



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208722

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 14 C 11/00

(22) Přihlášeno 01 07 77
(21) (PV 4396-77)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 02 07 76
(F 26 29 704.1) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 09 84

(72) Autor vynálezu

FISCHER WILHELM dr., PIRMASENS, MATTEL KLAUS, HÖHEINÖD
a MALINA FRIEDRICH, PIRMASENS (NSR)

(73) Majitel patentu

BAYER Aktiengesellschaft, Leverkusen (NSR)

(54) Způsob povrstvování kůže nebo štípenky přenosovým způsobem

1

Vynález se týká způsobu povrstvování kůže nebo štípenky polyuretanovými reaktivními systémy.

Povrstvování plošných útvarů všeho druhu, například kůže, textilií a roun hotovými polyuretany, nebo také předprodukty, které zreagují in situ na plošném útvaru na polyuretan, reklí, litím, nastříkáním a podobnými způsoby, je známo.

Při výhodném způsobu se využívá techniky přenosu, při kterém se nejdříve na pomocný nosič nastříká reaktivní roztok směsi isokyanátových předpolymerů na bázi polyesterpolyolů nebo polyetherpolyolů a diaminů a do ještě nezreagované vrstvy se vkládá povrstvovaný substrát, popřípadě se povrstvující substrát nakaširuje.

Tento způsob je například popsán v německých spisech DOS 1 570 524, DAS 1 023 449, DAS 1 240 656 a DOS 2 053 468, ve francouzském patentovém spisu 2 146 748 a v polském patentovém spisu 61 753.

Účelem povrstvování polyuretany je, zvláště u štípenky, zlepšit vzhled a odolnost proti oděru bez nepříznivého ovlivnění typického chování usně se zřetelem na absorpci a desorpci vodní páry.

K získání mechanicky stálého spojeného materiálu by měl mít již samotný substrát dostatečnou odolnost proti oděru. Toho se přirozeně především u štípenky ne vždy dosahuje, nedosahuje se však toho ani tehdy, jestliže se použije plasticky lehce deformovatelné usně jakožto substrátu, například lehké vepřovice. Tato lehká roztažnost, která se mezi jiným projevuje také nepříjemně opticky, jako tak zvaná "pomerančová kůra", se obecně nedá odstranit ani polyuretanovou krycí vrstvou.

208722

Z firemního materiálu Centre Technique Du Cuir, CTC-D. I. F. B. P. 1 69342 Lyon Cedex 2 z června 1973 je známo zalisovávat pod tlakem do štípenky s běžnou vrstvou akrylové pryskyřice za termoplastického zahřátí lehké rouno ze syntetických vláken před ražením, aby se zakryly chyby kůže. Velkým nedostatkem tohoto způsobu je však skutečnost, že tyto pryskyřice mají špatnou odolnost proti působení rozpouštědel a tepla nebo dochází k potřízním, když se při dalším zpracování mají odstraňovat zbytky lepidel.

S překvapením se nyní zjistilo, že se mohou vyrábět pomocí polyuretanových reaktivních systémů v jednom pracovním pochodu povrstvené kůže, popřípadě štípenky s vynikajícími fyzikálními vlastnostmi, jestliže se mezi kůží nebo štípenku a polyuretanovou krycí vrstvu vnese textil, s výhodou rouno vyráběné pod tryskou, jakožto zesilující vrstva.

Ve vysoké odolnosti proti působení rozpouštědel z polyuretanového reaktivního systému vznikajících polyuretanových krycích vrstev, jakož také v jejich vysoké ohebnosti a odolnosti proti oděru jsou podstatné přednosti oproti známým konečným úpravám na bázi akrylové pryskyřice, které obsahují rovněž popřípadě termoplastickým způsobem zalisované lehké rouno ze syntetických vláken.

Podstatou způsobu povrstvování kůže nebo štípenky přenosovým způsobem reaktivní směsí polyisokyanátů, polyamidů a popřípadě dalších sloučenin reaktivních s isokyanáty, popřípadě za současného použití inertních organických rozpouštědel a/nebo zvláčňovačů, podle vynálezu, je, že se na pomocný nosič nanese vrstva polyuretanového reaktivního systému, do této vrstvy se v průběhu 15 až 90 sekund při viskozitě reaktivního systému, při teplotě zpracování, menší než $1,5 \cdot 10^{-2}$ Pa.s, vloží textilní materiál, nízkoviskózní reaktivní systém se textilem nechá proniknout, nakaširuje se kůže, popřípadě štípenka a po usušení se spojený materiál od pomocného nosiče oddělí.

Způsob podle vynálezu je tedy založen na tom, že se reaktivní směs polyisokyanátů, polyamidů a popřípadě dalších sloučenin reaktivních s isokyanáty zředěním vhodným rozpouštědlem a/nebo změkčovadlem, popřípadě brzděním reakce v počátečním stadiu (po dobu asi 15 až 90 sekund po nanesení na pomocný nosič) udržuje tak dlouho v tekutém stavu (viskozita je menší než $1,5 \cdot 10^{-2}$ Pa.s., aby směs bez obtíží tak silně pronikla vloženým rounem vyrobeným pod tryskou, aby rouno bylo nejen plně ponořeno do polyuretanu, nýbrž aby také na povrch rouna vyrobeného pod tryskou, který je odvrácen od pomocného nosiče, pronikla část naneseného reaktivního systému, který pak působí jako kaširovací pojídlo pro vlastní substrát (kůži nebo štípenku).

Počáteční brzdění reakce se však musí nastavit tak, aby se polyuretan v průběhu asi 5 minut tak zesítil, aby se spojený materiál mohl oddělit od pomocného nosiče (matrice, odlučovací papír, ocelový pás atd.). Vhodné množství ředidla a/nebo inhibitoru reakce, kterého je zapotřebí k udržení reakční rychlosti na předepsané výši, se snadno stanoví předběžným pokusem. Samozřejmě se reakční rychlost ve všech stupních způsobu podle vynálezu může v širokých mezích měnit také vhodnou volbou teploty při zpracování.

Jakožto ředidla přicházejí v úvahu běžná inertní organická rozpouštědla, jako je například methylethylketon, aceton, benzen, toluen, ethylacetát, ethylenglykolmonoethylether, ethylenglykolmonomethyletheracetát atd.

Vhodnými zvláčňovači pro snížení viskozity reaktivních systémů používaných při způsobu podle vynálezu jsou zvláčňovačla, popsaná například v německém spisu DOS 2 448 133.

Jakožto inhibitory reakce přicházejí v úvahu například slabé organické kyseliny, jako je například kyselina benzoová, aminobenzoová atd. Dimethylformamid působí zároveň jako ředidlo i jako inhibitor reakce.

Při způsobu podle vynálezu je možné, není to však výhodné, nanášet na rouno, vytvářené pod tryskou, po shora popsaném druhém stupni způsobu podle vynálezu další vrstvu stejného nebo jiného polyuretanového reaktivního systému, která se s první vrstvou spojuje způsobem "mokrý na mokrou", a teprve pak přiložit kůži na štípenku.

Také při tomto provádění způsobu podle vynálezu by měla první nanesená vrstva polyuretanového reaktivního systému prorážet rounem. Podle jedné varianty tohoto způsobu se může jakožto druhý polyuretanový reaktivní systém nanášet zpěnitelná směs, tedy systém, který obsahuje o sobě známý zpěňovací prostředek (například vodu, nízkovroucí organické rozpouštědlo nebo sloučeninu odštěpující při zahřívání dusík).

Jakožto polyisokyanátová složka přicházejí v úvahu u reaktivních polyuretanových systémů používaných podle vynálezu jak nemodifikované, tak také s výhodou modifikované polyisokyanáty a/nebo reakční produkty polyisokyanátů se sloučeninami, které mají alespoň dva, s výhodou dva až čtyři, obzvláště dva atomy vodíku reaktivní s isokyanáty. Takovými sloučeninami se vedle sloučenin s aminoskupinami, s thiolovými skupinami nebo s karboxylovými skupinami rozumějí zvláště voda a vysokomolekulární a/nebo nízkomolekulární polyhydroxylové sloučeniny. Vhodnými vysokomolekulárními polyhydroxylovými sloučeninami jsou například alespoň dvě hydroxylové skupiny, s výhodou však dvě až čtyři hydroxylové skupiny mající polyester, polyethery, polythioethery, polyacetal, polykarbonáty a polyesteramidy s molekulární hmotností 500 až 5 000, s výhodou 800 až 3 000, které jsou známy pro přípravu homogenních a buničitou strukturu vytvářejících polyuretanů.

V úvahu přicházející polyester s hydroxylovými skupinami jsou například reakční produkty vícemocných, s výhodou dvoucenných a popřípadě přídavně třímocných alkoholů s více-sytnými, s výhodou dvousytnými karboxylovými kyselinami. Místo volných polykarboxylových kyselin se může pro přípravu polyesterů použít také odpovídajících anhydridů polykarboxylových kyselin nebo odpovídajících esterů polykarboxylových kyselin s nízkými alkoholy nebo jejich směsí. Polykarboxylové kyseliny mohou být alifatické, cykloalifatické, aromatické a/nebo heterocyklické povahy a popřípadě mohou být substituovány, například atomy halogenu, a/nebo mohou být nenasyceny.

Jakožto příklady se uvádějí: kyselina jantarová, adipová, korková, azelainová, sebaková, ftalová, isoftalová, trimellitová, anhydrid kyseliny ftalové, tetrahydroftalové, hexahydroftalové, tetrachlorftalové a endomethylenetetrahydroftalové, anhydrid kyseliny glutarové, kyselina maleinová, anhydrid kyseliny maleinové, kyselina fumarová, dimerní a trimerní mastné kyseliny, jako je kyselina olejová, popřípadě ve směsi s monomerními mastnými kyselinami, dimethylester kyseliny tereftalové a bis-glykolester kyseliny tereftalové.

Jakožto několikamocné alkoholy přicházejí v úvahu například ethylenglykol, propylen-glykol-(1,2) a propylenglykol-(1,3), butylenglykol-(1,4) a butylenglykol-(2,3), hexandi-ol-(1,6), aktandi-ol-(1,8), neopentylglykol, cyklohexandimethanol (1,4-bis-hydroxymethylcyklohexan), 2-methyl-1,3-propandi-ol, glycerin, trimethylolpropan, hexatriol-(1,2,6), butan-triol-(1,2,4), trimethylol-ethan, pentaerythrit, chinit, mannit a sorbit, methylglykosid, dále diethylenglykol, triethylenglykol, tetraethylenglykol, polyethylenglykoly, dipropylen-glykol, polypropylenglykoly, dibutylenglykol a polybutylenglykoly.

Polyestery mohou obsahovat, zčásti jakožto koncové, karboxylové skupiny. Jsou také použitelné polyestery z laktonů, jako je například ϵ -kaprolakton, nebo hydroxykarboxylové kyseliny, jako je např. kyselina ω -hydroxykapronová.

Také v úvahu přicházející, alespoň dvě, zpravidla dvě až osm, s výhodou však dvě až tři hydroxylové skupiny vykazující polyethery jsou o sobě známé a připraví se například polymerací epoxidů, jako je ethylenoxid, propylenoxid, butylenoxid, tetrahydrofuran, styrenoxid nebo epichlorhydrin se sebou navzájem, například v přítomnosti fluoridu boritého, nebo adicí těchto epoxidů, popřípadě ve směsi nebo postupně, na startovací složky s reaktivním atomem vodíku, jako je voda, alkoholy nebo aminy, například ethylenglykol, pro-

pylenglykol-(1,3) nebo propylenglykol-(1,2), trimethylolpropan, 4,4'-dihydroxydifenylopropan, anilin, amoniak, ethanolamin nebo ethylendiamin.

V úvahu přichází také polyether sacharózy, popsány například v německém spisu DAS 1 176 358 a 1 064 938. Rovněž jsou vhodné vinylovými polymery modifikované polyethery, které se připravují například polymerací styrenu a akrylonitrilu v přítomnosti polyetherů (americké patentové spisy 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695, německý patentový spis 1 152 536) a rovněž polybutadieny vykazující hydroxylové skupiny.

Jakožto polythioethery se uvádějí zvláště kondenzační produkty thiodiglykolu se sebou navzájem a/nebo s jinými glykoly, dikarboxylovými kyselinami, formaldehydem, aminokarboxylovými kyselinami nebo s aminoalkoholy. Podle typu ko-složky jde v tomto případě u těchto produktů o směsné polythioethery, polythioetherestery nebo o polythioetheresteramidy.

Jakožto polyacetalý přicházejí v úvahu například sloučeniny připravitelné z glykolů, jako je diethylenglykol, triethylenglykol, 4,4'-diethoxydifenylnmethylmethandiol nebo 4,4'-diethoxydifenylnmethylhexandiol, a z formaldehydu. Také polymerací cyklických acetalů lze připravit polyacetalý vhodné pro použití při způsobu podle vynálezu.

Jakožto polykarbonáty s hydroxylovými skupinami přicházejí v úvahu o sobě známé polykarbonáty, které se mohou připravit například reakcí diolů, jako je propandiol-(1,3), butandiol-(1,4) a/nebo hexandiol-(1,6), diethylenglykol, triethylenglykol nebo tetraethylenglykol a diarylkarbonáty, jako je například difenylkarbonát nebo fosgen.

K polyesteramidům a polyamidům se počítají například převážně lineární kondenzáty z vícenásobných nasycených a nenasyčených karboxylových kyselin, popřípadě z jejich anhydridů a z vícenásobných nasycených a nenasyčených aminoalkoholů, diaminů, polyaminů a jejich směsí.

Použitelné jsou rovněž polyhydroxylové sloučeniny obsahující již uretanové nebo močovinné skupiny, jakož také popřípadě modifikované přírodní polyoly, jako je ricinový olej, glycidy nebo škroby. Použitelné jsou také adiční produkty alkylenoxidů a fenolformaldehydových pryskyřic nebo také močovinoformaldehydových pryskyřic.

Další příklady výšemolekulárních polyhydroxylových sloučenin jsou popsány například v publikaci High Polymers (Vysoké polymery), svazek XVI, Polyurethanes, Chemistry and Technology (Polyuretany, chemie a technologie), Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, svazek I, 1962, str. 32 až 42 a str. 44 až 54, a svazek II, 1964, str. 5 až 6 a 198 až 199, jakož také v publikaci Kunststoff-Handbuch (Příručka o plastických hmotách), svazek VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Mnichov, 1966, např. str. 45 až 71.

Jakožto nízkomolekulární polyhydroxylové sloučeniny (s molekulární hmotností 18 až 500) přicházejí v úvahu vedle vody například sloučeniny uvedené shora jakožto výchozí složky pro přípravu polyesterů.

Vhodnými polyisokyanáty, kterých je možno použít při způsobu podle vynálezu jako takových, popřípadě s výhodou ve formě jejich reakčních produktů s vodou a/nebo se shora uvedenými polyhydroxylovými sloučeninami a/nebo s dalšími sloučeninami s aktivními vodíkovými atomy, mohou být polyisokyanáty alifatické, cykloalifatické, aralifatické, aromatické a heterocyklické povahy.

Podrobný popis těchto polyisokyanátů je například v práci W. Siefken v časopisu Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, str. 75 až 136. Jakožto příklady se zde uvádějí: ethylen-diisokyanát, 1,4-tetramethylendiisokyanát, 1,6-hexamethylendiisokyanát, 1,12-dodekandiisokyanát, cyklobutan-1,3-diisokyanát, cyklohexan-1,3-diisokyanát, cyklohexan-1,4-diisokyanát, jakož také libovolné směsi těchto isomerů, 1-iso-kyanato-3,3,5-trimethyl-5-isokyanátomethyl-

cyklohexan (německý spis DAS 1 202 785), 2,4-hexahydrotoluylendiisokyanát a 2,6-hexahydrotoluylendiisokyanát, jakož také libovolné směsi těchto isomerů, hexahydro-1,3-fenylendiisokyanát a/nebo hexahydro-1,4-fenylendiisokyanát, perhydro-2,4'-difenylmethandiisokyanát a/nebo perhydro-4,4'-difenylmethandiisokyanát, 1,3-fenylendiisokyanát a 1,4-fenylendiisokyanát, 2,4-toluylendiisokyanát a 2,6-toluylendiisokyanát, jakož také libovolné směsi těchto isomerů, difenylmethan-2,4'-diisokyanát a/nebo difenylmethan-4,4'-diisokyanát, naftylen-1,5-diisokyanát, trifenylmethan-4,4',4''-triisokyanát, polyfenylpolymethylenpolyisokyanáty, které se připraví anilinformaldehydovou kondenzací a následnou fosgenací a které jsou popsány v britských patentových spisech 874 430 a 848 671, perchlorované arylpolyisokyanáty podle německého spisu DAS 1 157 601, polyisokyanáty s karbodiimidovými skupinami, které jsou popsány v německém patentovém spisu 1 092 007, v americkém patentovém spisu 3 492 330 popsané diisokyanáty, polyisokyanáty s allofanátovými skupinami podle britského patentového spisu 994 890, podle belgického patentového spisu 761 626 a podle holandské zveřejněné přihlášky vynálezu 7 102 524, polyisokyanáty s isokyanurátovými skupinami, které jsou popsány v patentových spisech NSR 1 022 789, 1 222 067 a 1 027 394, jakož také v německém spisu DOS 1 929 034 a 2 004 048, polyisokyanáty s uretanovými skupinami, které jsou popsány například v belgickém patentovém spisu 752 261 nebo v americkém patentovém spisu číslo 3 394 164, polyisokyanáty s acylovanými močovinovými skupinami podle patentového spisu NSR 1 230 778, polyisokyanáty s biuretovými skupinami, které jsou popsány například v německém patentovém spisu (NSR) 1 101 394, v britském patentovém spisu 889 050 a ve francouzském spisu 7 017 514, polyisokyanáty připravené telomerizačními reakcemi, popsané například v belgickém patentovém spisu 723 640, polyisokyanáty uvedené například v britských patentových spisech 956 474 a 1 072 956, v americkém patentovém spisu 3 567 763, a v patentovém spisu NSR 1 231 688 a reakční produkty shora uvedených isokyanátů s acetaly podle patentového spisu NSR 1 072 385.

Při způsobu podle vynálezu se dává přednost reakčním produktům majícím volné isokyanátové skupiny hexamethylendiisokyanátu, toluylendiisokyanátu a 1-isokyanáto-3-isokyanáto-methyl-3,5,5-trimethylcyklohexanu se shora popsanými sloučeninami s aktivním atomem vodíku. Z těchto reakčních produktů se s výhodou před jejich použitím při způsobu podle vynálezu (například destilací v odparce s tenkou vrstvou) odtahují nadbytečné, těžké, monomerní diisokyanáty.

Pro způsob podle vynálezu použitelnými polyuretanovými reaktivními systémy vedle sloučenin obsahujících polyisokyanáty se skupinami reaktivními s isokyanáty jsou alifatické a/nebo aromatické polyaminy a popřípadě přidavně shora uvedené vysokomolekulární a/nebo nízkomolekulární polyhydroxylové sloučeniny.

Pro způsob podle vynálezu vhodnými polyaminy jsou například ethylenamin, propylendiamin-1,2 a propylendiamin-1,3, 1,4-teramethylendiamin, 1,6-hexamethylendiamin, diethylentriamin, N,N'-diisobutyl-1,6-hexamethylendiamin, 1,11-undekamethylendiamin, 1,12-dodekamethylendiamin, cyklobutan-1,3-diamin, cyklohexan-1,3-diamin a cyklohexan-1,4-diamin, jakož také jejich směsi, 1-amino-3,5,5-trimethyl-5-aminomethylcyklohexan, 2,4-hexahydrotoluylendiamin a 2,6-hexahydrotoluylendiamin, jakož také jejich směsi, perhydro-2,4'-diaminodifenylmethan a perhydro-4,4'-diaminodifenylmethan, p-xylylendiamin, bis-(3-aminopropyl)-methylamin atd.

Při způsobu podle vynálezu přicházejí v úvahu také hydrazin a substituované hydraziny, jako je například methylhydrazin, N,N'-dimethylhydrazin a jejich homology, jakož také dihydrazidy kyselin, jako je například karbodihydrazid, dihydrazid kyseliny šťavelové, dihydrazidy kyseliny malonové, jantarové a glutarové, dihydrazidy kyseliny adipové, β -methyladipové, sebakové, hydrakrylové a tereftalové, semikarbazidoalkylenhydrazidy, jako je například hydrazid β -semikarbazidopropionové kyseliny (DOS 1 770 591), semikarbazidoalkylenkarbazinestery, jako je například 2-semikarbazidoethylkarbazinester (německý spis DOS 1 918 504) nebo také aminosemikarbazidové sloučeniny, jako je například β -aminoethylsemikarbazido-karbonát (německý spis DOS 1 902 931).

Jakožto aromatické diaminy se například uvádějí estery bisantranilové kyseliny podle německých spisů DOS 2 040 644 a 2 160 590, estery 3,5-diaminobenzoové kyseliny a 2,4-diaminobenzoové kyseliny podle německého spisu DOS 2 025 900, diaminy obsahující esterové skupiny popsané v německých spisech DOS 1 803 635, 2 040 650 a 2 160 589, jakož také 3,3'-dichlor-4,4'-diaminodifenylmethan, toluylendiamin, 4,4'-diaminodifenylmethan a 4,4'-diaminodifenylsulfid.

V prvním stupni způsobu podle vynálezu je možno smísit polyisokyanátové složky s polyaminovými složkami (jakož také popřípadě se sloučeninami reaktivními s polyisokyanáty, s ředidly, se zvláštěňovadly a popřípadě s inhibitory reakce) a pak bezprostředně nastříkat na pomocný nosič. Je však také možno nanést polyisokyanát a polyamin pomocí stříkacího zařízení, ve kterém se složky mísí teprve ve vystupujícím paprsku ze stříkacího zařízení.

Jako stabilizační vrstvě se při způsobu podle vynálezu dává přednost rounu vytvářenému pod tryskou, jelikož působí optimálním způsobem jakožto zprostředkovatel mezi elastomerní polyuretanovou krycí vrstvou a kůží, popřípadě štípenkou. Rouno, vytvářené pod tryskou, sestává v souvislosti se svým způsobem přípravy ze syntetických vláken, která nejsou dlouhá v takové míře jako stříž, která se používá při výrobě běžných rounových látek. Rouna, vytvářená pod tryskou, jsou proto v určité míře tvarovatelná a přizpůsobují se proto vynikajícím způsobem jednak elastickému chování polyuretanové vrstvy, jednak plastické deformovatelnosti substrátu při rytmickém namáhání, ke kterému dochází například při nošení obuvi.

Vedle roun vytvářených pod tryskou přicházejí při způsobu podle vynálezu v úvahu také tenké rounové látky, mykaná rouna, jakož také stávkové a pletené materiály z libovolných přírodních a syntetických vláken. Tkaniny nejsou vhodné pro svoji malou tvarovatelnost a deformovatelnost. Textilní vrstva používaná při způsobu podle vynálezu má s výhodou plošnou hmotnost nižší než 100 g/m^2 , obzvláště s výhodou má plošnou hmotnost 20 až 50 g/m^2 . Vláknata textilní vrstvy mají být popřípadě v současně používaném rozpouštědle nerozpustná.

Způsob podle vynálezu má zvláště tento význam:

a) V jednom pracovním pochodu je možno vyrábět z kůže, popřípadě ze štípenky, které jsou mechanicky namáhateľné, spojené materiály, které odolávají oděru a jsou rozměrově stálé. Tímto způsobem je možno zpracovávat i velká množství v současné době jen podmíněně použitelných, méně hodnotných kůží na kvalitní produkty.

b) Jestliže se způsobem podle vynálezu povrství spodní strana kůže, popřípadě štípenky, nižší kvality, získají se, při použití matric s vhodným povrchovým ražením jakožto pomocných nosičů, vysoce kvalitní spojené materiály, které mají na vnější straně polyuretanové krycí vrstvy povrch stejný jako přírodní useň a na druhé straně ještě přirozený líc. Tak se získá v jednom pracovním pochodu svršková kůže s koženou vnitřní podšívkou. Jestliže jsou matrice současně vytvořeny jakožto matrice tvarovaného dílu, získá se například svršek obuvi s vnitřní podšívkou, který se ještě jen musí vyrazit, popřípadě sestříhnout, a pak se již přímo může zpracovat na obuv.

Následující příklady způsob podle vynálezu objasňují. Pokud není jinak uvedeno, jsou díly a procenta míněny hmotnostně.

Povrstvování se provádí vždy na zařízení TRANSPOL R 201 společnosti SECIMER (Grenobl, Francie).

P ř í k l a d 1 (Srovnávací)

1. Isokyanátová složka: isokyanátový předpolymer (obsah isokyanátových skupin 3,2 %) z toluylendiisokyanátu (80 % 2,4-isomeru a 20 % 2,6--isomeru) a z polyesteru z adipové kyseliny, hexandiolu a neopentylglykolu (molekulární hmotnost 1 700) 80%, rozpuštěný v toluenu.

2. Tvrdidlová složka:

200 dílů toluylendiaminu
800 dílů methylethylketonu
200 dílů pigmentového kysličníku železitého
50 dílů polyethersiloxanu jako rozlivového prostředku (kondenzační produkt polydimethylsiloxanu a kopolymeru ethylenoxidu a propylenoxidu).

100 dílů isokyanátové složky a 26,8 dílu tvrdidlové složky se intenzívně promísí v dvou-složkové stříkací pistoli a nanese se na matrici. Po 60 sekundách se nakaširuje rouno, vytvořené pod tryskou. Jelikož reakční směs mezitím již zgelovala, neprorazí již hmota rounem. Získá se jednostranně rounem zesílená polyuretanová fólie, která se ve druhém pracovním pochodu nakaširuje stejnou reaktivní směsí na štípenku.

V důsledku druhé nanesené vrstvy vznikne poměrně tuhý pojený materiál.

P ř í k l a d 2

Pracuje se za použití stejné receptury jako v příkladu 1, avšak s tím rozdílem, že tvrdidlová složka obsahuje 1 050 g methylethylketonu.

100 dílů isokyanátové složky a 34,3 dílu vytvrzovací složky se způsobem popsaným v příkladu 1 nanese na matrici a pak se položí rouno zhotovené pod tryskou. Na základě většího množství rozpouštědla je reakční směs ještě dostatečně nízkoviskózní, takže prorazí rounem. Pak se ihned nakaširuje štípenka a materiál se zavede do sušicího kanálu. Tak vznikne jedním průchodem stroje spojený materiál, jehož odolnost proti rozdělení je vynikající.

P ř í k l a d 3

Pracovním způsobem popsaným v příkladu 1 a 2 a za použití receptury uvedené v příkladu 2 se vyrobí spojený materiál z polyuretanové krycí vrstvy, z mezivrstvy z polyamidového stávkového materiálu a ze štípenky. Vznikne vysoce kvalitní materiál s vynikajícími mechanickými vlastnostmi.

P ř í k l a d 4

Opakuje se způsob uvedený v příkladu 3, s tou výjimkou, že se v druhém stupni způsobu podle vynálezu nakaširuje vepřovice, a to masovou stranou. Vznikne spojený materiál, který má na jedné straně vzor matrice a na druhé straně lícový obraz nakaširované vepřovice.

P ř í k l a d 5

1. Isokyanátová složka: isokyanátový předpolymer (obsah isokyanátových skupin 3,2 %), připravený reakcí směsi stejných dílů trifunkčního polypropylenoxidu (hydroxylové číslo 56), lineárního polypropylenglykolu (molekulární hmotnost 2 000) a trifunkčního kopolymeru ethylenoxidu a propylenoxidu (molekulární hmotnost 5 000) s nadbytkem 2,4-toluylendiisokyanátu a následným odstraněním monomerního toluylendiisokyanátu destilací v tenké vrstvě.

2. Tvrdidlová složka: stejná jako v příkladu 2, obsahující však přidavně 1,5 dílu vody a 20 dílů 1,4-diazabicyklo-(2,2,2)-oktanu.

Pracovní způsob je stejný, jako je popsáno v příkladech 2 až 4. Směsný poměr složky 1 a 2 je 100:34.

Při vytváření polyuretanové vrstvy zreaguje část isokyanátu s vodou tvrdidlové složky za vývoje kysličníku uhličitého. Tímto způsobem vznikne spojený materiál, jehož krycí vrstva má zpěněnou strukturu a který má tudíž měkčí omak než materiály popsané v příkladech 2 až 4.

V připojené tabulce jsou naměřené hodnoty mechanických vlastností štípenky povrstvené způsobem podle vynálezu podle příkladů 2 a 3 ve srovnání s mechanickými vlastnostmi štípenky povrstvené bez zesilovací vrstvy.

T a b u l k a

Příklad	Pevnost v tahu podle DIN 53328 (N/cm)	Tažnost podle DIN 53328 (%)	Odolnost proti dalšímu trhání podle DIN 53329 (N)
2			
se zesilující vrstvou	230	68	77
bez zesilující vrstvy	140	60	68
3			
+ směr a)			
se zesilující vrstvou	120	68	50
bez zesilující vrstvy	35	40	23
směr b)			
se zesilující vrstvou	90	90	46
bez zesilující vrstvy	32	28	30

+ u produktu podle příkladu 3 jsou mechanické vlastnosti zkoušeny ve dvou navzájem kolmých směrech

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob povrstvování kůže nebo štípenky přenosovým způsobem reaktivní směsí polyisokyanátů, polyamidů a popřípadě dalších sloučenin reaktivních s isokyanáty, popřípadě za současného použití inertních organických rozpouštědel a/nebo zvláčňovačů, vyznačený tím, že se na pomocný nosič nanese vrstva polyuretanového reaktivního systému, do této vrstvy se v průběhu 15 až 90 sekund při viskozitě reaktivního systému, při teplotě zpracování, menší než $1,5 \cdot 10^{-2}$ Pa.s, vloží textilní materiál, nízkoviskózní reaktivní systém se nechá textilem proniknout, nakaširuje se kůže popřípadě štípenka, a po usušení se spojený materiál od pomocného nosiče oddělí.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako textilního materiálu používá roune vyrobeného pod tryskou, o plošné hmotnosti nižší než 100 g/m^2 .

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se po druhém výrobním stupni nanese další vrstva stejného nebo odlišného polyuretanového reaktivního systému ve stavu mokrý na mokrý.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se jakožto krycí vrstvy a/nebo mezi-
vrstvy používá zpěnitelného polyuretanového reaktivního systému.