



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219019
(11) (B1)

{51} Int. Cl.³
C 09 K 3/00
C 08 J 5/06

(22) Přihlášeno 13 04 81

(21) (PV 2781-81)

(40) Zveřejněno 30 07 82

(45) Vydáno 15 06 85

{75}
Autor vynálezu

VARHANÍK JIŘÍ ing., KROMĚŘÍŽ, OTÉPKA LUBOMÍR, MACHÁČEK
VÁCLAV ing., KLATOVY, MIKULA JAROSLAV RNDr., PETŘÍK STANISLAV
RNDr., GOTTWALDOV

{54} Směs pro výrobu rukavic máčením

1

2

Vynález se týká směsi na bázi polyvinylchloridu k výrobě rukavic, zejména rukavic s vnitřní textilní vložkou, máčením.

Dosud se jako základ těchto past používá vysoce viskózní polyvinylchlorid, příp. s malým množstvím polymeru o nízké viskozitě. Jeho solvatace je tak rychlá, že znemožní nežádoucí proniknutí směsi textilem. Dosažení dostatečně rychlé solvatace u polymerů o nízké viskozitě je možné při použití větších množství rychle solvatujících změkčovadel, což se však projeví jejich zvýšenou migrací ve výrobku.

Tyto nedostatky nevykazují směsi k máčení na bázi nízkoviskózního polyvinylchloridu, jejichž podstatou je, že obsahují na 100 hmotnostních dílů polymeru 100—130 hmotnostních dílů změkčovadel a 1—20, s výhodou 3—10 hmotnostních dílů účinného solvatačního činidla, kterým je glykoléter obecného vzorce $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}$, kde x je celé číslo od 2 do 6 a R je alkylová skupina s 1—4 atomy uhlíku. Příkladem použitelných solvatačních činidel je etylénglykolmonoethyléter, etylénglykolmonobutyléter a etylénglykolmonobutyléter.

Vynález se týká složení směsi pro výrobu rukavic z polyvinylchloridu máčením.

Rukavice z polyvinylchloridu vyrobené máčením nalézají uplatnění převážně jako pracovní rukavice pro mokré a chemické provozy, kde se osvědčuje jejich výborná odolnost vůči roztokům kyselin a některým typům organických rozpouštědel. Vzhledem k dlouhodobému používání je nutné z hygienických důvodů vyrábět tyto rukavice s podkladovou textilní vložkou na bázi bavlny. Konstrukční skladbě rukavic je pak přizpůsobena technologie máčení.

Pro výrobu rukavic je známa a používána technologie teplého máčení, která spočívá v tom, že kovová nebo jiná (porcelánová, dřevěná) forma s nasazenou textilní podšívkou se vyhřeje na 150–180 °C a pak se bezprostředně rychle ponoří do připravené polyvinylchloridové směsi a pomalu se vysouvá tak, aby postupně docházelo ke stékání a odkapání přebytečné pasty. Při ponoření vyhřáté formy s textilní podšívkou nastává v bezprostředním okolí formy urychlená solvatace pasty, takže nedochází k penetraci pasty podšívkou a přilepení na formu. Po odkapání přebytečné pasty je forma s lícovým nánosem na textilní podšívce vystavena želatinačním teplotám 180–200 stupňů Celsia, pak ochlazená a rukavice jsou separovány od formy.

Používaná technologie je velmi citlivá na složení plastisolu, ale především na druh použitého polymeru. V současné době se používá vysokoviskózní polymer s velkou citlivostí na solvataci vlivem zvýšené teploty, případně jeho kombinace s minimálním množstvím nízkoviskózního polymeru.

Praxe ukazuje, že pro účely máčení lze za nízkoviskózní polymery považovat ty, jejichž viskozita za daných podmínek je nižší než 10 000 mPa.s, ostatní polymery se považují za vysokoviskózní. Tento polymer dává při vysokém měkčení vysokoviskózní pasty, které vykazují nízkou stabilitu viskozity.

Plastisol připravený z tohoto polymeru vyhovuje však bez výhrad technologii máčení. Solvatace pasty během ponoření předejde formě a bezprostředně poté je natolik rychlá, že nedojde k penetraci textilní podšívkou a přitom není nutné používat přídatek rychlesolvatujících změkčovadel jako dibutylftalátu nebo butylbenzylftalátu. Ostatní nízkoviskózní emulzní nebo mikrosuspenní polymery v kombinaci s čistým dioktylftalátem dávají sice vhodnou viskozitu pasty pro máčení, ale solvatace pasty po ponoření formy s textilní podšívkou je pomalá, takže dochází k penetraci pasty podšívkou a přilepení na formu.

Vhodným složením směsi změkčovadel, tj. použitím asi 50 % rychlosolvatujícího dibutylftalátu v kombinaci s dioktylftalátem lze sice nastavit rychlost solvatace pasty tak, aby nedocházelo k penetraci pasty podšívkou, na druhé straně ale dochází k vyso-

kému nárůstu viskozity během skladování pasty, což značně omezuje použití v provozních podmínkách. Mimo to se použití zvýšeného množství těkavějšího dibutylftalátu projevuje u finálních výrobků zvýšenou migrací spojenou se ztužováním výrobku.

Účelem vynálezu je tedy nalézt vhodné složení směsi polyvinylchloridu pro máčení při použití běžných nízkoviskózních polymerů tak, aby byly odstraněny výše uvedené nevýhody.

Bylo zjištěno, že tento požadavek splňuje směs, jejíž podstatou je, že obsahuje na 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu o viskozitě 500–1500 mPa.s a K hodnotě 65–75, 100–130 hmotnostních dílů změkčovadel ftalátového typu a dále 1–20, s výhodou 3–10 hmotnostních dílů solvatačního činidla, kterým je glykoléter obecného vzorce $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}$, kde x je celé číslo od 2 do 6 a R je alkylová skupina s 1–4 atomy uhlíku.

Vhodnost laboratorně připravovaných polyvinylchloridových směsí pro máčení byla ověřována srovnáváním měření časového nárůstu viskozity při teplotě 60 °C a smykové rychlosti 24,3 s⁻¹. Jako vyhovující srovnávací standard byla použita směs vysokoviskózního polymeru v kombinaci s nízkoviskózním polymerem, která je ověřena v dlouhodobém provozu. Viskozitní měření byla prováděna v minutových intervalech po dobu 15 minut.

Vzhledem k výše popsané charakteristice teplého máčení je rozhodující dosažení co možná nejvyšší viskozity v první minutě měření a pak další strmý nárůst. Při měření viskozity standardní směsi bylo dosaženo v první minutě hodnoty viskozity 1100 mPa.s a další časový nárůst vyjádřený směrnici přímkou $k = 0,7$.

Hodnota počáteční viskozity v první minutě a směrnice přímkou nárůstu viskozity tvoří základní veličiny, které určují vhodnost směsi pro technologii teplého máčení. Při dosažení stejných nebo vyšších hodnot obou veličin lze s vysokou pravděpodobností předpokládat vhodnost směsi pro technologii máčení, tedy skutečnost, že pasta nebude penetrovat textilní podšívkou.

Pomocí této metody bylo zjištěno, že těkavé organické látky na bázi glykoléteru například etylénglykolmonometyléter, etylénglykolmonoethyléter a etylénglykolmonobutyléter vykazují ve směsi s primárními změkčovadly dioktylftalátem a dibutylftalátem synergický účinek ve smyslu urychlení solvatace polyvinylchloridové pasty vlivem zvýšené teploty. Použití některé z těchto glykoléterů, s výhodou však etylénglykolmonoethyléteru v pastách umožňuje připravit vyhovující směs pro technologii na bázi nízkoviskózních polyvinylchloridových polymerů s minimálním množstvím dibutylftalátu jako rychle solvatujícího změkčo-

vadla, které má jinak ve větším množství nepříznivý vliv na stabilitu viskozity a v konečném výrobku se projevuje zvýšenou migrací. Část nízkoviskózního polymeru lze i při použití látek na bázi glykoléteru nahradit ve směsi plnicím suspenzním polymerem.

Na objasnění vynálezu uvádíme několik příkladů složení směsi při použití nízkoviskózního polyvinylchloridu a některého z glykoléterů a srovnání se standardní recepturou na bázi vysokoviskózního polymeru. Viskozita uváděná jako charakteristika jednotlivých polymerů je uváděna vždy jako viskozita plastisolu připraveného ze 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu a 100 hmotnostních dílů dioktylfthalátu měřena ihned po namíchání při 25 °C a smykové rychlosti 24,3 s⁻¹.

Příklad 1

Složení standardní srovnávací receptury
polyvinylchlorid vysokoviskózní, K hodnota 72, viskozita 35 300 mPa.s
polyvinylchlorid nízkoviskózní, K hodnota 68, viskozita 680 mPa.s
dioktylfthalát
epoxybutylester mastných kyselin
komplexní barnatokademnatý stabilizátor
titanová běloba
viskozita 60/1 v mPa.s
k

75
25
100
16
1
1
1100
0,7

Příklad 2

polyvinylchlorid nízkoviskózní, K hodnota 70, viskozita 1313 mPa.s
dioktylfthalát
dibutylfthalát
epoxybutylester mastných kyselin
komplexní barnatokademnatý stabilizátor
titanová běloba
etylénglykolmonoethyléter
viskozita 60/1 mPa.s
k

100	100
80	80
20	20
16	16
1	1
1	1
—	10
<500	1450
<0,3	1,0

Příklad 3

polyvinylchlorid nízkoviskózní, K hodnota 70, viskozita 1313 mPa.s
dioktylfthalát
dibutylfthalát
epoxybutylester mastných kyselin
komplexní barnatokademnatý stabilizátor
titanová běloba
etylénglykolmonoethyléter
viskozita 60/1 v mPa.s
k

100	100
70	70
30	30
16	16
1	1
1	1
—	5
550	1340
0,54	1,4

Směsi uvedené v jednotlivých příkladech byly připraveny stejným způsobem zamícháním všech složek v rychlomíchačce při 500 ot/min. Jednu hodinu po namíchání směsi byla výše popsaným způsobem změřena viskozita směsi při 60 °C a smykové rychlosti 24,3 s⁻¹ a nárůst viskozity v minutových intervalech po dobu 15 minut. Rozhodující hodnota viskozity v první minutě měření je dále označována jako viskozita 60/1 a nárůst viskozity jako směrnice přímky k (hodnoty ve 2. sloupci v příkladech 2—9). K porovnání účinnosti jsou uvedeny i hodnoty viskozity stejných směsí bez solvatačního činidla na bázi glykoléteru (hodnoty v 1. sloupci v příkladech 2—9). Uvedená množství složek se rozumějí ve hmotnostních dílech.

Příklad 4

polyvinylchlorid nízkoviskózní, K hodnota		
70, viskozita 1313 mPa.s	100	100
dioktylfthalát	80	80
dibutylfthalát	30	30
epoxybutylester mastných kyselin	16	16
komplexní barnatokademnatý stabilizátor	1	1
titanová běloba	1	1
etylénglykolmonoethyléter	—	15
viskozita 60/1 v mPa.s	500	1450
k	0,32	1,0

Příklad 5

polyvinylchlorid nízkoviskózní, K hodnota		
70, viskozita 1313 mPa.s	100	100
dioktylfthalát	75	75
dibutylfthalát	25	25
epoxybutylester mastných kyselin	16	16
komplexní barnatokademnatý stabilizátor	1	1
titanová běloba	1	1
etylénglykolmonoethyléter	—	10
viskozita 60/1 v mPa.s	700	1500
k	0,44	2,08

Příklad 6

polyvinylchlorid nízkoviskózní, K hodnota		
70, viskozita 1313 mPa.s	80	80
polyvinylchlorid suspenzní K hodnota 65	20	20
dioktylfthalát	70	70
dibutylfthalát	30	30
epoxybutylester mastných kyselin	16	16
komplexní barnatokademnatý stabilizátor	1	1
titanová běloba	1	1
etylénglykolmonoethyléter	—	
viskozita 60/1 v mPa.s	<500	1200
k	<0,3	0,89

Příklad 7

polyvinylchlorid nízkoviskózní, K hodnota		
66, viskozita 1266 mPa.s	100	100
dioktylfthalát	75	75
dibutylfthalát	25	25
epoxybutylester mastných kyselin	16	16
komplexní barnatokademnatý stabilizátor	1	1
titanová běloba	1	1
etylénglykolmonoethyléter	—	3
viskozita 60/1 v mPa.s	750	2100
k	0,45	0,81

Příklad 8

polyvinylchlorid nízkoviskózní, K hodnota		
71, viskozita 891 mPa.s	100	100
dioktylfthalát	75	75
dibutylfthalát	25	25
epoxybutylester mastných kyselin	16	16
komplexní barnatokademnatý stabilizátor	1	1
titanová běloba	1	1
etylénglykolmonoethyléter	—	5
viskozita 60/1 v mPa.s	800	4150
k	0,48	0,67

Příklad 9

polyvinylchlorid nízkoviskózní, K hodnota
71, viskozita 891 mPa.s
dioktylfthalát
diobutylfthalát
epoxybutylester mastných kyselin
komplexní barnatokademnatý stabilizátor
titanová běloba
etylénglykolmonobutyléter
viskozita 60/l v mPa.s
k

100	100
80	80
20	20
16	16
1	1
1	1
—	10
<500	1500
<0,3	1,3

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směs pro výrobu rukavic máčením obsahující polyvinylchlorid, změkčovadla, stabilizátory, pigmenty a případně další přísady, vyznačená tím, že obsahuje na 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu o viskozitě 500—1500 mPa.s a K hodnotě 65—75, 100—130 hmotnostních dílů změkčovadel fthalátového typu a dále 1—20, s výhodou 3—10 hmotnostních dílů solvatačního činid-

la, kterým je glykoléter obecného vzorce $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OR}$, kde x je celé číslo od 2 do 6 a R je alkylová skupina s 1—4 atomy uhlíku.

2. Směs podle bodu 1 vyznačená tím, že jako solvatační činidlo obsahuje sloučeninu ze skupiny zahrnující etylénglykolmonoethyléter, etylénglykolmonomethyléter a etylénglykolmonobutyléter.