



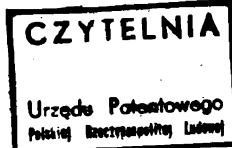
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.07.77 (P. 199732)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.02.79

Opis patentowy opublikowano: 23.06.1981



Int. Cl.² D06N 3/14
B32B 27/40
B32B 11/10

Twórcy wynalazku: Wiesław Olczyk, Bogusław Jackowski, Wojciech
Żołędziowski, Andrzej Słapczyński, Wiesław Kalinowski,
Mirosława Gomolińska

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania powlekanych materiałów skóropodobnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiałów skóropodobnych przeznaczonych do wyrobu odzieży i do celów kaletniczych, przez pośrednie powlekanie preparatami poliuretanowymi materiałów włókienniczych.

Znany jest sposób wytwarzania powlekanych materiałów skóropodobnych przez warstwowe powlekanie nośnika przeważnie papieru silikonowanego mieszaninami elastomerów uretanowych. Na papier silikonowy nakładają się warstwę jednokomponentowego elastomeru uretanowego rozpuszczonego w mieszaninie rozpuszczalników organicznych ze znacznym dodatkiem dwumetyloformamidu.

Warstwa ta tworzy powłokę licową po odparowaniu w temperaturze 120–160°C wysokowrzących rozpuszczalników organicznych. Na tę powłokę nakłada się następną tzw. łączącą, także z elastomerów uretanowych jedno- lub dwukomponentowych. Do niej łączony jest materiał włókienniczy. Zewnętrzna powłoka licowa jest powłoką twardą nadającą gotowemu wyrobowi wytrzymałość mechaniczną. Powłoka druga jest powłoką łączącą materiał włókienniczy z powłoką licową. Stosowany w opisanej metodzie skład powłoki licowej powoduje, że nie łączy się ona dobrze z warstwą łączącą, w wyniku czego materiał skóropodobny ulega rozwarstwieniu.

Zastosowanie mniej twardego elastomeru w składzie tej warstwy likwiduje wprawdzie rozwarstwianie, ale powoduje sklejanie się filmu w czasie procesu powlekania, a wytworzony materiał skóropodobny posiada gor-

2

sze własności mechaniczne, szczególnie mniejszą odporność na ścieranie i mniejszą wytrzymałość.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że materiał skóropodobny nie wykazujący wad otrzymywanych znanymi sposobami można otrzymać, jeśli jako warstwę łączącą zastosuje się roztwór elastomeru uretanowego w mieszaninie z produktem reakcji toluilenodwizocyjanianu i gliceryny oraz stearyloizocyjanianem i preparatem uretanowym powstałym w reakcji wieloizocyjanianu z polimerem akrylowym oraz produktem reakcji wieloizocyjanianu z gliceryną i acetonem a jako warstwę licową roztwór jednokomponentowego elastomeru uretanowego w rozpuszczalniku organicznym z dodatkiem mieszaniny tworzącej warstwę łączącą. Sposób wytwarzania materiałów skóropodobnych według wynalazku polega na pośrednim powlekanii materiału włókienniczego płynnymi lub półpłynnymi preparatami poliuretanowymi tworzącymi zasadnicze powłoki – licową i łączącą. Jako powłokę łączącą nakładaną na zewnętrzną warstwę licową naniesioną uprzednio na nośnik, który może stanowić papier silikonowany, nakłada się mieszaninę elastomeru uretanowego o ciężarze cząsteczkowym powyżej 200.000 w rozpuszczalniku organicznym z produktem reakcji toluilenodwizocyjanianu i gliceryny oraz stearyloizocyjanianem i preparatem uretanowym powstałym w reakcji wieloizocyjanianu i polimeru akrylowego oraz z preparatem otrzymanym z reakcji wieloizocyjanianu i produktu reakcji gliceryny i acetonu. Elastomer uretanowy stanowiący główny składnik warstwy łączącej otrzymuje się w reakcji mieszaniny glikoli i liniowych

poliestrów kwasu adypinowego z glikolem etylenowym lub 1,4-butylenowym o ciężarze cząsteczkowym około 2.000 z mieszaniną dwuizocyjanianu i 4,4'-dwiuizocyjanianu. Powstały elastomer rozpuszcza się w zestawie rozpuszczalników organicznych z udziałem dwumetyloformamidu, tak by stężenie wynosiło 20–350/0.

Produkt reakcji toluilenodwiuizocyjanianu z gliceryną i ewentualnie dodatkiem glikolu dwuetylenowego, będący rozgałęzionym prepolimerem uretanowym o zawartości powyżej 5% wolnych grup izocyjanianowych oraz grupy biuretowe używa się w ilości 0,2–5 części wagowych na 100 części wagowych suchej masy elastomeru uretanowego. Stearyloizocyjanian stosuje się w składzie powłoki łączącej w ilości 0,1–5 części wagowych na 100 części wagowych suchej masy elastomeru uretanowego oraz 0,05–2 części wagowych produktu reakcji gliceryny i acetonu z wieloizocyjanianem i 0,01–2 części wagowych produktu reakcji polimeru akrylowego z wieloizocyjanianem na 100 części wagowych suchej masy elastomeru uretanowego.

W sposobie według wynalazku stosuje się jako warstwę licową mieszaninę elastomeru uretanowego, żywic silikonowych i mieszaniny stanowiącej warstwę łączącą. Na każde 100 części suchej masy elastomeru uretanowego stosuje się 0,01–3 części wagowych żywic silikonowych i 0,2–5 części wagowych suchej masy mieszaniny stanowiącej warstwę łączącą. Do mieszaniny stanowiącej warstwę licową można dodawać barwniki i pigmenty.

Tak otrzymane mieszaniny nakłada się na papier silikonowany na specjalnym urządzeniu powlekającym wyposażonym w głowicę powlekającą z nożem rolkowym, tzn. podpartym. Bezpośrednio na papier nakłada się mieszaninę dla warstwy zewnętrznej. Nakłada się ją jednorazowo lub 2–3 razy, po uprzednim wysuszeniu każdej warstwy. Nakłada się w takiej ilości by ogólne naniesienie suchej masy dla powłoki zewnętrznej wynosiło 40 do 200 g/m². Ilość naniesionej mieszaniny reguluje się wielkością szczeliny, między nożem powlekającym a papierem. Nałożone warstwy suszy się w tunelach suszarniczych urządzenia powlekającego w ciągu 1 do 5 minut w temperaturze 80° do 160°C. Na powłokę zewnętrzną nakłada się w podobny sposób na tym samym urządzeniu mieszaninę sporządzoną jako zestaw powłoki łączącej. Powłokę łączącą tworzy się przez jednorazowe lub dwukrotne naniesienie mieszaniny. Po naniesieniu tej warstwy na niewysuszoną powłokę nakłada się materiał włókienniczy, tkaninę, dzianinę lub włókninę, łączy z powłoką dociskiem walca i suszy w tunelu suszarniczym w ciągu 1 do 5 minut w temperaturze 80°C do 140°C. Następnie oddziela się papier silikonowany otrzymując materiał skóropodobny o licu poliuretanowym. W przypadku gdy powłoka łącząca składa się z dwóch warstw, drugą warstwę nakłada się po wysuszeniu pierwszej i dopiero łączy z materiałem włókienniczym.

Tak otrzymane materiały skóropodobne odznaczają się dużą elastycznością powłok i jednocześnie wykazują dużą odporność mechaniczną powłok. Powłoki tych materiałów są złączone trwale z materiałem włókienniczym. W czasie eksploatacji wyrobów z tych materiałów nie zachodzi rozdzielanie się powłoki od materiału, ani nie zachodzi rozwarstwianie się warstw poliuretanu.

Materiały te odznaczają się dobrą rozlewnością po-

włok, specjalnym skóropodobnym chwytem. Są bardzo odporne na wielokrotne zginanie. Wytrzymałość tych powłok na wielokrotne zginanie przewyższa 300 000 zgięć testowych. Materiały te odporne są na ścieranie i nie mają tendencji do sklejania nawet po długotrwałym eksploataowaniu. Materiały te nadają się do wyrobu odzieży np. płaszczy, marynarek, bluzek, a także do wyrobu walizek, neseserów, toreb itp. sprzętu turystycznego.

Przykład I. 30 g elastomeru uretanowego o ciężarze cząsteczkowym około 220 000, otrzymanego z reakcji mieszaniny glikolu butylenowego i poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego o liczbie wodorotlenowej 58 i ciężarze cząsteczkowym 2.000, z mieszaniną 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu i toluilenodwiuizocyjanianu, rozpuszcza się w 30 g dwumetyloformamidu i 40 g acetonu. Następnie dodaje się 0,1 g prepolimeru uretanowego zawierającego 14,2% wolnych grup izocyjanianowych otrzymanego z gliceryny z dodatkiem wody i toluilenodwiuizocyjanianu i dodaje się 0,03 g stearyloizocyjanianu. Całość dobrze miesza się i następnie dodaje 0,01 g produktu reakcji 10 części wagowych poliakrylanu butylu i 3 części wagowych produktu reakcji 3 moli toluilenodwiuizocyjanianu i 1 mola trójmetylopropanu. Następnie dodaje się 0,02 g produktu reakcji gliceryny i acetonu. Całość miesza się dokładnie i odstawia na 1 godzinę, otrzymując mieszaninę stanowiącą warstwę łączącą. Następnie 0,7 g otrzymanej mieszaniny dodaje się do 100 g 28% roztworu elastomeru uretanowego otrzymanego z poliglikolu propylenowego i 4,4'-dwiuizocyjanianodwufenylometanu rozpuszczonego w mieszaninie rozpuszczalników składającej się z 2 części wagowych dwumetyloformamidu (DMF) 1 części wagowej metyloetyloketonu (MEK) i 1 części wagowej toluenu. Tą mieszaninę rozciera się z 2 g kaolinu, 2 g sadzy i następnie dodaje 0,03 g metylofenylosiloksanu. Po wymieszaniu całości i odstaniu mieszaniny w ciągu 30 minut powleka się nią nośnik z papieru silikonowanego na urządzeniu powlekającym, na tzw. nożu podpartym przy szczelinie 0,30 mm, tak by nałożenie na papier suchej masy wynosiło około 120 g/m². Nałożoną warstwę suszy się następnie w tunelu suszarniczym w ciągu 1 minuty w temperaturze 160°C. Na tę powłokę nakłada się następnie przez powlekanie podobnie jak pierwszą warstwę, mieszaninę stanowiącą warstwę łączącą, przy szczelinie 0,2 mm. Na tę warstwę nakłada się drapaną dzianinę łączącą ją z warstwą nałożoną dociskiem walca i suszy w tunelu suszarniczym w temperaturze 120°C w ciągu 3 minut. Po wysuszeniu oddziela się papier silikonowany, otrzymując materiał skóropodobny z licem poliuretanowym, przeznaczony na lekką odzież.

Przykład II. 100 g w roztworze 1:1 dwumetyloformamidu i acetonu, 30% roztworu elastomeru uretanowego o ciężarze cząsteczkowym około 200.000, otrzymanego z reakcji mieszaniny glikolu etylenowego i poliestru kwasu adypinowego i glikolu butylenowego o liczbie wodorotlenowej 48 i ciężarze cząsteczkowym około 2.000 z mieszaniną 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu i toluilenodwiuizocyjanianu, miesza się z 0,4 g produktu polimeryzacji akrylanu butylu z akrylonitrylem, zmieszanego uprzednio z 2 g produktu reakcji gliceryny i glikolu dwuetylenowego z nadmiarem toluileno-

dwuizocyjanianu, o zawartości 11,8% wolnych grup izocyjanianowych, 0,1 g wody i 5 g acetonu. Do tej mieszaniny dodaje się 1,6 g stearyloizocyjanianu i 0,7 g produktu reakcji gliceryny z acetonem, miesza się dokładnie i zostawia do odleżenia w ciągu 1 godziny, otrzymując mieszaninę stanowiącą warstwę łączącą. Następnie 5 g tej mieszaniny dodaje się do mieszaniny otrzymanej z 15 g elastomeru uretanowego otrzymanego z reakcji poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego oraz kaprolaktanu z 4,4'-dwuizocyjanianem dwufenylometanu, 15 g elastomeru uretanowego otrzymanego z reakcji poliestru kwasu adypinowego i glikolu 1,4-butylenowego modyfikowanego tereftalanem butylu z 4,4'-dwuizocyjanianem dwufenylometanu. Całość rozpuszcza się w 35 g dwumetyloformamidu, 45 g metyloetyloketonu i 5 g toluenu i następnie uciera się z 24 g 30% pasty pigmentowej, rozprowadzonej w metyloetyloketonie. Do tej mieszaniny dodaje się 1 g metylosiloksanu – dobrze miesza, odstawia na 1/2 godziny.

Mieszaninę tą powleka się papier silikonowany na urządzeniu powlekającym na nożu podpartym, przy szczelinie 0,2 mm nanosząc około 80 g/m² suchej masy. Nałożoną warstwę suszy się w ciągu 3 minut w temperaturze 100°C w tunelu suszarniczym, następnie tą samą mieszaninę przy tej samej szczelinie i naniesieniu, powleka się powleczony papier powtórnie i suszy w ciągu 3 minut w temperaturze 140°C. Na tak utworzoną powłokę nakłada się mieszaninę stanowiącą warstwę łączącą przy szczelinie 0,3 mm, w podobny sposób, łączy z drapaną tkaniną przez docisk walca i suszy w tunelu suszarniczym w ciągu 4 minut w temperaturze 100°C. Po wysuszeniu oddziela się papier silikonowany, otrzymując tkaninę skóropodobną z licem poliuretanowym, przeznaczoną na płaszcze, marynarki i wyroby kaletnicze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania powlekanych materiałów skóropodobnych przez pośrednie powlekanie materiałów włókienniczych płynnymi lub półpłynnymi preparatami poliuretanowymi nanoszonymi w kilku warstwach, **znamienny tym**, że warstwę łączącą stanowiącą mieszaninę 0,2 do 5 części wagowych produktu reakcji toluilenodwuizocyjanianu i gliceryny z ewentualnym dodatkiem glikolu dwuetylenowego, zawierającego grupy biuretowe i powyżej 5% wolnych grup izocyjanianowych, 0,1 do 5 części wagowych stearyloizocyjanianu, 0,05 do 2 części wagowych preparatu poliuretanowego powstałego w reakcji wieloizocyjanianu z produktem reakcji gliceryny i acetonu, 0,01 do 2 części wagowych produktu reakcji polimeru akrylowego z wieloizocyjanianem i 100 części wagowych suchej masy rozpuszczonego w organicznych rozpuszczalnikach elastomeru uretanowego o ciężarze cząsteczkowym powyżej 200.000, otrzymanego z mieszaniny glikoli i liniowych poliestrów kwasu adypinowego i glikoli o ciężarze cząsteczkowym około 2.000 w reakcji z mieszaniną toluilenodwuizocyjanianu i 4,4'-dwuizocyjanianodwufenylometanu nakłada się na nośnik powleczony uprzednio warstwą licową, którą stanowi mieszanina składająca się z roztworu w rozpuszczalnikach organicznych jednokomponentowego elastomeru uretanowego z dodatkiem żywic silikonowych i ewentualnie substancji barwiących i z dodatkiem 0,2 do 5 części wagowych suchej masy mieszaniny stanowiącej warstwę łączącą na 100 części wagowe suchej masy jednokomponentowego elastomeru uretanowego, następnie nakłada się na pokryty tą mieszaniną nośnik materiał włókienniczy, suszy się w temperaturze 80 do 160°C i oddziela nośnik.

2. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że powłoki nakłada się warstwami każdorazowo susząc przed następnym nałożeniem.