



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 676

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 12 76
(21) PV 8913-76

(51) Int. Cl.⁷ C 09 K 3/16

(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 01 09 83

(75)
Autor vynálezu

NEŠPŮREK STANISLAV RNDr. CSc., PRAHA

ŠORM MILOSLAV ing. CSc., PRAHA

NOVÁK JAN ing. CSc., RAKOVNÍK

ULBERT KAREL RNDr. CSc., PRAHA

(54)

Kompozice pro antistatickou úpravu elektricky nevodivých materiálů

1

Vynález se týká kompozice pro antistatickou úpravu elektricky nevodivých materiálů.

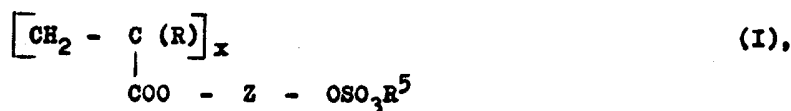
Jak známo, vznikají na elektricky nevodivých materiálech elektrostatické náboje třením, osvětlením, elektrolytickými pochody, piezoelektrickými a pyroelektrickými efekty aj. Následky působení povrchových elektrických nábojů jsou nepříjemné, v některých případech značně omezují možnost použití výrobků nebo snižují jejich kvalitu. Velké problémy se statickou elektřinou byly již dříve při dopravě sypkých a kapalných izolačních hmot, při výrobě a zpracování pryže, papíru a textilních vláken. V poslední době se tento problém ve velkém měřítku rozšířil na průmysl zpracování plastických hmot. Problémy zasahují do mnoha oblastí. Statická elektřina zvyšuje tření, adhezi prachu, zkresluje údaje měřících přístrojů, je zdrojem radiofrekvenčního šumu, u obrazovek způsobuje rozostřování obrazu. Elektrostatické výboje způsobují výbuchy a požáry. Elektrostatických jevů může být i v praxi využito např. v elektrofotografii, u elektrostatických separátorů, mikrofonů, elektrostatického lakování aj.

Tvorbě elektrostatického náboje je však třeba převážně zabránovat. Děje se tak pomocí různých antistatických přípravků, které upravují objemovou nebo povrchovou vodivost, vakuovým napařováním kovů na povrchy dielektrik, přidávkou vodivých příměsí jako jsou saze, kovové prášky, oxidy kovů a iontové sloučeniny do hmoty, nebo chemickými postupy, např. povrchovou sulfonací a elektrickým výbojem kdy dostaneme silně polární oxidovaný

povrch. Pokud nelze zabránit takto tvorbě elektrických nábojů, odvádějí se vodivými polepy, sbírají se kartáči a kovovými fóliemi, případně se neutralizují opačnými náboji nebo se upraví vnější atmosféra na vodivou. Vzhledem k rozsáhlosti spotřeby výrobků z přírodních i polymerních izolantů, jako je papír, textilie, výlisky z umělých hmot atd., stoupá v poslední době význam antistatických povrchových ochranných materiálů, které výhodně jsou typu tzv. pryskyřic. Jejich základem jsou aniontové a kationtové organické soli i některé neiontové sloučeniny, které mají hydrofilní charakter. Je známa celá řada těchto látek. Všechny tyto sloučeniny nejsou z celé řady příčin použitelné v praxi. Značnou překážkou při použití některých vodivostních pryskyřic je jejich biologická nebezpečnost případně jedovatost. V řadě aplikací, např. papírenském průmyslu se požaduje, aby vodivé pryskyřice respektive polymery byly rozpustné ve vodě a aby měly anionický charakter. Většina dosud známých anionických polymerů má však příliš nízkou vodivost.

Tyto nevýhody odstraňuje kompozice vynálezu, která je elektricky vodivá natolik, že s její pomocí lze zabránit tvorbě elektrostatických nábojů na izolátorech bez ohledu na tvar a použití výrobku. Těchto látek lze použít jako laku nebo apretury pro úpravu povrchové vodivosti hotového výrobku nebo i jako přísady k základnímu materiálu při jeho zpracování k úpravě objemové vodivosti. Na rozdíl od řady dnes známých antistatických přípravků vyznačují se polymerní kompozice dle vynálezu dobrou biologickou snášenlivostí a umožňují i takové aplikace, kde výrobek přichází do přímého styku s pokožkou lidského těla (např. při antistatických úpravách textilií).

Předmětem vynálezu je kompozice pro povrchovou a objemovou antistatickou úpravu elektricky nevodivých materiálů, sestávající z 20 - 99 % hmot. polymerních sloučenin obecného vzorce I



kde R představuje vodíkový atom nebo methylovou skupinu, Z představuje skupinu $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{C}(\text{R}^3\text{R}^4)-$ nebo skupinu $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{R}^2\text{R}^3)-\text{CH}(\text{R}^4)-$, kde substituenty $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ představují vodíkový atom nebo lineární či rozvětvenou alkylovou skupinu, obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, R^5 představuje lithium, sodík, draslík resp. amonium, nebo z 20 - 99 % hmot. jejich kopolymerů s kyselinou akrylovou nebo methakrylovou a 1 až 80 % hmot. hydroxysloučenin, vybraných ze skupiny zahrnující glycerol, ethylenglykol, polyvinylalkohol, škrob, mono-, di-, tri(2-hydroxyethyl)aminy, mono-, di-, tri(2-hydroxyethyl)amidy vyšších mastných kyselin obsahujících 8 až 22 atomů uhlíku a jejich směsi.

Povrchová elektrická vodivost homopolymerů, připravených ve formě tenkých vrstev na skleněných podložkách, se pohybuje v rozmezí $(10^7 - 10^{11}) \Omega/\square$ při relativní vlhkosti okolního prostředí (60 - 10) %.

Kopolymerizací zmíněných monomerů s nenasycenými karboxylovými kyselinami a pře-

dením kyseliny na příslušnou amonnou či alkalickou sůl elektrická vodivost polymeru dále vzroste. Mechanické vlastnosti kopolymerů podle vynálezu se mohou upravovat přidáním zmíněných nízkomolekulárních případně vysokomolekulárních hydroxysloučenin (změkčovadel).

Molekulová hmotnost polymerů bývá větší než $5 \cdot 10^6$. Se snižující se molekulovou hmotností roste hodnota povrchové elektrické vodivosti (při molekulové hmotnosti 10^5 je vodivost téměř o řád vyšší). Kopolymery s kyselinou methakrylovou ve formě jejich alkalických solí vykazují vodivosti srovnatelné s vodivostmi nízkomolekulárních homopolymerů.

Alkalické soli 2-sulfoxyethyl-methakrylátu, 2-sulfoxymethyl-akrylátu, (3-sulfoxy-2-methylpropyl)-methakrylátu, případně (3-sulfoxy-2-methylpropyl)-akrylátu lze s výhodou připravit, polymerizovat a kopolymerizovat podle čs. autorského osvědčení č. 181623 a podle autorského osvědčení č. 187025.

Alkalické soli sulfoxyalkyl-akrylátu a sulfoxyalkyl-methakrylátu jsou bílé, krystalické látky dobře rozpustné ve vodě a některých organických polárních rozpouštědlech, např. dimethylformamidu, dimethylsulfoxidu aj., ve kterých mohou být také polymerizovány respektive kopolymerizovány s různými komonomery, ať povahy iontové nebo neiontové, které jsou rozpustny ve výše zmíněných rozpouštědlech. Vhodné polymerizační katalyzátory jsou dibenzoylperoxid, di(terc-butyl)peroxid, 2,2'-azobis(isobutyronitril), amoniumpersulfát, aj. Kopolymery lze připravit v jakémkoli molárním poměru komonomeru k soli ω -sulfoxyalkyl-akrylátu respektive ω -sulfoxyalkyl-methakrylátu v závislosti na výchozím složení monomerů v reakční směsi a na reakčních podmínkách.

Homopolymery jsou bílé, hygroskopické látky s poměrně vysokou vodivostí, kterou si uchovávají i ve značně suchých podmínkách. Lze je připravit o molekulové hmotnosti od 10^4 do 10^6 , případně i vyšší v závislosti na množství a druhu použitého rozpouštědla, iniciátoru, polymerizační teploty a přenašečů molekulové hmotnosti. Polymery respektive kopolymery s vyšší molekulovou hmotností mají též apretační účinky. Kopolymerizaci alkalických solí 2-sulfoxyethyl-methakrylátu respektive 2-sulfoxyethyl-akrylátu je možné provést s kyselinou methakrylovou, akrylovou, itakonovou, citrakonovou, nebo s jejich vzájemnými směsmi, případně též s jejich anhydridy nebo s amonnými či alkalickými solemi, jakož i s dalšími anhydridy nenasycených karboxylových kyselin. Do formy úplné amonné nebo alkalické soli se kopolymer převede hydrolysou pomocí ekvivalentního množství hydroxidu příslušné alkalické soli respektive čpavku, nejlépe vnášením a rozmícháním kopolymeru do vodného roztoku alkaliu nebo čpavku.

Uvedený typ antistatické hmoty má několik předností. Jsou to především, jak bylo uvedeno, biologicky nezávadné materiály, na rozdíl od řady vodivých kationických polymerů. Ve srovnání s jinými známými anionickými polymery vykazují vyšší elektrickou vodivost. Je možné z nich připravit lak, který již v tenké vrstvě zabráňuje tvorbu elektrostatického náboje a snižuje zachytávání prachu. Lak je transparentní a opticky homogenní. Udrží si určité procento vázané vody, čímž se zvyšuje jeho účinnost jako antistatika. Ahdesi laku k povrchům plastických hmot, skel, keramických materiálů, textilií, papíru, dřevu, kůže a

202 676

jiným izolantům je možno upravit výše zmíněnými změkčovadly, čímž se nesnižuje antistatická účinnost polymerů dle vynálezu. Způsob aplikace antistatické vrstvy podle vynálezu je možný běžnými nanášečnými technikami, např. máčením, stříkáním, aerosolovým rospřašováním, natíráním nebo impregnací. Pro povrchovou antistatickou úpravu se použijí zředěné roztoky ve vodném rozpouštědle. Pro většinu aplikací stačí voda jako rozpouštědlo, protože polymery i kopolymery podle vynálezu jsou ve vodě dobře rozpustné a výhody plynoucí z použití vody jsou zřejmé. V některých případech aplikací však může být přítomnost vody na závalu, zvláště při aplikacích na hydrofobní povrchy. Pro tyto účely je možno použít i některých organických rozpouštědel, např. dimethylformamid, dimethylsulfoxid aj. Pro zlepšení smáčivosti u silně hydrofobních materiálů je výhodné přidat do antistatické kompozice látky s dobrými smáčecími účinky, např. saponáty, mýdla aj. Jiný způsob aplikace je úprava objemové vodivosti přidáním uvedené antistatické kompozice do základního materiálu, ze kterého se dále litím, lisováním, vstřikováním nebo jinými technikami vytváří konečný výrobek.

Následující příklady slouží k ilustraci použitelnosti vynálezu a jejich počet a obsah nikterak neomezuje šíři vynálezu.

Příklad 1

K suspensi 21,6 g (0,2 mol) methakrylátu sodného ve 210 ml absolutního ethanolu a 0,1 g hydrochinonu bylo během 30 minut přidáno pozvolna za míchání při 338 K 24,8 g (0,2 mol) ethylensulfátu. Sodná sůl kyseliny methakrylové se rozpustila a ke konci reakce se začal vylučovat bílý krystalický produkt. Po 1 hodinovém míchání při reakční teplotě byla reakční směs ochlazena na teplotu 287 K. Krystalický produkt byl odfiltrován a po promytí ethanolom byl rekrystalován z ethanolu. Po vysušení produktu ve vakuu 10^{-2} Pa nad P_2O_5 byla získána sodná sůl 2-sulfoxyethyl-methakrylátu. Tento monomer byl rozpuštěn v destilované vodě, přidán persíran amonný, směs přenesena do ampule a propláchnuta katalyticky přečištěným dusíkem. Ampule byla zatavena a směs zahřáta na teplotu 333 K. Po třech hodinách zahřívání byla směs ochlazena a viskosní roztok nalit za míchání do velkého přebytku ethanolu. Polymer byl dvakrát přečištěn rozpouštěním v minimálním množství vody a vysrážen ve směsi ethanolu s etherem (1:1). Suchý prášek polymeru byl rozpuštěn ve vodě a k roztoku bylo přidáno 10 % váhových čistého glycerolu. Výsledný roztok byl použit pro antistatickou úpravu, vytvořením tenké povrchové polovodivé vrstvy pomocí smáčení nebo natírání nebo stříkání.

Příklad 2

K suspensi 9,4 g (0,1 mol) akrylátu sodného ve 200 ml absolutního ethanolu bylo přidáno 0,1 g hydrochinonu a směs zahřáta na 338 K. Potom bylo během 20 minut přidáno 12,4 g (0,1 mol) ethylensulfátu za míchání. Další zpracování reakční směsi a její polymerizace bylo stejné jako v příkladě 1. Polymer byl rozpuštěn ve vodném alkoholu. K 20 % roztoku polymeru bylo dále přidáno 20 % hmotových čistého tri(2-hydroxyethyl)aminu (vstaženo na sušinu polymeru). Výsledný roztok byl aplikován v podobě aerosolu, kde jako propelentu

bylo použito kysličníku uhlíčitého pod tlakem 10^5 Pa k povrchové antistatické úpravě povrchů tuhých izolačních předmětů, textilií a koberců.

Příklad 3

K roztoku 2,48 g (0,02 mol) methakrylátu draselného v 10 ml destilované vody bylo přidáno 2,48 g (0,02 mol) ethylensulfátu jemně rozetřeného a reakční směs byla míchána 1 hodinu. Reakční teplota samovolně stoupala až na 308 K a sulfát se rozpustil. Potom byly přidány 0,04 g persíranu amonného, směs byla 15 minut probublávána inertním plynem (dusíkem) kvůli odstranění kyslíku a nakonec zahřáta na 323 K pod inertní atmosférou. Po dvou hodinách zahřívání byl viskosní roztok ochlazen na teplotu laboratoře a pozvolna nalit do velkého přebytku ethanolu za intenzivního míchání. Vyloučený polymer byl přečištěn rozpouštěním ve vodě a vysrážen v ethanolu. Po odfiltrování promytí ethanolem a etherem byl polymer vysušen ve vakuu asi 10^3 Pa. Polymer byl užit k objemové antistatické úpravě papírové suspence. Další použití je možné při objemové úpravě vodivosti umělých hmot (lisovací prášky, granule apod.), které se zpracovávají litím, lisováním prostým nebo lisostříkem, tažením na válcích, vytlačováním apod.

Příklad 4

K suspensi 1,08 g (0,01 mol) methakrylátu sodného ve 20 ml absolutního ethanolu bylo přidáno 0,01 g hydrochinonu a reakční směs zahřáta na 351 K. Potom bylo přidáno najednou 1,52 g (0,01 mol) 1,3-butylensulfátu a reakční směs míchána při této teplotě 3 hodiny. Nakonec byla směs zahuštěna na polovinu výchozího objemu a přidáno 20 ml etheru. Po ochlazení na 203 K produkt vykrystaloval; po odfiltrování a promytí směsí ethanolu s etherem a nakonec samotným etherem byl produkt vysušen. Tento monomer (0,03 mol) byl rozpouštěn ve 20 ml destilované vody. K roztoku bylo přidáno 0,3 mmol persíranu amonného a směs přenesena do 50 ml ampule. Po propláchnutí katalyticky přečištěným dusíkem (15 minut) byla ampule zatavena a směs zahřáta na 373 K. Po třech hodinách byla směs ochlazená a viskosní roztok nalit do velkého přebytku ethanolu. Vyloučený polymer byl ještě dvakrát přečištěn rozpouštěním v minimálním množství vody a vysrážen v přebytku směsi ethanolu s etherem v poměru 2:1. Pro aplikaci bylo přidáno 50 - 80 % přírodních nebo syntetických vosků a standardních emulgátorů a stabilizátorů a výsledná emulze byla použita pro povrchovou úpravu vodivosti různých izolačních materiálů včetně materiálů z umělých hmot.

Příklad 5

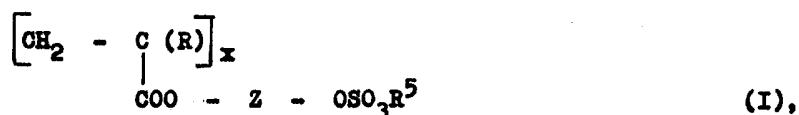
Ve 12 ml dimethylsulfoxidu bylo rozpouštěno 3,65 g (0,0157 mol) sodné soli 2-sulfoxyethyl-methakrylátu a 1,35 g (0,0157 mol) kyseliny methakrylové. Kopolymerizace byla provedena v dilatometru při 333 K v dusíkové atmosféře. Po dosažení 10%ní konverze byla kopolymerizace zastavena ponořením dilatometru do kapalného dusíku. Kopolymer byl vysrážen z dimethylsulfoxidového roztoku nalitím do 20ti násobného přebytku ethanolu. Kopolymer obsahoval 45,7 mol % kyseliny methakrylové a 54,3 mol % sodné soli 2-sulfoxyethyl-methakrylátu. Neutralizací hydroxidem sodným byly volné karboxylové skupiny kyseliny methakrylové převedeny do formy sodné soli. 5-10%ní roztok takto připraveného vodivého polymeru s pří-

202 678

dávkem 20 % hmotových (vztaženo na sušinu polymeru) tri(2-hydroxyethyl)aminu byl použit v procesu zpracování syntetických vláken - šlichtováním.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Kompozice pro povrchovou a objemovou antistatickou úpravu elektricky nevodivých materiálů, vyznačující se tím, že sestává z 20 až 99 % hmot. polymerních sloučenin obecného vzorce I



kde R představuje vodíkový atom nebo methylovou skupinu, Z představuje skupinu $-\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2)-$, $-\text{C}(\text{R}^3\text{R}^4)-$ nebo skupinu $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{C}-(\text{R}^2\text{R}^3)-\text{CH}(\text{R}^4)-$, kde substituenty R^1 , R^2 , R^3 , R^4 představují vodíkový atom nebo lineární či rozvětvenou alkylovou skupinu, obsahující 1 až 6 uhlíkových atomů, R^5 představuje lithium, sodík, draslík respektive amonium, nebo z 20 až 99 % hmot. jejich kopolymerů s kyselinou akrylovou nebo methakrylovou a 1 až 80 % hmot. hydroxysloučenin, vybraných ze skupiny zahrnující glycerol, ethylenglykol, polyvinylalkohol, škrob, mono-, di-, tri(2-hydroxyethyl)aminy, mono-, di-, tri(2-hydroxyethyl)amidy vyšších mastných kyselin obsahujících 8 až 22 atomů uhlíku a jejich směsí.