



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205260

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 22 06 79
/21/ /PV 4316-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 L 75/04
B 32 B 27/40

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 15 11 82

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK PAVEL ing., TOMÁŠEK MIROSLAV ing., GOTTWALDOV,
KUBÁTOVÁ JARMILA ing., FRYŠTÁK, KARÁSEK OTAKAR ing.
a HLUŠTÍK KAREL ing., GOTTWALDOV

(54) Měkký plošný porézni materiál se zlepšenou odolností proti cyklickému namáhání ohybem a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká měkkého plošného porézniho materiálu, připraveného z elastomerní hmoty, popřípadě kombinovaného s vláknitou hmotou a způsobu výroby tohoto materiálu.

Syntetické plošné materiály, které jsou používány jako náhrada přírodní kůže, jsou nejčastěji představovány polymerní elastomerní hmotou popřípadě kombinovanou s vláknitým materiálem. Pro dosažení hygienických vlastností je polymerní hmota v průběhu procesu výroby převedena do porézni formy. Nachází pak použití jako samonosný polymerní film, kterému pigmentovaná krycí vrstva dává nepropustnost pro kapalnou vodu a vhodné organoleptické vlastnosti. Pro omezení tažnosti je porézni polymerní hmota jako krycí vrstva spojena s přiléhající textilní tkanou nebo netkanou vrstvou. Tato textilní vrstva je pro zlepšení ohybových vlastností propojena polymerním pojivem, s výhodou rovněž v nespojitě formě.

Jako porézni polymerní hmoty je nejčastěji používáno polyéterových a polyesterových lineárních nebo téměř lineárních polyuretanů nebo polyuretanmočovín, pro impregnaci pak i vodné disperze kopolymeru butadien-akrylonitrilstyren. Do nespojitě porézni formy jsou v procesu výroby převáděny koagulací ve směsi rozpouštědlo-voda nebo odpařením disperzního prostředí, eventuálně po předchozí termokoagulaci a vulkanizaci.

Tyto materiály lze využít v mnoha odvětvích spotřebního průmyslu, oděvnictví, galanterii, nejčastější je však jejich uplatnění v podobě svrškového materiálu pro výrobu obuvi. Na takový materiál jsou kladeny vysoké požadavky, jak ze strany zpracovatele, tak ze strany uživatele výrobků vyrobených z těchto materiálů.

Jednou z nejpožadovanějších vlastností syntetických usní nahrazujících přírodní kůži je měkkost, poddažnost materiálu, která se pozitivně projevuje v komfortnosti nošené obuvi

i ostatních výrobků. Výrazná měkkost materiálu však nesmí být dosahována na úkor zhoršení ostatních vlastností, z nichž především ohybové mají prvořadou důležitost.

Je totiž obecnou zkušeností, že zlepšení jedné vlastnosti, například pevnostních parametrů, vede ke zhoršení jiné vlastnosti, například odolnosti proti mnohonásobnému Bally-ohybu.

Z tohoto důvodu použití zvláště měkkých vlákenných substrátů a polymerních hmot pro jejich nevyhovující pevnostní parametry není vhodné. Naopak využití hutných vlákenných substrátů a tvrdých polymerních hmot sice zajišťuje požadované pevnostní parametry, tyto materiály však nemají vyhovující ohybové vlastnosti.

V oblasti vlákenných surovin existuje cesta, jak dospět k výrobku měkkému, majícímu ohybové a pevnostní parametry na požadované úrovni. Je to například použití vláken typu ostrůvky v moři nebo jádro-plášť. Výroba těchto vláken je však velmi nákladná, technologicky velmi náročná, zavádí rovněž řadu komplikací do následujícího technologického procesu.

Ve fázi zpracování vláknitého substrátu do podoby kůži podobnému materiálu existují možnosti, jak ovlivnit vlastnosti výsledného výrobku. Je to impregnace polymeru o různém modulu nebo roztoky nebo disperze o různém obsahu polymeru. Praktický výsledek těchto způsobů je však velmi omezen. Impregnace roztoky nebo disperze o nízkém obsahu polymeru je doprovázena právě výrazným zhoršením odolnosti vůči opakovanému ohybu Bally, výrazná změna modulu výchozího polymeru je spojena se změnou tepelné odolnosti polymeru. Při výrobě polymerních usní bez textilní vrstvy nebo při výrobě krycích polymerních porézních nánosů je možno vlastnosti polymerní hmoty regulovat výběrem polymeračních složek, u polyuretanu zejména volbou polyeterů nebo polyesterů, diizokyanátů a prodlužovačů. Řadu vlastností, včetně například rychlosti koagulace je možno regulovat přidávkou vhodného modifikačního polymeru nejčastěji vinylického. Jsou známy také postupy, které ke zlepšení některých vlastností využívají směsí elastomerních látek skládajících se z polyuretanového elastomeru a kopolymeru odvozeného od vinylových nebo akrylových monomerů a látek obecného vzorce $XCH = CYX$, kde alespoň jeden ze substituentů X nebo Y je akrylová skupina nebo její derivát a zbývající substituenty je možno vybrat ze skupin $-H$, $-CH_3$, $-C_6H_5$, $-CN$, $-CONH_2$, $-COOR$, za eventuálního přídavku polymerů alifatických monomerů.

Tuhost, mechanickou odolnost je možno usměrňovat přidávkou anorganických nebo organických plniv například sazí, solí.

Podle některých postupů přídavek vyšších alkoholů nebo vyšších mastných kyselin umožňuje regulovat rychlost srážení roztoků polyuretanu při přípravě porézních struktur.

Nevýhodou těchto ltek je, že přecházejí do koagulačních lázní, některé z nich zhoršují kvalitu mikroporézní struktury a její fyzikálně-mechanické vlastnosti a dále pak v procesu praktického užití migrují na povrch útvaru, čímž zhoršují kvalitu povrchových úprav.

Modifikační polymery typu polyvinylchloridu nebo výše uvedených kopolymerů vinylového nebo akrylového typu plošný útvar však ztužují a zhoršují jeho odolnost proti mnohonásobnému ohybu Bally za normálních i nízkých teplot. Přitom tento parametr je pro užité vlastnosti plošných ohebných útvarů jedním z rozhodujících.

Uvedené nevýhody v převážné míře odstraňuje měkký plošný porézní materiál a způsob jeho výroby podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že samonosná vrstva sestává ze směsi porézní polymerní elastomerní hmoty a modifikující látky, kterou je silikonový olej, nebo silikonový olej v kombinaci s polypropylenovým olejem ve vzájemném poměru 5:95 až 95:5 v množství 0,2 až 50 % vztaženo na hmotu elastomeru, přičemž struktura polymerní elastomerní hmoty může být prostoupena vláknitou hmotou a že roztok nebo disperze elastomerní hmoty se smísí s modifikační látkou v poměru 1:0,005 až 1:0,5 hmotnostních dílů, vztaženo

na sušinu elastomerní hmoty, vzniklá směs se nanáší na dočasnou podložku nebo se touto směsí pojí, nebo pojí a nanáší vláknitý útvar, směs polymerní hmoty a modifikační látky se pak v dalším stupni zpevní koagulací a/nebo odpařením těkavého prostředí.

Mechanismus působení silikonového oleje není přesně objasněn. Některé práce se snaží vysvětlit jeho působení v ovlivnění adheze pojivo - vlákno. Toto vysvětlení však není dostatečné. Právě z vynálezu vyplývá jeho "vnitřní mazací" účinek při přípravě samonosné jednovrstvé syntetické usně. Podle nejnovějších poznatků způsobují modifikační činidla botnání povrchové vrstvičky vlákna, která se podstatnou měrou podílí na fyzikálně-mechanických vlastnostech vlákna jako celku. Právě těmto jevům se přisuzuje nově zjištěný a prokázaný účinek vynálezu popsané směsi elastomerní hmoty a silikonového oleje popřípadě ve směsi s polypropylenovým olejem, která způsobuje výrazně zvýšení odolnosti proti cyklickému namáhání ohybem. Rozhodující pro "mazací účinek" se přitom jeví být jak množství modifikačního činidla, pouze však do určitého limitujícího obsahu, tak především chemická podobnost nebo afinita vlákna a modifikující látky a z toho vyplývající jeho schopnost pronikat do povrchové vrstvičky vlákna.

Elastomerním polymerem bývá nejčastěji polyuretan připravený reakcí polyeterového nebo polykaprolaktonového diolu s diizokyanátem s bifunkčním prodlužovadlem řetězce, jako jsou například hydrazin, etylendiamin nebo butylenglykol, ponejvíce v prostředí dimethylformamidu. Roztok tohoto polymeru může být modifikován přidavkem dalšího polymeru, z nichž polyvinylchlorid je nejčastěji používán. Pro dosažení vysoké hodnoty odolnosti proti opakovanému ohybu za nízkých teplot je však tento přídavek polyvinylchloridu méně vhodný. Zvláště pro pojení lze pak s výhodou využít vodních disperzí elastomerů, připravených kopolymerací butadienu, styrenu a derivátů kyseliny akrylové. Použitý vláknitý substrát nejčastěji netkaná vláknitá vrstva, může být vyrobena známými technologiemi, jako jsou jehlování a srážení, papírenským způsobem nebo spřádáním pod tryskou. Tkaná nebo pletená textilní vrstva může samotná nebo propojená polymerním pojivem vytvářet zpevňující kostru, popřípadě výztuž vrstveného materiálu. Polymerní směsi podle tohoto vynálezu je možno běžnými způsoby upravovat, zejména pigmentovat, stabilizovat a podobně.

Útvary je rovněž běžnou technikou možno dále upravovat, zejména opatřovat líc požadovaným desénem, pigmentovaným finišem zvyšujícím mechanickou odolnost, nepropustnost pro kapalnou vodu a podobně.

K bližšímu objasnění podstaty tohoto vynálezu jsou uvedeny následující příklady, které však jeho rozsah neomezují.

P ř í k l a d 1

Ze 20% roztoku lineární polyuretanmočoviny v dimethylformamidu připraveného reakcí polyetylenbutylenadipátu o mol. hmotnosti 1 800 a difenylmetandiizokyanátu a butylenglykolu jako prodlužovadlo řetězce byly připraveny dva typy roztoků podle následujících receptur:

A) 100 h.d. 20% roztoku polyuretanu v dimethylformamidu

15 h.d. směsi obsahující

- 15 h.d. koagulantu, 28% roztok
- 1,5 h.d. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. 20% roztok
- 1,0 h.d. syntetické tříslovin 50% roztok

15 h.d. batche obsahujícího

- 30 h.d. práškového pigmentu
- 10 h.d. hydrolytického stabilizátoru
- 10 h.d. UV-stabilizátoru
- 50 h.d. dimethylformamid-voda 1:1

B) mimo výše uvedených složek navíc
8 h.d. metylfenylsilikonový olej.

Směsi byly dále zpracovány stejným způsobem: nános 2,4 mm byl na dočasné podložce srážen v lázních dimetylformamid-voda s klesajícím obsahem dimetylformamidu, po zpevnění zbaven dimetylformamidu vybíráním a vysušen při 120 °C.

Při hodnocení zkouškou odolnosti proti mnohonásobnému ohybu na Bally-flexometru vykazoval vzorek A stupeň poškození 2/2, vzorek B stupeň 4/4 (stupnice 5 až 1, 5 nejlepší, hodnota líc/rub). Při hodnocení tuhosti počátečním modulem pružnosti E_0 stanoveném na přístroji Instron, vykazoval vzorek A hodnotu 8,6 MPa, vzorek B 6,4 MPa.

P ř í k l a d 2

Netkaná vláknitá vrstva připravená ze směsi vláken polypropylenu (30 %) a polyetylen-tereftalátu (70 %) jehlováním a srážením byla impregnována 12% roztokem polyuretanu připraveného reakcí polypropylenglykolu o mol. hmotnosti 1500, difenylmetandiizokyanátu a hydratinhydrátu jako prodlužovadla řetězce, v prvním případě bez přídavku silikonového oleje, v druhém případě s obsahem Si-oleje typu M-200 v množství 22 g/1 kg impregnačního roztoku. Koagulace byla provedena v lázni dimetylformamid-voda s obsahem 30 % dimetylformamidu po dobu 20 min., potom byl dimetylformamid z plošného útvaru odstraněn vypíráním, útvar vysušen při 120 °C, oboustranně obroušen a rozštípnut na dvě stejné poloviny. Při zkoušce odolnosti proti mnohonásobnému ohybu na Bally flexometru vykazovaly vzorky následující stupeň poškození:

	+ 23 °C		- 25 °C	
	100 kC	200 kC	25 kC	50 kC
standard	5/5	3/3	4-3/3	1/1
vzorek s přídavkem				
Si-oleje	5-5	5/5-4	5-4/5	3/3

Výrazné snížení tuhosti se projevilo na hodnotách počátečního modulu tuhosti takto:

	E_0 (MPa)
standard	16,1/11,3
vzorek s přídavkem	
Si-oleje	8,6/5,2

P ř í k l a d 3

Vláknitá vrstva, připravená postupem jako v bodě 2, ale ze směsi 40 % polyuretanu a 60 % polyetylen-tereftalátových vláken o objemové hmotnosti 200 kg/m³, byla impregnována směsí latexu karboxylovaného akrylonitrilbutadienového kopolymeru, koagulační pasty, vulkanizačního činidla, kaolinu jako plniva a alternativně s a bez přídavku metylsilikonového oleje podle receptur (hmot. díly):

složka	receptura	
	A	B
Latex	100	100
koagulační pasta	8,5	8,5
pigment. disp. 30%	1,5	1,5
vulkanizační pasta	0,5	0,5
silikonový olej	6	-

Po úpravě obsahu pojiva na 40 % odždímnutím byl termosensibilní latex zkoagulován teplem šokem při expozici 2 min. při teplotě 120 °C, potom byly z útvaru vypíráním odstraněny emulgační přísady a kopolymer převeden do konečné formy vulkanizací při teplotě 130 °C po dobu cca 30 min. Po finálních úpravách jako broušení, štípání, byly vzorky podrobeny hodnocení odolnosti proti cyklickému ohybu na Bally-flexometru při 23 °C.

	100 kC	150 kC
vzorek A	4/4	3/3
vzorek B	3-2/2	1/1

Mimo výrazné zlepšení odolnosti proti cyklickému namáhání vykazoval vzorek A i výrazné změkčení.

Příklad 4

Oboustranně počesaná textilie ze směsi vláken polyetylentereftalátu (65 %) a viskózy (35 %) byla na upraveném impregnačním zařízení impregnována a současně nánosována 6% roztokem polyesterového typu polyuretanu s obsahem 3,8 % silikonového oleje typu M-500 vztaženo na sušinu polyuretanu. Nánosovaný útvar byl v následujícím postupu zkoagulován ve 20% lázni dimethylformamidu, po zpevnění odstraněn dimethylformamid vypíráním a vysušen. Takto získaný materiál byl povrchově upraven polyuretanovou povrchovou úpravou z dočasné desénované separační podložky. Materiál je určen pro svršky holené obuvi a pro oděvní aplikace. Při hodnocení odolnosti proti cyklickému namáhání vykazoval materiál při 100 kC stupeň poškození 5/5-4. Stejným způsobem připravený materiál, kde však nebyl do impregnačního roztoku přidán Si-olej, vykazoval při Bally-testu stupeň poškození 4/3 při 100 kC.

Příklad 5

Netkaná vláknitá vrstva o složení 70 % polypropylenových a 30 % polyamidových vláken o objemové hmotnosti 300 kg/m³ byla zhotovena vpichováním, srážením a dodatečným zhutněním na lisovacím zařízení za tepla a vlhka. Polyuretan byl připraven reakcí 4,4'-difenylmetandilzokyanátu, polypropylenglykolu o střední molekulové hmotnosti 1 500 a hydrazinu v dimethylformamidu.

Roztok polyuretanu byl dále přídavkem pigmentu, stabilizátorů, dimethylformamidu a alternativně metylsilikonového oleje upraven na obsah sušiny polyuretanu 12 % a obsah Si-oleje 0, respektive 33 % vztaženo na sušinu polymeru. Výsledné viskozity roztoků byly 0,305, respektive 0,32 Pa.s/30 °C. Netkaná vláknitá vrstva byla takto upravenými roztoky impregnována na 30% obsah pojiva v sušině výsledného produktu. Další zpracování impregnované netkané vláknité vrstvy bylo shodné jako v příkladě 2. Získaná podkladová vrstva byla laminována do nánosů 1,2 mm 20% roztoku polyuretanu, připraveného z výše uvedených surovin, silikonový olej byl přidán v množství 0,2 % na hmotnost sušiny polyuretanu.

Koagulace proběhla v první fázi v parní atmosféře s 92 % relativní vlhkostí při teplotě 31 °C, ve druhém stupni v lázni s obsahem 30 % dimethylformamidu při teplotě 35 °C. Po odstranění dimethylformamidu a odsušení vlhkosti byl materiál povrchově upraven. Základní nános tvořila vrstva polyakrylátu nanášená stříkáním, následovala úprava desénováním, finální úprava byla provedena roztokovým typem polyesterového polyuretanu.

Při porovnání obou materiálů Bally-testem byly získány tyto výsledky:

	150 kC	200 kC
standard	4/3	3/1
materiál s přídavkem Si-oleje	5-4/5	4/4

P ř í k l a d 6

Vláknitá vrstva byla připravena a po úsek koagulace zpracována jako v příkladě 5. Po zpevnění koagulací byl materiál zbaven přebytečné vlhkosti odždínutím a na částečně odsušený povrch byl nanesen roztok polyuretanu připravený podle receptury B z příkladu 1. Následovala koagulace ve 40% lázni dimetylformamid-voda, vypírání dimetylformamidu a sušení. Spodní část podkladové vrstvy byla odštípnuta, horní s nánosem polyuretanu v mikroporézní formě byla povrchově upravena jako v příkladě 5. Materiál, při jehož přípravě bylo použito impregnačního roztoku s přídavkem Si-oleje, vykazoval při hodnocení na Bally-testu stupeň poškození 4/4 při 200 kC, standardní materiál při stejném namáhání 3/2. Měkkost vyjádřená počátečním modulem pružnosti E_0 byla u prvního vzorku 24/16,3 MPa, u druhého 38,2/31,8 MPa.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Měkký plošný porézní materiál se zvýšenou odolností proti opakovanému ohybu, sestávající ze samonosné vrstvy, která může být jedno nebo oboustranně povrchově upravena, vyznačený tím, že samonosná vrstva sestává ze směsi porézní polymerní elastomerní hmoty a modifikující látky, kterou je silikonový olej, nebo silikonový olej v kombinaci s polypropylenovým olejem ve vzájemném poměru 5:95 až 95:5, v množství 0,2 až 50 % vztaženo na hmotu elastomeru, přičemž struktura polymerní elastomerní hmoty může být prostoupěna vláknitou hmotou.

2. Měkký plošný porézní materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že směs polymerní elastomerní hmoty a modifikující látky, která je prostoupěna vláknitou hmotou, současně vytváří alespoň jednu povrchovou vrstvu.

3. Materiál podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že polymerní elastomerní hmotou je lineární nebo téměř lineární polyuretan nebo polyuretanmočovina připravená reakcí polyolu polyeterového nebo polyesterového typu, diizokyanátu a bifunkčního prodlužovadla řetězce, popřípadě ve směsi s polyvinylchloridem nebo kopolymer připravený polymerací alespoň dvou monomerů ze skupiny styren, butadien, derivát kyseliny akrylové, nebo směs těchto kopolymerů.

4. Materiál podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že silikonový olej je alkyl-, aryl-, popřípadě alkylaryl- polysiloxan, o viskozitě 0,01 až 20 Pa.s/25 °C.

5. Materiál podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že polypropylenový olej je směs homologů polypropylenů o počtu uhlíkových atomů v řetězci 6 až 90 a viskozitě 0,05 až 20 Pa.s/25 °C.

6. Materiál podle bodů 1 až 5, vyznačený tím, že obsaženou vláknitou hmotou je netkaný vláknitý útvar ze syntetických vláken nebo jejich směsi.

7. Způsob výroby materiálu podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že roztok nebo disperze elastomerní hmoty se smísí s modifikační látkou v poměru 1:0,005 až 1:0,5 hmotnostních dílů, vztaženo na sušinu elastomerní hmoty, vzniklá směs se nanáší na dočasnou podložku nebo se touto směsí pojí, nebo pojí a nanáší vláknitý útvar, směs polymerní hmoty a modifikující látky se pak v dalším stupni zpevní koagulací a/nebo odpařením těkavého prostředí.

8. Způsob výroby materiálu podle bodů 1 až 6, vyznačený tím, že směs polymerní elastomerní hmoty a modifikující látky se pojí a nanáší ve dvou oddělených stupních a nánosování se provádí po částečném nebo úplném zpevnění polymerní elastomerní hmoty.