

(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) (13)
193506 B

(22) A bejelentés napja: 81.02.05. (21) 279/81
(33) DE:
(32) 80.02.06.
(31) P 30 04 327.7

(51) Int.Cl.
D 06 N 3/14
C 08 L 75/00

(41) (42) A közzététel napja: 1984.02.28.

(45) Megjelent: 1989.10.27.

(72) Feltaláló:
dr.KOMAREK Ernst, Leverkusen, DE

(73) Szabadalmas:
J. H. Benecke GmbH, Hannover, DE

(54) ELJÁRÁS POLIURETÁN ALAPÚ VELÚRBŐR UTÁNZATOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA MATRICÁS ELJÁRÁSSAL

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás velűrbőr utánzatok előállítására oly módon, hogy a velűrbőr utánzat felületének negatívjaként kiképzett matricára bevonó pasztát visznek, a bevonatot hőkezeléssel kikeményítik és a kikeményített réteget a matricáról leveszik. Az eljárásra jellemző, hogy

a) bevonó pasztaként blokkolt NCO-előpolimerből és poliaminból vagy NCO-előpolimerből és alkálifém-halogenidek aromás poliaminnal képzett komplexéből álló, hő hatására poliuretán-karbamiddá kikeményedő,

adott esetben pigmenteket, töltőanyagokat és egyéb ismert segédanyagokat, valamint legfeljebb 40 t% oldószert tartalmazó, szobahőmérsékleten legfeljebb 100 000 mPa-s viszkozitású kétkomponenses kötőanyagú rendszert visznek a matricára,

b) a bevonatot 30°C és 80°C közötti hőmérsékletre melegítik és a viszkozitás legfeljebb 30 000 mPa-s értékű minimumának eléréséig ezen a hőfokon tartják, majd

c) a bevonatot 90°C feletti hőmérsékletre melegítve poliuretánná alakítják.

A találmány tárgya eljárás velűrbőr utánzatok előállítására, magasabb hőmérsékleten nagymolekulájú polimerré térhálósítható bevonó paszták segítségével. E paszták viszkozitás-hőmérséklet függésének speciális alakulása következtében különösen mély és keskeny bemélyedéseket tartalmazó matricák bevonására alkalmasak. A matricáról leválasztott műbőr, illetve egyéb lapszerű termékek felülete rostos szerkezetű, ami főleg velűrbőr utánzatok esetén kívánatos.

A technika állásából ismert eljárások szerint különböző matricákat bevonó késsel vagy szórással hőre lágyuló műanyaggal bevonnak, és az esetleg alkalmazott oldószer elpárologtatása, illetve reaktív rendszerek esetén a massa kikeményítése után a bevonatot a matricáról leveszik. A kapott síktermék a matricafelület negatívját mutatja.

A matrica felülete lehet például polipropilén, szilikonkaucsuk, szilikonpapír, fém vagy poliésztergyanta. Matricaként az ismert dombmintájú elválasztó papír is alkalmazható.

Bevonó rendszerként előnyösen hőre lágyuló vagy például poliizocianátokkal vagy melamin-gyantákkal térhálósítható, oldószerben oldott poliuretánok, különböző lágyító tartalmú PVC-masszák, poliamidok és egyebek alkalmazhatók (3 861 937. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás). A szokásos bevonások céljaira blokkolt, kétkomponenses rendszereket is alkalmaznak, így például a 3 755 261. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint izocianát-végcsoportokat tartalmazó uretán bázisú polimerek vagy előpolimerek, epoxi-gyanták, halogéntartalmú polimerizált szénhidrogének kikeményedését bizonyos aromás diaminokból és sókból, így nátrium-kloridból álló finomdiszperz komplexekkel segítik elő.

Ismertek továbbá a szokásos blokkoló hatású adalékokkal ellátott NCO-előpolimerek, így a 2 131 299. sz. NSZK-beli közrebocsátási iratban ismertetett NCO-előpolimereket kaprolaktámmal vagy malonsav-dialkil-észterekkel blokkolják. Az 1 621 910. sz. NSZK-beli közrebocsátási irat szerint a ketoximokkal blokkolt (később tercier aminocsoportokat tartalmazó polioloikkal térhálósítható) NCO-előpolimerek viselkedése előnyösebb, mint a fenollal blokkolt NCO-előpolimereké. Az 1 519 432. sz. NSZK-beli közrebocsátási irat (3 267 078. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás) szerint ketoximmal blokkolt NCO-előpolimert összekevernek szobahőmérséklet és nedvesség hatására kikeményedő poliketiminokkal (azaz ketonokkal blokkolt poliaminokkal). Az 1 085 454. sz. brit szabadalmi leírásban ketoximmal blokkolt NCO-előpolimerekből és alifás diaminokból álló rendszert ismertetnek kopásálló bevonatok előállítására, illetve bőr, fa impregnálására.

Bár a leírt reaktív rendszerek alkalmazása bevonatok készítéséhez általánosságban ismert, velűrbőr utánzatok előállításáról nem esik említés, és a velűrbőr utánzatok előállításának különleges körülményei, előfeltételei sem ismeretes.

Oldószermentes bevonatok előállítása esetén hőre lágyuló műanyagból álló fóliát tesznek a mintázott hordozóra; melegítéskor a fólia anyaga megpuhul, a matrica mélyedéseibe befolyik, lehüléskor megdermed, és a levett fólia felülete a matrica negatívját rögzíti.

Az ilyen matricákkal leggyakrabban az erezett bőr mintázatát utánozzák, de lehetséges egyéb minta, például a textíliák felületi szerkezetének megfelelő mintázás is. A velűrbőr utánzatok előállítása azonban nehézségekbe ütközik. Valódi velűrbőrrel vagy pelyhesített velűrszerű anyagról levett matricákra jellemzőek a különösen szűk és mély bemélyedések, amelyek a velűrbőr hosszú szárait és rostjait reprodukálják. A 3 533 895. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint oldható, hőre lágyuló poliuretán-elasztomerekből készített fóliát magas hőmérsékleten és nagy nyomáson szilikonmatricába nyomnak. A terméket csak lehülés után szabad levenni a matricáról, és bolyhos része az első 1—2 napon át nyomásra és oldószerre igen érzékeny. Ezért a műbőr utókezelésével is kísérleteztek. A 7141380. sz. NSZK-beli használati minta bejelentés szerint az oldható poliuretánbőrt polimer izocianát híg oldatával bepermetezik, 80°C-on szárítják, majd 3 napig szobahőmérsékleten állni hagyják. Ez az eljárás hosszadalmas, bonyolult és az oldószerek alkalmazása miatt környezetvédelmi szempontból sem kedvező.

A matricák előállítása, fordítós bevonatképző eljárásban történő alkalmazása önmagában ismert (3 369 949., 3 655 497. és 4 124 428. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások, 1 933 255. sz. NSZK-beli közrebocsátási irat). Az eljárások egyik nehézsége azonban az, hogy nagymolekulájú, hőre lágyuló műanyag nem képes teljesen behatolni a matricák szűk bemélyedéseibe. Alacsony viszkozitású polimer-oldatok alkalmazása esetén a behatolás kielégítő ugyan, de az oldószer elpárologtatása során hibahelek keletkeznek, amelyek a velűr jelleg látzatát rontják. A viszkozitás növekedése közben egyidejűleg lezajló filmképződés során a hibák maradandóvá válnak.

Nem-blokkolt poliuretán-rendszerek alkalmazása során — szélsőségesen nagy szilárdanyag-tartalom, például 67 t% szilárdanyag-tartalom esetén sem — sikerült jobb eredményt elérni; a bolyhos rész nem alakul ki, és a poliuretán-velűr csak nehezen vehető ki a matricából. Nyilvánvalóan egyrészt a poliuretán nem hatol be eléggé a finom kapillárisokba, másrészt a matricáról való levételkor a finom velűrrostok és -szálak a matricához tapadnak, letörnek

Ezen eredmények ismeretében azt kellett feltételezni, hogy blokkolt kiindulási anyagokból álló, nagy szilárdanyagtartalmú reaktív rendszerek esetén a matricából való kivétel hasonló problémákat okoz. Meglepő módon azonban azt tapasztaltuk, hogy az alkalmazni kívánt poliuretán rendszer helyes kiválasztása esetén a fenti hátrányok kiküszöbölhetők. A találmány szerint olyan blokkolt poliuretán-rendszert választunk, amely csak hő hatására keményedik ki poliuretán-karbamiddá, és amely további melegítés után előnyösen térhálósított, oldószerrel szemben ellenálló bevonatot ad. Az ilyen rendszer a találmány szerinti eljárás paramétereinek betartása esetén a matrica legfinomabb részleteit képesek visszaadni, ugyanakkor a poliuretán képződése után az anyag simán választható le a matricáról. Emellett a találmány szerint készített velúr utánzat fonákja is egyenletes. Az említett paraméterek (lásd lejjebb) betartása azonban fontos: azonos összetételű bevonó paszta alkalmazása esetén, de eltérő hőmérséklet és reakcióidő mellett — például ha a bevonatot a 30–80°C-on történő hőntartás helyett mindjárt 170°C-ra melegítenénk — inhomogén, hólyagos, rücskös felületű bevonatot kapunk.

A találmány tárgya tehát eljárás poliuretán alapú velúrbőr utánzatok előállítására oly módon, hogy a bevonatképző pasztát a velúrbőr utánzat vagy velúrszerű anyag felületének negatívjaként kiképzett matricára viszünk, a bevonatot hőkezeléssel megszilárdítjuk és a megszilárdított réteget a matricáról leválasztjuk, majd adott esetben textília hordozóra kasírozunk. A találmány szerinti eljárásra jellemző, hogy

a) bevonó pasztaként blokkolt NCO-előpolimerből és poliaminból vagy NCO-előpolimerből és alkálifém-halogenid aromás poliaminnal képződött komplexéből álló, csak hő hatására poliuretán-karbamiddá kikeményedő, adott esetben legfeljebb 40 t%-os, előnyösen 30 t%-nál kevesebb oldószert tartalmazó, szobahőmérsékleten legfeljebb 100 000 mPa-s viszkozitású kétkomponenses rendszert viszünk a matricára,

b) a bevonat 30°C és 80°C közötti hőmérsékletre melegítjük és a viszkozitás legfeljebb 30 000 mPa-s értékű minimumának eléréseig ezen a hőfokon tartjuk, majd

c) a bevonatot 90°C feletti hőmérsékletre melegítve poliuretánná alakítjuk.

Különösen alkalmasak az olyan poliuretán-rendszerek, amelyek az alábbi követelményeknek felelnek meg:

1.) A bevonó paszta szobahőmérsékleten (mintegy 17–25°C-on) meghatározott viszkozitása legfeljebb 100 000 mPa-s, előnyösen 5000–70 000 mPa-s legyen,

2.) megmelegítéskor a paszta viszkozitásának minimuma 30°C és 80°C közé essék, és a minimális viszkozitás legfeljebb 30 000, előnyösen 15 000 mPa-s-nál kisebb, célszerűen 100 és 10 000 mPa-s közötti érték legyen;

3.) a bevonó paszta minél kevesebb oldószert tartalmazzon; az oldószert mennyisége lehetőleg a 30 t%-ot ne haladja meg, előnyösen 25 t%-nál, különösen előnyösen 15 t%-nál kisebb érték legyen. Nagyobb viszkozitású kiindulási anyagok, így például alifás diizocianátokból felépülő NCO-előpolimerek esetén az oldószert mennyisége nagyobb, pl. 40 t% is lehet;

4.) a fent részletezett minimumra jellemző hőmérsékleten a bevonó rendszerben térhálósító folyamatok még ne menjenek végbe észrevehető mértékben.

A végső térhálósodás 90°C feletti hőfokon, előnyösen 100–180°C-on, különösen előnyösen 100–150°C-on zajlik le; az alifás poliizocianát-alapú rendszerek térhálósodási hőmérséklete — kisebb reaktivitásuk miatt — 150–180°C körüli, 5 percnél kisebb reakcióidő mellett.

A találmány szerinti legalább 60–70 t%-os, előnyösen 75 t%-nál több, célszerűen 85 t%-os vagy annál több szilárd anyagot tartalmazó, csak 90°C feletti hőmérsékleten térhálósodó, meghatározott viszkozitási viselkedéssel rendelkező poliuretán-rendszerek módot nyújtanak velúrbőr jellegű matricák kiváló formahűséggel történő leképezésére és nagyértékű velúrbőr utánzat előállítására.

A találmány értelmében az alábbiak szerint járunk el. A bevonó pasztát szobahőmérsékleten szokásos kenőberendezéssel felvisszük a matricára. (A matrica például a 4 124 428. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint készülhet oly módon, hogy katalizátorral már ellátott szilikonkaucsukot kicentrírozott acélhengerben centrifugálunk; az acélhenger belseje nylonnal van bevonva, és a nylon felületére előzetesen pl. elektrosztatikus módszerrel pelyhesített rostokat vittünk fel. A polimerizáló szilikonkaucsuk a finom rostok szerkezetét, mintáját tökéletesen leformázza.)

A bevont matricát hőszugárzóval besugározva vagy a bevonatok készítményéhez használatos fűtött alagúton átjuttatva, a bevonó pasztát arra a hőfokra melegítjük, amelyen — még térhálósodás nélkül — viszkozitás-minimuma van. Ezt követően, például magasabb hőmérsékletű alagút alkalmazásával a matricát a paszta kikeményedési hőmérsékletére melegítjük.

A bevonás, előhőkezelés, majd az oldószert eltávolításával járó térhálósítás műveletei többszörösen is elvégezhetők, így nagyobb négyzetméter-tömegű termék állítható elő. Lehűlés után a kész bevonatot leveszük a matricáról, adott esetben utókezeléssel a termék külalakját és tulajdonságait még némi meg korrigálhatjuk.

A találmány szerint támasztott követelményeknek például az alábbi bevonó rendszerek tesznek eleget:

1. A szokásos blokkoló anyagokkal blokkolt NCO-előpolimerek, amelyek poliaminokkal, így 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexil-

-metánnal térhálósíthatók. Az előpolimer mint egy 0—40 t% oldószert tartalmazhat; az oldószertartalmú polimer jobban terül. Ha az ilyen előpolimerrel készített bevonatot 100°C fölé, előnyösen 140°C fölé melegítjük, a blokkoló hatás néhány percen belül megszűnik, és a bevonat kikeményedik.

2. NCO-előpolimerekből és valamilyen alkálifém-halogenid aromás poliaminokkal képzett komplexéből (például a 3 755 261. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban leírt 4,4'-diamino-difenil-metán. NaCl komplexből) álló keverékek. Mintegy 120°C-on a komplex nátrium-kloridra és szabad aminra bomlik, és a felszabadult amin az NCO-előpolimer izocianátcsoportjaival reakcióba lép. Ezek a rendszerek is tartalmazhatnak — a viszkozitás beállítása céljából — bizonyos mennyiségű oldószert.

A találmány szerinti eljárásban az 1. pont alatt említett bevonópasztákat részecsítjük előnyben. Különösen alkalmasnak az olyan kétkomponenses, hőre keményedő rendszereket találtuk, amelyek az alábbi lényeges komponenseket tartalmazzák:

A) átlagban 2—4, előnyösen 2 vagy 3 ketoximmal blokkolt aromás NCO-csoportot tartalmazó, átlagban 1000—15 000, előnyösen 2000—8000 molekulatömegű előpolimerizátum,

B) valamely (I) általános képletű térhálósító — az (I) általános képletben R^1, R^2, R^3 és R^4 függetlenül egymástól hidrogénatomot vagy 1—3 szénatomos alkilcsoportot jelent azzal a megkötéssel, hogy $R^1=R^2=R^3=R^4$ =hidrogénatom esetén a diamín legalább 75%-át a cisz, cisz-izomer képezi —

valamint adott esetben

C) pigmentek, töltőanyagok, hajtóanyagok és további, ismert adalékanyagok.

A blokkolt NCO-csoportok és az NH_2 -csoportok ekvivalens aránya 1,35:1 és 0,95:1 közötti, előnyösen 1,25:1 és 1:1 közötti érték.

Az A)-val jelzett NCO-előpolimerizátum készítéséhez előnyösen a 3 984 607. és a 4 035 213. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásokban, valamint a 2 402 840. sz. NSZK-beli közrebecsátási iratban, illetve a 2 557 387. sz. NSZK-beli közzétételi iratban részletesen leírt aromás poliizocianátok jöhetnek számításba. Előnyben részesítjük a 2,4'-, illetve 4,4'-diizocianato-difenil-metánt, az izomer tolulén-diizocianátokat, különösen azonban a felsoroltak keverékeit. Alkalmazhatunk továbbá alifás vagy cikloalifás diizocianátokat, például hexametilén-diizocianátot, diciklohexil-metán-4,4'-diizocianátot és izoforon-diizocianátot (IPDI)

Az NCO-előpolimerizátumok előállításához másik reakciókomponensként szükséges hidroxilvegyületek 2—8, előnyösen 2 vagy 3 hidroxilcsoportot tartalmaznak, molekulá-

tömegük 500—10 000, előnyösen 1000—6000. Ezeket a polihidroxivegyületeket a fent megadott szabadalmi leírások szintén nagy részletességgel tárgyalják.

Reakciópartnerenként előnyben részesítjük az átlagban 2 vagy 3 hidroxilcsoportot és adott esetben polietilén-oxid-egységeket tartalmazó propilén-oxid-étereket, továbbá a 2 vagy 3 terminális hidroxilcsoportot tartalmazó, 60°C alatti olvadáspontú, 1000—6000 átlag molekulatömegű hidroxipoliésztereket.

Különösen előnyösek az említett hidroxipoliéterek és az adipinsavnak hexán-1,6-diollal és neopentil-glikollal alkotott, 1000—3000 átlag molekulatömegű hidroxipoliésztereknek elegyei.

Az NCO-előpolimerizátumok előállításához járulékosan adott esetben kismolekulájú, kb. 300 alatti móltömegű polioloikat is alkalmazhatunk. Ezek a vegyületek lánchoszszabítóként ismertek, közülük a bután-1,4-diolt, a bisz(2-hidroxi-etil)-metil-amint és a trimetilol-propánt előnyben részesítjük.

Az NCO-előpolimerizátumokat ismert módon úgy állítjuk elő, hogy az említett polihidroxivegyületeket feleslegben alkalmazott aromás és/vagy (ciklo)alifás poliizocianátokkal, előnyösen diizocianátokkal mintegy 70—110°C-on reagáltatjuk. Az NCO/OH arányt általában 1:1—6,0:1, előnyösen 1,7:1—2,5:1 értékre állítjuk be. Az NCO-előpolimerizátum reakciókészségét blokkoló anyagként például a hidroxil-amin és valamely keton, például aceton, metil-etil-keton, dietil-keton, ciklohexanon, acetofenon és benzofenon ketoximjai alkalmazhatók. Előnyös blokkoló a metil-etil-ketoxim (butanon-oxim).

A blokkolt előpolimert úgy alakítjuk ki, hogy az NCO-előpolimerizátumot az ekvivalens mennyiségű ketoximmal emelt hőmérsékleten, például 70—100°C-on az összes NCO-csoport átalakulásáig reagáltatjuk.

Kevésbé előnyösen ugyan, de alkalmazhatunk egyéb általánosan használatos blokkoló komponenseket is járulékosan vagy önmagukban, például fenolt, kaprolaktámtot vagy malonésztet. Felhasználhatunk részben blokkolt NCO-előpolimerizátumot is, azaz olyant, amelyben nem az összes szabad NCO-csoport blokkolt, hanem csak mintegy 75%-nyi, előnyösen azonban >90%-nyi.

A blokkolt NCO-előpolimerizátumot az optimális feldolgozási viszkozitás (szobahőmérsékleten 5000—70 000 mPa.s) beállítása céljából kisebb mennyiségű szerves oldószerezrel keverhetjük el. Tekintettel arra, hogy az NCO-csoportok blokkolt állapotban vannak, az oldószernek nem kell feltétlenül NCO-csoportokkal szemben közömbösnek lennie. Megfelelő oldószerek például izopropanol, etilén-glikol-monometil-, illetve -monometil-éter, valamint azok ecetsav-észterei, továbbá metil-etil-keton, ciklohexanon, butil-acetát és dimetil-formamid.

A blokkolt előpolimerizátumot valamilyen B) jelű térhálósító komponenssel hozzuk össz-

sze. Térhálósítóként előnyösen 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexil-metánt alkalmazunk. Ez az alifás amin szobahőmérsékleten folyékony, tenziója igen alacsony, felhasználásával kiváló minőségű, száraz tapintású velűrbőrt készíthetünk, amelynek bársonyos oldala, azaz színoldala igen kopásálló.

Alkalmas térhálósítók továbbá a megfelelő homológ 3,3'-dietyl-, -dipropil-, -diizopropil-származékok, a 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrametil-diciklohexil-metán és a homológ tetraetil-származék, valamint 4,4'-diamino-3,5'-dimetil-3'5'-dietyl-diciklohexil-metán, valamint az olyan egyéb alifás vagy cikloalifás aminok, amelyeknek a tenziója kisebb, mint az 1,6-hexán-diaminé.

A blokkolt NCO-előpolimerizátumot és a diamin típusú térhálósítót általában ekvimoláris arányban keverjük egymással, bár egyes alkalmazási területeken a nem teljes térhálósítás is előnyös lehet. Ezért a blokkolt-NCO:NH₂ arány általában 1,35:1 és 0,95:1 közötti, előnyösen 1,25:1 és 1:1 közötti érték.

Felhasználásra kész bevonó paszták előállításához a hőre kikeményedő keverékhez ismert adalékokat is adhatunk, például: pigmentek, fényvédő anyagok, előnyösen UV-stabilizátorok, fenol bázisú antioxidánsok, terc-amin bázisú stabilizátorok, töltőanyagok, 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-származékok, hajtóanyagok, a paszta terülését javító anyagok, például szilikonolaj vagy reakcióképes szer- ves csoportokat tartalmazó poli(dimetil-sziloxán).

A hőre keményedő reaktív bevonó pasztákból a fordítós eljárásokhoz használatos bármely bevonó géppel lehet bevonatot készíteni.

A találmányt az alábbi példákkal részletesebben ismertetjük.

1. példa

a) A blokkolt NCO-előpolimerizátum előállítás

2000 g trimetilol-propán/propilén-oxid bázisú, 6000 relatív molekulatömegű poliétert,
1000 g propilén-glikol/propilén-oxid bázisú, 1000 relatív molekulatömegű lineáris poliétert,
1450 g adipinsav 1,6-hexándiollal és neopentil-glikollal képzett 1700 relatív molekulatömegű lineáris poliészterét és
22,5 g bután-1,4-diolt
1125 g 4,4'-diizocianáto-difenil-metánnal és
174 g 2,4-diizocianáto-toluollal
80–90°C-on kb. 3 órán át reagáltatunk, míg az NCO-tartalom a számított értéknél (4,26 t%-nál) valamennyivel kisebb nem lesz (az NCO-tartalmat IR színképes gyorsel- méréssel követjük). Utána 60–70°C-on gyorsan 496 g butanon-oximot és 696 g etilenglikol-monometil-éter-acetátot adunk az elegy- hez keverés közben. 20 perc elteltével az IR színképen NCO már nem mutatható ki. A blok-

kolt NCO-előpolimerizátum szintelen tiszta folyadék, viszkozitása szobahőmérsékleten 40 000 mPa.s. Meghatározható, rejtett NCO-tartalma 3,3%, NCO-ekvivalense tehát 1280.

b) A találmány szerinti eljárás

Az előpolimerizátum 1280 g-ját 119 g (az az ekvimoláris mennyiségű) 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexil-metánnal összekeverjük. Ezenkívül 10 tömegrész (az össztömegre vonatkoztatva) pigment-előkeveréket (kereskedelmi termék) és 1 tömegrész szilikonolaj- [poli(metil-sziloxán)], „Silikonöl MH15” gyártja: Bayer, Leverkusen) adunk az elegy- hez. A felhasználásra kész paszta viszkozi- tása szobahőmérsékleten kb. 40 000 mPa.s.

A bevonó paszta késes kenőgéppel 200 g/m² mennyiségben a 4 124 428. sz. ame- rikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint előállított matricára visszük. (A mat- rica készítésére a leíró részben már kitér- tünk.) A bevont matricát mintegy 9 m.perc⁻¹ sebességgel 9 m hosszú, 80°C léghőmérsék- letű fűtött alagúton át vezetjük. Utána má- sik fűtött alagút következik, amely 18 m hos- szú, hőmérséklete 170°C. Ezen az alagúton a matrica szintén 9 m.perc⁻¹ sebességgel ha- lad át. Lehűlés után a bevonatot levesszük a matricáról, majd fonákját egyik oldalon felérdesített 190 g/m² négyzetmétertömegű pamutszövettel vagy poliészter-pamut ala- pú keverékszövettel ragasztjuk össze. A ka- sírozás a bevonat sima oldalát és a szövet fel- nem érdesített oldalát egyesíti.

A velűrbőrszerű hatást kefével végzett felületkezeléssel még fokozhatjuk. Ismert ki- készítési eljárásokkal a velűrt stabilizálhat- juk, használati tulajdonságait javíthatjuk. A termék például a cipőgyártásban vagy ru- házati célokra alkalmazható. A termék egyik előnyös tulajdonsága a vízgőzáteresztő ké- pessége: 0,5–1,5 mg/cm².óra (IUP 15 sze- rint mérve).

2. példa

Az 1. példa szerinti bevonó pasztát felvisz- szük a matricára, és a matricát 5 m.perc⁻¹ sebességgel 18 m hosszú szárító csatornán vezetjük át. A csatorna mentén a hőfok foko- zatosan 40°C-ról 160°C-ig növekszik. A szá- rító csatorna első részében a bevonó paszta viszkozitása eléri a minimális értéket, a csa- torna második részében lezajlik a térhálóso- dás. Lehűlés után a matricát eltávolítjuk. A velűrszerű felülettel rendelkező poliuretán- film sima oldalát szokásos oldószeres ragasz- tóval sima, nem érdesített pamut-, poliészter- pamut- vagy poliészterszövettel ragasztjuk össze.

A kapott velűrszerű anyag például bútor- szövetek előállításához használható fel.

3. példa

Az előpolimer előállítása

2 mól 2,4-toluilén-diizocianát és 1 mól po- li(tetrametilén-glikol-éter) elegyét 3 órán át 80°C-on tartjuk.

A térhálósító előállítás

250 g 4,4'-metilén-dianilin 1000 ml metanollal készített oldatához 50°C-on 50 g nátrium-klorid 250 ml vízzel készített, szintén 50°C-os oldatát adjuk. Az elegyet 25°C-ra hűtjük, mire az alkálifémsó-amin-komplex kristályosan kiválik. A kristályokat szűrjük, és összesen 500 ml 80 térfogat%-os vizes metanollal háromszor mossuk.

200 g előpolimerhez 31,4 g NaCl-amin-komplexet adunk. A kapott pasztát az 1. példában leírt módon matricára visszük, és a bevont matricát a 2. példa szerinti szárító csatornán vezetjük át azzal a különbséggel, hogy a csatorna második szakaszának hőfoka 140°C.

A lehűlt bevonatot levesszük és az 1. példában leírt módon textiliával ragasztjuk össze.

Az 1. ábra a példákban alkalmazott bevonó paszták viszkozitását mutatja a hőmérséklet függvényében. A folytonos vonal az 1. és 2. példa szerinti bevonó paszta viszkozitását mutatja, míg a szaggatott vonal a 3. példában alkalmazott (a 3 755 261. sz. amerikai egyesült államokbeli szabalmi leírásban leírt) pasztára vonatkozik.

4. példa

Az 1. példában leírt módon NCO-előpolimerizátumot készítünk azzal az eltéréssel, hogy blokkoló komponensként a butanon-oxim helyett 655 g kaprolaktámot alkalmazunk. Ezt követően azonnal 645 g etilén-glikol-monometil-éter-acetátot keverünk az elegyhez 70°C-on. 30 perc elteltével NCO már nem mutatható ki (IR). A blokkolt előpolimer fehér, zavaros folyadék, 20°C-on mért viszkozitása 50 000 mPa·s, meghatározható, rejtett NCO-tartalma 3,2%, NCO-ekvivalense tehát 1310. Az előpolimerizátumot az 1. példa szerint dolgozzuk fel.

Feldolgozás előtt a fehér-zavaros, inhomogén terméket 40–50°C-os melegítéssel homogenizálni kell.

A pasztát matricára visszük (200 g/m²), és a matricát az első fűtött alagúton (léghőmérséklet 90°C), majd a másik fűtött alagúton (léghőmérséklet 190°C) 7 m·perc⁻¹ szalagssebességgel átvezetjük. A továbbiakban az 1. példa szerint járunk el.

A 4. példa szerint előállított termék hasonlít az 1. példa szerinti termékhez. Az alkoholos oldatokkal (például tömény szeszes ital) szembeni ellenállóképessége eléggé jó.

5. példa

Az 1. példa szerint NCO-előpolimerizátumot készítünk azzal az eltéréssel, hogy blokkoló komponensként butanon-oxim helyett 1005 g malonsav-dietil-észtert alkalmazunk. Az észter adagolása után azonnal 675 g etilén-glikol-monometil-éter-acetátot adunk az elegyhez 70°C-on. Harminc perc elteltével IR-színképelemzéssel NCO már nem mutatható ki. A blokkolt NCO-előpolimerizátum színtelen, tiszta folyadék, viszkozitása 20°C-

on 43 000 mPa·s, meghatározható rejtett NCO-tartalma 3,0% (NCO-ekvivalens 1400). Az előpolimerizátumot az 1. példa szerint dolgozzuk fel.

A kapott bevonat homogenitás szempontjából hasonlít az 1. példa szerint kapott anyaghoz, a velűrszerű felület azonban kissé puhább és kellemesebb. A kopásállóság és a karcosításokkal szembeni tartósság viszont kissé rosszabb.

A tömény szeszes italokkal szembeni ellenállóképesség jó; a velúr oldásereiben, így metil-etil-ketonban nem oldódik.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás poliuretán alapú, lapszerű velűrbőr utánzatok előállítására oly módon, hogy a velűrbőr utánzat vagy velűrszerű anyag felületének negatívjaként kiképzett matricára bevonó pasztát viszünk, a bevonatot hőkezeléssel kikeményítjük és a kikeményített réteget a matricáról leválasztjuk, *azzal jellemezve*, hogy

a) bevonó pasztaként blokkolt NCO-előpolimerből és poliaminból vagy NCO-előpolimer és alkálifém-halogenidek aromás poliaminnal képzett komplexéből álló, hő hatására poliuretán-karbamidra kikeményedő, adott esetben pigmentekből, töltőanyagokból, hajtóanyagból és egyéb ismert adalékból álló, valamint legfeljebb 40 t% oldószert tartalmazó szobahőmérsékleten legfeljebb 100 000 mPa·s viszkozitású kétkomponenses kötőanyagrendszerrel viszünk a matricára,

b) a bevonatot 30°C és 80°C közötti hőmérsékletre melegítjük és a viszkozitás legfeljebb 30 000 mPa·s értékű minimumának eléréseig ezen a hőfokon tartjuk, majd

c) a bevonatot 90°C feletti hőmérsékletre melegítve poliuretánra alakítjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan bevonó pasztát alkalmazunk, amely

A) komponensként átlagban 2–4, ketoxim-mal blokkolt aromás NCO-csoportot tartalmazó, átlag 1000–15000 relatív molekúlátömegű előpolimerizátumból,

B) komponensként (I) általános képletű térhálósítóból

— az (I) általános képletben

R^1, R^2, R^3 és R^4 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–3 szénatomos alkilcsoport, *azzal a megszorítással*, hogy $R^1=R^2=R^3=R^4$ =hidrogénatom esetén a diamin legalább 75%-át a cisz, cisz-izomer képezi —

60 miközben a két komponens NCO/NH₂ aránya 1,35:1 és 0,95:1 közötti, előnyösen 1,25:1 és 1:1 közötti érték, és

C) pigmentből, töltőanyagokból, hajtóanyagból és egyéb ismert adalékból áll.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 2 vagy 3 hidroxilcsoportot

11

tartalmazó, 1000—6000 molekulatömegű poliészterből és/vagy 2 vagy 3 hidroxilcsoportot tartalmazó, 500—10 000 molekulatömegű poliéterből előállított A) komponenst alkalmazunk.

4. A 2. vagy 3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy B)

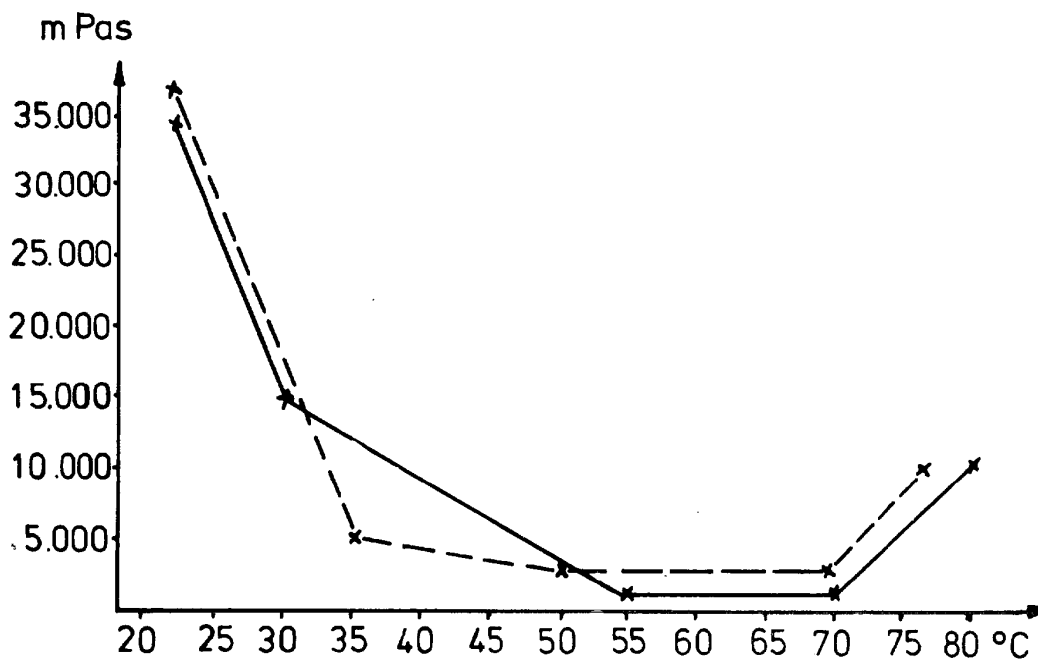
12

komponensként 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciklohexil-metánt alkalmazunk.

5. Az 1—4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legfeljebb 30 t% oldószert tartalmazó bevonó pasztát alkalmazunk.

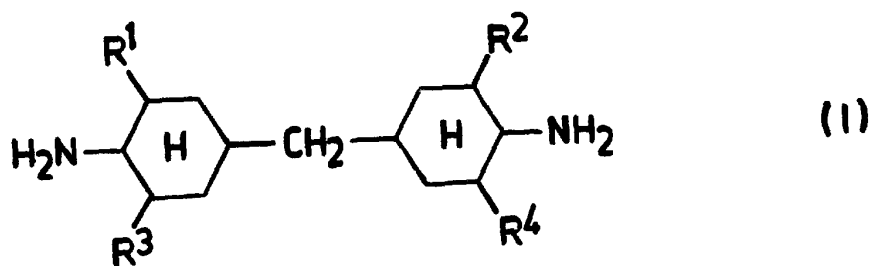
2 lap rajz

Int.Cl₄ D 06 N 31/02, D 06 N 31/24,
D 06 F 1/642, C 08 C 71/04



1. ábra

Int.Cl. D 06 N 31/02, D 06 N 31/24,
D 06 F 1/642, C 08 C 71/04



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető

№ 6129. Nyomdaipari vállalat, Ungvár