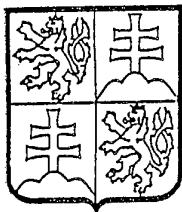


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS

277181

(21) Číslo přihlášky : 1346-88

(22) Přihlášeno : 02.03.88

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :

D 06 N 3/08

(40) Zveřejněno : 17.06.92

(47) Uděleno : 26.10.92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 16.12.92

(73) Majitel patentu : SPUR, a. s., Zlín, CS

(72) Původce vynálezu : Výlet Jiří ing., Otrokovice, CS;
Plička Eduard ing., Zlín, CS;
Karásek Otakar ing., Zlín, CS;
Nožičková Renata ing., Napajedla, CS;
Kokeš Jiří ing., Otrokovice, CS

(54) Název vynálezu : Povrchově upravený usňový materiál a způsob jeho výroby

(57) Anotace :

Povrchově upravený usňový materiál je tvořen substrátem na bázi přírodní nebo syntetické usně a jednou nebo více vrstvami povrchové úpravy, přičemž alespoň jedna z vrstev povrchové úpravy je tvořena reakčním produktem bezrozpouštědlové termoreaktivní směsi, obsahující polyéter a/nebo polyester o průměrné molekulové hmotnosti 300 až 5000, alifatické nebo aromatické polyizokyanáty a blokováná polyaminová nebo alkanolaminová prodlužovadla. Řešení se rovněž týká způsobu výroby popsaného povrchově upraveného usňového materiálu.

Vynález se týká povrchově upraveného usňového materiálu na bázi přírodní nebo syntetické usně a dále způsobu jeho výroby.

Usňové materiály jsou v konečné fázi upravovány nejrůznějším způsobem. Povrchová úprava usní zahrnuje úpravu líce nebo rubu s cílem dosáhnout požadovaného konečného vzhledu a fyzikálních i chemických vlastností, potřebných z hlediska jejich použití. Povrchové úpravy se nanášejí zpravidla v několika vrstvách. Musí být pevně zakotveny v povrchu usně, musí mít dobré mechanické vlastnosti, mají plošným materiálům zachovat charakter kůže, usnadnit jejich čištění a údržbu, zvyšovat odolnost proti vodě a musí splňovat také módní požadavky spotřebitelů. Dále musí vyhovovat požadavkům, kladeným na materiál zpracovatelem. To znamená, že jejich vlastnosti mají odpovídat technologickému zpracování v galanterii, obuvnické či konfekční výrobě.

K účelům povrchové úpravy usní slouží apretovací roztoky vodné, rozpouštědlové nebo směsné. Apretury mohou být kaseinové, kaseino-pryskyřičné, pryskyřičné, nitrocelulózové a v poslední době také polyuretanové nebo na bázi jiných syntetických polymerních materiálů. Vedle vlastní polymerní složky obsahují zpravidla řadu dalších komponent - především rozpouštědla, změkčovadla, pigmenty nebo barviva, zahušťovadla, konzervační prostředky, přísady na bázi vosků, přírodní či syntetické modifikační přísady, polymerní modifikační přísady apod.

Nevýhodou kaseinových apretur je především křehkost získaného filmu, jeho poměrně rychlé stárnutí a obtíže při změkčování. Podstatného zlepšení kvality kaseinových apretur lze dosáhnout přidávkou disperzí syntetických pryskyřic, jimiž lze jednak modifikovat kaseinové apretury a jednak vhodně upravovat jejich vlastnosti podle příslušné aplikace.

Nevýhodou všech apretur na vodné bázi je to, že jejich použití je z energetického i časového hlediska poměrně značně náročné. Zvlhčené usně nelze totiž sušit při vyšších teplotách, takže sušení je dlouhodobou záležitostí.

Pro rozpouštědlové apretury lze použít širokou škálu polymerních materiálů, případně i jejich kombinací, takže lze dosáhnout bez velkých problémů požadovaných vlastností povrchových úprav. Lze získat filmy dobře lnoucí k usním, odolné vůči otěru, vodě, rozpouštědlům, atd.

Podstatnou nevýhodou použití rozpouštědlových apretur je ovšem to, že exhaláty, uvolňované při sušení, jsou hořlavé a toxické. Dodržení bezpečnostních a zdravotních předpisů tak vyžaduje značné investice strojní i stavební.

Všechny používané apretury se navíc aplikují na usňové materiály stříkáním, poléváním nebo natíráním, což jsou technologie, vyznačující se značnými úlety a ztrátami, jak rozpouštědel, tak i vlastních polymerních materiálů.

Nevýhody současného stavu do značné míry odstraňuje povrchově upravený usňový materiál a způsob jeho výroby podle vynálezu. Jedná se o povrchově upravený usňový materiál, tvořený substrátem

na bázi přírodní nebo syntetické usně a jednou nebo více vrstvami povrchové úpravy. Podstata vynálezu spočívá v tom, že alespoň jedna z vrstev povrchové úpravy je tvořena reakčním produktem bezrozpouštědlové termoreaktivní směsi, obsahující předpolymer ze 100 hmotnostních dílů polyéteru a/nebo polyesteru o průměrné molekulové hmotnosti 300 až 5000, a 7 až 250 hmotnostních dílů alifatického nebo aromatického polyizokyanátu resp. polyizokyanátů a blokovaná polyaminová nebo alkanolaminová prodlužovadla v množství 1,5 až 70 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů předpolymeru.

Podstat způsobu výroby povrchově upraveného usňového materiálu podle vynálezu spočívá v tom, že se na nosnou separační podložku nanese jedna nebo postupně i více vrstev bezrozpouštědlové termoreaktivní polyuretanové směsi a do posledního nánosu se zalaminuje substrát na bázi přírodní nebo syntetické usně. Po zesítování vrstvy, resp. vrstev bezrozpouštědlové termoreaktivní směsi při teplotě 100 až 180 °C po dobu 1 až 20 minut, s výhodou při teplotě 150 °C po dobu 3 minut, se získaný usňový materiál separuje od podložky.

Jestliže je z jakýchkoli důvodů třeba laminační teplotu snížit, lze využít možnosti rozkladu metylendianilinového komplexu chemickou cestou. To lze uskutečnit uvolněním koordinačních vazeb komplexu buď působením vlhkosti, rozpouštějící sůl, nebo působením rozpouštědla metylendianilinu, popřípadě kombinací směsi rozpouštědla a vody. Vzhledem k ekologii procesu je výhodné využít vlhkost. Realizaci lze provést s výhodou tak, že se nanese vrstva postříká mlhou vody, případně jemnou mlhou vody a rozpouštědla, např. vody a dimetylformamidu 2:98, vody a acetonu a dietylglykolu 50:25:25, vody a chloroformu 0,8:98,2 apod., nebo se nanese vrstva napaří krátkodobě vodní parou. Výhoda vodní páry spočívá jednak v tom, že rozpouští sůl komplexu a tím uvolňuje aminoskupiny metylendianilinu k reakci s izokyanátovou skupinou, jednak přispívá svou entalpií k urychlení této reakce.

V případě, že usňový materiál má ze strany laminační hrubší strukturu, je výhodné provádět laminaci do tzv. laminační vrstvy bezrozpouštědlové termoreaktivní polyuretanové směsi, nanesené na kompaktní krycí vrstvu, předem vytvrzenou na separačním papíru. Laminační vrstva může mít totéž složení jako vrstva krycí nebo může být lehčená; jedná-li se o laminaci usně s řidší strukturou, může tato laminační vrstva obsahovat jako modifikační složku 0,1 až 80 % hmotnostních, s výhodou 20 až 30 % hmotnostních polyvinylchloridové pasty. V některých případech je vhodné opatřit krycí vrstvu apreturou na bázi vodné disperze syntetických makromolekulárních látek, s výhodou disperze polyuretanové, polyamidové, polyvinylacetátové nebo polyakrylátové.

Hlavní výhody povrchově upraveného usňového materiálu podle vynálezu spočívají v jeho vynikajících fyzikálně-mechanických vlastnostech, a to jak za normální, tak za snížené teploty. Další výhoda pak spočívá v tom, že při výrobě tohoto materiálu se používá reverzního nanášení bezrozpouštědlové termoreaktivní polyuretanové směsi, což má nesporné přínosy ekologické - z výroby se odstraňují exhalace těkavých toxických rozpouštědel nebo zplodin reakčních pochodů. Z ekonomického hlediska je potom zají-

mavé, že prakticky vůbec nedochází ke ztrátám nanosované směsi, které u stávajícího stavu představovaly úlety při nanášení nástřikem nebo strojním natíráním. Povrchová úprava usňových materiálů podle vynálezu umožňuje navíc zpracovat štípenky na plnohodnotný obuvnický materiál.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady:

Příklad 1

Na separační papír (značky Highlight Sirocco, výrobek firmy Wiggins Teap), šíře 0,7 m, byla nožem se štěrbinou 0,1 mm nanese-na bezrozpuštědlová termoreaktivní směs, obsahující 76,6 % hmot. předpolymeru, na bázi reakčního produktu polyetylenbutylenadipátu o mol. hmotnosti 2000 a toluendiizokyanátu, 13,75 % hmot. disperze metylendianilinového komplexu s chloridem sodným v dioktylftalátu v poměru 1:1, dále 6,6 % hmot. pigmentové předsměsi a 3 % hmot. silikonového surfaktantu a vytvrzena za 2 min při 150 °C. Druhým nožem se štěrbinou 0,25 mm byla potom na vytvrzenou krycí vrstvu nanosována směs laminační vrstvy, složená z 53,3 % hmot. předpolymeru téhož složení jako měla směs pro krycí vrstvu, 9,6 % hmot. metylendianilinové disperze, 1,5 % hmot. silikonového surfaktantu, 15 % hmot. alkanolaminového nadouvadla-aminoetylanolaminkarbamátu, obsaženého ve směsi polyéterového předpolymeru z 63,7 % hmotnosti polyoxypropylenglykolu o mol. hmot. 300 a 36,3 % hmot. kopolymeru polyoxyetylenpolyoxypropylenglykolu o mol. hmotnosti 5000 a toluendiizokyanátu, dále 0,6 % hmot. barevné předsměsi a 20 % hmot. pasty polyvinylchloridu v dioktylftalátu, připravené ve hmot. poměru 100/60.

Do této laminační vrstvy byly potom pokládány hovězinové chromočiněné štípenky o tloušťce 1,2 až 1,6 mm s obsahem vlhkosti 10,2 % hmot. Vytvrzení laminační směsi bylo provedeno v tunelové sušárně s konstantní teplotou 150 °C během 3 min; po vyjetí z tunelové sušárny byly výrobky ihned delaminovány od separačního papíru a po týdenním odležení u nich byly stanoveny následující hodnoty fyzikálně-mechanických vlastností:

	Jednotka	Směr ^x /	Hodnota
tloušťka	mm		1,92
plošná hmotnost	kg.m ⁻²		1,439
tuhost v ohybu	mN.cm		1377
mez pevnosti v tahu	MPa	A	13,25
		B	15,05
tažnost	%	A	47,7
		B	54,9
soudržnost vrstev	nelze separovat		
odolnost vůči opakovanému ohybu	stupeň	A	5/5
při 23± °C, 200 kC, L/R		B	5/5
odolnost vůči opakovanému ohybu	stupeň	A	5/5-4
při -15 °C, 30 kC, L/R		B	5/5-4

	Jednotka	Směr ^{x/}	Hodnota
odolnost vůči opakovanému ohybu	stupeň	A	5-4/5-4
za mokra, 50 kC, L/R		B	5-4/5-4
stálost úpravy za sucha, 2000 C	stupeň	A	5-4/5-2/5-4
L/R/T		B	5-4/5-2/5-4
stálost úpravy za mokra, 2000 C	stupeň	A	5/5-3/5-4
vysýchavost	%		75,3

x/ A = podélně; B = napříč

Příklad 2

Na separační papír (značky Hightemp Veld Blue) byla nožem se štěrbinou 0,1 mm nanесena vrstva apretury na bázi transparentní aniontové polyuretanové disperze "Polyurethan-Dispersion D" (výrobek fy Bayer), která byla vysušena v tunelové sušárně s teplotami v jednotlivých zónách 60-80-120 °C.

Na tento nános byla nožem při štěrbině 0,1 mm nanесena krycí vrstva stejného složení, jako v příkladu 1 a po jejím vytvrzení pak další vrstva téže směsi o tloušťce 0,25 mm, do níž potom byla rubovou stranou laminována tříslučiněná vepřovice tloušťky 1,0 až 1,2 mm. Vepřovice byla před laminací sušena 3 minuty při teplotě 150 °C.

Bezprostředně po vytvrzení byl usňový materiál separován z papíru. Tloušťka nanosované vepřovice činila 1,3 až 1,4 mm. Výrobek měl příjemný suchý omak a kožovitý lom.

Dále byly stanoveny následující hodnoty fyzikálně-mechanických vlastností:

Vlastnost	Jednotka	Směr ^{x/}	Hodnota
pevnost v tahu	N/2 cm	A	412
		B	687
tažnost	%	A	45
		B	61
mez pevnosti v tahu	MPa	A	15,0
		B	23,2
soudržnost vrstev	nelze separovat		
odolnost proti opakovanému ohybu	stupeň		4/4
při -25 °C, 30 kC, L/R			4/4
odolnost vůči opakovanému ohybu	stupeň	A	5/5
při 23±2 °C, 200 kC, L/R		B	5/5
odolnost proti otěru			
za sucha, 2000 C, L/R/T	stupeň		4/5 4/5 4/5
odolnost proti otěru			
za mokra, 1000 C, L/R/T	stupeň		1/4 3/5 3/5
vysýchavost	%		79

Příklad 3

Na separační papír (značky Highlight Ipanema) byla nožem při šterbině 0,05 mm nanesa krycí vrstva, složená ze směsi 72,7 hmot. dílů předpolymeru na bázi polyoxypropylenglykolu o mol. hmotnosti 1200 a difenylmetandiizokyanátu, 17,3 hmot. dílů metylendianilinového komplexu, dispergovaného v tetraetylenglykoldioktoátu 50/50, 7 hmot. dílů barevné předsměsi a 3 hmot. díly povrchově aktivní látky metylsiloxanového typu. Nános byl vytvrzen při 130 °C za 6 minut. Na vytvrzený nános byla potom nožem při šterbině 0,1 mm nanášena laminační vrstva, složená z 0,5 hmot. dílů barevné předsměsi, 15 hmot. dílů předpolymeru a polyoxypropylenglykolu o mol. hmotnosti 2000 a toluendiizokyanátu, obsahujícího 3 hmot. díly alkanolaminkarbamátového nadouvadla (aminoetyletanolaminkarbamátu), 1,5 hmot. dílů silikonové povrchově aktivní látky, 12,6 hmot. dílu diaminodifenylmetanového komplexu s chloridem sodným, dispergovaného v dioktylftalátu a 70,4 hmot. dílů předpolymeru z polyoxypropylenglykolu o mol. hmotnosti 2000 a toluendiizokyanátu. Do této laminační vrstvy byl potom rubem laminován teletinový box o tloušťce 0,55 až 0,62 mm, předem sušený 2 minuty při teplotě 140 °C. Po vytvrzení při 130 °C po dobu 4 minut byl pak usňový materiál separován z podložky. Dodatečně byl materiál z lícové strany upraven nánosem transparentní polyakrylátové disperze. Získaný usňový materiál byl měkký, vláčný, se suchým omakem.

Vlastnosti	Jednotka	Směr ^{x/}	Hodnota
tloušťka	mm		0,84
pevnost v tahu	N/2 cm	A	153
		B	252
táhnost	%	A	63
		B	44
mez pevnosti v tahu	MPa	A	9,18
		B	14,84
soudržnost vrstev za sucha	N/m	A	1195
		B	743
soudržnost vrstev za mokra	N/m	A	680
		B	605
odolnost vůči opakovanému ohybu	stupeň	A	5/4
		B	5/4
odolnost vůči opakovanému ohybu	stupeň	A	5-4/4
		B	5-4/4
za mokra, 50 kC, L/R			
vysýchavost	%		80,5
navlhavost	mg.cm ⁻² /16 h		43,5

Příklad 4

Na separační papír (značky Multithane 700) byla nanesa nožem transparentní vrstva apretury na bázi 20% roztoku směsného polyamidu Ultramid 1 C (výrobce fa BASF) v etanolu. Po vysušení byl tento nános opatřen nánosem 0,1 mm laminační vrstvy o složení shodném jako v příkladu 1, do něhož pak byly zalaminovány vepřovicové štípenky, předsušené při 150 °C po dobu 3 minuty. Po

vytvrzení posledního nánosu při 150 °C za 3 minuty byl materiál delaminován.

Byl získán povrchově upravený, měkký usňový materiál s vynikajícím leskem, suchým omakem, kožovitým lomem, hladký, bez plošných deformací, zvlnění či jiných vad, způsobených nerovnoměrným smrštěním.

Příklad 5

Na separační papír (značky Veld Blue Hightemp) byl nanesen nožem nános 0,1 mm krycí vrstvy, obsahující předpolymer z polytetrametylenglykolu o mol. hmotnosti 1000 a izophorondiizokyanátu (hmot. poměr 100:22,2) v množství 70 hmot. dílů (6,1 % hmot. NCO skupin), hnědý barevný batch v množství 6,6 % hmot., povrchově aktivní činidlo (Polyurax SC-246) v množství 3 % hmot., metylen-dianilinový komplex v dioktylfthalátové disperzi 50/50 v množství 20,4 % hmot. Vzniklá vrstva byla vytvrzena za 2 minuty při 150 °C. Na tuto vrstvu byl nanesen nožem nános 0,25 mm o složení: předpolymer z polytetrametylenglykolu o molekulové hmotnosti 2000 a toluendiizokyanátu (v hmot. poměru 100:17,4) v množství 81,8 hmot. dílu, hnědý barevný batch v množství 0,9 hmot. dílu, povrchově aktivní látka (Dow Corning 1312 silicone surfactant) 2,3 hmot. dílu a 14,9 hmot. dílu disperze 50/50 komplexu metylen-dianilinu ve Flexolu GO 4 (výr. Union Carbide).

Nános se umístil na 3 sekundy v komoře s nasycenou vodní parou, vzápětí se potom laminovaly vepřovicové štípenky. Vytvrzením nánosu při teplotě 70 °C za 3 minuty vzniklo dostatečně mechanicky pevné spojení, které umožnilo delaminaci povrchově upravených štípenek od separačního papíru. Získaný materiál byl vláčný, měkký, světlostálý.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Povrchově upravený usňový materiál, tvořený substrátem na bázi přírodní nebo syntetické usně a jednou nebo více vrstvami povrchové úpravy na bázi polyuretanu, se zlepšenými fyzikálně mechanickými vlastnostmi, vyznačený tím, že alespoň jedna z vrstev povrchové úpravy je tvořena reakčním produktem bezrozpouštědlové termoreaktivní směsi, obsahující předpolymer ze 100 hmotnostních dílů polyéteru a/nebo polyesteru o průměrné molekulové hmotnosti 300 až 5000 a 7 až 250 dílů hmotnostních alifatického nebo aromatického polyizokyanátu, resp. směsi polyizokyanátů, a blokované prodlužovadlo polyaminové nebo alkanolaminové v množství 1,5 až 70 dílů hmotnostních na 100 dílů hmotnostních předpolymeru.
2. Povrchově upravený usňový materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že jeho povrchová úprava obsahuje kompaktní krycí vrstvu na bázi reakčního produktu bezrozpouštědlové termoreaktivní polyuretanové směsi a kompaktní nebo porézní laminační vrstvu rovněž na bázi reakčního produktu bezrozpouštědlové termoreaktivní polyuretanové směsi.

3. Povrchově upravený usňový materiál podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že laminační vrstva je tvořena reakčním produktem, obsahujícím vedle bezrozpouštědlové termoreaktivní polyuretanové směsi dále 0,1 až 80 % hmotnostních, s výhodou 20 až 30 % hmotnostních past polyvinylchloridu nebo pasty na bázi kopolymerů vinylchloridu.
4. Povrchově upravený usňový materiál podle bodu 1 nebo bodů 1 a 2, vyznačený tím, že krycí vrstva povrchové úpravy je dále opatřena apreturou na bázi vodné disperze nebo roztoku syntetických makromolekulárních látek, především pak polyuretanů, polyamidů, polyvinylacetátů nebo polyakrylátů, popřípadě jejich směsí.
5. Způsob výroby povrchově upraveného usňového materiálu nanášením jeho vrstev na nosnou separační podložku reverzním způsobem podle bodu 1, vyznačený tím, že se na nosnou separační podložku nanese jedna nebo postupně i více vrstev bezrozpouštědlové termoreaktivní polyuretanové směsi, do posledního nánosu se zalaminuje substrát na bázi přírodní nebo syntetické usně a po zesíťování vrstvy, resp. vrstev bezrozpouštědlové termoreaktivní směsi se získaný usňový materiál separuje od podložky.
6. Způsob výroby podle bodu 5, vyznačený tím, že bezrozpouštědlová termoreaktivní polyuretanová směs jedné nebo více nanášených vrstev je modifikována přidáním pasty polyvinylchloridu nebo kopolymerů vinylchloridu.
7. Způsob výroby podle bodu 5, vyznačený tím, že před vlastním uložením první vrstvy bezrozpouštědlové termoreaktivní polyuretanové směsi se na separační podložku nanese vrstva apretury na bázi vodné disperze nebo roztoku syntetických makromolekulárních látek, především polyuretanů, polyamidů, polyvinylacetátů nebo polyakrylátů, popř. jejich směsí.
8. Způsob výroby podle bodu 5, vyznačený tím, že síťování vrstvy, resp. více vrstev, včetně vrstvy poslední, se provede ohřevem na teplotu 100 až 180 °C po dobu 1 až 20 minut, s výhodou pak ohřevem na teplotu 150 °C po dobu 3 minut.
9. Způsob výroby podle bodu 5, vyznačený tím, že nános poslední vrstvy, do něhož se má laminovat substrát, se krátkodobě rádově v sekundách podrobí působení horké páry, načež se do takto upraveného nánosu laminuje substrát a následuje vytvrzování při 60 až 100 °C za dobu 1 až 20 minut, s výhodou při teplotě 70 °C po dobu 3 minut, načež se usňový materiál separuje od podložky.

Konec dokumentu
