



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210523

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 30 04 80
(21) (PV 3025-80)

(40) Zveřejněno 29 05 81

(45) Vydáno 15 07 83

(51) Int. Cl.³
D 06 N 3/18

(75)

Autor vynálezu

KAHÁNEK VÁCLAV ing., FRÝDEK-MÍSTEK, KOSTKA PAVEL ing., NAPAJEDLA,
VINCENT IVO ing., PETŘÍK STANISLAV RNDr., MIKULA JAROSLAV RNDr.,
GOTTWALDOV, POPELKA KAREL, LAŠKOV

(54) Měkký prodyšný vrstvený materiál

Materiály podle vynálezu jsou určeny jako náhrada přírodních usní v průmyslu obuvnickém, oděvním a galanterním, případně i v jiných oblastech.

Jejich výhodou je, že je lze zhotovovat z vodných disperzí polymerů, tedy bez použití organických rozpouštědel, které je u jiných postupů nutno ekonomicky nevýhodně ve velkých množstvích regenerovat, přičemž nelze zabránit ztrátám závažným i vzhledem k působení na životní prostředí (toxicita). Další výhodou je možnost volby širšího sortimentu použitelných polymerů.

Podstatou řešení, které vede k popsaným výhodám, je, že se střední porézní vrstva připravuje šleháním vodné disperze směsí na bázi polyuretanů, polyakrylátů nebo kaučuku případně jejich směsí s obsahem sušiny 30 až 65 hmotnostních % a přídavku povrchově aktivní látky v množství 0,01 až 5 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů disperze, jejíž viskozita je upravena přídavkem zahušťovadla na 0,5 až 25 PaS.

Vynález se týká měkkého prodyšného vrstveného materiálu složeného z krycí polymerní vrstvy, střední porézní polymerní vrstvy a podkladové textilní vrstvy, která může být případně impregnována polymerem. Materiál je určen k použití v průmyslu obuvnickém, oděvním, galanterním případně jinde jako náhrada přírodních kůží.

Z literatury i na trhu je známa řada plošných materiálů pro uvedené aplikace, z nichž převládají výrobky na bázi polyvinylchloridu pro nízkou cenu a polyuretany pro vynikající fyzikálně mechanické vlastnosti. Pokud se pro aplikace v oděvnictví a především v obuvnickém průmyslu vyžadují i dobré hygienické vlastnosti, tj. propustnosti a sorpce vodních par, dává se opět přednost polyuretanům, a to ve formě mikroporézních vrstev připravených koagulací roztoků.

Nevýhodou srážecích postupů je skutečnost, že je nutno rozpouštědla ve velkých množstvích regenerovat, což zhoršuje ekonomiku procesu. Zvláště závažným nedostatkem pak je, že určitým ztrátám toxických rozpouštědel nelze zabránit. Z těchto důvodů se objevuje snaha o přípravu porézních útvarů bez použití rozpouštědel, např. z vodných disperzí polymerů, které odstraňují popsané nedostatky.

Z patentové a firemní literatury je známo použití vodných disperzí polymerů při výrobě vrstvených plošných materiálů jak pro tvorbu krycích vrstev (homogenních vrstev), impregnaci podkladových textilních vrstev, lepicích (laminačních, kaširovacích) vrstev, tak i pro tvorbu nosných středových vrstev, především porézních.

Vznik porézních vrstev z vodných disperzí lze dosáhnout několika způsoby. Např. je popsán vrstvený materiál se středovou vrstvou na bázi polyuretanového latexu. Napěnění středové vrstvy je způsobeno zamícháním směsi, do níž je vháněn vzduch o tlaku 0,6 MPa. Expanze nastává při vstupu směsi do volné atmosféry. Nevýhodou je v tomto případě nutnost speciálního míchacího zařízení.

Jiný patentový spis uvádí aplikace nadouvadla do latexů. Tato metoda však není vhodná pro tvorbu kvalitních porézních struktur, vede pouze ke tvorbě potrhane struktury, neboť nadouvadlo účinkuje až po odpaření vody z disperze, tedy v plastickém stavu polymeru.

To při značné viskozitě a omezené deformabilitě neumožňuje tvorbu kvalitní porézní struktury. Přídavek nadouvadla do disperze je tedy výhodný pouze u impregnace textilních útvarů disperzí, neboť zvyšuje prodyšnost impregnovaného útvaru.

Je popsán i způsob výroby pěnových vrstev šleháním neionické polyuretanové disperze, nanášením a sušením. Tento způsob vede zatím k nejkvalitnějším strukturám vytvořeným bez rozpouštědlovým způsobem, vyžaduje však dodržení poměrně úzce specifikovaných podmínek. Obsah sušiny v disperzi musí být nejméně 45 hmotnostních %, viskozita musí být v rozsahu 0,2 až 1,2 PaS a průměr částic v disperzi nejvýše 1 μ m. Při tomto postupu se používá disperze bez emulgátorů pouze s přídavkem 0,1 až 10 hmotnostních % zahušťovadla.

Účelem vynálezu je nalézt takový materiál, který by bylo možno vyrábět z podstatně většího sortimentu typů ionogenních i neionogenních disperzí na bázi polyuretanů, akrylátů, kaučuků i polyvinylchloridu. Bylo zjištěno, že tento požadavek v podstatě splňují materiály, které lze získat šleháním vodné disperze směsí na bázi polyuretanů, polyakrylátů nebo kaučuku případně jejich směsí s obsahem sušiny 30 až 65 hmotnostních % a přídavkem povrchově aktivní látky v množství 0,01 až 5 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů disperze, jejíž viskozita je upravena přídavkem zahušťovadla na 0,5 až 25 PaS, vysušením vrstvy našlehané pěny a jejím spojením s podkladovou krycí vrstvou.

Výhodný obsah sušiny disperze je větší, než 45 hmotnostních %. Přídavkem plniva se zvyšuje samonosnost porézní vrstvy (pěna při sušení má menší sklony ke kolabování), je tedy možno použít i disperzí s nižším obsahem sušiny. Únosná hranice je do 30 hmotnostních %

sušiny s možností výše uvedeného zahuštění. Přídavek zahušťovadla disperze není vhodné definovat váhovým poměrem, neboť každé zahušťovadlo má jinou zahušťovací schopnost, nýbrž dosaženou viskozitou směsí.

Směs o viskozitě nižší než 0,5 Pas se velmi obtížně napěňuje tak, aby vzniklá pěna byla stabilní. Směs o viskozitě vyšší než 25 Pas se jednak po napěnění obtížně nanáší běžnými způsoby, a dále vyžaduje již takové množství zahušťovadla, které může negativně ovlivnit vlastnosti porézní vrstvy.

Přídavek povrchově aktivní látky, např. amonstearátového mýdla, je nutný jak z hlediska tvorby pěny šlehaním disperze (přídavek způsobuje získání kvalitní, časově stálé pěny), tak z hlediska stability porézní struktury při sušení a rovněž z hlediska kvality získaných pórů. Přídavek povrchově aktivní látky menší než 0,01 hmotnostních % na 100 % disperze se dostatečně neprojeví a přídavek větší než 5 hmotnostních % na 100 % disperze má nepříznivý dopad především na hydrolytickou stálost porézního filmu.

Dále bylo zjištěno, že pro tvorbu nosných středových vrstev vrstvených plošných materiálů je možné a v mnoha případech i výhodné použít do disperze plnivo. Použitelná jsou všechna běžná plniva např. mletá křída, mletý nebo sražený vápenec, kaolin, bentonit aj. Přídavek plniva je možné použít u každé základní disperze, nutný je však pouze u disperzí s obsahem sušiny menším, než 40 hmotnostních % z důvodů výše uvedené možnosti kolabování pěny při sušení. Přídavek plniva menší než 0,01 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů disperze samonosnost porézní vrstvy neovlivní, přídavek větší než 30 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů disperze vede i u vysocekoncentrovaných disperzí ke zhoršení fyzikálních vlastností porézní vrstvy.

Rovněž bylo zjištěno, že reologií napěňovaného systému na bázi vodných disperzí polymerů, jakož i časovou stabilitu mokré pěny, stabilitu pěny při sušení a vlastnosti vysušené porézní vrstvy lze pozitivně ovlivnit přidávkou pomocného síťovacího činidla, s výhodou močovino-, fenol- příp. melaminoformaldehydového kondenzátu, který může být částečně eterifikovaný. Přídavek menší než 0,01 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů disperze má na výše uvedené parametry vliv zanedbatelný. Přídavek větší než 20 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů disperze omezí flexibilitu porézního filmu natolik, že materiál je pro požadované aplikace nepoužitelný.

Popsané nosné středové vrstvy je možné kombinovat s libovolnou krycí vrstvou (polyvinylchlorid, polyuretany, polyamidy aj.) a rovněž s libovolnou podkladovou vrstvou (tkaninou, pleteninou, netkaným útvarem, impregnovaným textilním útvarem, kožešinou aj.) podle způsobu dalšího použití vrstveného plošného materiálu. Předností hotových materiálů je měkkost a vysoká paropropustnost způsobená středovou nosnou porézní vrstvou, neboť tato porézní vrstva běžně dosahuje nízké objemové hmotnosti (100 až 300 kg/m³), což při kvalitní porozitě dané jemnými póry a flexibilitě dané základním polymerem jsou právě vlastnosti, které mají rozhodující vliv na komfort nošení.

Pro názornější objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady, které však platnost vynálezu nijak neomezuují.

P ř í k l a d 1

Byla připravena našlehaná směs obsahující (ve hmotnostních dílech) tyto složky:

vodná disperze alifatického	
polyuretanu (50 % sušiny)	100
akrylátové zahušťovadlo	2
amonná sůl kyseliny stearové	
(povrchově aktivní látka)	1

Nanášením a sušením směsi byla připravena lehčená střední vrstva o tloušťce 0,15 mm o objemové hmotnosti 300 kg/m^3 . Tato vrstva byla spojena s povrchovou krycí vrstvou termoplastického polyuretanu (plošná hmotnost 20 g/m^2) s polyamidovou povrchovou úpravou (plošná hmotnost 7 g/m^2). Dále byla pomocí akrylátové disperze (0,07 mm) připojena netkaná podkladová vrstva impregnovaná butadien akrylonitrilovým kaučukem.

Vyrobený materiál o tloušťce 1,2 mm má propustnost vodních par minimálně $1,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ a je vhodný pro obuvnictví.

P ř í k l a d 2

Na vysušenou krycí vrstvu jako u příkladu 1 byla nanese 0,15 mm vrstva pěny o objemové hmotnosti 400 kg/m^3 vyrobená šleháním následující směsi (ve hmotnostních dílech):

vodná disperze polyuretanu (40 % sušiny)	100
srážený vápenec	20
polyakrylátové zahušťovadlo	1,5
fenolformaldehydový kondenzát	5
pigmentová předsměs	2
amonná sůl kyseliny stearové	4

Po vysušení při 100 až 170°C se na tuto vrstvu nanese 0,1 mm akrylátová laminační vrstva o složení jako u příkladu 1.

Do laminačního nánosu se přiloží tkanina, nejlépe bavlněná, může být i kombinace bavlna/polyester, viskóza nebo polyamid o plošné hmotnosti 100 až 200 g/m^2 . Při použití lehčí tkaniny může být laminační nános homogenní, u tkaniny s plošnou hmotností cca 200 g/m^2 je výhodnější laminační nános našlehaný na objemovou hmotnost 400 až 600 g/m^3 . Výhodné je použít tkaninu jednosměrně počesanou a přiložit tak, aby počesaná strana tvořila rub výrobku.

Získaný materiál se vyznačuje měkkostí, splývavostí a je vhodný především pro oděvní aplikace.

P ř í k l a d 3

Na vysušenou krycí vrstvu na separační předložce získanou jako u příkladu 1 byla nanese 0,2 mm silná vrstva pěny o objemové hmotnosti 600 kg/m^3 vyrobená šleháním následující směsi (ve hmotnostních dílech):

vodná disperze polyuretanu (50 % sušiny)	60
vodná disperze kaučuku (40 % sušiny)	40
plavená křída	10
zahušťovadlo (karboxymethylcelulóza 5 %)	5
amonná sůl kyseliny stearové	1
pigmentová předsměs	2

Po vysušení vrstvy byl materiál spojen s umělou kůžešinou:

a) laminací jako u příkladu 2 se spojí s pěnovou vrstvou bavlněný úplet o plošné hmotnosti 100 g/m^2 . Získaný materiál se pak laminuje s umělou kůžešinou pomocí polyuretanové pěny plamenem,

b) přímou laminací kůžešiny do laminačního nánosu pěny (tloušťka vrstvy 0,25 mm) připravené podle příkladu 1.

Vyrobený materiál typu a) obsahuje navíc textilní mezivrstvu, která má však výhodu, že dokonale zabrání kopírování nerovností z rubu umělé kůžešiny do líce výrobku.

Materiál typu b) je výrobně podstatně jednodušší, při optimální tloušťce a kvalitě porézní vrstvy má rovněž velmi kvalitní povrch.

Oba materiály jsou vhodné pro oděvní a obuvnické aplikace.

P ř í k l a d 4

Na separační podložku s desénem byla nanесena 0,1 mm vrstva 25% roztoku termoplastického polyuretanu s přídavkem 2 hmotnostních % pigmentové pasty. Po vysušení při 70 až 120 °C byla na tuto vrstvu nanесena 0,25 mm silná vrstva pěny o objemové hmotnosti 500 kg/m³ získané napěněním následující směsí na vysokoobrátkové míchačce (ve hmotnostních dílech):

vodná disperze alifatického polyuretanu (modul 100 % 1,8 MPa, sušina 40 %)	70
vodná disperze na bázi akrylátu (sušina 50 %)	30
jemně mletý kaolin	25
polyakrylátové zahušťovadlo	1
melaminoformaldehydový kondenzát	
NH ₄ OH koncentrovaný do 8 až 9	3
Pigmentová předsměs	2
povrchově aktivní látka	2

Po vysušení při 100 až 170 °C byla na tuto vrstvu nanесena 0,15 mm laminační vrstva pěny o objemové hmotnosti 500 kg/m³ získané šleháním směsí (ve hmotnostních dílech):

vodná disperze kopolymeru na bázi akrylátu (sušina 60 %)	50
vodná disperze polyuretanu (sušina 40 %)	50
polyakrylátové zahušťovadlo	
NH ₄ OH koncentrovaný pH 8 až 9	2

Do laminačního nánosu byla přiložena netkaná vláknitá vrstva impregnovaná mikroporézním polyuretanem. Po vysušení laminační vrstvy při 100 až 180 °C se materiál ochladí a separuje z dočasné podložky.

Získaný vrstvený materiál má tloušťku 1 mm, propustnost pro vodní páry minimálně 2 mg cm⁻²h⁻¹ a je vhodný pro obuvnické aplikace.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Měkký prodyšný vrstvený materiál složený ze střední porézní polymerní vrstvy spojené z jedné strany s krycí polymerní vrstvou a z druhé strany s podkladovou textilní vrstvou, která je popřípadě napuštěna polymerem, přičemž střední porézní polymerní vrstva je vyrobitelná vysušením vrstvy našlehané pěny a jejím spojením s podkladovou a krycí vrstvou, která se vytvoří šleháním vodní disperze polymeru, vyznačující se tím, že jako vodní disperze se použije disperze na bázi polyuretanů, polyakrylátů nebo kaučuku případně jejich směsí s obsahem sušiny 30 až 65 hmotnostních % a přídavkem povrchově aktivní látky v množství 0,01 až 5 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů disperze, jejíž viskozita je upravena přídavkem zahušťovadla na 0,5 až 25 PaS.

2. Vrstvený materiál podle bodu 1 vyznačený tím, že našlehaná směs pro střední porézní

vrstvu obsahuje 0,01 až 30 hmotnostních dílů plniva na 100 hmotnostních dílů disperze polymeru.

3. Vrstvený materiál podle bodu 1 vyznačený tím, že našlehaná směs pro střední porézní vrstvu obsahuje 0,01 až 20 hmotnostních dílů pomocného síťovacího činidla na 100 hmotnostních dílů disperze polymeru.