



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203383

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 18 05 79
/21/ /PV 3441-79/

(51) Int. Cl.³
D 06 N 3/06
D 06 N 3/14

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 82

(75)

Autor vynálezu

KAHÁNEK VÁCLAV ing., FRÝDEK-MÍSTEK, VINCENT IVO ing., GOTTWALDOV,
VARHANÍK JIŘÍ ing., KROMĚŘÍŽ a HRADECKÝ GUSTAV ing., CHROPYNĚ

(54) Způsob výroby plastické kůže

Vynález se týká výroby plastické kůže složené z lícové porézní nebo homogenní vrstvy na bázi polyvinylchloridu nebo polyuretanu a z textilní rubové vrstvy nanesením vodné disperze adhezivního polymeru na jednu ze spojovaných vrstev, přiložením druhé vrstvy a odpařením těkavé složky nánosů.

V současné době je v literatuře popsána a na trhu nabízena celá řada typů plastických kůží pro použití v nejrůznějších oblastech, jako je průmysl obuvnický, galanterní, nábytkářský, oděvní aj. V každém odvětví jsou kladeny různé požadavky na kvalitu a parametry těchto materiálů podle účelu jejich využití. Např. u materiálů obuvních jde především o komfortnost při užívání, u galanterních a nábytkářských o vzhled atd.

Nejčastěji vyráběné plastikářské kůže pro tyto účely obsahují lícovou polymerní vrstvu se ztužovacím textilem nebo bez textilu a podkladovou textilní vrstvu impregnovanou nebo neimpregnovanou. Plastické kůže tohoto typu se vyrábí spojováním podkladové textilní vrstvy a polymerní lícové vrstvy.

Mezi známé způsoby výroby těchto materiálů patří spojování pomocí polyvinylchloridového plastisolu. Tento způsob je výhodný pouze pro polyvinylchloridové lícové vrstvy, jeho nevýhodou je nízká adheze k syntetickým tkaninám /polyamidy, polyester/ a nutnost použití poměrně značného nánosů laminačního prostředku, aby došlo k dostatečnému spojení. Adhezi u plastisolu je možno částečně zvýšit použitím kopolymeru vinylchloridu s vinylacetátem.

Nejčastěji se jako adhezivum používá roztok polymeru v organickém rozpouštědle. Obzvláště výhodný polymer s vysokou adhezí ke všem typům materiálů je polyuretan termoplastický i síťovaný. Roztok se nanáší na jednu ze spojovaných vrstev, přiloží se druhá spojovaná vrstva, odpařením se odstraní rozpouštědlo a tím nastane spojení obou vrstev. Nevýhodou uvedeného postupu je, že rozpouštědla z adhezivní vrstvy působí agresivně na lícovou vrstvu a často způsobují na lícové vrstvě defekty. Bývá mnohdy velmi náročné zvolit technologii laminace tak, aby k napadání lícové vrstvy nedocházelo. Další velká nevýhoda práce s organickými rozpouštěd-

ly je vznik škodlivého pracovního prostředí z hlediska ekologického a ztráty rozpouštědel při odpařování z hlediska ekonomického.

Mezi novější způsoby patří spojování pomocí vodné disperze polyuretanu obsahující regulátor viskozity. Tento způsob odstraňuje nevýhody použití rozpouštědel při práci s roztoky, má však určité nedostatky. Je to především nízká lepivost při malých nánosech a rovněž odolnost vůči hydrolýze není na dostatečné úrovni. Pro dosažení dostatečné adheze je nutno aplikovat větší nános laminační disperze. Tím však dochází ke ztužení hotového výrobku a rovněž k zanesení póru porézní vrstvy a tím snížení propustnosti pro plyny.

Jsou známy postupy, kterými lze zabránit ztužení výrobku a zachovatí prodyšnost po laminaci. Při lepení roztokem polymeru v organickém rozpouštědle se např. vlhčí textilní substrát. Při zahřívání se voda odpařuje, pára proniká nánosem a tento pak zůstane pro vysušení prodyšný. Rovněž je známo spojování pomocí řídkého textilu, který obsahuje lepicí složku a zajistí, že lepicí složka není nanášena v souvislé vrstvě. Propustnost pro plyny zůstane v tomto případě zachována, dojde však k jistému ztužení výrobku v důsledku přidání textilní mezivrstvy. Dále je popsáno spojování rubové i lícové vrstvy pomocí polyuretanové pěny plamenem. Běžně se používá polyuretanová pěna 2 až 3 mm silná o objemové hmotnosti 50 až 300 kg/m³. Tento postup zaručuje dobrou adhezi i zachování prodyšnosti. K určitému ztužení výrobku dochází, avšak hlavní nevýhodou tohoto postupu je nutnost použití speciálního laminačního zařízení, samostatně na dalším zařízení musí být vyrobena pěna, čili postup je provozně náročný.

Účelem vynálezu je proto nalézt způsob výroby vrstvených plastických kůží, který by odstranil popsané nevýhody.

Bylo zjištěno, že tyto požadavky lze splnit postupem spojování vrstev pomocí vodné disperze polymeru, jehož podstatou je, že se jako vodná disperze adhezivního polymeru použije vodná disperze samosíťujícího kopolymeru na bázi akrylátu po případě s přidavkem do 10 hmotnostních % pomocného síťovacího činidla počítáno na sušinu polymeru nebo vodné disperze polyuretanu s přidavkem 0,1 až 10 hmotnostních % pomocného síťovacího činidla počítáno na sušinu polymeru, nebo směs disperze samosíťujícího kopolymeru na bázi akrylátu a polyuretanu po případě s přidavkem 0,1 až 10 hmotnostních % pomocného síťovacího činidla počítáno na sušinu polymeru, přičemž jako pomocné síťovací činidlo se použije močovinoformaldehydový, melaminformaldehydový nebo fenolformaldehydový kondenzát po případě částečně esterifikovaný.

Dále bylo zjištěno, že přidavek pomocného síťovacího činidla je vhodné v některých případech /u méně kyselých disperzí/ doplnit přidavkem kyselé složky, iniciující síťovací reakcí. Výhodné iniciující složky jsou organické kyseliny, nejlépe dvojsytné /šťavelová, maleinová/. Přidavek kyseliny má ten význam, že urychlí síťovací reakci a zvýší počáteční lepivost po vysušení adhezivní vrstvy. Přidavek kyseliny má význam do 5 hmot. % na hmotnost kondenzátu. Ve větším množství se tento přidavek nijak pozitivně neprojeví.

Rovněž bylo zjištěno, že je velmi výhodné vodné disperze na bázi samosíťujícího kopolymeru alkylakrylátu případně s pomocným síťovacím činidlem nebo vodné disperze polyuretanu s přidavkem pomocného síťovacího činidla použít při laminaci lícové polymerní a podkladové textilní vrstvy ve formě pěny o objemové hmotnosti větší než 200 kg/m³, s výhodou 300 až 700 kg/m³. Tato pěna se snadno získá zamícháním disperze o upravené viskozitě na rychloběžné míchačce případně na kontinuálním vzpěňovacím zařízení, neboť většina disperzí obsahuje určitý podíl smáčedel. V případě tzv. pravých disperzí např. některých polyuretanových disperzí, které povrchově aktivní smáčedla neobsahují, je možné tato přidat. Jednoznačně se projevilo, že při spojování pěnou, kdy disperze není nanášena ve stejnoměrné homogenní vrstvě, nýbrž uchycení spojovaných materiálů je v podstatě bodové, je soudržnost vrstev stejná jako při použití homogenní disperze. Navíc má použití pěny ty výhody, že vedle úspory surovin v laminační vrstvě nedochází ke ztužení výrobku a k zalepení celé plochy a tím ke snížení prodyšnosti. Pěnu s objemovou hmotností nižší než 200 kg/m³ není vhodné použít, neboť tato pěna je značně nestálá a k její výrobě je třeba použít větší množství povrchově aktivních látek, což může mít nepříznivý dopad na hydrolytickou stálost spoje.

Použití laminační disperze samosíťujícího kopolymeru na bázi alkylakrylátu případně s přidavkem pomocného síťovacího činidla nebo vodné disperze polyuretanu s přidavkem pomocného síťovacího činidla ve formě homogenní i ve formě pěny se velmi osvědčilo při výrobě vrstvených plastických kůží s lícovou vrstvou polyvinylchloridu nebo polyuretanu ve formě porézní, lehčeené i homogenní, se ztužovacím textilem i bez něj. Vzhledem k velmi dobré adhezi disperze

k výše uvedeným materiálům jako textilní podkladová vrstva může být použita jakákoliv běžně používaná textilie impregnovaná i neimpregnovaná, z přírodních, polosyntetických i syntetických vláken. Charakter vyráběné vrstvené plastické kůže je tedy možno volit nejen výběrem rubové a lícové vrstvy, ale také typem a formou laminační disperze.

Pro objasnění vynálezu slouží následující příklady, které však rozsah vynálezu nijak neomezuji.

P ř í k l a d 1

Na dočasné podložce se připraví homogenní lícová vrstva o plošné hmotnosti 50 g/m^2 , a to nanesením a vysušením roztoku /alternativně možno použít vodnou disperzi/ polyuretanu. Na vysušenou lícovou vrstvu se nanese našlehaná vodná disperze o objemové hmotnosti 500 kg/m^3 , a to v množství 50 g/m^2 . Disperze se připraví na rychloběžné míchačce smísením /ve hmotnostních dílech/ těchto složek:

samosíťující kopolymer na bázi polyakrylátu /45 % sušiny/	100
pigmentová předsměs	1
polyakrylátové zahušťovadlo/konc. NH_4OH do dosažení pH směsi 8 až 9/	1

Do nánosu pěny se vloží polyamidový úplet / 180 g/m^2 /, útvar se vysuší / 140°C , 2 min/ a sejme s podložky.

Vrstvený útvar má plošnou hmotnost 250 g/m^2 , pro svou měkkost je vhodný pro oděvní aplikaci.

P ř í k l a d 2

Na mikroporézní polyuretanovou vrstvu s výztužnou tkaninou se nanese v množství 100 g/m^2 směs o složení /ve hmotnostních dílech/:

vodná disperze polyuretanu /počáteční modul 5 MPa, modul 100 % 1,8 MPa	
obsah sušiny 40 %/	100
polyvinylpyrolidinové zahušťovadlo	2,5
melaminformaldehydový kondenzát	3

Do nánosu se vloží netkaná vláknitá vrstva impregnovaná mikroporézním polyuretanem. Nános se vysuší za teploty 120 až 180°C , získá se materiál s vlastnostmi vhodnými pro použití v obuvnictví.

P ř í k l a d 3

Na separační podložku se nanese vrstva směsi polyvinylchloridu s chemickým nadouvadlem, želatinuje a expanduje. Plošná hmotnost lehčené vrstvy je 130 g/cm^2 . Vrstva se opatří nánosem / 60 g/m^2 / pěny o objemové hmotnosti 600 kg/m^3 získané zamícháním směsi /ve hmotnostních dílech/:

vodná disperze samosíťujícího kopolymeru na bázi akrylátu /obsah sušiny 60 %/	50
vodná disperze polyuretanu	50
polyakrylátové zahušťovadlo/konc. NH_4OH do dosažení pH směsi 8 až 9/	2

Do laminačního nánosu se vloží bavlněná tkanina o plošné hmotnosti 150 g/m^2 , nános se vysuší při 120 až 140°C . Získá se materiál pro aplikace v oděvním a galantním průmyslu.

P ř í k l a d 4

Porézní polyuretanová lícová vrstva vyrobená z bezrozpouštědlového termoreaktivního systému se opatří nánosem / 70 g/m^2 / pěny o objemové hmotnosti 600 kg/m^3 o složení /ve hmotnostních dílech/:

vodná disperze polyuretanu /počát. modul 40 MPa, modul 100 % 4 MPa, 45 % sušiny/	60
vodná disperze polyuretanu /počát. modul 5 MPa, modul 100 % 1,8 MPa/ polyakrylátové zahušťovadlo	40
močovinoformaldehydový kondenzát/konc. NH_4OH do pH směsi 8 až 9/	1
	5

Do nánosu se vloží netkaná vláknitá vrstva impregnovaná vodnou disperzí termoreaktivního kopolymeru na bázi alkylakrylátu. Útvar se vysuší při 120 až 180 °C.

Vyrobený materiál je vhodný pro použití v obuvnictví.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby plastické kůže složené z lícové porézní nebo homogenní vrstvy na bázi polyvinylchloridu nebo polyuretanu a z textilní rubové vrstvy nanesením vodné disperze adhezivního polymeru na jednu ze spojovaných vrstev, přiložením druhé vrstvy a odpařením těžké složky nánosu, vyznačený tím, že se jako vodná disperze adhezivního polymeru použije vodná disperze samosíťujícího kopolymeru na bázi akrylátu po případě s přidavkem do 10 hmotnostních % pomocného síťovacího činidla počítáno na sušinu polymeru nebo vodná disperze polyuretanu s přidavkem 0,1 až 10 hmotnostních % pomocného síťovacího činidla, počítáno na sušinu polymeru nebo směs disperze samosíťujícího kopolymeru na bázi akrylátu a polyuretanu po případě s přidavkem 0,1 až 10 hmotnostních % pomocného síťovacího činidla počítáno na sušinu polymeru, přičemž jako pomocné síťovací činidlo se použije močovinoformaldehydový, melaminoformaldehydový nebo fenolformaldehydový kondenzát, po případě částečně eterifikovaný.

2. Způsob výroby plastické kůže podle bodu 1, vyznačený tím, že se reakce použitého pomocného síťovacího činidla, kterým je močovinoformaldehydový, melaminformaldehydový nebo fenolformaldehydový kondenzát, iniciuje přidáním 0,1 až 5 hmotnostních % organické kyseliny, s výhodou dvojsytné, počítáno na hmotnost kondenzátu.

3. Způsob výroby plastické kůže podle bodu 1, vyznačený tím, že se při spojování na jednu ze spojovaných vrstev nanese vodná disperze adhezivního polymeru mechanicky našlehaná na objemovou hmotnost 200 až 900 kg/m^3 , s výhodou 300 až 700 kg/m^3 .