



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245 427

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 12 83
(21) /PV 10223 - 83/

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 27/06

(40) Zveřejněno 16 01 86
(45) Vydáno 01 07 88

(75)
Autor vynálezu

BERAN MIROSLAV ing., PRAHA;
FIALA FRANTIŠEK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ;
KYRAL JOSEF ing. CSc., JAROMĚŘ;
ŠTĚPEK JIŘÍ doc. ing. Dr Sc., PRAHA;
BURIAN PETR ing., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Pasta z polymeru nebo kopolymerů vinylchloridu

Vynález se týká

pasty z polymeru nebo kopolymerů vinylchloridu pro výrobu plošných materiálů nebo prostorově tvarovaných materiálů, propustných pro vodní páry.

Účelem vynálezu je dosáhnout zdokonalené propustnosti finálních výrobků pro vodní páry, prodyšnosti a měkkosti.

Uvedeného účelu se dosahuje tím, že se při výrobě uvedených výrobků použije plastisolové pasty, která obsahuje 10 až 60 hmotnostních procent, vztaženo na pastu, rovnoměrně rozptýleného hydrofilního systému, sestávajícího z mírně těkavé, ve vodě rozpustné se změkčovadly ftalátového typu omezeně rozpustné hydrofilní kapaliny, po případě kombinace kapalin ze skupiny zahrnující etylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, polyethylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol, tripropylenglykol, glycerin, trimethylolpropan, etanolamin, dietanolamin, trietanolamin, formamid a roztoky močoviny nebo acetamidu v některé z výše uvedených kapalin a z polymerní hydrofilní látky, jako jsou nativní nebo chemicky upravované škroby, která v uvedené kapalině nebo v kombinaci kapalin botná při teplotách od 40 do 160 °C, při poměru kapaliny k polymerní látce 1 : 3 až 3 : 1.

Vynález se týká pasty z polymeru nebo kopolymerů vinylchloridu, připravené ze změkčovadel ftalátového typu, pro výrobu makroporézních plošných nebo prostorově tvarovaných útvarů, propustných pro vodní páry.

V posledních letech se kromě mikroporézních plošných materiálů prosazují také materiály makroporézní, zejména v oděvním průmyslu. Tyto útvary se, podobně jako neupravená useň vyznačují pouze částečnou ochranou proti pronikání kapalné vody. Jejich propustnost pro vodní páru je však vyšší než u útvarů mikroporézních a leží, podle typu, mezi propustností textilu, usně a útvary mikroporézními. Vyznačují se dále vyšší měkkostí a poddajností, ale i nižší odolností vůči mechanickým vlivům.

Porézní, prodyšné plošné útvary na bázi měkčeného PVC lze získat chemickým, fyzikálním nebo mechanickým lehčením. Získání dostatečných hodnot propustnosti pro vodní páru je tu vázáno a přílišným poklesem fyzikálních vlastností zejména odolnosti proti oděru a otěru.

Jinou možností je použití směsi plastisolu PVC s malými částicemi tavitelného nekompatibilního materiálu jako je polyetylen. Mechanickým působením na tyto materiály byly získány jemně porézní útvary vysoké hustoty, vhodné pro vnitřní vybavení obuvi. Je uváděno rovněž použití polyetylenu nebo kopolymeru etylen-vinylacetátu při vytváření lehčených plošných útvarů na bázi měkčeného PVC se zvýšenou propustností pro vodní páru. Jiná možnost zvýšení propustnosti měkčeného PVC pro vodní páru spočívá v přidání hydrofilního plastifikátoru do plastisolu.

Hydrofilizace a současné zvýšení propustnosti pro vodní páru je dosahováno emulgací vodných roztoků hydrofilních polymerů do PVC plastisolu. V této souvislosti jsou uváděny polymery na bázi vinylalkoholu, případně v kombinaci se síťovadlem a vhodným emulgátorem.

Místo pravého roztoku je možno použít též koloidní vodné roztoky, např. škrobu, kaseinu, želatiny atd., resp. tyto látky, zbotnalé ve vodě nebo v rozpouštědle. Určité nalehčení plošných útvarů tohoto typu je dosahováno přidavkem uhličitanu amonného do vodné fáze, nebo přidavkem benzinu a emulgátorů na bázi derivátů polyetylglykolu. Do této skupiny lze zahrnout i porézní hydrofilní pěnovou strukturu na bázi plastisolu PVC obsahující polyuretanový předpolymer, specifický emulgátor, vodu, nízko-molekulární uhlovodík a kyselinu křemičitou. Nevýhodou uvedených postupů je nutnost odstraňovat značné množství vody z nánosu obvykle ještě před vlastní želatinací, jinak má vrstva nepřijatelnou strukturu. Vzhledem k vysokému výparnému teplu vody je její odstraňování zdlouhavé a při vyšších tloušťkách nánosu se vůbec nedaří.

Při dalších postupech je porézní struktura nánosů na bázi měkčeného PVC vytvářena extrakcí zželatinovaných nánosů obsahujících ve vodě rozpustné látky. Získané materiály mají mikroporézní charakter. Jako extrahovatelné látky jsou uváděny sloučeniny rozpustné ve vodě i ve změkčovadlech např. na bázi polyetylenoxidu, např. alkoxipolyetylenoxid nebo etoxilované adukty alkylfenolů nebo soli, např. CaCl_2 nebo NaCl , v kombinaci s lehčím a speciální úpravou textilního podkladu.

K dosažení propustnosti pro vodní páru v rozmezí 1000 až 1400 g/m² 24 h je nutno pracovat s vysokým podílem vodou extrahovatelné látky nebo kombinovat postup ještě s lehčením za použití nadouvadla. V obou případech má výsledný materiál nízké hodnoty fyzikálních vlastností. Literatura uvádí sice menší podíl vodou extrahovatelné látky, do 30 %, ale dosažení vyšších hodnot propustnosti je tu vázáno na dodatečné broušení materiálu až do zachycení konců vláken počesaného textilního podkladu, takže postup není univerzální. Postup pro přímé zhotovení porézních, prostorově tvarovaných výrobků byl dosud popsán pouze u rukavic, kde se textilní podšívka povrstvuje polyuretanem za použití koagulačního procesu.

Vynález odstraňuje popisované nevýhody vytvořením plastisolové pasty z polymeru nebo z kopolymerů vinylchloridu, připravené ze změkčovadel ftalátového typu, pro výrobu makroporézních plošných nebo prostorově tvarovaných útvarů, propustných pro vodní páry podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje 10 až 60 hmotnostních procent, vztaženo na pastu, 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, dipropylenglykol, tripropylenglykol, glycerin, trimetylolpropan, etanolamin, dietanolamin, trietanolamin, formamid a roztoky močoviny nebo acetamidu v některé z výše uvedených kapalin, a z polymerní hydrofilní látky, jako jsou nativní nebo chemicky upravované škroby, která v uvedené kapalině

nebo v kombinaci kapalin bo-tná při teplotách od 40 do 160°C, při poměru kapaliny k polymerní látce 1 : 3 až 3 : 1.

Mezi výhody vynálezu patří zdokonalená propustnost finálních výrobků pro vodní páry, prodyšnost a měkkost, jichž se dosahuje poté, když se výrobky, obsahující pastu podle vynálezu vypírají ve vodě o teplotě kolem 70°C a následně vysuší.

Příprava polyvinylchloridových plastisolů je známa.

K plastisolu se přidá ve vodě rozpustná, málo tekavá kapalina s omezenou rozpustností ve změkčovadlech obsažených v plastisolu a polymerní hydrofilní látka, bo-tnající v kapalině v teplotním rozmezí od 40° do 160°C, případně může být hydrofilní látka předem částečně zbotnalá v kapalině.

Jako kapaliny se používá látek z následující skupiny, případně jejich směsi: etylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, polyethylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol, tripropylenglykol, glycerin, trimetylolpropan, etanolamin, dietanolamin, trietanolamin, formamid, roztoky močoviny nebo acetamidu ve vodě nebo v některé z výše uvedených kapalin. Některé z těchto látek jsou použitelné samy, jiné mohou tvořit pouze část směsi.

Jako polymerní hydrofilní látky se používá škrobů nativních nebo chemicky upravovaných.

Množství kapaliny a polymerní hydrofilní látky se volí tak, aby jejich součet tvořil 10 až 60 % hmotnostních a jejich vzájemný poměr je 1 : 3 až 3 : 1.

Pro dosažení extrémních hodnot propustnosti je možno pracovat s takovým množstvím kapalně hydrofilní složky, které v klidovém stavu vede již k oddělování fází a stabilitu systému udržovat mechanickým působením, například mícháním

Plastisoly podle vynálezu s obsahem uvedeného hydrofilního systému je možno použít obvyklým způsobem k přímému či nepřímému nanášení na textilní podložku, k máčení nebo odlévání, případně k výrobě fólií pro laminování textilních a usňových materiálů.

Konečné vlastnosti, propustnost pro vodní páru, prodyšnost a měkkost získávají takto zhotovené materiály nezbytným vypráním v horké vodě nejlépe 70°C po dobu 30 minut s následným vysušením.

Plošné útvary je možno dále tepelně dezénovat například s použitím VF ohřevu. Aplikace vynálezu a docílené výsledky jsou dokumentovány v následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Do základní směsi měkčeného PVC ve složení (hmotnostní díly)

PVC emulzní pastotvorný (Vestolit 7012)	75
PVC suspenzní pastotvorný (Vestolit 7021)	25
di-2-etylhexylftalát	53
dioktyladipát	5
Stabilizátor	2
Pigmentová předsměs	2

byl zamíchán hydrofilní systém, obsahující

Škrob bramborový	32
Glycerin	64

Tato směs byla nanášena za použití nože a štěrbin 0,70 mm na separační papír, do nánosů zalaminován bavlněný úplet o ^(plošné) hmotnosti cca 200 g/m² a provedena předželatinace při teplotě 110-130°C po dobu 1 minuty a želatinace při 180°C po dobu 3 minut. Takto připravený materiál měl po 30ti minutové extrakci vodou 70°C horkou a po vysušení plošnou hmotnost 500 až 550 g/m² a propustnost pro vodní páru v rozmezí 80 až 90 g/m²h. Materiál byl použit pro výrobu pracovních rukavic.

Příklad 2

V rychlomíchačce byla připravena směs o hmotnostním složení:

PVC emulzní pastotvorný (Slovinyl EP 702)	100
di-2-etylhexylftalát	60
di-n-butylftalát	20
Stabilizátor	2
Pigmentová předsměs	2
Škrob	46
Glycerin	92
Močovina	23

Tato směs byla nanášena za použití nože a štěrbin 0,70 mm na separační papír, do nánosů zalaminován bavlněný úplet o ^(plošné) hmotnosti cca 200 g/m² a nános želatinován při teplotě 180°C po dobu 4 min. Takto zhotovený materiál má po extrakci horkou vodou (70°C po dobu 30 minut) a po vysušení plošnou hmotnost v rozmezí 500 až 550 g/m². Materiál je vhodný pro výrobu pracovních a sportovních rukavic. Jeho propustnost pro vodní páry je v rozmezí 100 až 110 g/m²h.

Příklad 3

V rychlomíchačce byla připravena směs o hmotnostním složení:

PVC emulzní pastotvorný (Slovinyl EP 702)	2000
di-2-etylhexylftalát	1000
di-n-butylftalát	400
Stabilizátor	20
Škrob bramborový	903
Glycerin	1716

Směs byla natírána na separační papír za použití nože na kontinuálním natíracím zařízení při rychlosti pohybu papíru 2,5 m/min. a šterbině 0,70 mm, do nánosu laminován bavlněný úplet o plošné hmotnosti 200 g/m² a po průchodu želatinačním tunelem o délce 11 m a teplotě sekci v rozmezí 120 až 190°C byl materiál odseparován od papíru a navinut. Z tohoto materiálu byly vyseknuty dílce, které byly buďto:

- vyprány ve vodě 70°C teplé po dobu 3 minut. Po vysušení měl získaný materiál plošnou hmotnost 500 až 550 g/m², propustnost pro vodní páru v rozmezí 70 až 90 g/m²h, dále dobrou odolnost proti otěru plstí za sucha a za mokra a výbornou odolnost proti opakovanému ohybu (100 000 cyklů bez poškození).
- dezénovány za použití silikonové matrice ve vysokofrekvenčním lise a pak vyprány a vysušen stejně jako v odstavci a). Získaný materiál (při plošné hmotnosti 500 až 550 g/m²) propustnost pro vodní páru v rozmezí 40 až 45 g/m²h. Materiál je vhodný zejména pro širší sortiment rukavic jako náhrada měkkých usní.
- na materiál byl nanesen roztok lineárního polyuretanu za použití rastrového válce 1000 bodů a po vysušení nánosu bylo provedeno vyprání a vysušení jako v odst. a). Vzorky materiálu

vykazovaly při plošné hmotnosti 500 až 560 g/m² propustnost pro vodní páru v rozmezí 35 až 50 g/m²h. Materiál je vhodný zejména pro výrobu účelových a vycházkových rukavic, čalounění nábytku a dalších aplikací jako náhrada měkkých usní.

Příklad 4

S použitím laboratorní rychlomíchačky byla připravena pasta PVC o hmotnostním složení:

PVC emulzní pastotvorný (Slovinyl EP 702)	1000
di-2-etylhexylftalát	500
di-n-butylftalát	200
Stabilizátor (BAZ 50)	10
Pigmentová předsměs	50

Do kádinky o objemu 250 ml bylo naváženo 20 g bramborového škrobu, 10 g monopropylenglygolu a 30 g glycerinu, směs promíchána a kádinka umístěna ve vzduchovém termostatu s nucenou cirkulací vzduchu a nastavenou teplotou 120 ° C. Po 30 minutách přešla směs z původní tekuté do polotuhé konzistence, zahřívání přerušeno a ke směsi přidáno dalších 20 g studeného glycerinu. Tato směs charakteru řídké kaše byla postupně za intenzivního míchání přidána k 80 g výše uvedené pasty. Tato směs byla nanesena za použití nože a štěrbin 0,70 mm na separační papír, do tohoto nánosu zalaminován bavlněný úplet o ^{plošné} hmotnosti 200 g/m² a provedena předželatinace při teplotě 120 - 130°C po dobu 1 minuty a želatinace při 180°C po dobu 3 minut. Takto připravený vzorek byl jednak a) vyprán v horké vodě 70°C po dobu 30 minut. Po vysušení měl materiál plošnou hmotnost 470 - 520 g/m² a propustnost pro vodní páru 70 - 80 g/m²h, jednak

b) dezénován za použití silikonové matrice na vysokofrekvenčním lise a pak vyprán a vysušen stejně jak je uvedeno v odst. a) Získaný materiál měl při plošné hmotnosti $490 - 510 \text{ g/m}^2$ propustnost pro vodní páru v rozmezí $70 - 75 \text{ g/m}^2\text{h}$. Stejný materiál měl při použití polyesterového úpletu o plošné hmotnosti 200 g/m^2 místo úpletu bavlněného propustnost v rozmezí $60 - 65 \text{ g/m}^2\text{h}$ při plošné hmotnosti $450 - 480 \text{ g/m}^2$. Využití těchto materiálů je obdobné jako u příkladu 3).

Příklad 5

S použitím laboratorní rychlomíchačky byl připraven plastisol o hmotnostním složení:

PVC emulzní pastotvorný, rychle želatinující (Lonzavyl P729)	800
PVC suspenzní nepastotvorný (Neralit 702)	200
di-2-etylhexylftalát	1000
di-n-butylftalát	100
Epoxibutylester	100
Stabilizátor	20
Pigment	20
Škrob bramborový	565
Glycerin	1130
Polyetylenglygol 300	140

Na hliníkovou formu ochranné pracovní rukavice byla navečena bavlněná podšívka (Použit bavlněný úplet o plošné hmotnosti cca 200 g/m^2), forma vyhřáta na teplotu 80°C v tunelu s přenosem tepla sáláním a konvekcí horkým vzduchem. Potom byla forma s podšívkou ponořena do výše uvedeného plastisolu a pozvolna vytažena.

Po 1 minutě okapávání vzorku byla forma s nánosem přemístěna do želatinačního tunelu stejného typu jak je uvedeno výše. Po provedené želatinaci a částečném ochlazení formy byla rukavice sejmuta a vyprána v 70°C horké vodě po dobu 30 minut. Po vysušení byly z rukavice vyseknuty vzorky na stanovení propustnosti pro vodní páru, která byla při plošné hmotnosti vzorků 1300 - 1400 g/m² v rozmezí 40 - 43 g/m²h.

Příklad 6

S použitím laboratorní rychlomíchačky byly připraveny směsi o složení uvedeném v tabulce 1.

Směsi byly za použití nože nanесeny na separační papír, nános předželatinován při 120 - 145°C po dobu 3 minut a želatinován za podmínek uvedených v tabulce 2.

Vzniklé fólie byly sejmuty ze separačního papíru a extrahovány v 70°C horké vodě po dobu 30 minut a vysušeny v sušárně s nucenou cirkulací vzduchu při 50°C.

Tabulka 2 dokumentuje dobrou vypíratelnost nánosu, která zůstává zachována i při větších tloušťkách (směs A). Dále je z tabulky patrný vliv složení směsi a tloušťky nánosu na propustnost fólie pro vodní páru. Hodnoty pevnosti v tahu a tažnosti uvedené v tabulce 3 jsou sice nižší než je obvyklé u kompaktních nánosů, ale tažnost zůstává v relaci s tažností textilu.

Fólie připravená ze směsi A byla použita k laminaci měkké hovězinové usňové štípenky za použití polyuretanového adheziva, nanесeného jak natíráním, tak stříkáním. V obou případech vzniklý prodyšný materiál je použit k ušití ochranných pracovních rukavic.

Tabulka 1	A	B	C
PVC emulzní pastotvorný, rychle želatinující (Lonzavyl P 729)	80	80	80
PVC suspenzní nepastotvorný (Neralit 702)	20	20	20
di-2-etylhexylftalát	100	100	100
di-n-butylftalát	10,5	10,5	24
Epoxibutylester	5,3	5,3	6,4
Stabilizátor	2,1	2,1	1,6
Pigment	-	-	2,4
Škrob	24,3	54,5	61,0
Glycerin	48,4	54,5	121,9

Příklad 7 - 15

Do základní směsi měkčeného PVC hmotnostního složení:

PVC emulzní pastotvorný (Slovinyl EP 702)	100
di-2-etylhexylftalát	50
di-n-butylftalát	20
Stabilizátor	1
Pigmentová předsměs	2

bylo zamícháno 20% hmotnostních škrobu bramborového a po zamíchání byla do 100 hm. d. této směsi přidána za míchání hydrofilní kapalina o složení a celkovém množství uvedeném v tabulce 4. Takto připravené plastisoly označené 7 - 15 byly nanесeny za použití nože a štěrby 0,65 na separační papír a do nánosů zalaminován bavlněný úplet (př. 7 - 10) nebo polyesterový úplet (př. 11 - 15) o plošné hmotnosti 200 g/m². Provedena předželatinace

při teplotě 110 - 135°C po dobu 2 minut a želatinace při 180°C po dobu 3 minut. Takto připravené materiály měly po 30 minutové extrakci vodou 70°C teplou a po vysušení plošnou hmotnost a propustnost pro vodní páru uvedenou v tabulce 5.

Tabulka 2

směs	č.vz.	nastavená šťěrba	podmínky želatinace		tloušťka	plošná hmotnost	objemová hmotnost	úbytek hmotnosti extrakcí	propustnost pro vodní páru
			teplota	želatinace doba exp.					
			/°C/	/min/	/mm/	/g/m ² /	/kg/m ³ /	/%/	/g/m ² h/
A	1	1,95	180	3	1,69	1365	808	13,1	15
	2	1,30	180	3	0,96	809	843	13,8	21
	3	0,65	180	3	0,44	374	850	13,5	39
	4	0,35	180	3	0,17	126	741	13,3	93
B	5	1,95	180	3	1,50	1303	869	14	26
	6	1,30	180	3	0,94	835	888	14,2	33
	7	0,65	180	3	0,42	365	869	15,4	64
	8	0,35	180	3	0,16	110	688	19,8	129
C	9	1,30	160	3	1,01	-	-	24,9	-
	10	1,30	160	6	1,06	831	784	21,8	24
	11	1,30	160	9	1,05	850	810	19,7	18

Tabulka 3

245 427

směs	číslo vzorku	tažnost / % /		pevn. v tahu / MPa /		Modul 100 % / MPa /	
		a ⁺)	b	a	b	a	b
A	1	208	189	1,3	1,1	0,80	0,73
	2	225	194	1,7	1,4	0,95	0,90
	3	196	171	2,2	1,8	1,38	1,28
	4	180	139	3,0	2,7	2,45	2,17
B	5	196	174	1,1	0,97	0,74	0,70
	6	199	184	1,4	1,2	0,95	0,94
	7	155	138	1,6	1,3	1,23	1,14
	8	114	86	1,8	1,4	1,74	-
C	9	216	-	1,03	-	0,57	-
	10	228	-	1,08	-	0,59	-
	11	210	-	1,03	-	0,61	-

+) směr a - síla působí ve směru natírání fólie

b - síla působí kolmo na směr natírání fólie

Příklad	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Glycerin	12	20		13,3	40	22	30	20	20
Monoetylenglykol									12
Dietylenglykol									
Monopropylenglykol	20	20							
Dietanolamin			40						
Trietanolamin						20		12	
Močovina	8			13,3	10	8	10	8	8
Acetamid				13,3					

- 15 -

Tabulka 5

Příklad	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Plošná hmotnost /g/m ² /	530	570	510	540	540	550	510	510	540
Propustnost pro vodní páru /g/m ² h/	58	47	35	30	83	82	79	99	89

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

245 427

Pasta z polymeru nebo kopolymerů vinylchloridu, připravená ze změkčovadel ftalátového typu, pro výrobu makroporézniých plošných nebo prostorově tvarovaných útvarů, propustných pro vodní páry, vyznačená tím, že obsahuje 10 až 60 hmotnostních procent, vztaženo na pastu, rovnoměrně rozptýleného hydrofilního systému, sestávajícího z mírně těkavé, ve vodě rozpustné a se změkčovadly ftalátového typu omezeně rozpustné hydrofilní kapaliny, případně kombinace kapalin ze skupiny zahrnující etylenglykol, dietylenglykol, trietylenglykol, polyetylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol, tripropylenglykol, glycerin, trimetylolpropan, etanolamin, dietanolamin, trietanolamin, formamid, a roztoky močoviny nebo acetamidu v některé z výše uvedených kapalin, a z polymerní hydrofilní látky, jako jsou nativní nebo chemicky upravované škroby, která v uvedené kapalině nebo v kombinaci kapalin botná při teplotách od 40 do 160°C, při poměru kapaliny k polymerní látce 1 : 3 až 3 : 1.