



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207313

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 21 12 70
(21) (PV 8647-70)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 12 69
(P 19 64 059.6)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 02 84

(51) Int. Cl.³
B 29 D 9/08
B 32 B 5/18

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

HUTSCHENREUTER ELFRIEDE, WIESBADEN-BIEBRICH, BEER
EKKEHARD, BAD SCHWALBACH a ANDRÁ KLAUS dr., ESCHENHAHN
(NSR)

(54) Vrstvená hmota zušlechtěná na povrchu

1

Vynález se týká vrstvené hmoty zušlechtěné na povrchu, sestávající z pásové vrstvené hmoty vytvořené jako sdružený materiál, tvořený chemicky vázaným rounem z netkaných syntetických vláken a porézní polyuretanovou hmotou, a z fyzikálně homogenní vrstvy za horka svařovatelného polymerního materiálu nalisované na vnějším povrchu pásové vrstvené hmoty.

Je znám způsob kontinuální úpravy vrstvy z polymerního materiálu na povrchu ohebné, pásové vícevrstvé látky nalisováním zprvu zmíněné vrstvy na povrch vícevrstvé látky, který má být povlečen, za současného použití tepla a tlaku, při kterém v první fázi způsobu se nanese vrstva z materiálu za horka svařovatelného na povrch nosné fólie z umělé hmoty, která má teplotu měknutí nad 130 °C, ve druhé fázi se fólie, nesoucí svařovatelnou vrstvu, při svařovací teplotě svařovatelné vrstvy, ale pod bodem měknutí nosné fólie, nalisuje na povrch vícevrstvé látky, sestávající z polymerů a mající mikroporézní strukturu, takovým způsobem, že za horka svařovatelná vrstva z polymeru na nosné fólii a polymerní vrstva mikroporézní struktury na vícevrstvé látce jsou obráceny k sobě, a ve třetí fázi se nosná fólie od vytvořené kombinace odpojí při

2

nižší teplotě, než je svařovací teplota za horka svařovatelné vrstvy.

I když plynule vytvořená vrstva z polymerního materiálu na povrchu vícevrstvé látky vykazuje dostatečně dobrou přilnavost k mikroporéznímu povrchu vícevrstvé látky, nedostačuje nanesená krycí vrstva plně zvláště vysokým požadavkům na odolnost proti otěru a požadavkům na pevnost v přehybu, jaké jsou například stanoveny, použije-li se vícevrstvého materiálu takto vytvořeného jako náhrady za kůži.

Úkolem vynálezu je odstranit tyto nevýhody známého stavu techniky. Vynález řeší úkol tím, že vytváří vrstvenou hmotu zušlechtěnou na povrchu, sestávající z pásové vrstvené hmoty vytvořené jako sdružený materiál, tvořený chemicky vázaným rounem z netkaných syntetických vláken a porézní polyuretanovou hmotou, a z fyzikálně homogenní vrstvy, za horka svařovatelného polymerního materiálu, nalisované na vnějším povrchu pásové vrstvené hmoty, jejíž podstata spočívá v tom, že fyzikálně homogenní vrstva za horka svařovatelného polymerního materiálu je za horka svařovatelná vrstva z polyuretanu nebo nad sebou uspořádané alespoň dvě vrstvy za horka svařovatelného elastického polymeru, z nichž alespoň jedna je z polyurethanu.

Podle výhodného vytvoření vynálezu za horka svařovatelná polymerní vrstva sestává z jediné vrstvy a je vytvořena alespoň z poloviny z polyurethanu a stejným dílem nebo menším dílem z chemicky odlišného polymeru.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu za horka svařovatelná polymerní vrstva sestává z jediné vrstvy a je vytvořena na 50 % hmotnostních z polyurethanu a na 50 % hmotnostních z kopolymeru na bázi vinylidenchloridakrylnitril.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu za horka svařovatelná vrstva je vícevrstvá a sestává z vrstev z polyurethanu o rozdílné teplotě měknutí.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu vnější vrstva za horka svařovatelné polymerní vrstvy sestává ze zesíťného polyurethanu.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu za horka svařovatelná vrstva obsahuje anorganické pigmenty.

Podle dalšího výhodného vytvoření vynálezu za horka svařovatelná vrstva obsahuje amidy mastné kyseliny, alkoholy nebo estery mastné kyseliny o počtu atomů uhlíku v molekule od 8 do 20.

Elastickými polymery se rozumí takové, které odpovídají definici pro elastomery uvedené v „Textbook of Polymer Chemistry“, New York 1967, str. 154.

V následujícím popise se pod pojmem „polyuretanová vrstva“ rozumí jednotlivá vrstva z polyuretanu na povrchu nosné fólie, jakož i dílčí polyuretanová vrstva ve sdružené vrstvě, která jedním svým povrchem přiléhá k povrchu fólie z umělé hmoty.

V případech, kde to vyžaduje srozumitelnost textu, rozlišuje se mezi těmito dvěma možnostmi a mezi polyuretanovou vrstvou uvnitř sdružené vrstvy.

Za vrstvu z elastického polymeru je považována taková vrstva, která sestává co do hmotnostního množství zcela nebo alespoň z poloviny z elastomeru a ze stejného nebo menšího podílu z neelastomerního polymeru.

Označení „polyuretanová vrstva“ udává, že tato sestává buď výhradně z polyuretanu nebo alespoň z poloviny z polyuretanu a ze stejného nebo menšího podílu z polymeru, který je chemicky odlišný od polyuretanu.

Pojem „za horka svařovatelná polymerní vrstva“ nebo zkráceně „vrstva“ platí jak pro jednoduchou polyuretanovou vrstvu na povrchu fólie z umělé hmoty, tak i pro sdruženou vrstvu na tomto povrchu, jejíž povrchová plocha přiléhající k nosné fólii může být z polyuretanu a jejíž povrchová plocha odvrácená od povrchu nosné fólie je z polymeru jiného chemického složení. Také pro případ, že sdružená vrstva sestává z jednotlivých vrstev na podkladě polyuretanu, přičemž se jednotlivé vrstvy navzájem podstatně liší svými fyzikálními

vlastnostmi, zejména teplotou měknutí, platí pojem „vrstva“.

Vhodné polymery k přípravě polyuretanové vrstvy nebo polyuretanových vrstev ve sdružené vrstvě se vyznačují tím, že jsou dobře rozpustné v běžných rozpouštědlech a dostatečně termoplastické.

Vhodné polyuretany se vyrábějí z polyesterů, polyéterů, polyéteresterů s koncovými skupinami —OH reakcí s přebytky polyisokyanatů přes stupeň předaduktu nebo podle tak zvaného způsobu „one shot“ za použití nízkomolekulárních H-acidních prodlužovačů řetězců.

Jako polymery chemicky odlišné od polyuretanů, které jsou vhodné k mísení s polyuretany, je možno uvést například polyvinylchlorid, polyakrylnitril, polyvinylidenchlorid, polyamid a ester celulózy. Zvláště vhodný je směsný polymer na bázi vinylidenchlorid-akrylnitril. Uvedených polymerů, vhodných k mísení, se může také použít k mísení ve vrstvách složených v elastomery, které jsou chemicky odlišné od polyuretanů.

Vrstva se tvoří na nosné fólii, přičemž se nanáší kapalným roztokem polymeru a rozpouštědlo se odstraní například působením tepla v sušicím kanálu.

Jako rozpouštědla k výrobě polyuretanových roztoků se používá dimethylacetát, butyrlakton, methylpyrrolidon, ředěných toluenem, xylenem, acetonem, tetrahydrofuranem, methylethylketonem, esterem kyseliny octové, zejména dimethylformamidem. Koncentrace polymeru v polyuretanovém roztoku je v rozmezí 1 až 40 % hmotnostních z hmotnosti roztoku, přednostně však v rozmezí 8 až 15 % hmotnostních. Polyuretanový roztok má přitom viskozitu v oblasti 20 až 1000 mPa . sec, zejména mezi 50 až 200 mPa . sec při teplotě 25 °C.

Ta dílčí vrstva sdružené vrstvy, která přiléhá k povrchu nosné fólie, má mít oproti této nosné fólii vyšší bod měknutí a nemá s ní být za tepla svařovatelná, nebo jen nepatrně. Tyto požadované vlastnosti splňují zejména vrstvy z polyuretanů, které jsou částečně zesíťny.

Polyuretany používané k povlékání mohou obsahovat pomocné látky, které zlepšují omak. Tak se ke zlepšení skluzových a protiblokových vlastností vrstvy s úspěchem používá polyvinylchlorid, polyvinylacetát, polyvinylakrylnitril, polyvinylidenchlorid nebo směsných polymerů na bázi vinylu, esteru celulózy nebo polyamidů v množství až 50 procent hmot. z celkové váhy vrstvy. Ku zlepšení omakových vlastností a antiblokových vlastností uvedené vrstvy se mohou do ní přidávat také vhodné anorganické pigmenty, například silikagel, kyselina křemíčitá, křída apod. v množství až 40 váh. procent z váhy vrstvy. Aby se dosáhlo uvedeného cíle, může být zvláště výhodné přidat do polymerní voskovité, jednostranně polární sloučeniny typu amidů mastné kyseliny

nebo alkoholů s obsahem uhlíku v rozmezí 8 až 20 atomů uhlíku. Zejména jsou vhodné amidy kyseliny olejové v množství 0,5 až 3 procent hmoty pevné látky, vztaženo na pevnou látku polyuretanu. Také přidáváním voskovitých substancí, přednostně esterů mastných kyselin se dají povrchové vlastnosti polyuretanové vrstvy v udaném směru výhodně ovlivnit.

Další zvláště výhodná možnost, jak příznivě ovlivnit povrch polyuretanové vrstvy, pokud jde o omak, spočívá v tom, že se polyuretan dodatečně zesítuje.

Pokud jednotlivé vrstvy nesestávají z polyuretanu jako elastomerů, jsou složeny přednostně na bázi butadienakrylnitrilových nebo akrylesterových směsných polymerů. Takové vrstvy se vytvoří, když se polymery nanese na povrch nosiče jako tekutý roztok nebo disperze a vysuší. Jako rozpouštědla přicházejí v úvahu běžná organická rozpouštědla, v případě disperzí se dává přednost dispersím vodným.

Způsobem podle vynálezu se získávají pásové vícevrstvé látky, které jsou opatřeny fyzikálně homogenní polyuretanovou krycí vrstvou, mají příjemný omak a vykazují dobrou pevnost v ohybu. Při použití nosných fólií z umělých hmot s hladkým povrchem vykazují polyuretanová krycí vrstva na vícevrstvé látce hladký lícový povrch.

Je samozřejmé, že způsob, který se zvláště výhodně provádí při plynulém postupu, je možno provádět také nekontinuálně tak, že například přířezy nosné fólie se opatří polymerní vrstvou, svařitelnou za horka, a spojí se s nepásovými lamináty uvedeného druhu pod vlivem tepla a stacionárního tlaku.

Za nosné fólie se hodí jen takové fólie z umělé hmoty, které

1. na základě chemického složení a/nebo výrobního postupu vykazují vysokou mechanickou pevnost,

2. vzhledem k svému chemickému složení jsou vysoce inertní proti působení chemikálií, a

3. v důsledku výrobního postupu a chemického složení se mohou použít i při teplotách nad 130 °C, aniž by změkly nebo se smršťovaly.

Požadované vlastnosti splňují fólie z umělých hmot na bázi speciálních polyamidů a polyimidů, orientované fólie na bázi etylenglykol-tereftalát, jakož i fólie na bázi vysokopolymerních halogenovaných uhlovodíků, jako například polytetrafluoretylén, polytrifluorchloretylén a polyvinylidenchlorid. Dále jsou vhodné fólie na bázi polykarylnitridu a polyformaldehydu. Další vhodné fólie jsou takové, které jsou připraveny na bázi derivátů celulózy, jako je například acetát celulózy a hydrát celulózy. K účelům nosné fólie se dává přednost orientované termoplastické fólii k polyetylenglykoltereftalátu, která má pevnost alespoň 147 MPa a teplotu měknutí nad 130 °C a nevykazuje pozoro-

vatelné smrštění nad 130 °C. Aby se u vrstvy, nanesené na laminát způsobem podle vynálezu, ovlivnil omak podle požadavků, je zejména výhodné, když onen povrch nosné fólie, k němuž přiléhá polyuretanová vrstva, je drsný. K tomuto účelu se s výhodou používá polyesterových fólií, jejichž povrch v důsledku vyčnívajících jemnozrnných částic pigmentů vykazuje požadovanou drsnost, která se pak při provádění způsobu přenáší na lícní povrch polyuretanové vrstvy na vícevrstvé sestavě. Požaduje-li se naopak zvláště hladký lícní povrch polyuretanové vrstvy na vícevrstvé sestavě, je zejména výhodné použít nosnou fólii z umělé hmoty, jejíž horní povrch je vysoce lesklý.

Vícevrstvé sestavy, které vykazují polyuretanovou krycí vrstvu s vysoce lesklým lícním povrchem, kterého se dosáhne uvedeným způsobem, se může například použít jako svršků při výrobě lakové obuvi.

Nosná fólie má tloušťku v rozmezí od 0,005 do 0,050 mm, přednostně v rozmezí 0,010 až 0,025 mm.

Spojením povlečené nosné fólie s laminátem za použití tlaku a tepla vzniká plošný útvar, který je možno považovat za meziprodukt druhé fáze způsobu a označit jako kombinaci.

Vícevrstvá látka, pokud ještě nebyla opatřena polymerní vrstvou, sloužící k povrchovému zušlechťení, se označuje jako laminát. Laminát vykazuje povrchovou vrstvu z polymerního materiálu s mikroporézni strukturou.

Shledalo se, že se dosáhne jednak zvláště dobré pevnosti přilnutí vrstvy na mikroporézní povrchu laminátu a jednak snadného bezežbytkového odpojení vrstvy od nosné fólie z umělé hmoty při dostatečně vysoké blokové pevnosti a suchém omaku povlečeného vícevrstvého materiálu, jestliže se za tepla svařitelný povlak na povrchu nosné fólie provede alespoň ze dvou nad sebou uspořádaných vrstev ze svařitelných polymerů, přičemž jednotlivé vrstvy se vzájemně liší chemickým složením a vlastnostmi sváření a přilnavosti k příslušným substrátům. Jednotlivé vrstvy sdružené vrstvy na povrchu nosné fólie z umělé hmoty jsou přitom nad sebou tak uspořádány, že polyuretanová vrstva, sousedící s povrchem nosné fólie, má nejvyšší teplotu měknutí z vrstev sdružené vrstvy, a teploty měknutí vrstev od povrchu nosné fólie směrem ven klesají.

Toho se dosáhne tím, že k vytvoření vrstev se použije rozdílných polyuretanů, které se v důsledku rozdílného chemického složení vzájemně liší v bodu měknutí, nebo že se polyuretanová vrstva, uložená jako první na nosiči, silněji zesítuje přidáním vhodných příměsí. Druhý uvedený způsob se provádí přidáním dalších nízkomolekulárních funkčnějších isokyanatanů nebo použitím peroxidů.

Polyuretanová vrstva drží na povrchu nos-

né fólie z umělé hmoty právě tak pevně, aby se jednak vyloučilo neúmyslné odpojení vrstvy od nosné fólie, a jednak aby se při provádění třetí fáze způsobu fólie od vrstvy snadno odpojila, aniž by na ní zůstaly zbytky polyuretanové vrstvy.

Adheze horního povrchu mikroporézní vrstvy vícevrstvé látky k sousednímu povrchu za tepla svařitelné vrstvy má zprostředkovat dostatečnou pevnost přilnutí nanesené vrstvy k mikroporéznímu povrchu substrátu.

Dostatečně pevným spojením se v této souvislosti rozumí takové spojení, které zabráňuje, aby v oblasti teploty použití povrchově zušlechtněné vícevrstvé látky se nanesená vrstva neúmyslně odpojila od povrchu laminátu, resp. aby v oblasti teploty upotřebení zušlechtněné vícevrstvé látky trvala dostačující technická soudržnost mezi touto a na ní upevněnou vrstvou.

Adheze mezi povrchem nosné fólie a s ním sousedícím povrchem vrstvy musí být při teplotě místnosti podstatně nižší než adheze mezi horním povrchem vrstvy, která je spojena s povrchem mikroporézní struktury vícevrstvé látky.

Teplota měknutí nosné fólie musí ležet nad teplotou měknutí, resp. oblastí teploty měknutí za tepla svařitelné polymerní vrstvy nebo každé jednotlivé vrstvy ve sdružené vrstvě. Teplota měknutí přitom vyznačuje spodní hranici oblasti měknutí nosné fólie, resp. za horka svařitelné polymerní vrstvy nebo každé jednotlivé vrstvy ve sdružené vrstvě.

Spojení svařitelné vrstvy na nosné fólii s laminátem se provádí vždy na mikroporézním povrchu laminátu.

Celková tloušťka vrstvy nemá být přednostně větší než 0,025 mm. Vrstva za horka svařitelného polymerního materiálu nebo jednotlivé vrstvy ve sdružené vrstvě se nanáší z roztoků polymerů ve vhodném rozpouštědle na nosnou fólii.

Jestliže vrstva na povrchu fóliového nosiče sestává z více jednotlivých vrstev, nanáší se tyto s výhodou na nosnou fólii v časovém sledu po sobě.

Je zejména výhodné nenanášet polyuretanovou vrstvu na povrch nosné fólie přímo ve formě tekutého polyuretanového roztoku a potom rozpouštědlo odstranit, nýbrž ve formě tekutého vícekomponentního roztoku, popřípadě obsahujícího katalyzátor. Vícekomponentní roztok obsahuje jako reakce schopné složky jednak sloučeniny, vykazující alespoň dvě skupiny NCO, jednak sloučeniny, vykazující alespoň dvě skupiny OH. Když se tekutá vrstva vícekomponentního roztoku uvedeného druhu vystaví na nosné fólii dostatečnému působení tepla, dochází na nosné fólii k reakci rozpuštěných složek, při nichž se vytvoří polyuretan a rozpouštědlo se odpaří.

Za určitých podmínek je zvláště výhodné ovlivnit zesítnění polyuretanové vrstvy tím,

že se do polyuretanového roztoku přimísí trojfunkční isokyanatany, například isokyanatan na bázi trimetylolpropanu a toluylendiisokyanatanu. Takové trojfunkční isokyanatany se přidávají v množství mezi 5 až 50 proc. hmot., ve vztahu k polyuretanu. Při sušení této vrstvy na povrchu fólie při teplotě 120 °C dochází pak také k zesíťovací reakci.

Polymerní roztoky se mohou na nosnou fólii nanášet běžnými nanášečnými způsoby, jako je například válcové nanášení, nebo také známými tiskařskými způsoby, například používanými při hlubotisku nebo síťovém tisku. Nanášení vrstev z polymerního materiálu na nosnou fólii pomocí tiskařského způsobu umožňuje také uspořádat vrstvy tak, že vytvářejí módní dekor.

Upevnění za horka svařitelné polymerní vrstvy na mikroporézní vrstvu laminátu se provádí za použití tepla a tlaku tím způsobem, že se nosná fólie, nesoucí za horka svařitelnou polymerní vrstvu, plynule spojuje s laminátem pod tlakem ve štěrbině mezi párem vyhřívaných válců, přičemž oba jmenované plošné útvary se do štěrbiny mezi válci přivádějí tak, že za horka svařitelná polymerní vrstva na nosné fólii a mikroporézní vrstva z polymerního materiálu na laminátu jsou obráceny k sobě.

Teplota válce je přitom vyšší než 130 °C, přednostně však v rozmezí 135–180 °C. Přítlak činí až 1960 N/cm šířky pásu, přednostně je v rozmezí 98 až 980 N/cm šířky pásu.

Při provádění způsobu se projevuje jako účelné, z důvodu zvláště dobré pevnosti spojení předehtát onen povrch pásového laminátu, který je vytvořen z polymerního materiálu a vykazuje mikroporézní strukturu, a to krátce před vstupem do lisovací štěrbiny mezi párem válců. To se může provádět známými způsoby v ohřevném kanálu a/nebo pomocí ohřevného ozařování a/nebo ohřevnými válci. Po ochlazení kombinace, zhotovené popsáním způsobem, se odpojí vrstva, kterou tvoří nosná fólie z umělé hmoty. Popsáním způsobem povlečený vícevrstvý materiál se potom plynule navíjí. Také od kombinace odpojená fólie se plynule navíjí, popřípadě se jí znovu použije jako nosné fólie.

Překvapivě se daří, současně se spojováním obou plošných útvarů na kombinaci, provádět ražení povrchu pásové vícevrstvé látky, když onen povrch válce, který přichází do styku s povrchem nosné fólie, je opatřen odpovídající rytinou. Rytina se v přítlačné štěrbině mezi válci přenáší skrze tenkou nosnou fólii na s ní sousedící vrstvu a na povrch vícevrstvé látky. Tento postup umožňuje velmi jednoduše provádět zjizvené povrchy, které jsou požadovány u mnohých účelů použití.

Provádění způsobu podle vynálezu je vysvětleno na jeho přednostní realizaci podle přiloženého výkresu.

Na schematicky znázorněném průřezu se

nosný pás z orientované polyesterové fólie o pevnosti přes 147,0 MPa, bodu měknutí nad 130 °C a tloušťce v rozmezí 5–50 μ , zejména mezi 10–25 μ , kontinuálně povléká na jednom povrchu vícevrstvou sruženou vrstvou z polymerního materiálu, svařitelného za horka. Tvoření jednotlivých dílčích vrstev se provádí vždy nanášením tekuté vrstvy roztoku nebo disperze, které obsahují rozpuštěné nebo dispergované polymery, které mají vytvořit vrstvu. Na to se rozpouštěcí nebo dispergující prostředek odstraní působením tepla. K působení tepla může dojít například v sušicím kanále, do něhož se přivádí horký vzduch o teplotě v rozmezí 60 až 150 °C. Vrstva nebo vrstvy se nanášejí pomocí známých zařízení, například válcovým nanášecím zařízením, pomocí skříňe s lící štěrbinou nebo rozprašovačem, přičemž plošná měr. hmot. mokré vrstvy je v rozmezí 10 až 200 g.m⁻². Po vysušení má jednotlivá vrstva tloušťku mezi 0,4 až 20 g.m⁻². Plošná měr. hmot. vícevrstvé sružené vrstvy přitom může činit 5 až 20 g.m⁻². Sružená vrstva na povrchu nosné fólie se vytvoří, jestliže se popsáním způsobem nanáší na sebe více vrstev. Nanášení vrstev postupuje plynule při stále rychlosti 5 až 20 m/min. na pohybující se pás nosné fólie, resp. na povrch vrstvy, která se již na nosné fólii nalézá.

Posun vícevrstvého pásu se provádí v podstatě při stejné rychlosti jako posun pásu nosné fólie.

Povlečená nosná fólie a laminátový pás, jehož jeden povrch tvoří mikroporézní vrstva z polymerního materiálu, se odvíjejí ze zásobních rolí, které na výkrese nejsou vyznačeny, a zavádějí se stále ze stejné strany do štěrbin mezi párem vzájemně paralelně uspořádaných, vyhřívaných válců takovým způsobem, že mikroporézní vrstva z polymerního materiálu na laminátovém pásu a ven směřující povrch za horka svařitelné vrstvy na nosné fólii jsou obráceny k sobě. V tomto uspořádání se oba pásové plošné útvary ve štěrbině mezi válci spojují za působení tepla a tlaku na tzv. kombinaci. Po výstupu kombinace ze štěrbin mezi válci se nosná fólie od kombinace plynule odpojuje při teplotě, která je nižší než svařovací teplota za horka svařitelné vrstvy. Nosná fólie i vícevrstvý materiál, opatřený homogenní polymerní vrstvou s horním polyuretanovým povrchem se odděleně navíjejí na zásobní role, na výkrese nevyznačené.

Na výkrese je znázorněna pásová nosná fólie A, vrstvy B a C sružené vrstvy na povrchu nosné fólie A, přičemž se vrstvy B a C vzájemně liší chemickým složením a mají rozdílnou chemickou strukturu oproti nosné fólii A, a vrstva B je z polyuretanu. E je rounový pás a D je mikrovrstva z polymerního materiálu na povrchu rounového pásu E. 1a a 1b jsou skříňe s lící štěrbinou, naplněné kapalinou 2, popřípadě kapalinou 3, obsahující polymery k vytváření vrstvy A,

popřípadě vrstvy B. F jsou dva vyhřívané válce dvojice válců. 4 je sušicí tunel vyhřívaný horkým vzduchem a opatřený přívodem a odvodem pro horký vzduch.

Následující příklady mají blíže vysvětlit podstatu vynálezu, nikoli jej však omezit na zvláštní podmínky příkladů.

Příklad 1

Připraví se roztok ze 4 hmotnostních dílů polyesteruretanu, 18 hmotnostních dílů bezvodého dimethylformamidu a 18 hmotnostních dílů toluenu.

Tento roztok se plynule nanáší na povrch orientované polyethyltereftalátové fólie o tloušťce 20 μ m, pohybující se rychlostí 10 m.min⁻¹, pomocí běžného válcového nanášecího zařízení při měrné plošné hmotnosti mokré vrstvy 50 g.m⁻². Fólie opatřená kapalnou vrstvou se potom vede sušicím kanálem vyhřívaným teplým vzduchem na 120 st. Celsia, kde se z nanesené vrstvy odpaří rozpouštědlo. Na horní povrch polyuretanové vrstvy uložené na nosné fólii se potom při rychlosti posuvu pásu rovné 10 m.min⁻¹ nanáší rozprašovačem kapalina tohoto složení: 30 hmotnostních dílů směsného polymeru na bázi butylakrylát-styrol-akrylnitril, 10 hmotnostních dílů směsného kondenzátu na bázi kyseliny maleinové a akrylnitrilu, 2 hmotnostní díly částečně zmýdleného sulfochlorovaného parafinu, 10 hmotnostních dílů vodo-glykolového černého hustého barviva a 26,5 hmotnostních dílů vody. Měrná plošná hmotnost vrstvy za mokra je 20 g.m⁻².

Tato kapalná vrstva se vysuší při průchodu pásu sušicí peci vyhřívanou teplým vzduchem na 120 °C. Dvouvrstvá sružená vrstva, která je na povrchu nosné fólie, má celkovou tloušťku 10 μ m. Popsáním způsobem povlečená nosná fólie se spolu s pásovým laminátem, který sestává z chemicky vázaného rouna z polyethyltereftalátových vláken a má na povrchu mikroporézní vrstvu z polyuretanu, zavádí do štěrbin mezi párem vyhřívaných válců takovým způsobem, že polyuretanová vrstva sružené vrstvy na nosné fólii a povrch mikroporézní vrstvy laminátu jsou k sobě přivraceny.

Teplota válců je 150 °C, na pásový materiál ve štěrbině mezi válci působí měrný lineární tlak 294 N.cm⁻¹. Po výstupu ze štěrbin mezi válci se kombinace ochladí vzduchem na teplotu pod svařovací teplotou vrstvy za horka svařovatelné, nosná fólie se plynule odtahuje a navíjí se a odděleně se navíjí povlečený pás. Povlečený vícevrstvý materiál má homogenní povrchovou vrstvu z polyuretanu. Pásový vrstvý materiál připravený popsáním způsobem má příjemný omak a vyznačuje se vynikající pevností v ohybu a je možno jej zpracovávat jako materiál na svršky obuvi.

Příklad 2

Připraví se kapalný roztok ze 3,2 hmotnostních dílů polyesteruretanu, 14,4 hmotnostních dílů dimethylformamidu, 14,4 hmotnostních dílů toluenu, 1 hmotnostního dílu 75% roztoku trojfunkčního isokyanatanu na bázi trimethylolpropanu a toluendiisokyanátu v ethylacetátu, a 1 hmotnostního dílu 10% roztoku amidu kyseliny olejové v to-

Tento roztok se nanáší při měrné plošné hmotnosti mokré vrstvy $40 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ na orientovanou polyesterovou fólii o tloušťce $20 \mu\text{m}$ pohybující se rychlostí $15 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Nanáší se běžným nanášecím válcovým zařízením. Fólie opatřená kapalnou vrstvou se potom vede sušicím kanálem, do kterého se vhání horký vzduch o teplotě 120°C . Přitom se odstraňují rozpouštědla z nanesené vrstvy. Vysušená polymerová vrstva má měrnou plošnou hmotnost $4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Při rychlosti pásu $15 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ se na horní povrch polyuretanové vrstvy na nosné fólii nanese válcovým nanášecím zařízením známým způsobem kapalný roztok tohoto složení:

4 hmotnostní díly polyesteruretanu, 18 hmotnostních dílů dimethylformamidu, 18 hmotnostních dílů toluenu, 4 hmotnostní díly hustého barviva na organické bázi. Nanesená vrstva má za mokra měrnou plošnou hmotnost $40 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Dvakrát povlečený pás se vede znovu sušicím kanálem vyhřívaným horkým vzduchem na 120°C ; přitom se odstraňují rozpouštědla z druhé nanesené vrstvy. Dvojí vrstva na nosné fólii má celkovou měrnou plošnou hmotnost $8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Přenesení sdružené vrstvy z povrchu polyesterové nosné fólie na povrch laminátu se provádí způsobem popsaným v příkladu 1.

Získá se pásový materiál, který se může zpracovávat místo přírodní kůže na svršky obuvi. Vyznačuje se příjemným omakem, výbornou pevností v ohybu a odolností proti otěru jakož i odolností proti rozpouštědlům.

Příklad 3

Připraví se kapalný roztok sestávající z 10 hmotnostních dílů polyesteruretanu, 40 hmotnostních dílů dimethylformamidu a 40 hmotnostních dílů acetonu, a přidá se k němu roztok sestávající z 10 hmotnostních dílů kopolymeru na bázi vinylidenchlorid-akrylnitril a z 10 hmotnostních dílů dimethylformamidu jakož i z 10 hmotnostních dílů černého pigmentu. Tato kapalina se nanáší při měrné plošné hmotnosti mokré vrstvy $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ na povrch orientované polyesterové fólie posouvané rychlostí $15 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ a mající tloušťku $20 \mu\text{m}$; po vysušení vrstvy způsobem podle příkladu 1 zůstává na nosné fólii polymerní vrstva o měrné plošné hmotnosti $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Tato polyure-

tanová vrstva modifikovaná kopolymerem vinylidenchlorid-akrylnitril se stejně jako v příkladu 1 přenáší plynule na povrch laminátu z povrchu nosné fólie.

Popsaným způsobem se získá materiál, který se může zpracovávat místo přírodní kůže na svršky obuvi a který se vyznačuje příjemným omakem a dobrým skluzem při zpracovávání.

Příklad 4

Rozpusť se 5 hmotnostních dílů polyesteruretanu ve směsi sestávající ze 22 hmotnostních dílů dimethylformamidu a 22 hmotnostních dílů toluenu. K tomuto roztoku se za míchání přidává roztok sestávající z 1,5 hmotnostních dílů kopolymeru na bázi vinylchlorid-vinylalkohol-vinylacetát a 13,5 hmotnostních dílů dimethylformamidu, jakož i 4 hmotnostních dílů černého pigmentu.

Tato směs se za stejných pracovních podmínek jako v příkladu 3 plynule nanáší na polyesterovou nosnou fólii typu posaného v příkladu 3. Sušení se rovněž provádí jak popsáno v příkladu 3. Modifikovaná polyuretanová vrstva vytvořená na povrchu nosné fólie se přenáší na povrch vícevrstvého útvaru popsaného v příkladu 1 způsobem rovněž popsaným v příkladu 1.

Získá se materiál, který je možno zpracovávat místo přírodní kůže na svršky obuvi a který se vyznačuje příjemným omakem a dobrým skluzem při zpracovávání.

Příklad 5

23 hmotnostních dílů polyesteru OH-čísla 75, připraveného z kyseliny adipové a dibutylglykolu (4,4'-dihydroxydibutyléter), 4 díly sazí a 16 dílů dimethylformamidu se promíchá ve směsi sestávající ze 7 hmotnostních dílů alifatického triisokyanatanu na bázi hexamethylendiisokyanatanu a 50 hmotnostních dílů ethylacetátu. Reakce schopná kapalná směs se plynule nanáší pomocí válcového nanášecího zařízení při měrné plošné hmotnosti rovné $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ v mokrému stavu na povrch orientované polyesterové fólie o tloušťce $22 \mu\text{m}$ posouvané rychlostí $15 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Jak je uvedeno v příkladu 1, nosná fólie opatřená kapalnou vrstvou se potom vede sušicím kanálem vyhřívaným horkým vzduchem na 120°C . Po odpaření rozpouštědla zůstává na nosné fólii vrstva o tloušťce $10 \mu\text{m}$. Tato vrstva se přenáší na povrch vícevrstvého materiálu stejně jako v příkladu 1.

Tímto způsobem se získá vícevrstvý materiál, který se vyznačuje vlastnostmi přírodní kůže a má povrch výrazného lesku při výborné odolnosti proti otěru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vrstvená hmota zušlechtěná na povrchu, sestávající z pásové vrstvené hmoty vytvořené jako sdružený materiál, tvořený chemicky vázaným rounem z netkaných syntetických vláken a porézní polyuretanovou hmotou, a z fyzikálně homogenní vrstvy za horka svařovatelného polymerního materiálu nalisované na vnějším povrchu pásové vrstvené hmoty, vyznačená tím, že fyzikálně homogenní vrstva za horka svařovatelného polymerního materiálu je za horka svařovatelná vrstva z polyurethanu nebo nad sebou uspořádané alespoň dvě vrstvy za horka svařovatelného elastického polymeru, z nichž alespoň jedna je z polyurethanu.

2. Vrstvená hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že za horka svařovatelná polymerní vrstva sestává z jediné vrstvy a je vytvořena alespoň z poloviny z polyurethanu a stejným dílem nebo menším dílem z chemicky odlišného polymeru.

3. Vrstvená hmota podle bodů 1 a 2, vyznačená tím, že za horka svařovatelná polymerní vrstva sestává z jediné vrstvy a je vytvořena na 50 % hmotnostních z polyurethanu a na 50 % hmotnostních z kopolymeru na bázi vinylidenchlorid-akrylnitril.

4. Vrstvená hmota podle bodu 1, vyznačená tím, že za horka svařovatelná vrstva je vícevrstvá a sestává z vrstev z polyurethanu o rozdílné teplotě měknutí.

5. Vrstvená hmota podle bodů 1 a 4, vyznačená tím, že vnější vrstva za horka svařovatelné polymerní vrstvy sestává ze zesíťtého polyurethanu.

6. Vrstvená hmota podle bodů 1 až 5, vyznačená tím, že za horka svařovatelná vrstva obsahuje anorganické pigmenty.

7. Vrstvená hmota podle bodů 1 až 6, vyznačená tím, že za horka svařovatelná vrstva obsahuje amidy mastné kyseliny, alkoholy nebo estery mastné kyseliny o počtu atomů uhlíku v molekule od 8 do 20.

1 list výkresů

