



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 57438
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 11.03.1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 08 J 9/14 // B 29 D 27/00

SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus — Patentansökan 3414/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 01.12.72
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 01.12.72
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 05.10.73

(44) Nähtäväksi panon ja kuuljulkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.04.80

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 04.04.72

18.07.72 Saksan Demokraattinen Tasavalta-
Demokratiska Republiken Tyskland(DD) WP 162028,
WP 164482 Toteennäytetty-Styrkt

(71) VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", Leuna 3, Saksan Demokraattinen Tasavalta-Demokratiska Republiken Tyskland(DD)

(72) Dieter Haack, Halle-Neustadt, Harald Kunze, Neumark, Werner Lauterberg, Halle-Neustadt, Jochen Sander, Halle-Neustadt, Werner Taube, Halle-Neustadt, Peter Umbreit, Halle-Neustadt, Gerd Wilde, Halle-Neustadt, Saksan Demokraattinen Tasavalta-Demokratiska Republiken Tyskland(DD)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Nahan ja tekstiilin korvikemateriaali ilman kantajaa olevan vaahtomuovifolion muodossa - Läder- och textilersättningsmaterial i form av en skumplast-folie utan bärare

Keksinnön kohteena on nahan ja tekstiilin korvikemateriaali ilman kantajaa olevan ja polyeteeniä käsittävän vaahtomuovifolion muodossa.

On tunnettua valmistaa nahan ja tekstiilien korvikemateriaaleja polyvinyylikloridista tai polyuretaaneista. Näitä materiaaleja käytetään enimmäkseen yhdistettyinä kantajamateriaaleihin, varsinkin tekstiileihin. Näiden korvikemateriaalien valmistamiseksi levitetään polyvinyylikloriditahnaa kantajamateriaalille, minkä jälkeen tahna saatetaan geeliytymään lämmössä, tai kantajamateriaalille levitetään hydroksyyli-ryhmiä sisältävien polyestereiden, polyeettereiden ja kaksiarvoisten alkoholien seosta, minkä jälkeen nämä aineet saatetaan reagoimaan keskenään. Tämä valmistustapa edellyttää monimutkaisen käsittelyteknologian soveltamista.

Polyvinyylikloridiin ja polyuretaaniin perustuvat nahan ja tekstiilien korvikemateriaalit eivät sovellu käytettäväksi ilman kantajaa, koska muoveilla ei sellaisinaan ole riittävää lujuutta. Kantajamateriaalien käyttöön perustuvia korvikemateriaaleja ei voida syvävetää.

Polyvinyylikloridi ei myöskään ole riittävän hengittävää. Sen ratkaisevana haittana on pehmentimen vaellus, sitä on myös vaahdotettuna polyvinyylikloridina käytettävä suuremmin painomäärin, ja alhaisissa lämpötiloissa se murtuu, vastavasti muuttuu hauraaksi.

US-patenttijulkaisussa 3 491 032 on esitetty menetelmä erittäin tiiviin polyolefiinivaahdon valmistamiseksi käyttämällä tiettyjä paisutusaineita. Olefiinipolymeereinä mainitaan polyeteeni ja polypropeeni. Käyttötarkoitus on langan päällysteet, tiivistys- ja pakkausmateriaalit sekä vaatekappaleet. On kyseenalaista, voiko materiaalilla olla niin moneen käyttöön kulloinkin optimaaliset ominaisuudet.

FR-patenttijulkaisu 2 111 733 koskee huokoista, letkumaista tai kalvomaista ja nesteen- ja kaasunläpäisevää materiaalia ja menetelmää tämän materiaalin valmistamiseksi. Huokoinen materiaali on suulakepuristettua vaahtoainetta, joka koostuu polyolefiinista ja toisesta polymeeristä, joka voi olla eteeni-vinyylisetaattisekapolymeeri, eteenin ja tyydyttämättömän karboksyylihapoesterin sekapolymeeri, kautsu tai elastomeeri. Huokoisesta materiaalista voidaan tehdä suodattimia, se sopii käytettäväksi sideharsona, vaatekappaleiden materiaalina ja keinonahkana. Huokoinen materiaali valmistetaan tunnetuin suulakepuristus-vaahdotusmenetelmin. Saatu materiaali on huokoista, avosoluista ja nesteitä läpäisevää. Näin ollen materiaalilla on pakostakin alhainen pintalujuus ja sitä voidaan käyttää nahan korvikkeena ainoastaan rajoitetuilla käyttöaloilla. Avosoluista johtuen materiaali likaantuu nopeasti ja hankauskestävyys on alhainen.

GB-patenttijulkaisusta 1 170 802 tunnetaan menetelmä sellaisten eteenisekapolymeeria olevien vaahtomuovien valmistamiseksi, joiden solut ovat erittäin pieniä, struktuuri on tasalaatuinen, tiheys alhainen ($0,02-0,03 \text{ g/cm}^3$); lisäksi ne kutistuvat vähemmän kuin tunnetut vaahtomuovit. Tällaisia vaahtomuoveja saadaan, kun aikaisemmin vaahdotusaineena käytettyjen suoraketjuisten hiilivetyjen, kuten n-butaanin, n-pentaanin tai fluori-kloori-hiilivetyjen asemesta käytetään voimakkaasti haarautuneita hiilivetyjä, kuten isobutaania, 2,2-dimetyylipropaania, 2,2-dimetyyllibutaania tai 2,3-dimetyyllibutaania. Näitä tunnettuja vaahtomuoveja käytetään eristysmateriaalina, pakkaustarkoituksiin, uivien lattioiden valmistukseen, saumojen tiivistämiseen ja maaperän kuohkeutusaineena.

DE-hakemusjulkaisu 2 061 121 koskee nesteitä läpäiseviä polyolefiinivaahdotuotteita ja menetelmää niiden valmistamiseksi. Kysymyksessä ovat pääasiassa avosoluiset ja näin ollen kaasuja ja nesteitä läpäisevät vaahtomuovit, jotka koostuvat polyolefiineista tai niiden sekapolymeereistä tai niiden seoksesta ja sisältävät vähintään yhtä polyolefiinien kanssa sekoittumatonta tai huonosti sekoittuvaa polymeeria pitoisuutena edullisesti 1-30 paino-%. Esimerkkinä ehdottoman välttämättömistä, polyolefiinien kanssa huonosti sekoittuvista polymeereistä mainitaan styreenipolymeerit. Solujen aukenemisen sanotaan johtuvan juuri polystyreenin se-

koittumattomuudesta tai huonosta sekoittumisesta polyolefiinien kanssa. Näitä tunnettuja kalvoja käytetään avohuokoisuutensa perusteella etupäässä suodatinmateriaalina, synteettisenä paperina ja akkuparistojen erotuslevyinä. Kalvojen tiheys on $0,5-0,65 \text{ g/cm}^3$.

Tunnetut vaahtomuovikalvot eivät täytä nahan ja tekstiilien korvikemateriaalille asetettuja vaatimuksia.

Keksinnön tarkoituksena on kehittää nahan ja tekstiilien korvikemateriaali, jolle on ominaista alhainen paino, suuri kylmänkestävyys, hyvä hengityskyky, suuri taipuisuus, likaa hylkivä vaikutus, hyvä mekaaninen lujuus ja pysyvyys sekä mahdollisuus työstää helposti syvävetämällä, hitsaamalla ja liimaamalla.

Keksinnön tehtävänä on valmistaa polyeteenistä tällaista nahan ja tekstiilien korvikemateriaalia.

Tehtävän ratkaisuna on nahan ja tekstiilien korvikemateriaali ilman kantajaa olevan vaahtomuovifolion muodossa, jonka pinta on tiivis ja joka koostuu eteenipolymeereista ja mahdollisesti täyteaineista, vahvikeaineista, pehmittimistä, stabilisaattoreista ja/tai väriaineista. Keksinnölle on tunnusomaista, että vaahtomuovifolio on valmistettu eteenivinyliasetaatisekapolymeereista tai korkeapainepolyeteenin ja eteenivinyliasetaatisekapolymeerin seoksesta, joka sisältää 5-14 paino-% vinyliasetatimonomeeria laskettuna seoksen määrästä, suulakepuristamalla yhdessä vaahdotusaineen kanssa. Vaahtomuovifolio sisältää edullisesti lisäkomponenttina saippuoitua vinyliasetaatia.

Erittäin edullinen on keksinnön mukainen vaahtomuovifolio, joka käsittää 25-85 paino-%, edullisesti 50-75 paino-% eteeni-vinyliasetaatisekapolymeeria ja 15-75 paino-%, edullisesti 25-50 paino-% suurpaine-polyeteeniä laskettuna polymeeriseoksen kokonaismäärästä.

Keksinnön mukainen nahan ja tekstiilien korvikemateriaali eroaa tunnetuista vaahtomuoveista koostumuksensa ja edullisten ominaisuuksiensa puolesta. Keksinnön mukaisella materiaalilla on erinomaiset nahkaa muistuttavat ominaisuudet.

Keksinnön mukaisen nahan ja tekstiilien korvikemateriaalin solurakenne on tasainen ja hienosoluinen. Sen tiheys on pieni, ja sillä on hyvä hengityskyky, hyvä mekaaninen lujuus ja taipuisuus. Muotopysyvyytensä ansiosta sitä voidaan käyttää ilman kantajaa. Hyvän taipuisuutensa ansiosta sen kylmälujuus on suuri niinkin alhaisissa lämpötiloissa kuin -60°C :ssa. Nahan ja tekstiilin korvikemateriaalilla on erittäin hyvä notkeus ja se soveltuu laukkujen, jalkineiden ja päällysvaatteiden valmistukseen. Materiaalia voidaan helposti työstää liimaamalla, ompelemalla, hitsaamalla ja syvävetämällä.

Esimerkki 1

Eteenin ja vinyyliasetaatin sekapolymeeriin, joka sisältää 5 paino-% vinyyliasetaatia, sekoitetaan 0,1 paino-% sitruunahappoa, 0,1 % natriumbikarbonaattia ja 0,4 % staattisen sähköön syntymistä estävää ainetta C 2[®] (toiminimen VEB Chemische Werke Buna valmistamaa tuotetta), ja tämä seos johdettiin suulakepuristimeen. Sulaneeseen polymeerin ja ympärysaineen seokseen lisätään 5 paino-% paisutusaineseosta, jossa on 80 % diklooridifluorimetaania ja 20 % trikloorimono-fluorimetaania paineessa 150 kp/cm². Massan paine työkalussa on 80 kp/cm² ja työkalun lämpötila on 90°C. Käytetään rengassuutinta, jonka halkaisija on 80 mm ja jäähdytyskaraa, jonka halkaisija on 210 mm. Valmistusmäärä on 101 kg/h, jolloin valmistetaan 700 mm leveä ja 2 mm paksu vaahtofolio, jonka tiheys on 0,39 g/cm³. Pinta on puristuksen jälkeen suljettu, huokoseton, tasainen ja sileä, solurakenne tasainen ja pienisoluinen. Foliolla on korostunut nahkaa muistuttava luonne. Se on erittäin notkeaa, ja sillä on riittävä lujuus ja stabiilisuus, niin että sitä voidaan käyttää nahkatuoteteollisuudessa ilman kantajaa. Foliota voidaan rypistää ja tällöin saadaan nahalle tyypillinen martio.

Esimerkki 2

Toistetaan esimerkin 1 mukainen menettely samoissa olosuhteissa mutta sillä poikkeuksella, että polymeerina käytetään eteenin ja vinyyliasetaatin sekapolymeeria, jonka vinyyliasetaatipitoisuus on 14 %. Saatu nahan ja tekstiilien korvikemateriaali on notkeampaa ja pehmeämpää ja sen lujuus ja tukevuus ovat hiukan pienempiä, verrattuna esimerkin 1 mukaiseen materiaaliin. Tiheys on 0,41 g/cm³.

Esimerkki 3

Toistetaan esimerkin 1 mukainen menettely samoissa olosuhteissa mutta sillä poikkeuksella, että käytetään seosta, jossa on 75 paino-% eteenin ja vinyyliasetaatin sekapolymeeria, jossa on 5 paino-% vinyyliasetaatia sekä 25 paino-% eteenin ja vinyyliasetaatin sekapolymeeria, jossa on 34 paino-% vinyyliasetaatia. Nahan ja tekstiilin korvikemateriaali on hiukan heikompaa mutta pehmeämpää ja notkeampaa kuin esimerkin 1 mukaisesti valmistettu materiaali.

Esimerkki 4

Suulakepuristimeen syötetään eteenin ja vinyyliasetaatin sekapolymeeria, jossa on 5 paino-% vinyyliasetaatia. Polymeerisulatteeseen annostetaan 1,5 paino-% natriumkloridin 5-%:ista liuosta tetrahydrofuraanissa, paineen ollessa 150 kp/cm². Käsittelyä jatketaan esimerkissä 1 selitetyllä tavalla. Saatu folio on luonteeltaan korostetusti nahkamaista, se on erittäin notkeata ja se on niin tukevaa, että sitä voidaan käyttää ilman kantajaa nahkateollisuudessa. Rypistettäessä saa folio erikoisen helposti nahalle samassa kuormituksessa tyypillisen martion.

Esimerkki 5

Suulakepuristimeen syötetään polymeeriseosta, jossa on 60 paino-% eteenin ja vinyyliasetaatin sekapolymeeria, jonka vinyyliasetaatipitoisuus on 5 %, tiheys on $0,925 \text{ g/cm}^3$ ja sula indeksi $i_2 = 3 \text{ g/10 min}$, sekä 40 paino-% polyeteeniä, jonka tiheys on $0,915 \text{ g/cm}^3$ ja sula indeksi $i_2 = 8 \text{ g/10 min}$, ja tähän seokseen lisätään sekoittaen 0,125 paino-% sitruunahappoa, 0,125 paino-% natriumbikarbonaattia ja 0,4 paino-% staattisen sähköön syntymistä estävää ainetta C 2[®] (toiminimen VEB Chemische Werke Buna valmistamaa kaupallista tuotetta), laskettuna polymeerin kokonaismäärästä. Sulaan, polymeeriseoksen ja ympärysaineen seokseen lisätään 5 paino-% laskettuna polymeerin kokonaismäärästä paisutusainetta, jossa on 80 % diklooridifluorimetaania ja 20 % trikloorimonofluorimetaania paineessa 150 kp/cm^2 . Työkaluna käytetään rengassuutinta, jonka halkaisija on 80 mm ja jäähdytys- ja kalibroimislaitteena jäähdytyskaraa, jonka halkaisija on 210 mm. Massan paine työkalussa on 85 kp/cm^2 , työkalun lämpötila on 95°C . Tuotantonopeuden ollessa 93 kp/h saadaan vaahtofolio, jonka leveys on noin 650 mm ja paksuus on 2,5 mm sekä tiheys $0,28 \text{ g/cm}^3$. Pinta on korkomeistännän jälkeen suljettu, huokoseton ja siileä, ja vaahtorakenne on tasainen ja hienosoluinen.

Esimerkki 6

Toistetaan esimerkin 5 mukainen menettely samoissa olosuhteissa, mutta sillä poikkeuksella, että käytetään polymeeriseosta, jossa on

a) 37,5 paino-% eteenin ja vinyyliasetaatin sekapolymeeria, jossa on 5 % vinyyliasetaatia, ja jonka tiheys on $0,925 \text{ g/cm}^3$ ja sula indeksi $i_2 = 3 \text{ g/10 min}$,

b) 37,5 paino-% eteenin ja vinyyliasetaatin sekapolymeeria, jossa on 14 % vinyyliasetaatia ja jonka tiheys on $0,935 \text{ g/cm}^3$ ja sula indeksi $i_2 = 5 \text{ g/10 min}$, ja

c) 25,0 paino-% polyeteeniä, jonka tiheys on $0,915 \text{ g/cm}^3$ ja sula indeksi $i_2 = 8 \text{ g/10 min}$.

Vaahdon tiheys on $0,35 \text{ g/cm}^3$.

Patenttivaatimukset:

1. Nahan ja tekstiilin korvikemateriaali ilman kantajaa olevan vaahtomuovifolion muodossa, jonka pinta on huokoseton ja joka käsittää eteenipolymeereja ja mahdollisesti täyteaineita, lujiteaineita, pehmittimiä, stabilisaattoreita ja/tai väriaineita, t u n n e t t u siitä, että vaahtomuovifolio on valmistettu eteenivinyliasetaatisekapolymeereista tai korkeapainepolyeteenin ja eteenivinyliasetaatisekapolymeerin seoksesta, joka sisältää 5-14 paino-% vinyliasetaatimonomeeria laskettuna seoksen määrästä, suulakepuristamalla yhdessä vaahdotusaineen kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen korvikemateriaali, t u n n e t t u siitä, että vaahtomuovifolio sisältää lisäkomponenttina saippuoitua vinyliasetaatia.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen korvikemateriaali, t u n n e t t u siitä, että vaahtomuovifolio koostuu seoksesta, joka sisältää polymeeriseoksen kokonaismäärästä laskettuna 25-85 paino-%, edullisesti 50-75 paino-% eteenivinyliasetaatisekapolymeeriä ja 15-75 paino-%, edullisesti 25-50 paino-% polyeteeniä.

Patentkrav:

1. Läder- och textilersättningsmaterial i form av en skumplastfolie utan bärare och med en porfri yta och bestående av etenpolymerer och eventuellt fyllmedel, förstärkningsmedel, mjukningsmedel, stabilisatorer och/eller färgämnen, k ä n n e t e c k n a t därav, att skumplastfolien är framställd av etenvinylacetatsampolymerer eller en blandning av högtryckspolyeten och en etenvinylacetatsampolymer bestående av 5-14 vikt-% av vinylacetatmonomer beräknat på blandningens mängd, genom strängsprutning tillsammans med ett skummedel.

2. Ersättningsmaterial enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att skumplastfolien såsom en ytterligare komponent innehåller förtvål原因at vinylacetat.

3. Ersättningsmaterial enligt patentkrav 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att skumplastfolien består av en blandning innehållande, beräknat på blandningens totalmängd, 25-85 vikt-%, företrädesvis 50-75 vikt-% etenvinylacetatsampolymer och 15-75 vikt-%, företrädesvis 25-50 vikt-% polyeten.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 061 121 (C 08 g 41/00).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 170 802 (C 08 f 47/08). Ranska-Frankrike(FR) 2 111 733 (B 29 d 27/00). USA(US) 3 491 032 (C 08 f 47/08).