



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264630

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

D 06 N 3/14
B 32 B 27/30

(22) Přihlášeno 20 07 87

(21) PV 5469-87.I

(40) Zveřejněno 15 11 88

(45) Vydáno 13 04 90

(75)

Autor vynálezu

VARHANÍK JIŘÍ ing., KROMĚŘÍŽ, DORT IVAN ing., ZLÍN, KONEČNÝ DUŠAN ing.,
KRALUPY nad Vltavou, HRADECKÝ GUSTAV ing., CHROPYNĚ,
DRAG JIŘÍ ing. CSc., ZLÍN

(54) Vrstvený plošný materiál a způsob jeho výroby

(57) V současné době se vrstvené plošné materiály upravují za účelem dosažení optimálních povrchových vlastností především aplikací různých ochranných laků. Z hlediska trvanlivosti úpravy a komplexnějšího řešení vlastností vrstvených plošných materiálů se ovšem jeví jako výhodnější přímé použití odolnějších a kvalitnějších krycích vrstev - především pak krycích vrstev na bázi alifatických polyuretanů, polyamidů, polyglutamatů, apod. Nedostatkem těchto řešení je ovšem značné zvýšení ceny výsledného plošného materiálu. K odstranění tohoto nedostatku přispívá řešení, jehož podstata spočívá v tom, že krycí vrstva plošných vrstvených materiálů je vytvořena z kopolymeru akrylonitril-butadien-styren, obsahujícího 25 až 50 % hmot. elastomerní složky, která je ve formě částic o velikosti 0,03 až 0,5 μm a obsah vázaného butadienu v ní činí 50 až 100 % hmot. Zbývající část elastomerní složky pak tvoří vázané vinylové monomery (styren, alifametylstyren, akrylonitril nebo metylmetakrylát). Termoplastická složka kopolymeru, obsažená v množství 75 až 50 % hmot., je tvořena kopolymerem styren-akrylonitril v hmotnostním poměru 85:15 až 55:45, jehož molekulová hmotnost stanovená viskometricky je 70 000 až 700 000. Dále se řešení týká rovněž způsobu výroby tohoto vrstveného plošného materiálu.

Vynález se týká vrstveného plošného materiálu, určeného především pro oděvní, galanterní a čalounické aplikace. Dále se vynález týká rovněž způsobu výroby tohoto vrstveného plošného materiálu.

Vrstvené plošné materiály homogenní i lehčené na bázi polyvinylchloridu s textilní vrstvou i bez ní se používají v mnoha odvětvích spotřebního průmyslu jako náhrada za nedostatečné přírodní usně. Masové použití nacházejí především v automobilovém průmyslu na potahy sedadel, v galanterním sektoru i v oděvním a obuvnickém průmyslu pro nenáročné aplikace, nevyžadují hygienické vlastnosti. Nevýhodné povrchové vlastnosti těchto materiálů - především lepkavý, špinivý a na omak nepříjemný povrch - jsou řešeny mnoha způsoby, v zásadě však aplikací ochranných laků na bázi nitrocelulózy, acetobutyrátu celulózy, polymethylmetakrylátu, polyuretanu nebo polyamidů. Jako velmi výhodné pro zpracování v galanterním, čalounickém i oděvním průmyslu se osvědčily měkké, elastické materiály se středovou lehčenou polyvinylchloridovou vrstvou a s krycí vrstvou na bázi alifatických polyuretanů, které zajišťují příjemný omak, vyhovující odolnost proti otěru a dostačující odolnost proti migraci změkčovadel. Další známé aplikace pak sestávají z kombinace různých krycích vrstev - na bázi alifatických polyuretanů, polyamidů, polyglutamatů a adhezivní vrstvy polyuretanové nebo polyakrylátové na textilních podkladech. Použití těchto materiálů a jejich zpracování ve formě roztoku v organických rozpouštědlech nebo vodních disperzích umožňuje dosáhnout především nízkou plošnou hmotnost materiálu, výborné organoleptické vlastnosti, odolnost vůči otěru a dobré vlastnosti v širokém rozsahu teplot. Pro tyto vlastnosti nachází uvedené vrstvené materiály výhodné uplatnění v oděvním průmyslu, v galanterii i v obuvnickém průmyslu - především pro lehké typy obuvi.

Hlavním nedostatkem, který brání většímu rozšíření těchto materiálů je vesměs vysoká ekonomická náročnost výroby, v jejímž důsledku se tyto typy materiálů u některých variant cenově přibližují až usním přírodním.

V souladu s tímto nedostatkem dosavadního stavu techniky je tedy účelem vynálezu vytvořit měkký vrstvený materiál o jiném složení, který umožní dosáhnout podstatného snížení výrobních nákladů při zachování nebo i zlepšení užitných vlastností finálních výrobků. Problém je řešen vrstveným plošným materiálem, přičemž podstata vynálezu spočívá v tom, že krycí vrstva tohoto materiálu je vytvořena z kopolymeru akrylonitril-butadien-styren, obsahujícího 25 až 50 % hmotnostních, s výhodou 30 až 40 % hmotnostních, elastomerní složky která je ve formě částic o velikosti 0,03 až 0,5 μm s výhodou 0,5 až 0,1 μm a obsah vázaného butadienu v ní činí 50 až 100 % hmotnostních, s výhodou 65 až 95 % hmotnostních. Zbývající část elastomerní složky pak tvoří vázané vinylové monomery ze skupiny styren, alifametylstyren, akrylonitril, metylmetakrylát. Termoplastická složka kopolymeru, obsažená v množství 75 až 50 % hmotnostních, s výhodou 70 až 60 % hmotnostních, je tvořena kopolymerem styren-akrylonitril v hmotnostním poměru 85:15 až 55:45, s výhodou 80:20 až 70:30, jehož molekulová hmotnost stanovená viskozimetricky je 70 000 až 700 000, s výhodou 100 000 až 300 000. Vzhledem k všeobecně nižší světelné stabilitě a povětrnostní odolnosti kopolymeru akrylonitril-butadien-styren lze v náročnějších aplikacích (především pro oděvní materiály) použít synergickou směs antioxidantů na bázi substituovaných fenolů, absorbérů ultrafialového záření na bázi benzotriazolů a antioxidantů typu stericky bráněných aminů (HALS) v množství 0,5 až 10,0 % hmotnostních - vztaženo na hmotnost kopolymeru akrylonitril-butadien-styren.

Podstata způsobu výroby vrstveného plošného materiálu podle vynálezu spočívá v tom, že se kopolymer akrylonitril-butadien-styren nanese na dočasnou separační podložku ve formě roztoku v organických rozpouštědlech nebo ve formě vodní disperze, takto získaný nános se vysuší při teplotách 70 až 150 $^{\circ}\text{C}$ a pak se postupně nanáší další vrstvy plošného materiálu, přičemž na závěr se do adhezivní vrstvy laminuje podkladová tkanina.

Vrstvený plošný materiál podle vynálezu je měkký a elastický, vyznačuje se vysokou odolností povrchu vůči otěru, má vynikající omakové vlastnosti a vzhledem k nižším výrobním nákladům (v porovnání s doposud známými materiály obdobného charakteru) je vhodný pro aplikace prakticky ve všech oborech zpracovávajících syntetické usně.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady:

P ř í k l a d 1

K přípravě roztoku pro krycí nános byl použit akrylonitril-butadien-styren o složení:

celkový obsah elastomerní složky	33 % hmotnostních
obsah butadienu vázaného v elastomerní složce	90 % hmotnostních
obsah styrenu v elastomerní složce	10 % hmotnostních
velikost částic elastomerní složky	0,1 μ m
termoplastickou složku tvoří kopolymer	
styren-akrylonitril o hmotnostním poměru	
monomerních jednotek 72:28	
a mol. hmotnosti 120 000	

obsah antioxidantu na bázi substituovaných bis-fenolů činí 1,4 % hmotnostních (vztaženo na kopolymer akrylonitril-butadien-styren).

Roztok kopolymeru akrylonitril-butadien-styren o koncentraci 10 % hmotnostních byl připraven na rychlomíchačce při 1 000 ot/min. rozpuštěním prášku nebo drtě kopolymeru ve směsi rozpouštědel toluen - aceton v poměru 3:1, za přídavku 1 % hmot. předsměsi pigmentu v barvě (vztaženo na hmotnost směsi) a dále 1,0 % hmotnostního 2,2'-hydroxy-5-metylfenylbenzotriazolu (Tinuvin P) a 1,0 % hmotnostního bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidiny)sebakát (Tinuvin 770), vztaženo na hmotnost kopolymeru akrylonitril-butadien-styren. Běžným způsobem byla dále připravena lehčená polyvinylchloridová pasta pro středový nános (na rychlomíchačce Papenmeier při 500 ot/min) o následujícím složení:

Polyvinylchlorid (Sloviny EP 702)	100 hmot. dílů
emulzní pastotvorný, K hodnota = 70	
dioktylfthalát	100 hmot. dílů
Azodikarbonamid (Genitron AC 4)	3 hmot. dílů
předsměs hnědého pigmentu	20 hmot. dílů
barnaté, resp. zinečnaté soli	
vyšších mastných kyselin	3 hmot. dílů

Na vzorovanou papírovou separační podložku byla v množství 100 g/m² nanесena vrstva roztoku kopolymeru akrylonitril-butadien-styren. Po vysušení této vrstvy při 80 až 100 °C byla pak v množství 180 g/m² nanесena střední vrstva expandovatelné polyvinylchloridové pasty, která byla předželatínována při 150 °C. Do další vrstvy - laminačního nánosu (v množství 80 g/m²) byla potom kaširována tkanina. Po expanzi celého útvaru při teplotách 180 až 190 °C a ochlazení byl vrstvený materiál separován od podložky.

Získaný materiál měl následující parametry a vlastnosti:

a) tloušťka	0,9 mm
b) plošná hmotnost	0,350 kg/m ²
c) odolnost proti otěru dle	1 000 cyklů při zatížení 0,045 MPa
Veslic (ČSN 64 7031)	za sucha i za mokra
d) omak	suchý, nelepivý
e) odolnost vůči opakovanému	po 50 kc (kilocyklech)
ohybu na flexometru Bally	4/4
(ČSN 64 7029)	

Materiál je vhodný pro zpracování v oblasti lehké galanterie - na kabelky, kufříky a pro čalounění nábytku.

P ř í k l a d 2

K přípravě roztoku pro krycí nános byl použit akrylonitril-butadien-styren o složení.

celkový obsah elastomerní složky	45 % hmot.
obsah butadienu vázaného v elastomerní složce	70 % hmot.
obsah styrenu v elastomerní složce	30 % hmot.
velikost částic elastomerní složky	0,5 μ m

termoplastickou složku tvoří kopolymer styren-akrylonitril o hmotnostním poměru monomerních jednotek 78:22 a mol. hmotnosti 250 000

obsah antioxidantu na bázi substituovaných bis-fenolů činí 1,4 % hmot. (vztaženo na kopolymer akrylonitril-butadien-styren).

Roztok kopolymeru akrylonitril-butadien-styren o koncentraci 18 % hmotnostních byl připraven na rychlomíchačce při 1 000 ot/min rozpouštěním kopolymeru ve směsi toluen-aceton v poměru 1:1, za přídavku 3 % hmotnostních předsměsi pigmentu v barvě hnědé (vztaženo na hmotnost směsi) a dále 3 % hmotnostních 2-(2'-hydroxy-5-metylfenyl)benztriazolu (Tinuvín P) a 3 % hmotnostních bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidiny)sebakátu (Tinuvín 770), vztaženo na hmotnost kopolymeru akrylonitril-butadien-styren.

Na planetové míchačce byla dále připravena disperzní směs pro adhezivní vrstvu o složení:

vodná disperze styrenakrylátového kopolymeru	100 hmot. dílů
s obsahem sušiny 45 % hmotnostních, o složení butylakrylát, styren, akrylamid, N-butoxymetyl- metakrylamid, kyselina akrylová (SOKRAT 4 924) melaminformaldehydová pryskyřice	6 hmot. dílů
eterifikovaná metanolem, o obsahu sušiny 65 % (PRYSKYŘICE MH)	
polyakrylátové zahušťovadlo o složení etylakrylát, kyselina metakrylová, s obsahem sušiny 25 % (SOKRAT 1 025)	2 hmot. dílů
čpavková voda o koncentraci 25 %	na pH 8 až 9

Na papírovou separační podložku byla v množství 130 g/m² nanесena vrstva roztoku kopolymeru akrylonitril-butadien-styren. Po vysušení této vrstvy při 80 až 100 °C byla pak v množství 100 g/m² nanесena adhezivní vrstva na bázi vodné disperze, do které byl zalaminován počesaný polyamidový úplet. Po vysušení celého útvaru při 100 až 130 °C a ochlazení byl získán koženkový materiál pro oděvní aplikace s výbornými organoleptickými vlastnostmi. Materiál splňuje také velmi dobře požadavky na ohybovou odolnost dle Bally (150 kc) a odolnost vůči otěru dle Veslic (2 000 cyklů při zatížení 0,045 MPa za sucha i za mokra).

P ř í k l a d 3

Obdobným postupem jako v příkladu 2 byl připraven roztok kopolymeru akrylonitril-butadien-styren shodného složení o koncentraci 10 % hmotnostních ve směsi rozpouštědel toluen-aceton v poměru 1:1, za přídavku 3 % hmotnostních předsměsi pigmentu v barvě hnědé (vztaženo na hmotnost směsi) a přídavku 3 % hmotnostních 2-(2'-hydroxy-5-metylfenyl)benztriazolu (Tinuvín P) a 3 % hmotnostních bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidiny)sebakátu (Tinuvín 770) - vztaženo na hmotnost akrylonitril-butadien-styrenového kopolymeru. Shodným postupem jako v příkladu 2 byla potom upravena disperzní směs pro adhezivní vrstvu.

Na vzorovanou papírovou separační podložku byla v množství 150 g/m² nanесena vrstva roztoku kopolymeru akrylonitril-butadien-styren, po vysušení při 80 až 100 °C byla pak nanесena adhezivní vrstva vodní disperze o plošné hmotnosti 100 g/m². Do této vrstvy byl

laminován poromerní textilní substrát, získaný v předchozí výrobní etapě impregnací textilní podložky roztokem polyuretanu a následnou koagulací. Po vysušení celého útvaru při 100 až 130 °C a ochlazení byl získán poromerní obuvnický materiál s výbornými organoleptickými vlastnostmi, vhodný především pro dámskou obuv. Materiál splňuje velmi dobře požadavky na ohybovou odolnost dle Bally (100 kc) a odolnost vůči otěru dle Veslic (2 000 cyklů při zatížení 0,045 MPa za sucha i za mokra).

P ř í k l a d 4

Disperzní směs pro krycí vrstvu byla připravena s použitím vodné disperze kopolymeru akrylonitril-butadien-styren, s obsahem sušiny 40 % o složení:

celkový obsah elastomerní složky	40 % hmot.
obsah butadienu vázaného v elastomerní složce	80 % hmot.
obsah akrylonitrilu v elastomerní složce	20 % hmot.
velikost částic elastomerní složky	0,2 μ m
termoplastickou složku tvoří kopolymer styren-akrylonitril o hmotnostním poměru monomerních jednotek 80:20 a mol. hmotnosti 350 000 obsah antioxidantu na bázi substituovaných bis-fenolů činí 1,0 % hmot. (vztaženo na hmotnost kopolymeru akrylonitril-butadien-styren).	

Vlastní disperzní směs byla pak připravena na pomaluběžné míchačce podle následující receptury:

vodná disperze kopolymeru akrylonitril-butadien-styren (40 % sušiny)	100 hmot. dílů
kaseinová barva černá	5 hmot. dílů
polyakrylátové zahušťovadlo o složení etylakrylát-kys. metakrylová s obsahem sušiny 25 % (SOKRAT 1 025)	2 hmot. dílů
bis-(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidiny)sebakát	1,2 hmot. dílů
2-(2-hydroxy-5-metylfenyl)benztriazol	1,2 hmot. dílů

Obdobným způsobem jako v příkladu 2 byla připravena disperzní směs pro adhezivní vrstvu. Rovněž složení disperzní směsi a postup přípravy syntetické usně byl shodný s příkladem 2. Připravený koženkový materiál je vhodný pro oděvní a čalounické aplikace; splňuje velmi dobře požadavky na ohybovou odolnost dle Bally (150 kc) i odolnost vůči oděru dle Veslic (2 000 cyklů při zatížení 0,045 MPa za sucha i za mokra).

P Ř E D M Ě T V Ý N Á L E Z U

1. Vrstvený plošný materiál složený z krycí polymerní vrstvy, lehčené vrstvy, zejména na bázi polyvinylchloridu, adhezivní mezivrstvy, především na bázi polyuretanu a/nebo polyakrylátových kopolymerů, a podkladové textilní vrstvy, případně pouze z krycí polymerní vrstvy, adhezivní mezivrstvy a podkladové textilní vrstvy, přičemž podkladovou textilní vrstvou může být i poromerní textilní substrát, vyznačený tím, že krycí vrstva je vytvořena z kopolymeru akrylonitril-butadien-styren, obsahujícího 25 až 50 % hmotnostních, s výhodou 30 až 40 % hmotnostních elastomerní složky, která je v kopolymeru přítomna ve formě částic o velikosti 0,03 až 0,5 μ m, s výhodou 0,05 až 0,1 μ m a obsah vázaného butadienu v ní činí 50 až 100 % hmotnostních, s výhodou 65 až 95 % hmotnostních, přičemž zbývající část této elastomerní složky pak tvoří vázané vinylové monomery ze skupiny styren, alifametylstyren, akrylonitril, metylmetakrylát a dále 75 až 50 % hmotnostních, s výhodou 70 až 60 % hmotnost-

ních složky, která je tvořena kopolymerem styren-akrylonitril v hmotnostním poměru 85:15 až 55:45, s výhodou 80:20 až 70:30, jehož molekulová hmotnost stanovená viskozimetricky je 70 000 až 700 000, s výhodou 100 000 až 300 000 a dále, že výše specifikovaný kopolymer akrylonitril-butadien-styren obsahuje pro zvýšení světelné stability a atmosférické odolnosti přídavek 0,5 až 10,0 % hmotnostních synergické směsi antioxidantů na bázi substituovaných fenolů, absorbérů ultrafialového záření na bázi benzotriazolů a antioxidantů typu sféricky bráněných aminů (HALS).

2. Způsob výroby vrstveného plošného materiálu podle bodu 1 vyznačený tím, že kopolymer akrylonitril-butadien-styren se nanese na dočasnou separační podložku ve formě roztoku v organických rozpouštědlech nebo ve formě vodné disperze, takto získaný nános se vysuší při teplotách 70 až 150 °C a pak se postupně nanáší další vrstvy plošného materiálu, přičemž na závěr se do adhezivní mezivrstvy laminuje podkladová textilie.