



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

229655

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
D 04 H 1/64

(22) Přihlášeno 25 02 80
(21) (PV 1286-80)

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 11 86

(72)
Autor vynálezu

LÓRÁNT IVÁN dr., MURLASITS GYULA dr., BUDAPEŠT,
WLASITSCH GYULA, FARKAS FERENC dr., SZOMOLÁNYI GÉZA,
GYÖR (MLR)

(73)
Majitel patentu

BÓR-, MŰBŐR- ÉS CIPÓIPARI KUTATÓ INTÉZET, BUDAPEŠT,
GRABOPLAST, GYŐRI PAMUTSZÖVŐ- ÉS MŰBÓRGYÁR, GYÖR (MLR)

(54) Způsob výroby chemicky zesílených netkaných listů s hydrofilní
mikroheteroporézní strukturou pojidla

1

2

Vynález se týká způsobu výroby chemicky vyztuženého netkaného listového materiálu, vhodného pro použití jako podložky pro výrobu koženky.

Vynález řeší zjednodušení a zhospodárnění technologie výroby netkaného listového materiálu, obsahujícího pojídlo s mikroheteroporézní strukturou a koloidně chemickými vlastnostmi.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že vlákně rovinou se impregnuje disperzí polymeru, obsahující v hmotnostní koncentraci 1 až 20 % alifatického dvoj- a/nebo tří-funkčního alkoholu rozpustného ve vodě a alifatického polyetherglykolu rozpustného ve vodě a vodné emulze C₁₋₄-alkoxybutylacetátu jako změkčovadla, stejně jako v hmotnostní koncentraci 10 až 30 % kondenzačního produktu rozpustného ve vodě z diarylsulfonderivátu a derivátu arylsulfonové kyseliny, vztaženo na 100 % hmotnostní koncentrace disperze.

Vynález se týká způsobu výroby chemicky vyztuženého netkaného listového materiálu, který obsahuje pojídlo s mikroheteroporézní strukturou. Listového materiálu podle vynálezu se může pro jeho výhodné vlastnosti použít jako podložky pro výrobu koženky.

Je známo, že mimořádně vzrostla poptávka po kožených oděvových součástech a po koženém technickém zboží. To vedlo ke vzrůstajícímu významu výroby a použití koženky. Použití koženky má význam především v obuvnickém průmyslu, v průmyslu vozidel a v průmyslu kožené galanterie.

Je také známo, že použití koženky jako náhrady kůže klade na její výrobu takové požadavky, aby se zřetelem na vzhled, omak, zpracovatelnost a použitelnost měla podobné vlastnosti jako kůže.

K dosažení těchto vlastností koženky přispívá ve velké míře svými vlastnostmi podložka. Je proto třeba, aby vlastnosti podložky příznivě ovlivňovaly splnění potřebných požadavků. To znamená, že podložka musí také zajišťovat výhodné vlastnosti koženky. Jejím úkolem je proto zvýšení pevnosti, zajištění fyzikálněmechanických vlastností, dosažení příznivé ohebnosti, měkkosti a organoleptických vlastností. Proto má velký význam mikroheteroporozita pojídla.

Pro chemické vyztužení netkaných listových materiálů se používá známých způsobů, například netkaný listový materiál, obsahující mikroheteroporézní pojídlo, se vyrábí tak, že zplstělé a vysrážené rouno se napouští roztokem polymeru nebo směsí polymerů, například polyurethanem rozpustným v dimethylformamidu, pak se polymer koaguluje v odpovídajícím rozpouštědle, ve kterém je polymer nerozpustný, například ve vodě. Viz britský patentový spis číslo 1 091 935, Sp. st. a. patentové spisy číslo 3 676 206, 3 483 283, 3 067 482, 3 228 786.

Jakož nedostatky tohoto způsobu se uvádějí použití rozpouštědla, která jsou zdravotně škodlivá a nebezpečná se zřetelem na požáry a výbuchy, a cena rozpouštědel. Způsob je také nevýhodný z hlediska ochrany přírodního prostředí. Tohoto způsobu se proto nepoužívá ve větší míře.

Je také známo, že se zplstěná a vysrážená vlákenná rouna napouštějí vodnými disperzemi polymerů. Disperze se pak destabilizuje, vlákenné rouno se usuší a pak se vulkanizuje. Viz Sp. st. a. patent. spis číslo 3 539 388, britský patentový spis č. 1 273 311, Sp. st. a. patent. spis č. 3 639 146, 3 523 059, 3 228 786.

Tento způsob nemá shora uvedené nedostatky, jelikož se používá vodné disperze, a proto je jeho použití výhodnější. Jeho velký nedostatek je však založen na tom, že pojídlo nemá žádnou mikroheteroporézní strukturu v netkaných listových materiálech při tomto způsobu z použití vodné disperze, a proto vlastnosti tohoto netkaného listové-

ho materiálu nesplňují požadavky na tento materiál.

Cílem vynálezu je tedy vyvinout takový způsob, který by umožňoval výrobu netkaného listového materiálu, obsahujícího pojídlo s mikroheteroporézní strukturou, způsobem používajícím vodnou disperzi. Kromě toho nesmí být technologie komplikovaná, produkt se má vyrábět hospodárně a způsob má splňovat požadavky se zřetelem na hygienu životního prostředí.

Dalším cílem vynálezu je zajištění koloidechemických vlastností, které ovlivňují výhodné vlastnosti netkaného listového materiálu jako konečného produktu.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje a citovaný úkol řeší způsob výroby chemicky zesílených netkaných listů s hydrofilní mikroheteroporézní strukturou pojídla impregnací vlákenného rouna, vytvořeného z nastříhaných vláken obsahujících 40 % polyesteru, 50 % polyamidu a 10 % viskózy, zplstěním a srážením s vodnou disperzí, která obsahuje v hmotnostní koncentraci 10 až 20 % vulkanizačního činidla, 0,5 až 10 procent tepelně citlivého prostředku, vztaženo na 100 % vodné butadienakrylonitrilové disperze, a vykazuje 20 až 40 % sušiny, koagulací disperze při teplotě 40 až 70 stupňů Celsia, zesílením polymeru ve vytvořené primární porézní struktuře gelu naplněné vodou při teplotě 110 až 120 °C, pak sušením při teplotě 100 až 160 °C, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že vlákenné rouno se impregnuje disperzí polymeru, která obsahuje v hmotnostní koncentraci 1 až 20 % alifatického dvoj- a/nebo třífunkčního alkoholu rozpustného ve vodě, alifatického polyetherglykolu rozpustného ve vodě a vodné emulze C₁₋₄-alkoxybutylacetát jako změkčovadla, stejně jako v hmotnostní koncentraci 10 až 30 % kondenzačního produktu rozpustného ve vodě z diarylsulfonderivátu a derivátu arylsulfonové kyseliny, vztaženo na 100 % hmotnostní koncentrace disperze.

Neočekávaně se zjistilo, že nosič s hydrofilní mikroheteroporézní strukturou, plnidla může být vyroben rovněž chemickým zesílením, například impregnací vlákenného rouna vodnou disperzí polymeru, když se stabilní struktura gelu uskuteční během destabilizace polymerové disperze, která zesítuje v přítomnosti vody, načež se dehydratuje. Toho se dosáhne podle vynálezu použitím polymerové disperze, která obsahuje rozmanité přísady. Tak zvaná sekundární struktura po dehydrataci odpovídá ve velké míře primární struktuře, to znamená, obě jsou mikroheteroporézní, když primární struktura může být stabilizována zesílením prováděným vodou.

Jestliže se vytvořená primární porézní struktura gelu bez zesílení prováděného vodou — podle současného stavu techniky — dehydratuje a teprve pak zesítí, ztrácí se

pro tepelnou plasticitu výrobků z polymeru porózita, a plnidlo tak nebude vykazovat žádnou porézní strukturu.

Důležitý poznatek vynálezu spočívá tedy v tom, že porózita pojidla se řídí použitím vodné disperze, která obsahuje přísady podle vynálezu, a tak se může zvýšit absorpce vody charakterizující hydrofilnost. Tak se mohou za použití vodné disperze vyrábět netkané listy, které se svými organoleptickými a hygienickými vlastnostmi přibližují přírodní kůži.

Vláknenné rouno použité podle vynálezu může být vyrobeno zplstněním a srážením z přírodních vláken, vláken z umělé hmoty, z jejich směsí, výhodně z polyamidu, polyesteru, viskózy apod.

Disperze používané podle vynálezu jsou dieny, například vodné disperze kopolymeru obsahující butadien, zejména butadienakrylnitrilkopolymerové disperze, které vykazují tepelnou citlivost, při jejich destabilizaci vzniká bezprostředně pevný gel nebo na takový mohou být převedeny změkčovadly. Polymer, který se nachází ve vodném gelu, může být zesíten před synerézí gelu.

Takovými obchodními produkty jsou například následující disperze: perbutan N 3415 M, což je butadienakrylnitrilová disperze s obsahem sušiny 47,5 %, perbutan KA 8194, což je vodná butadienakrylnitrilová disperze s obsahem sušiny 45 %, hykar 1570 H 69, což je vodná butadienakrylnitrilová disperze s obsahem sušiny 47 % a revinex 68 V 40, což je vodná butadienakrylnitrilová disperze s obsahem sušiny 45 %.

K tepelné citlivosti disperzí se mohou použít například organopolysiloxany, jako je například Coagulant WS, polyethery, jako například C. G. A. 3, společně s neionizovanými povrchově aktivními materiály stabilizovanými při teplotě místnosti, jako je například Emulvin W. Destabilizační teplota disperzí, která činí podle vynálezu 40 až 70 °C, se reguluje složením.

Vulkanizační činidlo se volí tak, aby zesítnění bylo možné provést při značně nižších teplotách, například 110 až 120 °C v kratším čase, například 15 až 25 minut. K tomu se používají vedle obvyklých vulkanizačních činidel, jako je Schwefel, Zinkoxid, Titandioxid, synergisticky působící ultraurychlovač, například Vulkacit LDA, a ultraurychlovač, například KA 9054.

U postupu podle vynálezu je výběr změkčovadla velmi důležitý. Změkčovadlo je nutné k zajištění autoheze částic polymeru.

Aby se dosáhlo mikroheteroporézní struktury plnidla, změkčují se částice polymeru v takové míře, aby pevná struktura gelu, která vzniká při destabilizaci, byla lehce zesítitelná v přítomnosti vody, ještě před jejím odstraněním.

K změkčení částic polymerů se mohou použít alifatické alkoholy dvoj- a trojfunkční, rozpustné ve vodě, jako jsou ethylenglykol,

diethylenglykol, glycerin, dále alifatické, ve vodě rozpustné polyetherglykoly, jako jsou polyethylenglykol a polypropylenglykol, rovněž lze použít C₁₋₄-alkoxybutylacetátovou emulzi i směs výše citovaných surovin.

Výběr kvality a množství změkčovadla se určí tvrdostí částic polymerové disperze používané k výrobě mikroheteroporézního plnidla podle vynálezu. U některých disperzí, například perbutanu N 3415 M, které vykazují nižší teplotu skelného stavu, je k tomu třeba 1 až 10 % změkčovadla, vztaženo na polymerovou disperzi, aby primární struktura gelu po tepelné destabilizaci měla odpovídající pevnost a v přítomnosti vody dobře zesítila. U tvrdých disperzí, například revinexu 68 V 40, které obsahují částice polymerů vyšší teploty skelného stavu, se použije větší množství změkčovadla, tedy 10 až 50 %, vztaženo na polymerovou disperzi, aby se dosáhlo mikroheteroporézní struktury plnidla.

Kvalita a množství použitého změkčovadla ovlivňují ve velké míře pórovitost a jemnost plnidla, a hrají tak důležitou roli při stanovení vlastností produktů, tj. organoleptických a hygienických vlastností.

U změkčovadla se vytváří primární gelová struktura z částic polymerů bobtnajících na povrchu. Při odstranění změkčovadla, eventuálně při jeho úplném odstranění, které nastává při sušení zesítněné gelové struktury, se gelová struktura sráží proporcionálně, mikroheteroporézní plnidlo se uvolňuje od vláken a vzniká netkaný list s tak zvanou mikroheteroporézní základní strukturou. Takto obdržené listy se vyznačují velmi vysokou měkkostí, příznivými hygienickými vlastnostmi a dobrou tvarovatelností.

Další výhodné provedení postupu podle vynálezu spočívá v tom, že mikroheteroporézní plnidlo nebo mikroheteroporézní základní struktura se vyrábí za přítomnosti 10 až 30 % aromatické sloučeniny schopné hydratace, která se přidává k disperzi. Použitím těchto sloučenin se může zajistit výborná absorpce vodní páry netkaných listů. Tak se zvyšuje hydrofilita mikroheteroporézních plnidel, eventuálně mikroheteroporézních základních struktur a absorpce vodní páry takových listů je téměř stejná jako u přírodní kůže.

Jako aromatické sulfonové sloučeniny mohou být použity kondenzační produkty diarylsulfonového derivátu a derivátu arylsulfonové kyseliny. To jsou například Synthanol Super N, tj. kondenzační produkt dioxydifenylsulfonu a p-fenolsulfonové kyseliny, Synthanol Super S, což je kondenzační produkt dioxydifenylsulfonu a p-fenolsulfonové kyseliny a Tanigan 3 LN, což je diarylsulfonový derivát.

Touto směsí na bázi vodných polymerových disperzí se impregnuje zplstněná a srážená vláknenná rouna, načež mezi fulárovacími válci je zařazeno ždímání tak, aby za-

chycení plnidla, vztaženo na vlákenné rouno činilo 50 až 200 %, výhodně 100 %.

Impregnační směs se geluje tepelně, například tepelným šokem, infrazářením nebo vodní párou. Gelová struktura, která se obdrží, se zesiluje v přítomnosti vody ve vodní páře při teplotě 110 až 120 °C 15 až 25 minut, výhodně 20 minut. Obdržená zesílená mikroheteroporézní gelová struktura se pak dehydratuje při teplotě 100 až 160 °C, výhodně při 120 °C.

Listový materiál podle vynálezu, který obsahuje hydrofilní mikroheteroporézní plnidlo, eventuálně má mikroheteroporézní základní strukturu, odpovídá účelu vynálezu, to znamená jeho kvalita a organoleptické vlastnosti jsou podobné jako u přírodní kůže.

Postup podle vynálezu bude dále objasněn prostřednictvím následujících příkladů.

Příklad 1

Ze směsi obsahující stříž sestávající ze 40 % srážitelného polyesteru, 1,2 den, 60 milimetrů; 50 % polyamidu 1,4 den, 40 mm a 10 % viskózní buničiny, 1,5 den, 38 mm se vyrobí vysrážené vlákenné rouno mykáním, překládáním a zplstněním, například 600 vpichů na cm² a vysrážením. Takto získané vysrážené vlákenné rouno o tloušťce $4,8 \pm 0,1$ mm a o plošné hmotnosti 1000 g/m² se napouští následující vodnou disperzní směsí:

Složka	Hmotnostní díl
Perbunan N 3415 M	60
Perbunan KA 8194	40
Diethylenglykol	5
Emulvin W (20 %)	8
Koagulant WS (10 %)	1,5
Vulkanizační pasta	15
oxid zinečnatý aktivní	5
oxid titaničitý RFKD	5
koloidní síra 95	2
Vulkacit LDA	1
Vultamol (5 %)	24
Ultraurychlovač KA 9054	1,5
voda	30

Po napouštění se odmačknutí produktu mezi válci foulardu nastaví tak, že množství pojidla, vztažené na konečný obsah vlákniny, je kolem 100 %. Disperze pojidla se želatinuje po dobu jedné minuty při teplotě 160 °C, pak po dobu 20 minut v přehřáté vodní páře o teplotě 110 °C se vulkanizuje (sesítuje). Produkt se pak suší v sušicím kanálu při teplotě 120 °C.

Takto získaný, mimořádně vysoce měkký, chemicky vyztužený listový materiál s příjemným omakem je dobře použitelný jako nosič koženky.

Mikroheteroporézní struktura pojidla se dokazuje rastrovacím elektronovým mikroskopem.

Příklad 2

Podobně jako podle příkladu 1 vyrobené, zplstněné a vysrážené vlákenné rouno se napouští následující směsí:

Složka	Hmotnostní díl
Hycar 1570 H 69	50
Perbunan N 3415 M	50
Ethylenglykol	5
Emulvin W (20 %)	5
Koagulant WS (10 %)	1,5
C. G. A. 3 (10 %)	1,5
Vulkanizační pasta (složení jako podle příkladu 1)	15
Ultraurychlovač KA 9054	1,5
voda	30

Dále se postupuje obdobně, jako je popsáno v příkladu 1.

Při destabilizaci disperze tvrdého Hycaru 1570 H 69, změkčeného Perbunanem N 3415 M ve formě disperze, vznikne pevná gelová struktura, která se může stabilizovat s přítomným účinným sesítovacím systémem vulkanizací vodní párou, a tak se získá pojídlo s mikroheteroporézní strukturou.

Příklad 3

Podobně jako podle příkladu 1 vyrobené, zplstnělé a vysrážené vlákenné rouno se napouští následující směsí:

Složka	Hmotnostní díl
Hycar 1570 H 69	100
Diethylenglykol	3
Butoxylová emulze (50 %)	2,5
Emulvin W (20 %)	1,5
C. G. A. 3 (10 %)	1,5
Vulkanizační pasta (složení jako podle příkladu 1)	15
Ultraurychlovač KA 9054	1,5
Voda	30

Dále se postupuje obdobně, jako je popsáno v příkladu 1.

Takto získaný, netkaný listový materiál obsahuje pojídlo s mikroheteroporézní matricovou strukturou.

Z polymerních částic, změkčených přechodně rozpouštědlovou emulzí (butoxyl), vzniká pevný gel, přičemž se tato struktura může stabilizovat sesítením ve vodní páře.

Při sušení, tedy při odstraňování rozpouštědla, se mikroheteroporézní pojídlo z velké části z vláken rozpouští, a tak vzniká mikroheteroporézní matrice.

Příklad 4

Podobně jako podle příkladu 1 vyrobené, zplstělé a vysrážené vlákenné rouno se napouští následující směsí:

Složka	Hmotnostní díl
Revinox 68 V 40	100
Diethylenglykol	15
Emulvin W (20%)	5
Koagulant WS	1
Vulkanizační pasta (složení jako podle příkladu 1)	15
Ultraurychlovač KA 9054	1,5
Voda	50

Dále se postupuje podobně, jako je popsáno v příkladu 1.

Tímto způsobem se získá netkaný listový materiál, který obsahuje pojídlo ve formě mikroheteroporézní matrice. Po vulkanizaci vodní párou v průběhu sušení dochází k podstatnému vysrážení, přičemž se mikroheteroporézní struktura stává kompaktnější a velikost pórů se zmenšuje.

Snímky elektronového rastrovacího mikroskopu se může dokázat, že největší díl vláken je bez adhezních vazeb v dutinách vytvořených v pojídle. V důsledku toho a v důsledku jemné mikroheteroporézní struktury pojídla jsou takto získané netkané nosiče měkké, mají dobré fyzikálněmechanické vlastnosti a vynikající chování při dynamickém namáhání.

Příklad 5

Podobně jako podle příkladu 1 vyrobené, zplstělé a vysrážené vlákenné rouno se napouští následující směsí:

Složka	Hmotnostní díl
Revinox 68 V 40	100
Diethylenglykol	15
Emulvin W (20%)	5
Koagulant WS	1
Vulkanizační pasta (složení jako podle příkladu 1)	15
Ultraurychlovač KA 9054	1,5
Voda	50
Synthanol Super N	19

Dále se postupuje obdobně, jako je popsáno v příkladu 1.

Tímto způsobem se vyrobí netkané nosiče s mikroheteroporézní strukturou, které mají vysokou schopnost absorpce vodní páry a dobré fyzikálněmechanické vlastnosti, jsou měkké a vynikajícím způsobem snášejí dynamické namáhání.

Příklad 6 (srovnávací příklad)

Podobně jako podle příkladu 1 vyrobené, zplstělé a vysrážené vlákenné rouno se napouští směsí jako podle příkladu 4, s tou výjimkou, že se vynechá diethylenglykol, který jinak zajišťuje změkčení tvrdého Revinoxu 68 V 40, který je ve formě disperze.

Dále se postupuje obdobně, jako je popsáno v příkladu 1. V takto získaném listovém netkaném materiálu nemá pojídlo mikroheteroporézní strukturu, listový materiál je tužší a má horší organoleptické a hygienické vlastnosti, než listový materiál vyrobený způsobem podle vynálezu, který obsahuje pojídlo s mikroheteroporézní matricovou strukturou.

Výsledky zkoušek jsou shromážděny v následující tabulce. Prokazují jednoznačně, že listový materiál podle vynálezu má vynikající vlastnosti.

Tabulka

Vlastnost	Srovnávací příklad					
	1	2	3	4	5	
Struktura pojídla	bez mikroheteroporózy	mikroheteroporézní	mikroheteroporézní	mikroheteroporézní matrice	mikroheteroporézní matrice	mikroheteroporézní matrice
Pevnost v tahu H/K MPa	1,02/1,26	0,90/0,93	1,00/1,26	0,81/1,13	0,90/1,26	0,95/1,20
Tažnost H/K %	106/102	92/81	116/100	122/120	99/105	98/202
E 50 % H/K MPa	0,46/0,61	0,40/0,57	0,45/0,65	0,35/0,40	0,45/0,63	0,40/0,65
Pevnost v ohybu p/mm	53/63	25/30	36/45	50/51	30/40	30/40
Příjem vodní páry %	4,6	6,3	7,8	6,1	10,0	33
Zkouška trvalým ohybem podle Bally H/T 200 Kc	C/C	E/E	B/B	B/B	B/B	B/B

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby chemicky zesílených netkaných listů s hydrofilní mikroheteroporezní strukturou pojidla impregnací vlákného rouna, vytvořeného ze stříhaných vláken, obsahujících 40 % polyesteru, 50 % polyamidu a 10 % viskózy, zplstěním a srážením s vodnou disperzí, která obsahuje v hmotnostní koncentraci 10 až 20 % vulkanizačního činidla, 0,5 až 10 % tepelně citlivého prostředku, vztaženo na 100 % vodné butadienakrylnitrilové disperze a vykazuje 20 až 40 % sušiny, koagulací disperze při teplotě 40 až 70 °C, zesílením polymeru ve vytvořené primární porézní struktuře gelu naplněné vodou při teplotě 110 až 120 °C a pak sušením při teplotě 100 až 160 °C, vyznačující se tím, že vláknenné rouno se impregnuje disperzí polymeru obsahující v hmotnostní koncentraci 1 až 20 % alifatického dvoj- a/nebo trifunkčního alkoholu rozpustného ve vodě a alifatického poly-

therglykolu rozpustného ve vodě a vodné emulze C₁₋₄-alkoxybutylacetátu jako změkčovadla, stejně jako v hmotnostní koncentraci 10 až 30 % kondenzačního produktu rozpustného ve vodě z diarylsulfonderivátu a derivátu arylsulfonové kyseliny, vztaženo na 100 % hmotnostní koncentrace disperze.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že při impregnaci se jako změkčovadla použije ethylenglykolu, diethylenglykolu, glycerínu, polyethylenglykolu nebo polypropylenglykolu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že při impregnaci se jako změkčovadla užije 3-methoxybutylacetátová emulze.

4. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že jako aromatického sulfonového kondenzátu se použije kondenzátu dioxydifenylnsulfonové kyseliny a p-fenylnsulfonové kyseliny.