

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y
P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

109 947

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.08.78 (P. 208978)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

Int. Cl.²

D06N 3/00
B32B 27/04
C08J 5/24

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
(Urząd Rzeczpospolitej Ludowej)

Twórcy wynalazku: Maria Kosińska, Piotr Penczek, Zofia Kłosowska-Wołkowicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania tworzyw skóropodobnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poromerycznych tworzyw skóropodobnych o poprawionych własnościach higienicznych przez przesylenie lub powleczenie materiału włóknistego polimerami, zwłaszcza w postaci roztworu lub dyspersji, i ewentualnie wytworzenie warstwy licowej na powierzchni uzyskanego materiału.

Znane są sposoby wytwarzania skóry syntetycznej o poprawionych własnościach higienicznych przez impregnację podłoża roztworem wodnym lub dyspersją wodną żywic hydrofilowych, które pod wpływem podwyższonej temperatury ulegają usieciowaniu.

Według szwajcarskiego opisu patentowego nr 524716 kopolimer akrylowy o dużej zawartości bocznych grup karboksylowych zostaje poddany sieciowaniu z aminami po naniesieniu na materiał włóknisty. Podobnie w sposobach znanych z opisów patentowych RFN nr 2152596 i belgijskiego nr 821894 kopolimery kwasów akrylowego, metakrylowego, ich amidów lub estrów sieciuje się na włóknie za pomocą prekondensatu melaminowo-formaldehydowego i mocznikowo-formaldehydowego.

W obu przypadkach otrzymuje się podłoże skóry syntetycznej o poprawionych własnościach higienicznych w zakresie sorpcji i desorpcji pary wodnej w stosunku do podłoża nie poddawanego wstępnej impregnacji, przy jednoczesnym niekorzystnym usztywnieniu materiału i spadku wytrzymałości na wielokrotne zginanie.

Okazało się, że ten niekorzystny efekt spadku elastyczności można wyeliminować, jeśli do impregnacji materiału włóknistego zastosuje się wodny roztwór poliestru nienasyconego i monomeru nienasyconego, przy czym poliester składa się z reszt kwasu maleinowego i/lub fumarowego, poli(tlenku etylenu) o średniej masie cząsteczkowej od 200 do 10000 oraz ewentualnie glikolu i niezdolnego do kopolimeryzacji kwasu dwukarboksylowego, a jako monomer nienasycony stosuje się związek o wzorze ogólnym $\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C}(=\text{O})\text{R}_1$, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R_1 oznacza grupę wodorotlenową, grupę o wzorze ogólnym $-\text{O Me}$ (w którym Me oznacza grupę NH_4 , atom sodu lub atom potasu), grupę aminową lub grupę o wzorze ogólnym $-\text{NHR}_2$, w którym R_2 oznacza grupę alkilową lub hydroksyalkilową zawierającą od 1 do 3 atomów węgla; ponadto jako monomer nienasycony stosuje się związki o wzorze ogólnym $[\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{C}(=\text{O}) -]_2\text{A}$, w którym R ma podane powyżej znaczenie, a A oznacza grupę $-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}-$ lub $\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-$, grupę $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ lub $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$, oraz stosuje się taką ilość poliestru nienasyconego i monomeru nienasyconego w roz-

tworze wodnym, że na 100 części wagowych materiału włóknistego w tworzywie skóropodobnym przypada 1–40 części wagowych usieciowanego kopolimeru hydrofilowego.

Po impregnacji materiału włóknistego wodnym roztworem poliestru nienasyconego i monomeru nienasyconego mieszaninę poliestru nienasyconego i monomeru nienasyconego poddaje się kopolimeryzacji z wytworzeniem kopolimeru hydrofilowego, z odparowaniem wody przed sieciowaniem i/lub podczas sieciowania i/lub po usieciowaniu oraz materiał przesyca się polimerem hydrofobowym.

Dzięki obecności w poliestrze nienasyconym elastycznych segmentów ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) z poli/tlenku etylenu/, oraz niskiemu stopniowi nienasyconienia poliestru wprowadzenie żywicy do włókniny i usieciowanie jej na włóknie nie powoduje usztywnienia materiału, a jednocześnie pozwala na uzyskanie zdolności sorpcji i desorpcji pary wodnej materiału w granicach od 2 do 26%.

W sposobie według wynalazku sieciowanie poliestru przeprowadza się przez ogrzanie materiału włóknistego przesyconego poliestrem nienasyconym z dodatkiem monomeru nienasyconego i ewentualnie polimerem hydrofobowym do temperatury $60-180^\circ\text{C}$ w ciągu 3–20 minut, przy czym użyty roztwór przesycający zawiera korzystnie inicjator polimeryzacji rodnikowej, zwłaszcza nadtlenek wodoru, jego rozpuszczalne w wodzie sole lub związki z mocznikiem, rozpuszczalne w wodzie nadtlenowe kwasy organiczne lub nieorganiczne, zwłaszcza kwas nadmanganowy, nadoctowy, jednonadtlenowy, nadborowy lub nadsiarkowy lub rozpuszczalne w wodzie sole tych kwasów, albo nierozpuszczalne w wodzie nadtlarki organiczne, najkorzystniej w temperaturze rozkładu $80-130^\circ\text{C}$, zwłaszcza nadtlenek benzoilu, nadtlenek dwukumylu lub nadtlenek trzec. butylu. Oprócz poliestrów nienasyconych złożonych jedynie z reszt kwasu maleinowego i/lub fumarowego, poli/tlenku etylenu/, glikolu i ewentualnie niezdolnego do kopolimeryzacji kwasu dwukarboksylowego, do impregnacji materiału włóknistego można stosować opisane powyżej poliestry nienasycone o łańcuchu przedłużonym w reakcji z dwuizocyjanianami lub związkami dwuepoksydowymi tak, że otrzymuje się poliestry nienasycone o średniej masie cząsteczkowej 2000–10 000.

W sposobie według wynalazku podłożem materiału skóropodobnego impregnowanym lub powlekanym żywicą hydrofilową może być zarówno wykurczona lub niewykurczona włóknina, tkanina, dzianina oraz wymienione materiały, które zostały uprzednio zaimpregnowane lub powleczone roztworem lub dyspersją polimeru hydrofobowego, np. poliuretanu, poliuretanomocznika lub kauczuku dienowego.

W przypadku niewykurczonej włókniny poliestrowej korzystnie prowadzi się impregnację roztworem wodnym nienasyconej żywicy poliestrowej i monomeru sieciującego równocześnie z wykurczaniem włókniny, a sieciowanie żywicy – w czasie suszenia i ewentualnie dodatkowego zagęszczenia włókniny. W tym przypadku przesykanie podłoża żywicą hydrofobową prowadzi się po naniesieniu i usieciowaniu hydrofilowej żywicy poliestrowej. Jako żywicę hydrofobową stosuje się poliuretan lub poliuretanomocznik, ewentualnie z dodatkiem polichlorku winylu, w roztworze w rozpuszczalniku polarnym, zwłaszcza dwumetyloformamidzie, i żywice koaguluje się na podłożu przez wytrącenie z roztworu za pomocą wody. Zamiast roztworów żywic hydrofobowych stosuje się również dyspersje wodne, np. poliuretanu lub kauczuku dienowego, zwłaszcza nitrylowego.

W przypadku zastosowania żywic hydrofobowych w postaci dyspersji wodnych korzystnie prowadzi się proces impregnacji jednoetapowo. Kompozycję stosowaną do przesykania uzyskuje się przez rozpuszczenie poliestru nienasyconego i monomeru nienasyconego w dyspersji wodnej poliuretanu lub kauczuku dienowego. W czasie suszenia impregnowanego podłoża zachodzi jednocześnie sieciowanie hydrofilowej żywicy poliestrowej i koagulacja żywicy hydrofobowej.

Przykład I. Do 10% wodnego roztworu poliestru nienasyconego otrzymanego przez polikondensację poli/tlenku etylenu/ o masie cząsteczkowej 1000, glikolu dwuetylenowego i bezwodnika maleinowego, o udziale wagowym segmentów ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) wynoszącym 83%, dodaje się kwas akrylowy oraz nadtlenek benzoilu w ilości 1,5% w stosunku do całkowitej masy poliestru i monomeru. Stosunek wagowy poliestru/monomer wynosi 6:4. Tak przygotowanym roztworem impregnuje się wykurszoną włókninę, a następnie suszy się ją w temperaturze 50°C i przeprowadza sieciowanie żywicy w temperaturze 80°C w ciągu 15 min. Wstępnie impregnowaną włókninę przesyca się 8% roztworem poliestrouretanu w dwumetyloformamidzie i koaguluje w mieszaninie wody i dwumetyloformamidu w stosunku 85:15.

Uzyskane podłoże skóry syntetycznej charakteryzuje się wysokimi wartościami sorpcji pary wodnej (17%) i przepuszczalności pary wodnej ($6300\text{ g}/100\text{ m}^2\text{ h}$).

Przykład II. Sporządza się 12% wodny roztwór impregnacyjny z następujących składników:

– poliestru nienasycony otrzymany z kwasu adypinowego i bezwodnika maleinowego w stosunku równomolowym, glikolu propylenowego i poli/tlenku etylenu/, przy czym udział wagowy segmentów ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) wynosi 30%.

– sól sodowa kwasu metakrylowego (monomer).

– nadtlenek dwukumylu w ilości 1%.

Stosunek wagowy poliestru/monomer w kompozycji wynosi 8:2. Otrzymanym roztworem przesyca się wykurzoną włókninę i umieszcza się ją w komorze o temperaturze 170°C na 20 min. Uzyskane podłoże impregnuje się 5% roztworem poliuretanu i polichlorku winylu w dwumetyloformamidzie, przy czym stosunek poliuretan/polichlorek winylu wynosi 90:10. Koagulację przeprowadza się w mieszaninie wody i dwumetyloformamidu. Impregnat ma zdolność sorpcji pary wodnej 6% i przepuszczalność pary wodnej 5800 g/100 m² h.

Przykład III. Sporządza się wodny roztwór impregnacyjny zawierający 15 części wagowych akrylamidu, 135 części wagowych poliestru nienasyconego otrzymanego przez polikondensację poli(tlenku etylenu/ o masie cząsteczkowej 1000, glikolu dwuetylenowego oraz bezwodnika maleinowego, przy czym udział wagowy segmentów (-CH₂-CH₂-O-) z poli(tlenku etylenu/ wynosi 85%, 1,5 części wagowej - nadsiarczanu amonu oraz 848,5 części wagowych wody demineralizowanej.

Impregnację niewykurzonej włókniny roztworem żywicy i wykurczanie włókniny prowadzi się w temperaturze 65°C. Po impregnacji włókninę suszy się w temperaturze 70°C przy niewielkim podciśnieniu, tak aby po suszeniu zawartość wilgoci w podłożu była mniejsza od 6%. Następnie włókninę poddaje się dodatkowemu zagęszczeniu w temperaturze 140-160°C. Uzyskane podłoże skóry syntetycznej impregnuje się 5-procentowym roztworem poliuretanomocznika i polichlorku winylu w dwumetyloformamidzie, przy czym stosunek poliuretanomocznik/polichlorek winylu wynosi 65:35. Następnie przeprowadza się koagulację w mieszaninie wody i dwumetyloformamidu w stosunku 80:20. Po zdwojeniu otrzymuje się podłoże skóry syntetycznej o grubości 1 mm, sorpcji pary wodnej 14,7%, przepuszczalności pary wodnej 6000 g/100 m² h i odporności na wielokrotne zginanie na sucho 150 000 zgięć.

Przykład IV. Sporządza się 10% roztwór wodny N-hydroksymetylometakrylamidu i poliestru nienasyconego otrzymanego z poli(tlenku etylenu/ o masie cząsteczkowej 1500, glikolu dwuetylenowego i bezwodnika maleinowego o łańcuchu przedłużonym za pomocą 4,4'-dwiuzocyjanianu dwufenylometanu przy stosunku molowym poliestru/izocyjanian 2:1, przy czym udział wagowy segmentów (-CH₂-CH₂-O-) w poliestrze wynosi 50%. Stosunek wagowy poliestru/N-hydroksymetylometakrylamid wynosi 80:20. Otrzymanym roztworem impregnuje się podłoże skóry syntetycznej, które stanowi włóknina wstępnie impregnowana roztworem poliuretanomocznika i polichlorku winylu w dwumetyloformamidzie, przy czym stosunek spoiwo/włókno w podłożu wynosi 0,15. Przesycanie podłoża roztworem wodnym żywicy hydrofilowej prowadzi się w temperaturze 40°C wobec nadtlenu benzoilu jako inicjatora. Sieciowanie żywicy hydrofilowej odbywa się w temperaturze 80°C w ciągu 10 min. Otrzymuje się poromeryczny materiał skóropodobny, który charakteryzuje się sorpcją pary wodnej 8%, przepuszczalnością pary wodnej 5800 g/100 m² h i wytrzymałością na wielokrotne zginanie na sucho 160000 zgięć.

Przykład V: Kompozycję do przesykania włókniny sporządza się przez dodanie dyspersji wodnej poliuretanu o zawartości substancji stałych 30% wagowych do 10% wodnego roztworu poliestru nienasyconego i monomeru nienasyconego. Poliestru nienasycony otrzymuje się przez polikondensację poli(tlenku etylenu/ o masie cząsteczkowej 1500, glikolu propylenowego, bezwodnika maleinowego i kwasu ftalowego przy równomolowym stosunku bezwodnik maleinowy/kwas ftalowy oraz udziale wagowym segmentów (-CH₂-CH₂-O-) wynoszącym 75%. Jako monomer sieciujący stosuje się metakrylamid w ilości 15% w stosunku do całkowitej masy poliestru i monomeru. Otrzymaną kompozycją impregnuje się włókninę w temperaturze 40°C. Materiał suszy się i sieciuje się żywicę w temperaturze 80°C w ciągu 18 min. Stosunek spoiwo/włókno w impregnacji wynosi 0,35. Otrzymany materiał skóropodobny charakteryzuje się sorpcją pary wodnej 10% i przepuszczalnością pary wodnej 6600 g/100 m² h.

Przykład VI. Tkaninę poliestrowo-bawełnianą powleka się kompozycją wodną żywicy hydrofilowej i hydrofobowej złożoną z następujących składników:

- rozpuszczalnego w wodzie poliestru nienasyconego otrzymanego z poli(tlenku etylenu/ o masie cząsteczkowej 500, bezwodnika maleinowego i kwasu glutarowego przy stosunku molowym bezwodnik/kwas 3:2.

- monomeru sieciującego - kwasu metakrylowego, przy czym stosunek wagowy poliestru/monomer wynosi 75:25,

- inicjatora - nadoctanu sodowego,

- poliuretanu w postaci dyspersji wodnej.

Lepkość kompozycji w temperaturze 50°C wynosi 3 Pa·s.

Po naniesieniu warstwy polimerowej w temperaturze 50°C tkaninę suszy się i żywicę hydrofilową poddaje się sieciowaniu w temperaturze 85°C. Otrzymuje się materiał skóropodobny o miękkim chwycie i sorpcji pary wodnej 16%.

Przykład VII. Do 10% roztworu wodnego poliestru nienasyconego, otrzymanego przez polikondensację poli(tlenku etylenu/ o masie cząsteczkowej 1700 i glikolu dwuetylenowego w stosunku równomolowym

oraz bezwodnika maleinowego dodaje się N-hydroksymetyloakryloamid i nadsiarczan sodu, przy czym stosunek wagowy poliester/monomer wynosi 65:35. Roztworem żywicy hydrofilowej impregnuje się podłoże skóry syntetycznej wstępnie przesycone poliuretanem. Stosunek spoiwo poliuretanowe/włókno w podłożu wynosi 0.18. Impregnację żywicą hydrofilową prowadzi się w temperaturze 45°C, a suszenie materiału i sieciowanie żywicy – w temperaturze 70°C. Uzyskuje się tworzywo skóropodobne o sorpcji pary wodnej 12% i przepuszczalności pary wodnej 6200 g/100 m²h.

Przykład VIII. Tkaninę poliesterową lub poliesterowo-bawełnianą impregnuje się 10% roztworem wodnym poliesteru nienasyconego i nienasyconego monomeru akrylowego. Poliester zawiera 60% segmentów (-CH₂-CH₂-O-) z poli/tlenku etylenu/ oraz reszty pochodzące z bezwodnika maleinowego i glikolu dwuetylenowego. Jako monomer nienasycony stosuje się N-metylometakryloamid, przy czym stosunek wagowy poliester/monomer wynosi 65:35. Po przesycaeniu tkaninę suszy się i sieciuje się żywicę w temperaturze 85°C w ciągu 10 min. Impregnowaną tkaninę stosuje się jako tkaninę przekładkową do wyrobu trójwarstwowej skóry syntetycznej o poprawionych własnościach higienicznych. Skóra licowa charakteryzuje się sorpcją pary wodnej 5% i przepuszczalnością pary wodnej 5700 g/100 m²h.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tworzyw skóropodobnych przez przesycaenie lub powleczenie materiału polimerami, zwłaszcza w postaci roztworu lub dyspersji, i ewentualnie wytworzenie warstwy licowej na powierzchni uzyskanego materiału, z n a m i e n n y t y m, że materiał włóknisty impregnuje się roztworem wodnym poliesteru nienasyconego i monomeru nienasyconego, przy czym poliester składa się z reszt kwasu maleinowego i/lub fumarowego, poli/tlenku etylenu/ o średniej masie cząsteczkowej od 200 do 10 000 oraz ewentualnie glikolu i niezdolnego do kopolimeryzacji kwasu dwukarboksylowego, a jako monomer nienasycony stosuje się związek o wzorze ogólnym CH₂=CR-C(=O)R₁, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, a R₁ oznacza grupę wodorotlenową, grupę o wzorze ogólnym -OMe (w którym Me oznacza grupę NH₄, atom sodu lub atom potasu), grupę aminową lub grupę o wzorze ogólnym -NHR₂, w którym R₂ oznacza grupę alkilową lub hydroksyalkilową, zawierającą od 1 do 3 atomów węgla; ponadto stosuje się związki o wzorze ogólnym [CH₂=CR-C(=O)-]₂A, w którym R ma podane powyżej znaczenie, a A oznacza grupę -O-Mg-O- lub -O-Ca-O-, grupę -NH-CH₂-NH- lub -NH-CH₂-CH₂-NH-, przy czym stosuje się taką ilość poliesteru nienasyconego i monomeru nienasyconego w roztworze wodnym, że na 100 części wagowych materiału włóknistego w tworzywie skóropodobnym przypada 1-40 części wagowych usieciowanego kopolimeru hydrofilowego, przy czym mieszaninę poliesteru nienasyconego i monomeru nienasyconego poddaje się kopolimeryzacji z wytworzeniem kopolimeru hydrofilowego, z odparowaniem wody przed sieciowaniem i/lub podczas sieciowania, i/lub po usieciowaniu, oraz materiał przesyca się polimerem hydrofobowym.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że sieciowanie przeprowadza się przez ogrzanie materiału włóknistego, przesyconego roztworem wodnym poliesteru nienasyconego i monomeru nienasyconego i ewentualnie polimerem hydrofobowym, do temperatury 60-180°C w ciągu 3-20 minut, przy czym użyty roztwór przesycający zawiera korzystnie inicjator polimeryzacji rodnikowej, zwłaszcza nadtlenek wodoru, jego rozpuszczalne w wodzie sole lub związki z mocznikiem, rozpuszczalne w wodzie nadtlenowe kwasy organiczne lub nieorganiczne, zwłaszcza kwas nadmanganowy, nadoctowy, jednonadtlenowy, nadborowy lub nadsiarkowy lub rozpuszczalne w wodzie sole tych kwasów, albo nierozpuszczalne w wodzie nadtlenki organiczne, najkorzystniej o temperaturze rozkładu 80-130°C, zwłaszcza nadtlenek benzoilu, nadtlenek dwukumylu lub nadtlenek trzec. butylu.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się poliester nienasycony o średniej masie cząsteczkowej 2000-10000 o łańcuchu przedłużonym w reakcji z dwuizocyjanianami lub związkami dwuepoksydowymi.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że zaimpregnowany materiał włóknisty po kopolimeryzacji poliesteru z monomerem przesyca się następnie lub powleka roztworem poliuretanu lub poliuretanomocznika, ewentualnie z dodatkiem polichlorku winylu, w polarnym rozpuszczalniku, zwłaszcza dwumetyloformamidzie, a następnie korzystnie koaguluje przez wytrącenie polimerów z roztworu za pomocą wody.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że materiał włóknisty po zaimpregnowaniu kopolimerem hydrofilowym przesyca się następnie lub powleka dyspersją wodną poliuretanu lub kauczuku dienowego, zwłaszcza nitylowego.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że materiał włóknisty impregnuje się wstępnie roztworem poliuretanu lub poliuretanomocznika, ewentualnie z dodatkiem polichlorku winylu, w polarnym rozpuszczalniku, zwłaszcza w dwumetyloformamidzie, a następnie po skoagulowaniu w wodzie impregnuje się roztworem wodnym poliesteru nienasyconego i monomeru nienasyconego.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że materiał włóknisty przesyca się wstępnie dyspersją wodną poliuretanu lub kauczuku dienowego, zwłaszcza nitrylowego, a następnie impregnuje roztworem wodnym poliestru nienasyconego i monomeru nienasyconego.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że materiał włóknisty przesyca się kompozycją uzyskaną przez rozpuszczenie poliestru nienasyconego i monomeru nienasyconego w dyspersji wodnej poliuretanu lub kauczuku dienowego, zwłaszcza nitrylowego.