



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 858

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
D 06 N 3/08
D 06 N 3/14

(21) PV 252-89.Y

(22) Přihlášeno 13 01 89

(40) Zveřejněno 14 08 90

(45) Vydáno 04 05 92

(75) Autor vynálezu

DUDÁK ZDENĚK ing.,
TOMÁŠEK MIROSLAV ing.,
KARÁSEK OTAKAR ing., ZLÍN
ULIČNÝ JAN ing., HOLEŠOV
PETŘÍK STANISLAV RNDr. CSc.,
FOLDYNOVÁ ALENA, ZLÍN

(54)

Plošný prodyšný materiál s vysoce
egálním povrchem a způsob jeho výroby

(57) Pokud má být u současného sortimentu syntetických usní dosaženo měkkosti a propustnosti pro vodní páry, potřebné pro aplikace v obuvnickém, oděvním a galanterním průmyslu, je třeba použít jako substrát tkaninu s velmi hustým a naprosto rovnoměrným počesem, což je v praxi obtížně realizovatelné. Naproti tomu u běžně produkovaných textilií dochází v důsledku jejich povrchových nehomogenit a následně i různé tloušťky vrstvy polymerního nánosu a její kontrakce v průběhu koagulace ke značným tloušťkovým nehomogenitám výsledného útvaru. Nedostatkem do značné míry eliminuje plošný prodyšný materiál. Podstata řešení spočívá v tom, že prostory mezi jednotlivými uvolněnými vlasy, charakterizované střední hodnotou vzdálenosti uvolněných vlasů 20 až 300 μm , jsou vyplněny mikroporézní polymerní hmotou základní vrstvy polymerního nánosu. Polymerní hmota má průměr pórů 0,1 až 200 μm a obsahuje jako plnivo 1 až 80 % hmot. částic organického a/nebo anorganického původu o velikosti 0,01 až 100 μm . Dále se řešení týká způsobu přípravy výše specifikovaného plošného prodyšného materiálu.

Vynález se týká plošného prodyšného materiálu s vysoce egálním povrchem, vhodného především k náhradě přírodních usní v obuvnickém, oděvním a galanterním průmyslu. Dále se vynález týká rovněž způsobu výroby tohoto materiálu.

V současné době jsou již běžně známé prodyšné plošné materiály na bázi netkané, nebo tkané vláknité vrstvy, opatřené na povrchu mikroporézní lícovou vrstvou nebo i více polymerními vrstvami. Některé tyto materiály jsou navíc vyztuženy tkanou mezivrstvou. Dále jsou známy i polymerní porézní materiály neobsahující vláknitou vrstvu. Všechny výše uvedené výrobky se osvědčují při výrobě některých dílů obuvi a částečně i při výrobě galanterních výrobků. Pro tuhost a nízkou propustnost pro vodní páry jsou dosud nevhodné pro oděvní účely, holeňové části obuvi a většinu galanterních výrobků. Jsou sice známy i syntetické usně složené z vláknitého útvaru a polymerní hmoty s vyšší měkkostí a propustností pro páry; ty však vyžadují jako substrát tkaninu s velmi hustým a naprosto rovnoměrným počesem (co do délky i celoplošného rovnoměrného rozložení vlasu), což je v praxi jen stěží realizovatelné. V opačném případě, tedy u počesaných tkanin, které textilní průmysl běžně produkuje, dochází v důsledku jejich povrchových nehomogenit a následně i různé tloušťky vrstvy polymerní hmoty a její kontrakce v průběhu koagulačního procesu ke značným tloušťkovým nehomogenitám vytvořeného plošného porézního útvaru.

Dosud známé principy pro odstranění těchto nerovností spočívají v tom, že se útvar po zpevnění polymerní hmoty z lícové strany zhuťní působením tlaku a teploty. Tento postup mimo to, že přináší značné energetické nároky, nebývá zejména u silně nerovných materiálů úspěšný, neboť často dochází k místnímu zviditelnění struktury textilu a tím i ke znehodnocení výsledného plošného materiálu. Současně tento postup zpravidla vede ke zhoršení hygienických a ohybových vlastností.

Výše uvedené nedostatky do značné míry odstraňuje plošný prodyšný materiál podle vynálezu. Jedná se o materiál složený ze samonosné tkané nebo netkané textilní podložky s povrchově uvolněným vlasem a jedno nebo vícevrstvého polymerního nánosu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že prostory mezi jednotlivými uvolněnými vlasy, charakterizované střední hodnotou vzdálenosti uvolněných vlasů 20 až 300 μm jsou vyplněny mikroporézní polymerní hmotou základní vrstvy polymerního nánosu. Tato polymerní hmota má průměr pórů 0,1 až 200 μm a obsahuje jako plnivo 1 až 80 % hmotnostních částic organického a/nebo anorganického původu o velikosti 0,01 až 100 μm .

Podstata způsobu výroby plošného prodyšného materiálu podle vynálezu spočívá v tom, že počesaná textilní podložka se pojí roztokem nebo disperzí polymerní hmoty o viskozitě 0,01 až 1 Pa.s (při teplotě 30 °C), přičemž doba mezi rovnoměrným rozptýlením částic plniva v polymerní hmotě a impregnací je menší než 2 hodiny, s výhodou 1 až 30 minut. V dalších fázích způsobu výroby, kdy probíhá koagulace polymerní hmoty, praní a sušení, popř. nanášení další vrstvy polymerního nánosu, potom částice plniva zabezpečují rovnoměrnou distribuci a kontrakci mikroporézní polymerní hmoty.

Jako mikroporézní polymerní hmotu lze použít polyuretan, polyuretanmočovinu, resp. směs polyuretanů, případně v kombinaci s jedním nebo více materiály ze skupiny zahrnující různé typy kaučuků (např. kaučuky na bázi kopolymeru butadienakrylonitril nebo karboxylované kaučuky), polymery a kopolymery akrylátů, modifikované polyamidy apod. Zvláště výhodných vlastností lze dosáhnout při aplikaci lineárních nebo téměř lineárních polyuretanů nebo polyuretanmočovín éterového nebo esterového typu. Jde zejména o reakční produkty polyoxytelén-, polyoxypropylén- a polyoxytetrametylénglykolů, popřípadě polyesterů nebo kopolyesterů etylénglykolu nebo butylénglykolu a kyseliny adipové s diizokyanáty, prodlužovací dioly nebo diaminy. Tyto polymery vynikají měkkostí, velmi dobrými ohybovými vlastnostmi a mechanickou odolností.

Vlastnosti základních polymerů lze podle požadovaných vlastností, zejména omaku, tvarovatelnosti apod., modifikovat přidávkou jiných polymerů. Zvláště výhodný je přídatek modifikačních polymerů vinylického typu.

Jako částice organického nebo anorganického původu přicházejí v úvahu především fibridy celulózy a jejich derivátů, minerální disperzní částice (např. uhličitán vápenatý a jeho modifikace, kaolín, živec, oxid křemičitý), částice technického uhlíku - saze, částice rozvlákněné přírodní usně, případně krátké mikrojemné fibridy syntetických polymerů.

Zvláště výhodné jsou částice ve formě fibridů, které mají poměr délky ku průměru 1 až 2, s výhodou pak kolem 1,5 a jejichž velikost se pohybuje, jak již bylo výše uvedeno, v rozsahu 5 až 100 μm . Tyto rozměry jsou určeny velikostí volných prostor mezi uvolněnými vlasy, které se u běžných počesaných tkanin pohybují v rozsahu 20 až 300 μm a jejichž rozměr ve směru česání tkaniny je asi o 50 % větší než ve směrech na něj kolmých.

Hlavním přínosem řešení je, jak již bylo dříve naznačeno, skutečnost, že umožňuje použít jako podložky pro plošné prodyšné materiály i textilie s poměrně značnými nehomogenitami v tloušťce a povrchovými nerovnostmi - především běžně vyráběné tkaniny. Přitom se tyto tloušťkové nehomogenity a povrchové nerovnosti neprojeví negativně v kvalitě finálního plošného materiálu. Plošné prodyšné materiály podle vynálezu se naopak vyznačují vysoce egálním (rovinným) povrchem. Konkrétním dopadem uvedených skutečností je jednak dosažený ekonomický efekt a jednak fakt, že pro některé typy plošných prodyšných materiálů je aplikace řešení podle vynálezu vlastně podmiňujícím faktorem jejich vyrobiteľnosti.

Z pohledu výše uvedených okolností je zajímavá varianta způsobu výroby, při níž se samonosný oboustranně počesaný textilní materiál těsně před vstupem do lázně s impregnačním roztokem znovu alespoň z lícové strany přečese za účelem rovnoměrného plošného rozdělení a přilnutí uvolněného vlasu k tkanině. Přitom je nezbytné, aby česání bylo prováděno proti směru pohybu tkaniny. Tím se dosáhne vyšší egalizace zdánlivé hustoty po celé ploše textilního útvaru a lze připravit materiál obsahující v povrchové vrstvě mikroporézní polymerní hmoty vlákna splývající s touto povrchovou vrstvou.

Další varianta řeší podle vynálezu, která zvýrazňuje, resp. specifikuje jeho účinek, je použití částice plniva s hydrofilními vlastnostmi. Tím se kromě dosažení dříve popsaných efektů (především vysoce egálního povrchu plošného materiálu) zlepši hygienické vlastnosti výsledného materiálu. To má význam především pro obuvnické a oděvní aplikace.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady:

Příklad 1

Oboustranně počesaná tkanina (Tenox A) o tloušťce 0,6 mm s osnovou na bázi kombinace polyesterových a viskozových vláken (ve hmotnostním poměru 65 : 35) a útku na bázi kombinace viskozových a bavlněných vláken (hmotnostní poměr 20 : 80) byla impregnována disperzí polymerní hmoty o složení (ve hmotnostních dílech):

aromatický polyuretan (Desmoderm KEN)	30
aromatický polyuretan s termoplastem (Desmoderm KAWT)	70
dimethylformamid	870
éter mastné kyseliny a polyglykolu (Entschäumer L)	2
polyéterpolysiloxan (Imprafix 43 053)	0,1
polydimethylsiloxan (Baysilon OF 04 5202)	0,5
voda	20
krátká vlákna vysoce čisté celulózy (Arbocel BE 600/30)	10

Jako plnivo zde byla použita celulózová vlákna ARBOCEL BE 600/30. Jedná se o vlákna vysoce čisté celulózy o průměrné délce 30 μm a tloušťce 17 μm . Množství impregnační směsi v tkanině bylo zkalibrováno protažením šterbinou 0,95 mm mezi válci o průměru 50 mm. Přitlačením tkaniny ke spodnímu válci šterbiny byl na horní-lícové straně vytvořen hladký lícový nános impregnační směsi o tloušťce 0,35 mm. Materiál byl zaveden do koagulační lázně obsahující 30 % hmot. dimethylformamidu a 70 % hmot. vody na 10 min. Po koagulaci měl surový substrát hladký a egální povrch. Po vyprání dimethylformamidu, vysušení vody a po

opatření surového substrátu povrchovou úpravou je možné jej využít v oděvním nebo obuvnickém průmyslu jako náhradu měkké přírodní usně.

Příklad 2

Tkanina podle příkladu 1 (Teno A) byla impregnována obdobnou disperzí jako v příkladu 1, ovšem s tím, že jako plnivo byl použit srážený vápenec o průměrné velikosti částic $7\text{ }\mu\text{m}$, v dávkování 10 hmot. dílů.

Postupem shodným s příkladem 1 byl potom připraven vysoce měkký plošný prodyšný materiál s vysoce egálním povrchem a propustností pro vodní páru $7,4\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Po povrchové úpravě je vhodný především pro obuvnické aplikace.

Příklad 3

Předpolymer získaný polyadiční reakcí polypropylenglykolu a 4,4'-difenylmetandiizokyanátu, obsahující 4,9 % izokyanátových skupin, byl rozpuštěn za pokojové teploty v dimethylformamidu na 60 %-ní roztok. Tento roztok byl pak za intenzivního míchání vnášen do roztoku 0,5 dílu hydrazinhydrátu ve 20 dílech dimethylformamidu až do dosažení viskozity 6,5 Pa.s (při $30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tak bylo spotřebováno 64,6 hmotnostního dílu roztoku předpolymeru. Získaný roztok se zahřál na teplotu $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Stejným způsobem byl připraven roztok polyuretanu o konečné viskozitě 1,8 Pa.s (při $30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Oba roztoky byly smíchány při $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ v poměru 80 dílů hmot. roztoku o viskozitě 6,5 Pa.s a 40 dílů hmot. o viskozitě 1,8 Pa.s. Vzniklý roztok o viskozitě 4,2 Pa.s byl zahřát na $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ a smíchán s 24,5 díly 20 %-ního roztoku polyvinylchloridu v dimethylformamidu.

Pro impregnaci byl takto připravený roztok zředěn dimethylformamidem na obsah sušiny 10 % hmotnostních a viskozitu 0,2 Pa.s. Jako plnivo byl použit brusný prach, vzniklý při broušení přírodních usní o průměrné velikosti částic $40\text{ }\mu\text{m}$ v množství 20 %. Tímto roztokem byl impregnován oboustranně počesaný bavlněný flanel. Další postup byl shodný jako v příkladu 1. Byl připraven materiál se sorpcí vody $9,8\text{ mg}/\text{cm}^2$. Po povrchové úpravě je vhodný především pro nábytkářský a obuvnický průmysl.

Příklad 4

Oboustranně počesaná bavlněná tkanina "Flida" byla impregnována 8 %-ní disperzí polyesterpolyuretanu na bázi polybutylén-adipátu a 4,4'-difenylmetandiizokyanátu prodlužovaného 1,4 - butandiolem. Disperze obsahovala 8 % vody a byla modifikována 15 % polyakrylonitrilu a 5 % plniva, kterým byly termické saze se střední velikostí částic $0,25\text{ }\mu\text{m}$. Dalším postupem shodným s příkladem 1 byl připraven vysoce měkký materiál vhodný po povrchové úpravě především pro oděvní aplikace.

Příklad 5

Oboustranně počesaná tkanina "Talas" o tloušťce 1,20 mm s osnovou i útkem na bázi kombinace 65 % polyesterových a 35 % viskozových vláken byla bezprostředně před vstupem do impregnačního roztoku přečesána. Potom byla impregnována impregnační směsí uvedenou v příkladu 1. Místo plniva na bázi celulózových vláken (Arbocelu) byl jako plnivo použit srážený oxid křemičitý (Ultrasil VM-3) v množství 7 % hmotnostních. Průměrná velikost částic plniva byla $0,02\text{ }\mu\text{m}$. Po impregnaci se přebytečné množství impregnační směsi odstranilo protažením naimpregnované tkaniny mezi dvěma válci vzdálenými od sebe 1,4 mm, přičemž rubová strana se pohybovala po povrchu jednoho z válců. Tím byl ve vymezené štěrbině vytvořen na lícové straně nános impregnační směsi v tloušťce 0,20 mm. Dalším postupem, shodným jako v příkladu 1, byl získán tužší materiál s propustností pro vodní páry $8\text{ mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$, vhodný po povrchové úpravě zejména jako svrškový obuvnický materiál.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Plošný prodyšný materiál s vysoce egálním povrchem, skládající se ze samonosné textilní podložky s povrchově uvolněným vlasem a jedno nebo vícevrstvého polymerního nánosu, vyznačený tím, že prostory mezi jednotlivými uvolněnými vlasy, charakterizované střední hodnotou vzdálenosti uvolněných vlasů 20 až 300 μm , jsou vyplněny mikroporézní polymer- ní hmotou s průměrem pórů 0,1 až 200 μm základní vrstvy polymerního nánosu, obsahující jako plnivo hmotnostně 1 až 80 % částic organického a/nebo anorganického původu o velikos- ti 0,01 až 100 μm .
2. Plošný prodyšný materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že mikroporézní polymerní hmotou je polyuretan, polyuretanmočovina, resp. směs polyuretanů, případně v kombinaci s jedním nebo více materiály ze skupiny zahrnující butadien-akrylonitrilový kaučuk, karbo- xylované kaučuky, polymery a kopolymery akrylátů a modifikované polyamidy.
3. Plošný prodyšný materiál podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že polyuretanem je re- akční produkt polyoxyetylen-, polyoxypropylén, a/nebo polyoxytetrametylenglykolů, případně polyesterů nebo kopolyesterů etylenglykolu nebo butylenglykolu a kyseliny adipové s diizokyanáty, prodlu- žovaný dioly nebo diaminy.
4. Plošný prodyšný materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že plnivem jsou fibridy na bázi celulózy, jejích derivátů, popř. syntetických polymerů, které mají poměr délky ku průměru, s výhodou v rozmezí 1 až 2.
5. Plošný prodyšný materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že plnivem jsou částice minerálních látek - např. uhličitan vápenatý a jeho modifikace, kaolín, živec, oxid křemi- čitý, částice technického uhlíku - saze nebo částice rozvlákněné přírodní usně.
6. Způsob výroby plošného prodyšného materiálu podle bodu 1, spočívající v impregna- ci textilního substrátu pojivem na bázi polymerní hmoty, následné koagulaci této polymer- ní hmoty, praní a sušení, popř. nanášení další vrstvy polymerního nánosu, vyznačující se tím, že substrát, jímž je počesaná textilní podložka, se pojí roztokem nebo disperzí po- lymerní hmoty o viskozitě 0,01 až 1 Pa.s při teplotě 30 $^{\circ}\text{C}$, přičemž doba mezi rovnoměrným rozptýlením částic plniva v polymerní hmotě a impregnací je menší než 2 hodiny, s výhodou 1 až 30 minut.
7. Způsob podle bodu 6, vyznačený tím, že oboustranně počesaná textilní podložka se bezprostředně před vstupem do impregnačního roztoku nebo disperze polymerní hmoty znovu, alespoň ze své lícové strany přečeše, přičemž česání je prováděno proti směru pohybu texti- lie.