a umožňuje jej použitie podľa tohto vynálezu aj na plošné útvary obsahujúce prevažný podiel termoplastických polymérov, napr. polypropylénových vlákien.

Ako zmäkčovadlá možno použiť väčšinu bežných druhov, ktoré vyhovujú požadovaným aplikáčnym hľadiskám, napr. di-2-etylhexylftalát, diglykoldibenzoát, benzylbutylftalát, C_{7-9} dialkylftalát, C_{6-10} dialkylftalát a ich vhodné kombinácie. Menej vhodné sú zmäkčovadlá na báze adipátov, sebakátov a tiež polymérne zmäkčovadlá, pretože vyžadujú vyššie želatinačné teploty. Avšak ich prísada v množstve do 30 % celkového podielu zmäkčovadla je možná, najmä ak sa vyžaduje dlhšia skladovateľnosť pasty. Taktiež je vhodné z hľadiska zníženia elektrostatického odporu použitie chlorovaných parafínov v množstve do 40 % z celkového obsahu zmäkčovadiel, najmä ak je žiaduce z technologických dôvodov zvýšenie viskozity záterovej pasty, bez negatívneho vplyvu na jej skladovateľnosť. Podľa literárnych údajov želatinačné teploty rozpúšťania emulzného PVC o K hodnote 70 v di-2-etylhexylftaláte je 97 °C, zatiaľ čo v dioktyladipáte je 145 °C a v dioktylsebakáte až 162 °C. Tieto údaje platia pre 0,2 % hmotnostných PVC v príslušnom zmäkčovadle. Zvýšením koncentrácie PVC pre praktické aplikácie napr. 50 až 70 % hmotnostných PVC a 50 až 30 % hmotnostných zmäkčovadla sa uvedené teploty rozpúšťania posunujú o 30 až 40 °C vyššie.

Ako stabilizátor chrániaci PVC proti rozkladu pri spracovateľských teplotách a proti oxidačnej deštrukcii počas životnosti výrobku, možno použiť bežné typy organocinických zlúčenín, napr. dibutylcinmaleinátu, dibutylcinmerkaptacetát, dibutylcintiolglykolát, obdobné dioktylderiváty a pod. Stabilizátory iných typov napr. olovnaté, barnatodakademnaté, vápenato-zinočnaté a pod. zvyšujú izolačný odpor želatinátu asi 5-násobne, a preto sú pre antistatické úpravy menej vhodné.

V plastisole má plnidlo nielen účel zlacnenia, ale funguje aj ako regulátor viskozity pasty po stránke reologického chovania i rýchlosti starnutia. Ako plnidlo možno použiť mnohé jemnomleté anorganické materiály, ktoré majú veľkosť častíc pod 0,1 mm, s prevažným obsahom pod 0,01 mm a sú inertné oproti ostatným zložkám plastisolu, ako aj oproti vyšším technologickým teplotám. Najčastejšie sa používa prírodný uhličitan vápenatý v rôznej forme, napr. ako plavená krieda alebo mikromletý vápenec, ťaživec a pod. Prísada plnidla závisí od jeho granulometrických vlastností a požadovaného reologického chovania plastisolu a obvykle môže

byť do 20 % počítané na hmotnosť plastisolu. Anorganický charakter plnidla a štruktúra jeho kryštalickej mriežky umožňuje lepšie využitie anti-statických vlastností prísad výrazne znižujúcich prechodový odpor.

Prísady znižujúce prechodový resp. povrchový odpor želatínátu po chemickej stránke môžu byť použité organické látky s výrazným polárnym charakterom, napr. terciárne alebo kvartérne amíny, adukty alkylaminov s etylénoxidom, polyadukty etylénoxidu s molekulovou hmotnosťou 300 až 1000, kombinácie týchto látok a pod. Dávkovanie sa overovalo podľa požadovaného konečného

efektu v rozsahu 0,1 až 5 % hmotnostných na hmotnosť plastisolu.

Pigmenty majú hlavne estetickú funkciu a ich výber je okrem žiadaného farebného odtieňa určený najmä vplyvom na reológiu plastisolu.

Pôsobením fyzikálno-chemických procesov počas prípravy plastisolu, ale najmä vzniku želatínátu pri teplote 130 až 160 °C vzájomnou interakciou dochádza ku vzniku konečného antistatického efektu podľa vynálezu.

K optimálnej zostave receptúry, vlastností záterovej pasty, teploty a doby želatinácie, ako aj vlastností želatínátu sa došlo na základe celého

Číslo experimentu	1	2	3	4	5	6
Zloženie záterovej pasty:						
Mikrosuspenzný PVC	45,0	—	—	—	—	—
Emulzný pastotvorný PVC (K = 70)	—	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Di-2-etylhexylftalát	45,0	45,0	45,0	45,0	30,0	45,0
Chlorovaný parafín (42 % Cl)	—	—	—	—	15,0	—
Mikromletý vápenec	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Dibutylcinmaleinát	—	2,0	2,0	2,0	—	2,0
Stearan olovnatý	2,0	—	—	—	—	—
Dibutylcinmerkaptopropionát	—	—	—	—	2,0	—
Polyadukt etylénoxidu molekulovej hmotnosti 300	—	—	—	2,0	—	—
Polyadukt etylénoxidu molekulovej hmotnosti 600	—	2,0	—	—	2,0	1,5
Polyetoxamér oktaedecylamínu molekulovej hmotnosti 700	—	—	2,0	—	—	0,5
Pigment hnedý	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Vlastnosti záterovej pasty:						
Viskozita pasty po 2 hod/6a v mPas ¹⁾	15 462	17 009	15 530	17 320	22 421	16 920
Viskozita pasty po 7 dňoch/6a v mPas	13 917	17 509	16 236	17 209	24 740	17 130
Viskozita pasty po 2 hod/10a v mPas ²⁾	4 896	5 326	4 724	5 240	9 965	4 921
Koeficient starnutia ³⁾	0,900	1,029	1,045	0,993	1,103	1,012
Koeficient tixotropie ⁴⁾	4,000	4,572	3,287	4,429	2,747	4,355
Vlastnosti želatínátu:⁵⁾						
Pevnosť v ťahu v MPa	1,36	1,20	1,27	1,16	1,10	1,23
Ťažnosť v %	47	49	46	44	35	38
Merný prechodový odpor ohm . cm	$2,5 \cdot 10^{11}$	$2,8 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^7$

Poznámky:

¹⁾ Viskozita pasty bola meraná na rotačnom viskozimetri Reotest RV-2 so sústavou valcovou S 3 po 2 hodinách a po 7 dňoch prípravy. Otáčky 6a zodpovedajú smykovému gradientu $\gamma = 5,45^{-1}$

²⁾ Otáčky 10a sa rovnajú $\gamma = 48,68^{-1}$

³⁾ Koeficient starnutia $K_s = \frac{\eta_{6a}(7 \text{ dní})}{\eta_{6a}(2 \text{ hod.})}$

⁴⁾ Koeficient tixotropie $K_T = \frac{\eta_{6a}(2 \text{ hod.})}{\eta_{10a}(2 \text{ hod.})}$

⁵⁾ Želatínáty o hrúbke $0,8 \pm 0,05$ mm, zodpovedajúce plošnej hmotnosti $\varnothing 1000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, spracované v laboratórnej sušiarňi pri 140 °C, po dobu 5 minút.

Merný prechodový odpor bol meraný prístrojom Megohmmeter YM5 od fy Radiometer, Dánsko, v meračom kondenzátore s priemerom chránenej elektródy $\varnothing 80$ mm.

radu experimentov a ich vyhodnotení. Zúžený okruh experimentov je uvedený v nasledovnej tabuľke, kde experiment č. 1 je porovnávaci podľa doteraz používaných záterových pást.

Zo získaných výsledkov vidieť, že zostava záterovej PVC pasty podľa vynálezu zabezpečuje dobrú elektrostatickú vodivosť, vyhovujúcu želatínacnú teplotu, výhodné vlastnosti záterovej pasty, ako aj želatínátu, využiteľné v praxi.

Konkrétne spôsoby prevedenia antistatickej rubovej úpravy podľa vynálezu sú popísané v nasledovných príkladoch.

Príklad 1

Pre výrobu samoležiacej vpichovanej podlahoviny zo 100 % polypropylénovej striže v líci a rube, s vodivým rubovým záterom, sa vyrobí vpichovaná plst o hmotnosti $900 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ POP striže o jemnosti 17 a 30 dtex s armovacou medzivrstvou o hmotnosti celkovej $300 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ samopojeného PE rúna, s počtom 190 až 210 vpichov $\cdot \text{cm}^{-2}$, plastifikovaná pri teplote $130-140^\circ\text{C}$, čím dochádza k zaimpregnovaniu plste natavenou PE medzivrstvou a kalibrovaná cez nastavenú medzeru chladených valcov na 60–80 % pôvodnej hrúbky.

Súbežne sa pripraví záterová pasta o nasledujúcom zložení:

emulzný pastotvorný PVC (K = 70, emulgátor nad 2 %)	40,9 dielov
di-2-etylhexylftalát	40,9 dielov
mikromletý vápenec	13,6 dielov
di-butylcinnmaleinát	1,8 dielov
pigment	0,9 dielov
polyetylén glykol 600	1,1 dielov
	100,0 dielov

Pasta sa homogenizuje obvyklým spôsobom a nanáša na rub plste raklou o množstve $800-1000 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Želatinácia nanesej vrstvy sa prevedie pri $T = 135-145^\circ\text{C}$ počas 8–10 minút, t. j. v 20-metrovom teplovzdušnom sušiacom tuneli pri rýchlosti $2-2,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Vrstvený výrobok sa chladí, orezáva a adjustuje.

Príklad 2

Pre výrobu izolačnej vpichovanej plste pod textilné, alebo PVC podlahoviny sa vyrobí vpichovaná plst zo zmesi 10–90 % hmotnostných druhotných regenerovaných textilných vlákien a 90–10 % hmotnostných prvotných syntetických vlákien o jemnosti 17 a 30 dtex, s výhodou z polypropylénovej, polyamidovej alebo polyesterovej striže. Hmotnosť vyrobenej plste $300-400 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ s podkladovkou v medzivrstve o hmotnosti $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ samopojeného PE rúna. Počet vpichov $\varnothing 50$ vpichov $\cdot \text{cm}^{-2}$. Vpichovaná plst sa plastifikuje teplom $130-140^\circ\text{C}$ počas $\varnothing 6$ minút a kalibruje v nastavenej medzere medzi dvoma chladenými oceľovými valcami na priemer 60–70 % pôvodnej hrúbky.

Súbežne sa pripraví záterová pasta o zložení ako v príklade 1 s tým rozdielom, že podiel 1,1 dielov polyetylén glykolu 600 sa nahradí s 1,1 dielom aduktu oktaedecylaminu so 7 molmi etylén oxidu.

Pasta sa homogenizuje obvyklým spôsobom a nanáša na rub plste nožovou raklou v množstve $\varnothing 700 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Želatinácia nanesej rubovej vrstvy sa prevedie pri $130-140^\circ\text{C}$ počas 6–8 minút, t. j. v 20-metrovom teplovzdušnom želatínacnom tuneli pri rýchlosti $\varnothing 2,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Vrstvený výrobok sa chladí, orezáva, adjustuje a používa ako izolačná plst pod celopodlažné textilné podlahoviny alebo slúži na kaširovanie ako textilná izolačná vrstva s vodivým a vodu nepriepustným rubom pri výrobe izolačných PVC podlahovín.

Príklad 3

Pre výrobu všivanej podlahoviny sa do tkanej podkladovky zo 100 % polypropylénovej pásky (hmotnosť $\varnothing 112 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 95 pásovk/m v osnove a 50 pásovk/m v útku) všíva polyamidový alebo polypropylénový káblik o jemnosti 2670/100 dtex s počtom vpichov 32,5 na 10 cm. Hmotnosť vzorovej vrstvy $700-750 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ a výška vlasu 6–10 mm.

Slučka navšivanej vesty sa môže fixovať do podkladov predzáterom na báze napr. polyvinylacetátovej disperzie, s impregnačným nánosom sušiny z rubovej strany $80-150 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, podľa požadovanej pevnosti zakotvenia slučky.

Súbežne sa pripraví záterová pasta o zložení ako v príklade 1 s tým rozdielom, že ako zmäkčovadlo sa použije zmes 30,4 dielov C_{7-9} dialkylftalátu, 7 dielov chlórparafínu s obsahom 40 % chlóru a 3,5 dielov dioktylftalátu. Ďalej podiel 1,1 dielov polyetylén glykolu 600 sa nahradí zmesou 0,45 dielov aduktu oktaedecylaminu so 7 molmi etylén oxidu a 0,65 dielov polyetylén glykolu 600.

Pasta sa homogenizuje obvyklým spôsobom a nanáša na rubovú stranu všivanej podlahoviny ako zatažkávací a vodivá vrstva v množstve $1000-1200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Želatinácia nanesej vrstvy sa prevedie pri $135-145^\circ\text{C}$ počas 8–12 minút. Upravená podlahovina sa chladí, orezáva a adjustuje.

Príklad 4

Pre výrobu textilnej podlahoviny s prepletanou vratnou vzorovacou slučkou systém Arachne sa na tkanú podkladovku zo 100 % polypropylénovej pásky (hmotnosť $100-120 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) našíva polypropylénový alebo polyamidový farebný káblik s celkovým titrom 4000 dtex a hmotnosti $480 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, väzba trikot, 60 riadkov na 10 cm.

Súbežne sa pripraví záterová pasta o zložení ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že podiel 1,1 diela polyetylén glykolu 600 sa nahradí s 1,1 dielom polypropylén glykolu 300.

Pasta sa homogenizuje obvyklým spôsobom a nanáša na rubovú stranu prepletu ako fixačný, vodivý a zatažkávací záter v množstve

$\varnothing$ 1000 g . m⁻², želatínuje pri 135–145 °C počas 8–12 minút, chladí, orezáva a adjustuje.

Príklad 5

Pre výrobu samoležiacej vpichovanej dvojvrstvovej podlahoviny, v líčnej vrstve zo 100 % polypropylénovej striže o hmotnosti 350–450 g . m⁻² a v rubovej vrstve zo zmesi 30–50 % hmotnostných primárnych vlákien POPs a 70–50 % hmotnostných regenerovaných textil-

ných vlákien zo sekundárnych textilných surovín o hmotnosti 450–550 g . m⁻², bez podkladovky, s počtom 190–210 vpichov . cm⁻² a chemicky impregnovanej na sušinu 18–20 % hmotnostných s disperziami na podklade reaktívnych akryláto-vých polymérov. Pripraví sa záterová pasta podľa príkladu 1 alebo 4, ktorá sa nanáša na rub predsušenej plste v množstve 800–1000 g . m⁻², želatínuje pri 135–145 °C počas 8–10 minút, chladí, orezáva a adjustuje.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prevedenia antistatickej rubovej úpravy textílií a iných plošných materiálov vodivým záterom na báze polyvinylchloridu o nízkej teplote želatinácie, vyznačujúci sa tým, že záterová pasta obsahujúca 40 až 50 hmotnostných dielov pastotvorného emulzného polyvinylchloridu, 40 až 50 hmotnostných dielov zmäčkovadla, 0,1 až 2 hmotnostné diely organociničitého stabilizátora, 0 až 20 hmotnostných dielov minerálneho plnidla, 0 až

2 hmotnostné diely pigmentu, 0,1 až 2 hmotnostné diely polyetylénglykolu o molekulovej hmotnosti 300 až 1000 a/alebo polyetoxaméru okta-decylamínu o molekulovej hmotnosti 400 až 700, sa naniesie na rub plošného výrobku, s výhodou pomocou nožovej alebo válcovej rakle, následne sa želatínuje pri teplote 130 až 160 °C v bežných typoch tepelných zariadení a po ochladení na izbovú teplotu sa adjustuje.