



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.04.76 (P. 188692)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1980

Int. Cl.²

D06N 3/08

B32B 27/18

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Eugeniusz Wolański, Wiesław Olczyk, Wiesław Kalinowski, Alina Jaśko, Franciszek Jargus, Krystyna Ostrowska

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa; Zakłady Konfekcji i Sprzętu Technicznego „Gumownia”, Trzebinia-Siersz (Polska)

Sposób wytwarzania materiałów skóropodobnych z polimerów winylowych

1

Wynalazek dotyczy wytwarzania materiałów skóropodobnych a zwłaszcza sposób wytwarzania materiałów skóropodobnych o strukturze mikroporowatej metodą powlekania materiałów włóknistych polimerami winylowymi. Znane są sposoby otrzymywania materiałów skóropodobnych metodą powlekania bezpośredniego lub pośredniego materiałów włóknistych polimerami winylowymi. Powłoki nakładane są na tkaninę lub dzianinę w postaci półpłynnych past otrzymanych z chlorku poliwinylu i plastifikatorów z dodatkiem środków poroforowych. Powłoki te są w wysokich temperaturach utwardzane i spieniane. Otrzymane w ten sposób materiały skóropodobne są w dotyku tępe, są brudochłonne tj. łatwo zatrzymujące kurz, nie są odporne na ścieranie i zadrapania, oraz mają tendencję do wypacania plastifikatorów, które mogą powodować poplamienie lub uszkodzenie materiałów stykających się z materiałami z polichlorku. W ten sposób może być plamiona lub niszczona odzież stykająca się z odzieżą z polichlorkowych materiałów skóropodobnych w czasie użytkowania lub w czasie wspólnego przechowywania.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że własności materiałów skóropodobnych z polichlorku winylu można polepszyć pokrywając materiał dodatkową powłoką poliuretanową. (Stwierdzono jednak, że powłoki poliuretanowe nie mają dobrej przyczepności do materiałów skóropodobnych z polichlorku

2

winyłu i w czasie użytkowania odzieży powłoka poliuretanu łuszczyła się). W dalszych badaniach stwierdzono oraz, że powłoka otrzymana z mieszaniny poliuretanów, jednokomponentowego, otrzymanego z polioli i 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylo-
metanu, oraz dwukomponentowego otrzymanego z toluilenodwuiizocyjanianu i poliestrów kwasu ady-
pinowego i glikolu etylenowego modyfikowanego tereftalanem i/lub etylenowego z rozgałęzieniem
w postaci grupy metylowej, w roztworze organicznych rozpuszczalników, oraz z dodatkiem izocyjanianowych środków sieciujących, oraz dodatkiem produktu reakcji gliceryny i acetonu, wykazuje bardzo dobrą przyczepność do materiałów skóropodobnych na bazie polimerów winylowych. Powłoki te wykazują jednocześnie bardzo dobre odporności na tarcie i nie pozwalają na wypacanie się plastifikatów na powierzchni.

Materiały skóropodobne sposobem według wynalazku otrzymuje się przez powlekanie pośrednie materiałów włóknistych żywicami poliuretanowymi i chlorkiem poliwinylu, lub kopolimerem chlorku winylu. Powlekanie to przeprowadza się tak, że nośnik powleka się pastą poliuretanową o specjalnym składzie. Po wysuszeniu jej, na powłokę poliuretanową nakłada się pasty poliwinylowe i łączy z materiałem włóknistym. Tkaninę, dzianinę, włókninę, suszy w wysokich temperaturach i oddziela od nośnika. Na nośnik w postaci folii stalowej lub folii papieru silikonowa-

nego nakłada się pastę otrzymaną z mieszaniny 10–80 a korzystnie 20–60 części wagowych roztworu poliuretanu jednokomponentowego, oraz 20 do 90 a korzystnie 40 do 80 części wagowych roztworu poliuretanu dwukomponentowego, licząc na suchą masę obu składników. Poliuretan jednokomponentowy jest produktem reakcji liniowych polioli z 4,4'-dwuizocyjanianem dwufenylometanu, rozpuszczonym w takich rozpuszczalnikach organicznych jak metyloetyloketon, aceton, dwumetyloformamid.

Dwukomponentowy poliuretan jest roztworem elastomeru otrzymanego w reakcji toluilenodwuiizocyjanianu i poliestrów kwasu adypinowego i glikoli z udziałem glikolu etylenowego, modyfikowanego tereftalanem i/lub etylenowego z rozgałęzieniem w postaci grupy metylowej. Rozpuszczalnikami są octan etylu, benzen, aceton, dwumetyloformamid, metyloetyloketon, cykloheksanon. Poza tym do pasty dodaje się polizocyjanianowy środek sieciujący np. produkt trimeryzacji sześciometylenodwuiizocyjanianu, produkt dimeryzacji toluilenodwuiizocyjanianu, produkt reakcji 1 mola trójmetylopropanu z 3 molami toluilenodwuiizocyjanianu, 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometan itp. Polizocyjanian daje się w ilości 2 do 70 a korzystnie 6 do 40 części wagowych suchej masy polizocyjanianu na 100 części wagowych suchej masy dwukomponentowego poliuretanu. Do pasty dodaje się także produkt reakcji gliceryny i acetonu w ilości 0,1 do 5 części wagowych na 100 części wagowe suchej masy komponentów uretanowych. Pastę tą można barwić pigmentami organicznymi lub nieorganicznymi, oraz dodawać inne środki wypełniające np. kaolin, talk, kreda, krzemionka lub inne preparaty jak np. olej silikonowy, katalizatory itp.

Pastę tą pokrywa się nośnik nakładając ją w ilości 10 do 100 g a korzystnie 20–50 g suchej masy na powierzchnię 1 metra kwadratowego nośnika i suszy się w temperaturze 80 do 160°C a korzystnie w temperaturze 100 do 140°C. Na powłokę poliuretanową nakładana jest następnie powłoka druga z pasty otrzymanej w znany sposób z mieszaniny polichlorku winylu lub kopolimeru chlorku i octanu winylu, oraz plastifikatorów w postaci estrów kwasów ftalowego i/lub adypinowego, oraz poroforów i ewentualnie pigmentów barwiących. Pasta ta nakładana jest jednorazowo lub w kilku warstwach kolejno, w ilości 100 do 400 g suchej masy na powierzchnię 1 metra kwadratowego i suszona w temperaturze 100 do 200°C a korzystnie 120 do 190°C.

Po nałożeniu ostatniej warstwy pasty poliwinylowej na nałożoną powłokę nakłada się materiał włóknisty i następnie suszy jak warstwy poprzednie, po czym oddziela się materiał od nośnika.

Otrzymany w ten sposób skóropodobny materiał odznacza się dużą odpornością na zadrapania, tarcie, dużą odpornością na zabrudzenia. Odznacza się przyjemnym śliskim chwytem podobnym do chwyty naturalnej skóry. Materiał ten nadaje się do wyrobu odzieży np. płaszczy, marynarek itp.

Przykład I. 25 g jednokomponentowego poliuretanu otrzymanego w reakcji 4,4'-dwuizocyja-

nianodwufenylometanu oraz mieszaniny poliglikolu etylenowego i glikolu butylenowego, rozpuszczonego w 50 g dwumetyloformamidu i 25 g acetonu, miesza się z 15 g poliuretanu dwukomponentowego otrzymanego w reakcji toluilenodwuiizocyjanianu i poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, etylenowego modyfikowanego tereftalanem i glikolu etylenowego z rozgałęzieniem w postaci grupy metylowej, rozpuszczonego w 10 g benzenu, 10 g acetonu i 10 g dwumetyloformamidu. Do całości dodaje się 0,04 g produktu reakcji gliceryny i acetonu rozpuszczonego w 2 g octanu etylu, dodaje się 5 g 50% roztworu w dwumetyloformamidzie produktu dimeryzacji toluilenodwuiizocyjanianu, oraz 0,1 g trójetyloaminy rozpuszczonej w 1 g octanu glikolu etylenowego. Mieszaniną tą pokrywa się silikonowaną folię papierową nanosząc pastę w ilości 20 g na powierzchnię 1 metra kwadratowego suchej masy. Powłokę suszy się w temperaturze 100°C.

Następnie na tę powłokę nanosi się pastę sporządzoną z 100 g polichlorku winylu, 30 g ftalanu dwuoktylu, 30 g ftalanu butylobenzylowego, 28 g adypinianu dwuoktylu oraz 2 dwuazokarbamidu i 2 g dwulaurynianu dwuoktylocynowego i 2 g błękitu pigmentowego. Nanosi się powłokę w ilości 60 g suchej masy na powierzchnię 1 metra kwadratowego i suszy w temperaturze 120°C w ciągu 90 sekund. Następnie tą samą pastę nakłada się jeszcze na powłokę w ilości 40 g suchej masy na powierzchnię 1 metra kwadratowego oraz na naniesioną warstwę pasty nakłada tkaninę drapana poliestrową i całość suszy w temperaturze 100°C. Po wysuszeniu powłoki oddziela się silikonowany papier i otrzymuje materiał mikroporowaty o dużej elastyczności odporny na zabrudzenie i ścieranie, nadający się do wyrobu płaszczy i kurtek.

Przykład II. 10 g jednokomponentowego poliuretanu otrzymanego w reakcji poliestrów kwasu adypinowego i glikoli etylenowego, butylenowego z 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanem, rozpuszczonego w 10 g dwumetyloformamidu, 10 g acetonu i 10 g metyloetyloketonu, miesza się z 40 g poliuretanu dwukomponentowego, otrzymanego w reakcji toluilenodwuiizocyjanianu i poliestrów kwasu adypinowego, glikolu etylenowego, glikolu etylenowego modyfikowanego tereftalanem i glikolu etylenowego z rozgałęzieniem w postaci grupy metylowej i glikolu butylenowego rozpuszczonego w 20 g dwumetyloformamidu, 20 g benzenu i 40 g octanu etylu. Do tej mieszaniny dodaje się 30 g dwumetyloformamidu, 2,5 g produktu reakcji gliceryny i acetonu oraz 20 g produktu reakcji mola trójmetylopropanu z 3 molami toluilenodwuiizocyjanianu rozpuszczonego w 10 g octanu etylu. Do całości dodaje się 0,5 g N-metylomorfoliny, 0,05 g oleju silikonowego i 2 g tlenku tytanu.

Otrzymuje się mieszaninę w postaci półpłynnej pasty, którą nakłada się metodą powlekania na silikonowany papier nakładając ją w ilości 50 g suchej masy na powierzchnię 1 metra kwadratowego. Powłokę suszy się w temperaturze 140°C. Na wysuszoną powłokę nakłada się pastę sporządzoną ze 100 g kopolimeru, 10 części octanu i 90 części chlorku winylu, 50 g ftalanu butylobenzy-

lowego, 20 g adypinianu dwuoktylu i 25 części adypinianu dwubutyli, 3 g azoizobutyli kwasu masłowego, 2 g bis 2-etylokapromianu dwubutylocynowego. Powłokę nakłada się jednorazowo w ilości 400 g suchej masy na powierzchnię 1 metra kwadratowego, łączy z dzianiną poliamidową i suszy w temperaturze 120°C. Po wysuszeniu powłoki oddziela się papier, otrzymując skóropodobny materiał o dużej wytrzymałości mechanicznej, odporności na tarcie i urazy mechaniczne, nie zatrzymujący brudu i nie wypacający plastifikatorów. Nadaje się szczególnie do wyrobu obuwia.

Przykład III. 30 g jednokomponentowego poliuretanu otrzymanego w reakcji 4,4'-dwiizocyjanianodwufenyloketonu i poliestrów kwasu adypinowego i glikoli etylenowego i butylenowego oraz glikolu butylenowego rozpuszczonego w 30 g dwumetyloformamidu, 10 g cykloheksanonu i 20 g metyloetyloketonu miesza się z 20 g dwukomponentowego poliuretanu otrzymanego w reakcji toluilenodwuiizocyjanianu, poliestrów kwasu adypinowego, glikoli etylenowego, dwuetylenowego i etylenowego z rozgałęzieniem w postaci grupy metylowej, rozpuszczonego w 10 g dwumetyloformamidu, 10 g cykloheksanonu i 10 g benzenu i 10 g acetonu i dodaje 25 g dwumetyloformamidu. Do tej mieszaniny dodaje się 0,2 g dwulaurynianu dwubutylocyny rozpuszczonej w 2 g dwumetyloformamidu, 6 g produktu trimeryzacji sześciometylenodwuiizocyjanianu rozpuszczonego w 4 g metyloetyloketonu, oraz dodaje się 0,5 g produktu reakcji gliceryny i acetonu i 0,02 g oleju silikonowego rozpuszczonego w 2 g toluenu.

Mieszaniną tą pokrywa się papier silikonowany nakładając ją w takiej ilości by naniesienie suchej masy wynosiło 40 g na powierzchnię metra kwadratowego. Powłokę suszy się w 120° i nakłada na nią pastę poliwinylową. Pastę tę sporządza się ze 100 g polichloroku winylu, 50 g ftalanu butylobenzylowego, 30 g adypinianu dwubutyli i 10 g trójkrezylofosforanu. Do pasty tej dodaje się 2,2 g bis 2-etylokapromianu dwubutylocynowego, 2,6 g dwufenylosulfono 3-3'-dwusulfohydrazidu, 1 g sadzy, 2 g tlenku tytanu, 1 g zieleni pigmentowej. Pastą tą pokrywa się wysuszoną powłokę poliuretanu, naniesieniem 130 g suchej masy na powierzchnię metra kwadratowego i suszy w temperaturze 140°C. Następnie pokrywa się jeszcze raz tą samą pastą w ilości 190 g suchej masy na powierzchnię metra kwadratowego, nakłada folię włókninową na powleczonej powierzchni i materiał suszy się w temperaturze 190°C. Po wysuszeniu oddziela się papier, otrzymując materiał skóropodobny, brudoodporny, odporny na

zadrapania, nadający się szczególnie do wyrobu płaszczy lub na pokrycia meblowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiałów skóropodobnych z polimerów winylowych, o strukturze mikroporowatej z poliuretanową warstwą wykończeniową, na drodze powlekania pośredniego materiałów włóknistych, kompozycją żywic poliuretanowych i polichlorkiem winylu lub kopolimerem chloroku i octanu winylu, **znamienny tym**, że materiał skóropodobny wytwarza się przez nakładanie kolejne na nośnik i suszenie, przynajmniej dwóch powłok, przy czym głównym składnikiem powłoki wykończeniowej, nakładanej jako pierwsza na nośnik, jest mieszanina poliuretanowych żywic jedno- i dwukomponentowych związków polizocyjanianowych i produktu reakcji gliceryny i acetonu, zaś powłoka podstawowa, nakładana na powłokę pierwszą stanowi mieszaninę polichloroku winylu lub kopolimeru chloroku i octanu winylu, plastyfikujących związków, tj. estrów kwasów ftalowego i/lub adypinowego oraz poroforów, a następnie tak uzyskaną powłoką laminuje się materiał włóknisty, oddziela nośnik tymczasowy i utwardza.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwę poliuretanową wytwarza się z kompozycji o składzie odniesionym do suchej masy składników: 10 do 80, korzystnie 20 do 60 części wagowych poliuretanu jednokomponentowego i 20 do 90, korzystnie 40 do 80 części wagowych poliuretanu dwukomponentowego z dodatkiem 2 do 70, korzystnie 6 do 40 części wagowych polizocyjanianu na 100 części wagowych poliuretanu dwukomponentowego, oraz 0,1 do 5 części wagowych produktu reakcji gliceryny i acetonu na 100 części wagowych kompozycji poliuretanowej.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako poliuretan dwukomponentowy stosuje się elastomer otrzymany z toluilenodwuiizocyjanianu i poliestrów z kwasu adypinowego i glikoli z udziałem glikolu etylenowego modyfikowanego tereftalanem i/lub etylenowego z rozgałęzieniem w postaci grupy metylowej, w roztworze organicznych rozpuszczalników.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powłokę wykończeniową nakłada się w ilości 10 do 100 g, korzystnie 20 do 50 g suchej masy na powierzchnię 1 metra kwadratowego, suszy w temperaturze 80 do 160°C, korzystnie 100 do 140°C a następnie nakłada się powłokę podstawową jednorazowo lub w kilku warstwach, w ilości 100 do 140 g suchej masy na powierzchnię 1 metra kwadratowego i suszy w temperaturze 100 do 200°C, korzystnie 120 do 190°C.

