



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

228797

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

D 06 N 3/14

(22) Přihlášeno 19 11 82
(21) (PV 8271-82)

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

KARÁSEK OTAKAR ing., HADOBÁŠ FRANTIŠEK ing., DUDÁK ZDENĚK ing.,
GOTTWALDOV, PRÁUS MIROSLAV ing., PROSTĚJOV, MITEK JIŘÍ ing.,
CHROPINĚ

(54) Plošné materiály s vysokými hodnotami sorpce vodních par

Vynález se týká plošných materiálů s vysokými hodnotami sorpce vodních par, vhodných zejména pro výrobu obuvi a oděvů. Tyto materiály jsou tvořeny alespoň jednou sorpční vrstvou, která je s výhodou situována tak, aby byla jednou stranou svého povrchu co nejblíže zdroji fyziologické vlhkosti. Na opačné straně sorpční vrstvy pak může být připojena další vrstva nebo vrstvy plošného materiálu, zejména pak krycí lícová vrstva. Vlastní sorpční vrstva potom sestává z vláknitého útvaru na bázi přírodních, chemických nebo syntetických vláken, případně jejich směsí, pojiva na bázi hydrofilního polyuretanu sorbujícího vodní páry v rozmezí 3 až 70 hmot. % a hydrofilní přísady, především na bázi modifikovaného polymerního elektrolytu, se sorpcí vodních par nad 50 hmot. % při relativní vlhkosti prostředí blízké se 100 %, nebo její směsí s polymerními změkčovadly. Hmotnostní poměr vláknitých složek, hydrofilního polyuretanu a hydrofilní přísady včetně změkčovadel je v rozmezích 1:0,05 až 1, 2:0,01 až 0,2.

Hlavní výhodou plošných materiálů podle vynálezu je dosažení sorpčních vlastností srovnatelných se sorpcí přírodních usní, aniž by došlo ke zhoršení jejich dalších fyzikálně-mechanických vlastností.

Vynález se týká plošných materiálů s vysokými hodnotami sorpce vodních par. Tyto materiály jsou vzhledem ke svým vlastnostem vhodné především pro výrobu obuvi a oděvů.

V současné době nacházejí v různých odvětvích zpracovatelského průmyslu široké uplatnění materiály na bázi přírodních, syntetických, popř. modifikovaných polymerů, nejčastěji z textilních útvarů tkaných, netkaných, pletených, pletotkaných i jiných, případně propojených polymerním pojivem a obvykle opatřených jednou nebo více krycími polymerními vrstvami. Tyto materiály se používají pro vrchní ošacení, jako podkladové, výztužné nebo svrškové obuvnické materiály, jako potahové materiály v galanterním průmyslu nebo jako náhrada přírodních usně v mnoha dalších aplikacích.

Řada syntetických materiálů byla vyvinuta speciálně pro použití v obuvnickém, oděvním a galanterním průmyslu. Jedná se především o vláknité útvary připravované textilním nebo mokřým papírenským postupem, zpevněné mikroporézním polymerním pojivem a krycí polymerní vrstvou, s výhodou rovněž mikroporézní, dávající vrstvenému útvaru potřebný vzhled a odolnost proti mechanickému poškození a zachovávající při tom dobrou propustnost pro vodní páry.

Tyto materiály se připravují impregnací, resp. natíráním textilních útvarů roztoky, disperzemi nebo pastami polymerů s následným sušením, želatinací, termokoagulací, popř. koagulací nerozpouštědly, nebo také pojením textilních útvarů reaktivními polymerními systémy, většinou s blokovanými reaktivními skupinami, přičemž následnou fází zpracovatelského procesu je potom termická nebo chemická deblokace těchto skupin a jejich vzájemná reakce.

Většina materiálů vyrobených výše popsanými postupy, zejména pak materiálů na bázi syntetických polymerů, však přes veškerou snahu nedosahuje potřebných sorpčních vlastností pro vodní páry, resp. jejich sorpční vlastnosti jsou ve vztahu k přírodním materiálům - vlněným a bavlněným tkaninám nebo přírodním usním - nesrovnatelně nižší. Hodnota sorpce vodních par přírodních materiálů je v časovém intervalu 1 až 8 hodin, resp. 24 hodiny, ca 10x vyšší než u poromerů. Mimoto je u poromerů dosahováno rovnovážné sorpce v čase často i kratším než jedna hodina. Z těchto důvodů je celosvětově vyvíjeno velké úsilí ve výzkumu a vývoji různých postupů vedoucích ke zlepšení sorpčních vlastností syntetických materiálů.

Byly např. vyvinuty materiály, u kterých jsou ke zvýšení sorpce aplikovány polymerní elektrolyty. Příkladem těchto materiálů je plošný útvar na bázi polyuretanů schopný pohlcovat a propouštět vodní páry v důsledku toho, že má ve své struktuře zabudovány pevné částčky alespoň jednoho botnatelného polymeru. Botnatelným polymerem je modifikovaný polysacharid, např. modifikovaná celulóza nebo škrob. Použití polyelektrolytů jako přísad pro tento účel však naráží na rozpor mezi jejich sorpčními vlastnostmi a rozpustností ve vodě.

Ke zlepšení hygienických vlastností plošných útvarů vede také přidavek gelů kyseliny křemičité nebo bentonitů, které ovlivňují tvorbu pórů a tím i paropropustnost a sorpci vodních par.

Řada vynálezů se zabývá aplikací polyakrylamidů, jejich solí nebo kopolymerů, které mají velmi dobrou schopnost pohlcovat vodní páry. K výrobě plošných materiálů se zlepšenými sorpčními vlastnostmi se používá také polymerů modifikovaných přísadkou polyakrylenoxidů zesíťovaných ionizujícím zářením. V rozsáhlé míře je pro zvýšení schopností plošných materiálů pohlcovat vodní páry využíván různě upravený kolagen.

Jsou známy rovněž plošné útvary, v jejichž mikroporézní struktuře jsou pro zvýšení sorpce aplikovány různé druhy hydrofilních plniv. Jedná se zejména o anorganické soli, hydrofilní vlákna nebo hydrofilní polymery.

Dále byl vyvinut také plošný materiál se zlepšenými sorpčními vlastnostmi, vytvořený na bázi přírodních nebo syntetických polymerů, pojených nebo nánosovaných směsí elastomerů

nebo termoplastů a ionického komplexu anionického polymerního elektrolytu s kationtem I., II. nebo III. skupiny periodické soustavy nebo směsí těchto kationtů s kationty jiných kovů. Toto složení plošného materiálu vychází z poznatku, že rozpustnost anionických polyelektrolytů klesá se vzrůstajícím podílem některých kationtů vázaných na molekulu polyelektrolytů klesá se vzrůstajícím podílem některých kationtů vázaných na molekulu polyelektrolytu. Z tohoto hlediska je zvláště výhodné použití kationtů hliníku a chromu. Přídavek ionického komplexu však zároveň do určité míry ovlivňuje mechanické vlastnosti plošných materiálů - zvyšuje jejich tuhost a s ní související deformační vlastnosti.

Tento nedostatek lze při současném dalším zvýšení sorpčních vlastností odstranit přidáním změkčovadel na bázi polyeterů etylenoxidu nebo propylenoxidu, případně jejich kopolymerů nebo derivátů, jako jsou glykoly, estery, resp. částečně esterifikované polyglykoly.

I když je tedy, jak vyplývá z výše uvedeného výčtu známo značné množství materiálů se zvýšenými sorpčními vlastnostmi, lze říci, že prakticky žádný z nich nedosahuje sorpčních vlastností přírodní usně. V případě, že se některý z těchto materiálů hodnotami sorpce přírodní usně blíží, je to většinou na úkor jiných fyzikálně-mechanických vlastností, důležitých pro obuvnické, oděvní i galanterní aplikace.

K odstranění popsaných nedostatků do značné míry přispívají plošné materiály s vysokými hodnotami sorpce vodních par podle vynálezu. Tyto materiály jsou tvořeny alespoň jednou sorpční vrstvou, která je s výhodou situována tak, aby byla jednou stranou svého povrchu co nejbližší zdroji fyziologické vlhkosti. Na opačné straně jejího povrchu pak může být připojena další vrstva nebo vrstvy plošného materiálu, zejména pak krycí lícová vrstva. Podstatou vynálezu je to, že sorpční vrstva plošného materiálu sestává z vláknitého útvaru na bázi přírodních, chemických nebo syntetických vláken, případně jejich směsí, pojiva na bázi hydrofilního polyuretanu sorbujícího vodní páry v rozmezí 3 až 70 hmot. % a hydrofilní přísady, především na bázi modifikovaného polymerního elektrolytu, se sorpcí vodních par nad 50 hmot. % při relativní vlhkosti prostředí blízké se 100 %, nebo její směsí s polymerními změkčovadly. Hmotnostní poměr vláknitých složek, hydrofilního polyuretanu a hydrofilní přísady včetně změkčovadel je v rozmezích 1:0,05 až 1, 2:0,01 až 0,2.

Hlavní výhodou plošných materiálů podle vynálezu je to, že je u nich vhodnou kombinací vláknitých složek, pojiva na bázi hydrofilního polyuretanu a hydrofilních přísad v sorpční vrstvě dosaženo vysokých hodnot sorpce vodních par, srovnatelných s hodnotami sorpce přírodních usní, bez podstatného zhoršení ostatních fyzikálně-mechanických vlastností důležitých z hlediska aplikace v obuvnické, oděvní a galanterní výrobě.

Vliv jednotlivých složek na sorpční vlastnosti poromeru určeného pro svršky obuvi je patrný z následující tabulky. Poromer byl připraven ze směsí polypropylénových a polyamidových vláken, pojiva na bázi hydrofilního polyuretanu a hydrofilní přísady na bázi nerozpustné formy karboxymethylcelulózy.

Vzorek č.	Vláknitá vrstva [hmot. %]	Hydrofilní polyuretan [hmot. %]	Hydrofilní přísada [hmot. %]	Sorpce vod- ních par za 24 hod. [hmot. %]	Poznámka
1	42,0	28,0	0,0	24	-
2	40,0	26,5	3,6	41	-
3	40,0	26,5	3,6	56	hydrofil- ní lícová vrstva

Z hydrofilních polyuretanů jsou z hlediska aplikace v sorpční vrstvě plošných materiálů podle vynálezu nejvhodnější polyuretanmočoviny syntetizované z kopolyeteru etylenoxidu a propylenoxidu nebo směsi polyetylenoxidu a polypropylenoxidu, alifatických aromatických nebo alicyklických diizokyanátů a diaminu, zejména pak hydrazinu.

Jako hydrofilní přísady jsou vhodné především modifikované polymerní elektrolyty, zejména na bázi karboxymethylcelulózy nebo karboxyderivátů škrobu, nebo polyvinylalkoholy se stupněm substituce do 20 %. Tyto látky mohou dále s výhodou obsahovat nízkomolekulární soli reverzně hydratující při teplotách nižších než 60 °C, zejména pak soli nižších alifatických kyselin, popř. chloridy nebo sírany alkalických kovů, vápníku, hořčíku nebo hliníku a případně také polymerní změkčovadla, s výhodou pak hygroskopická změkčovadla na bázi polyéterů etylenoxidu nebo propylenoxidu, popř. jejich kopolymerů nebo derivátů.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady:

P ř í k l a d 1

Netkaná vláknitá vrstva ze směsi polypropylenových, polyesterových a upravených celulózových vláken byla impregnována 16% roztokem hydrofilní polyuretanmočoviny v dimethylformamidu, který byl získán přímo jako produkt syntézy hydrofilní polyuretanmočoviny na bázi segmentového kopolyeteru etylenoxidu a propylenoxidu, 4,4'-difenylmetandiizokyanátu a hydrazinhydrátu.

Po impregnaci pak následovala koagulace a praní vodou. Vypraný materiál byl potom znovu impregnován 5% roztokem sodné soli karboxymethylcelulózy, jejíž rozpustnost byla snížena tvorbou komplexu reakcí se síranem hlinitodraselným a tuhost upravena měkčením polymerním změkčovadlem na bázi kopolyeteru, etylenoxidu a propylenoxidu. Po vysušení byla takto upravená vrstva štípana na tloušťku 1 mm a jednostranně obroušená. Nakonec byla hotová sorpční vrstva, v níž byl konečný hmotnostní poměr vláknitých složek, hydrofilního polyuretanu a hydrofilních přísad včetně změkčovadla 1:0,72:0,1, spojena roztokem hydrofilní polyuretanmočoviny s lícovou vrstvou na bázi polyuretanu, nanesenou na textilní podložce. Výsledný materiál měl tloušťku 1,4 mm a vykazoval sorpci vodních par 32 hmot. % za 16 hodin při 23 °C.

P ř í k l a d 2

Dimethylformamidový roztok hydrofilní polyuretanmočoviny o obsahu sušiny 20 hmot. % syntetizované na bázi kopolyeteru etylenoxidu a propylenoxidu, 4,4'-difenylmetandiizokyanátu a hydrazinhydrátu byl upraven modifikačními přísadami dle následující receptury:

24,00 hmot. dílů	20% roztoku polyuretanmočoviny v dimethylformamidu
68,00 hmot. dílů	dimethylformamidu
3,80 hmot. dílů	polypropylenového oleje
2,60 hmot. dílů	polyuretanové disperze
0,10 hmot. dílů	sulfonované fenolformaldehydové pryskyřice
0,12 hmot. dílů	20% roztoku chloridu hořečnatého
0,98 hmot. dílů	barviva.

Získaným roztokem byl impregnován polyamidový úplet, načež následovala stupňovitá koagulace a praní vodou. Vypraný materiál byl znovu impregnován ždímáním v roztoku sodné soli karboxymethylcelulózy o koncentraci 3,5 hmot. % s přídavkem 1,5 hmot. % chloridu sodného. Pak byla karboxymethylcelulóza převedena na nerozpustnou formu reakcí s roztokem síranu hlinito-draselného ve fixační lázni. Po vysušení byl získán materiál velurového charakteru, který vykazoval sorpci vodních par 28 hmot. % za 16 hod. při 23 °C. Konečný hmotnostní poměr vláknitých složek, hydrofilního polyuretanu a hydrofilních přísad v materiálu byl 1:0,09:0,05.

P ř í k l a d 3

Oboustranně počesaná tkanina o plošné hmotnosti 180 g/m^2 , vyrobená ze směsi polyetyléntereftalátových a bavlněných vláken byla impregnována a oboustranně nánosována 10% roztokem hydrofilní polyuretanmočoviny v dimethylformamidu syntetizované z kopolyéteru etylénoxidu a propylenoxidu, 4,4'-difenylnitandiizokyanátu a hydrazinhydrátu. Tento roztok byl předsrážen na obsah 6 hmot. % vody v rozpouštědle a vykazoval viskozitu $0,15 \text{ Pa.s}$ při 30°C . Nános polymeru byl volen tak, aby překrýval vlas tkaniny o ca $0,2 \text{ mm}$. Nanesená vrstva byla zkoagulována v lázni dimethylformamid + voda ve hmotnostním poměru 1:9 a vyprá- na od dimethylformamidu. Po odžďímání byl útvar znovu impregnován 3% roztokem sodné soli karboxymethylcelulózy ve vodě a fixován průchodem přes 1% roztok síranu hlinitodraselného s obsahem 1 hmot. % chloridu sodného po dobu 10 minut.

Po odžďímání byl materiál z lícové strany zhutněn žehlením při 100°C a tlaku $0,05 \text{ MPa}$, vysušen a jeho rubová strana byla přebroušena. Konečný hmotnostní poměr vláknitých složek, hydrofilního polyuretanu a hydrofilních přísad v sorpční vrstvě byl 1:0,11:0,04. Lícová strana sorpční vrstvy byla nakonec upravena nánosem pigmentové finišové vrstvy. Výsledný materiál - měkká hydrofilní syntetická useň vhodná pro oděvní a galanterní aplikace - vykazoval sorpci vodních par 24 hmot. % za 16 hodin při 23°C a paropropustnost $10 \text{ mg/cm}^2/\text{hod}$.

P ř í k l a d 4

Netkaná vláknitá vrstva ze směsi polypropylenových a hydrofilních polyamidových vláken byla pojena polyuretanem a dále hydrofilizována impregnací 4% roztokem sodné soli technické karboxymethylcelulózy, obsahující jako příměsi rozpustné soli - chlorid sodný, síran hořečnatý a šťovan sodný v celkovém množství 1,9 hmot. %. Pak byla fixována ponořením do 2% roztoku síranu hlinitého po dobu 10 minut. Po odžďímání přebytku roztoků byla impregnovaná vláknitá vrstva usušena, štipána a broušena. Potom byla slepena s polyuretanovou krycí vrstvou. Výsledný materiál - syntetická useň - vykazoval rovnovážnou sorpci vodních par při relativní vlhkosti prostředí 100 % ca 42 hmot. %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Plošné materiály s vysokými hodnotami sorpce vodních par, vhodné zejména pro výrobu obuvi a oděvů, tvořené alespoň jednou sorpční vrstvou, která je s výhodou situována tak, aby byla jednou stranou svého povrchu co nejblíže zdroji fyziologické vlhkosti, přičemž na opačné straně jejího povrchu je případně připojena další vrstva nebo vrstvy plošného materiálu, zejména pak krycí lícová vrstva, vyznačené tím, že jejich sorpční vrstva sestává z vláknitého útvaru na bázi přírodních, chemických nebo syntetických vláken, případně jejich směsí, pojiva na bázi hydrofilního polyuretanu sorbujiícího vodní páry v rozmezí 3 až 70 hmot. % a hydrofilní přísady, především na bázi modifikovaného polymerního elektrolytu, se sorpcí vodních par nad 50 hmot. % při relativní vlhkosti prostředí blízké se 100 %, nebo její směsí s polymerními změkčovadly, přičemž hmotnostní poměr vláken, hydrofilního polyuretanu a hydrofilní přísady včetně změkčovadel je v rozmezích 1:0,05 až 1 2:0,01 až 0,2.

2. Plošné materiály podle bodu 1, vyznačené tím, že hydrofilními polyuretany jsou polyuretanmočoviny syntetizované z kopolyéteru etylénoxidu a propylenoxidu nebo směsí polyetylénoxidu a polypropylenoxidu, alifatických, aromatických nebo alicyklických diizokyanátů a diaminu, zejména pak hydrazinu.

3. Plošné materiály podle bodu 1, vyznačené tím, že hydrofilními přísadami jsou modifikované polymerní elektrolyty, především na bázi karboxymethylcelulóz nebo karboxyderivátů

škrobu, nebo polyvinylalkoholy se stupněm substituce do 20 %, přičemž tyto látky mohou s výhodou obsahovat nízkomolekulární soli reverzně hydratující při teplotách nižších než 60 °C, zejména pak soli nižších alifatických kyselin popř. chloridy, nebo sírany alkalických kovů, vápníku, hořčíku, nebo hliníku a dále případně také polymerní změkčovadla, s výhodou pak hygroskopická změkčovadla na bázi polyéterů etylénoxidu nebo propylenoxidu, popřípadě jejich kopolymerů nebo derivátů.