



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210911

(11) (B1)

(21) (PV 6246-79)
(22) Přihlášeno 17 09 79

(51) Int. Cl.³

C 08 J 9/00
C 08 L 75/04

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 01 84

(75)
Autor vynálezu MIKULA JAROSLAV RNDr., VIŠŇOVÁ EVA RNDr., GOTTWALDOV

(54) Směs pro výrobu porézního plošného materiálu

Předmětem vynálezu je směs pro výrobu porézních plošných útvarů s polymerní vrstvou na bázi polyuretanů. Směs umožňuje přípravu porézních vrstev pro plastické usně a podobné výrobky bez použití toxických rozpouštědel a to s dosažením dobrých hygienických a fyzikálně mechanických vlastností srovnatelných s dosavadními výrobky.

Podstatou směsi je, že obsahuje na 100 hmotnostních dílů polyuretanu, 1 až 5 hmotnostních dílů povrchově aktivních látek na bázi sloučenin křemíku, 0,5 až 20 hmotnostních dílů minerálních plniv o velikosti částic do 20 μ m a dále popřípadě katalyzátor, stabilizátor, regulátor viskozity a barevný pigment.

Předmětem vynálezu je směs pro výrobu porézních plošných útvarů obsahujících polymer-ní vrstvu na bázi polyuretanů. Dále se vynález týká plošných materiálů vyrobených za po-užití směsi podle tohoto vynálezu.

Jako plošné útvary se označují kontinuálně vyráběné pásy o tloušťce většinou do 3 mm. Jsou to jednovrstvé i vícevrstvé fólie, přičemž druhou i další vrstvu tvoří buď opět poly-merní nános nebo různý podkladový materiál, nejčastěji tkaný či netkaný textil.

Tyto plošné útvary se uplatňují jako náhrada za přírodní usně v mnoha průmyslových odvětvích. Nejsou-li kladeny požadavky na hygienické vlastnosti, což je propustnost pro vodní páru a vratná sorpce vodních par, jako např. při výrobě galanterního zboží, podla-hovin, obložení stěn apod., nahrazují tyto plošné útvary plně přírodní usně a vzhledem k možnostem kontinuální výroby jsou po zpracovatelské stránce dokonce výhodnější.

V odvětvích, které vyžadují kromě mechanických i hygienické vlastnosti, jako např. v oděvnictví, čalounictví, galanterii a především obuvnictví, je použití těchto plošných útvarů méně vhodné.

Plošné útvary s nosnou textilní podložkou se běžně označují jako koženky. Vyrábějí se nejčastěji na bázi polyvinylchloridu a polyuretanu, případně jejich kombinace, nebo kombinace s jinými polymery. Jejich hlavní nevýhodou, která brání širšímu upotřebení, jsou většinou nevyhovující hygienické vlastnosti, tj. nízká propustnost pro vzduch a vodní páru.

Produkty s velmi dobrými hygienickými vlastnostmi se získají z výrobně nákladnějších polyuretanových polymerů. Dosavadní způsoby výroby polyuretanových koženek vycházejí nej-častěji z klasického roztokového způsobu dosahování prodyšné lehčené struktury. Tento způ-sob popsany např. v USA patentovém spisu č. 3 679 783 předpokládá použití těkavé organické kapaliny nebo směsi kapalin s bodem varu v rozmezí 100 až 230 °C, která je dispergována ve směsi polyuretanového polymeru. Vytvrzení polymeru se provádí při teplotách do 100 °C, po vytvrzení dochází k odpaření dispergované organické kapaliny za vytváření porézní struktu-ry. Na podobném principu je založen způsob získání porézní struktury z koncentrovaného roztoku polyuretanového polymeru ve směsi acetonu, dimetylsulfátu a vody odpařením těka-vých rozpouštědel při teplotách nad 100 °C.

Zcela neobvyklým způsobem lze dosáhnout lehčené prodyšné struktury dodatečnou impreg-nací polyuretanové pěny o nízké objemové hmotnosti (30 až 50 kg/m³) roztokem polyuretano-vého elastomeru. Porézní materiál je možné také připravit aplikací polyuretanového rozto-ku, obsahujícího přísadky napeňovací směsi, složené z aerosolu kyseliny křemičité a vodné-ho roztoku bikarbonátu amonného na vhodný podklad.

Ostatní postupy využívají k dosahování lehčené struktury chemické expanze nadouvadla. Princip dalšího způsobu spočívá v tepelném vytvrzení pěny vzniklé mechanickou dispergací inertního plynu do směsi bezrozpouštědlového polyolu na bázi aduktu glycerinu, etylenoxi-du a propylenoxidu, dále organického izokyanátu, nejčastěji toluendiizokyanátu a přísav-ných složek. Západoněmecké firmy vyvinuly reaktivní chemicky lehčitelné pěny pro míchací hlavy na bezrozpouštědlové bázi. Lehčené pěny s částečnou prodyšností vznikají při tomto způsobu polyuretanových předpolymerů obsahujících pomocné látky včetně nadouvacího systé-mu s izokyanátovými produkty. K směřování vysoce reaktivních komponent dochází až v mícha-cí hlavě při vysokých otáčkách rotoru. Tyto systémy skýtají široké variační možnosti pře-devším z hlediska regulace tuhosti pěny vhodným poměrem několika komponent, čímž se při-blížují aplikačním možnostem měkčených směsí polyvinylchloridu.

Jsou známy i způsoby chemického lehčení na bezrozpouštědlové bázi pomocí organického nadouvadla v případě dvousložkových systémů s omezenou dobou zpracovatelnosti založených na současně vytvrzovací reakci složek a expanzi nadouvadla. Podobně u termoreaktivních ví-cesložkových systémů se jemné porézní struktury dosahuje paralelní síťující a expanzní

reakcí při teplotách 130 až 160 °C. Systém umožňuje na základě použití blokováného izokyanátového předpolymeru poměrně dlouhou dobu zpracovatelnosti zamíchané směsi.

Z výše uvedených technologických postupů na bázi polyuretanových polymerů zatím doznaly širšího uplatnění v sériové výrobě produktů, získané koagulací polymerních roztoků v dimetylformamidu. Jejich nevýhodou je poměrně značná tuhost, koagulační proces je zdoluhavý, náročný na zařízení a nese s sebou obtíže spojené s regenerací použitých rozpouštědel. Z toho důvodu lze i v odborné literatuře pozorovat ústup od koagulačního způsobu výroby poromerických útvarů, vyžadujících dimetylformamid, směrem k jednodušší technologii chemického lehčení bezrozpouštědlových polyuretanových systémů nebo mechanického lehčení polyuretanových vodných dispersí a snaha po dosažení shodných nebo lepších vlastností jako u roztokových systémů.

Účelem vynálezu proto je vytvořit směs, která dovolí použít ve srovnání s dosavadními postupy jednodušší technologii přípravy bez použití toxických rozpouštědel při dosažení dobrých hygienických a fyzikálně mechanických vlastností.

Bylo zjištěno, že tyto požadavky splňuje směs pro polymerní vrstvy plošných útvarů, jejíž podstatou je, že obsahuje na 100 hmotnostních dílů polyuretanového polymeru s 2 až 11 hmotnostními % aktivních izokyanátových skupin 1 až 5 hmotnostních dílů povrchově aktivních látek na bázi sloučenin křemíku o velikosti částic do 10 μ , 0,5 až 20 hmotnostních dílů minerálních plniv o velikosti částic do 20 μ a obsahu vlhkosti do 1 %, a dále po případě 0,01 až 0,1 hmotnostních dílů katalyzátoru, 0,1 až 2 hmotnostní díly stabilizátoru, 0,1 až 5 hmotnostních dílů regulátoru viskozity a 0,1 až 5 hmotnostních dílů pigmentu.

Porézní plošný útvar na bázi směsi podle vynálezu je výhodně vyrábět způsobem, jehož podstatou je, že se k základnímu polyuretanovému polymeru, jehož řetězec je oboustranně ukončen volnými izokyanátovými skupinami, přidá 0,5 až 20 hmotnostních dílů minerálních plniv o velikosti částic menší než 20 μ a s obsahem vlhkosti menším než 1 %, který současně působí jako regulátor tuhosti a jehož množství závisí na oblasti aplikace, 1 až 5 hmotnostních dílů kapalných či pevných povrchově aktivních látek na bázi sloučenin křemíku o velikosti částic menších než 10 μ , fungujících jako nukleační činidla a regulátory rovnoměrnosti vytvořené lehčené struktury a dále popřípadě 0,1 až 5 hmotnostních dílů pigmentů, 0,01 až 0,1 hmotnostních dílů katalyzátorů, 0,1 až 2 hmotnostní díly stabilizátorů a 0,1 až 5 hmotnostních dílů regulátorů viskozity, vše vztaheno na hmotnost polymeru, načež se směs po zamíchání nanese na dočasnou nebo trvalou podložku a působí se směsí vody ve fázi kapalné či plynné, případně směsí vody a 0 až 10 hmotnostních dílů amoniaku či jiné látky, obsahující primární aminové skupiny, fázi kapalné či plynné, sloužící k regulaci objemové hmotnosti, čímž dochází k současnému napěňování a zpevňování nánosu, přičemž jeho výsledná objemová hmotnost se pohybuje v rozmezí 100 až 700 kg/m³.

Volbou základního polyuretanového předpolymeru nebo volbou obsahu aktivních izokyanátových skupin v rozmezí 2 až 11 hmotnostních % lze rovněž regulovat objemovou hmotnost a tuhost výsledného polymerního nánosu a tím způsob použití i oblast aplikace. Při vyšším obsahu izokyanátových skupin než 8 až 11 hmotnostních % je výsledný produkt tuhý a křehký, při nižších podílech izokyanátových skupin než 2 hmotnostní % je základní předpolymer příliš viskózní a nedochází k dostatečnému nalehčení a zešíťování struktury. Optimální obsah volných izokyanátových skupin u předpolymeru se pohybuje v rozmezí 4 až 6 hmotnostních %.

Porézní plošný útvar o objemové hmotnosti 100 až 300 kg/m³ o tloušťce 1 až 15 mm lze použít pro nejširší aplikace. Útvary o objemové hmotnosti 300 až 600 kg/m³ na textilním podkladu vhodným způsobem vybarvené a povrchově např. desénováním a tiskem zušlechtněné lze s výhodou využít jako náhrady přírodních usní v oděvnictví, galanteriích i obuvnických aplikacích. Útvary stejného provedení o objemové hmotnosti nad 600 až 700 kg/m³ jsou tužší a mají poněkud sníženou paropropustnost, vynikají však vysokou houževnatostí a odolností proti poškození. K bližšímu objasnění podstaty vynálezu uvádíme následující příklady provedení.

P ř í k l a d 1

Byl použit polyuretanový předpolymer na bázi polypropylenglykolu a metafenylen-diizokyanátu s obsahem cca 4,5 volných izokyanátových skupin a viskozitou 60 až 70 Pa.s při 25 °C. Byla připravena homogenní směs, obsahující 100 hmotnostních dílů tohoto předpolymeru a dále:

- 5 hmotnostních dílů mikromletého plniva (vápenec)
- 2,5 hmotnostních dílů povrchově aktivních látek na bázi látek sloučenin křemíku
- 1,0 hmotnostních dílů pigmentů
- 0,1 hmotnostních dílů stabilizátorů na bázi kondenzačního produktu nonylfenolu s etylenoxidem
- 0,05 hmotnostních dílů katalyzátorů na bázi trietylendiaminu
- 1,0 hmotnostních dílů regulátorů viskozity na bázi solí polykarbonových kyselin s aminy o dlouhém řetězci.

Tato pasta o viskozitě 70 až 80 Pa.s při 25 °C byla nanesena v množství 250 g/m² na dočasnou podložku a vystavena působení teploty 78 °C po dobu 6 minut a vody ve stavu plynném, čímž dochází k naplnění a zpevnění nánosu. Získaná fólie z lehčeného polymerního nánosu v tloušťce do 5 mm má stejnoměrnou strukturu s hrubšími póry Ø 0,2 až 0,4 mm, objemovou hmotnost 200 až 300 kg/m³ a propustnost pro vodní páry 5 až 7 mg/cm².h.

Ve směsi připravené podle příkladu 1 byl změněn obsah mikromletého plniva na 15 hmotnostních dílů a obsah kapalných i pevných povrchově aktivních látek na 4 hmotnostní %. Získaná fólie vykazuje vlastnosti podle příkladu 1, je cca o 10 % tužší, s jemnými póry, velikosti 0,1 až 0,2 mm a stejnoměrné struktury a může sloužit jako izolační materiál ve stavebnictví, k vytváření tvarovaných tenkostěnných útvarů apod.

P ř í k l a d 2

Byla použita pasta podle příkladu 1 a z ní v tloušťce 0,25 mm vytvořen nános na dočasnou separační podložkou. Do nánosu se vloží tkaná textilní podkladová vrstva o plošné hmotnosti 0,110 kg/m². Plošný útvar, získaný působením teploty 70 °C a vody ve stavu kapalném i plynném po dobu 8 minut, má velmi příjemný omak, stejnoměrnou hrubší strukturu s póry Ø 0,2 až 0,4 mm, objemovou hmotnost do 400 kg/m³ a propustnost pro vodní páry do 7 mg/cm².h.

Plošný útvar se stejnoměrnými jemnými póry byl získán zvýšením obsahu povrchově aktivních složek v pastě na 3 hmotnostní % a zvýšením obsahu plniv na 10 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost polymeru. Tyto útvary lze povrchově upravovat např. dezénováním a barevným potiskováním a využít pro aplikace v oděvnictví, v galanterii i v obuvnictví jako náhrada přírodních usní.

P ř í k l a d 3

Pasta připravená podle příkladu 1 byla nanesena na vlhčenou netkanou vláknitou vrstvu objemové tuhosti 320 kg/m³ v tloušťce do 0,5 mm a zpevněna chemickou reakcí mezi volnými izokyanátovými skupinami polymerního nánosu a vodou při teplotě 60 °C po dobu 10 minut, přičemž výsledná tloušťka nánosu se pohybuje do 4 mm a objemová hmotnost do 600 kg/m³. Vytvořený plošný útvar má příjemný omak, vysoce nalehčenou strukturu s hrubšími póry Ø do 0,4 mm a propustností do 6 mg/cm².h. Útvary lze doporučit jako stélky, jazyky apod. v obuvnických aplikacích.

P ř í k l a d 4

Nános ze směsi podle příkladu 1 v tloušťce 0,25 mm, vytvořený na dočasnou separační podložku, do něhož se vlamínuje tkaná textilní vrstva plošné hmotnosti 0,110 kg/m² byl podroben kombinovanému vlivu teploty 80 °C po dobu 10 minut a směsi vody s 5 hmotnostními

díly amoniaku ve fázi kapalně, čímž dochází k jeho naplnění a zpevnění. Plošný útvar vykazuje středně nalehčenou strukturu s póry $\varnothing$ do 0,4 mm, objemovou hmotností nad 500 kg/m^3 a paropropustností do $4 \text{ mg/cm}^2\text{h}$. Jsou použitelné k náhradě přírodních usní především v obuvnických aplikacích.

P ř í k l a d 5

K 100 hmotnostním dílům polyuretanového předpolymeru byly přidány další složky v množství podle příkladu 1. Z této pasty byl na dočasnou separační podložku vytvořen nános o tloušťce 0,25 mm. Do lepivého nánosu se vlamínuje jednostranně počesaný textil plošné hmotnosti $0,180 \text{ kg/m}^3$, který je navlhčen vodou. Vlamínovaný textil se převrství další slabou vrstvou pasty o tloušťce 0,1 mm a při teplotách prostředí 110 až 130°C po dobu 10 min. dochází k paralelní síťující a expanzní reakci mezi vlnými izokyanátovými skupinami a vodou, uzavřenou mezi dvěma polymerními nánosy. Vytvořený plošný útvar vykazuje středně lehčenou strukturu s hrubšími póry o průměru do 0,4 mm, objemovou hmotností do 500 kg/m^3 a propustností pro vodní páry do $6 \text{ mg/cm}^2\text{h}$.

Výhodou postupu je skutečnost, že veškerá vlhkost potřebná k vytvoření lehčené struktury je vnesena pomocí laminujícího textilu. Útvary jsou využitelné pro nejružnější aplikace v galanterii i obuvnictví.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Směs pro výrobu porézního plošného materiálu obsahujícího polymerní vrstvu na bázi polyuretanů vyznačená tím, že obsahuje na 100 hmotnostních dílů polyuretanového polymeru s 2 až 11 hmotnostními % aktivní izokyanátových skupin 1 až 5 hmotnostních dílů povrchově aktivních látek na bázi sloučenin křemíku o velikosti částí do 10μ , 0,5 až 20 hmotnostních dílů minerálních plniv o velikosti částic do 20μ a obsahu vlhkosti do 1 %, a dále popřípadě 0,01 až 0,1 hmotnostních dílů katalyzátoru, 0,1 až 2 hmotnostní díly stabilizátoru, 0,1 až 5 hmotnostních dílů regulátoru viskozity a 0,1 až 5 hmotnostních dílů pigmentu.

2. Směs na bázi polyuretanu podle bodu 1 vyznačená tím, že obsahuje jako katalyzátor látku na bázi terciárních dusíkatých sloučenin, jako stabilizátor látku ze skupiny zahrnující estery mastných kyselin s polyaly a kondenzační produkty vyšších fenolů s etylenoxidem a jako regulátor viskozity sůl polykarbonové kyseliny s aminy o dlouhém řetězci.