



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 14 10 83
(21) [PV 7538-83]

(40) Zveřejněno 18 06 84

(45) Vydáno 15 12 86

232700
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 32 B 5/00

(75)
Autor vynálezu

KAHÁNEK VÁCLAV ing., FRÝDEK-MÍSTEK, VARHANÍK JIŘÍ ing.,
KROMĚŘÍŽ, PETŘÍK STANISLAV RNDr., GOTTWALDOV

(54) Ohebný plošný vrstvený materiál a způsob jeho výroby

1

Jedná se o materiál sestávající z lícové polymerní nebo polymerním pojivem impregnované vláknité vrstvy, kompaktní nebo lehčené laminační mezivrstvy a podkladové vláknité vrstvy, případně rovněž impregnované polymerním pojivem. Podstata vynálezu spočívá v tom, že laminační mezivrstva zhotovená z elastomerní směsi, zejména na bázi přírodního kaučuku, butadien-styrenového kaučuku, butadien-akrylonitrilového kaučuku nebo polyuretanového elastomeru, příp. modifikované další polymerní komponentou, především polyakrylátem, má oba své povrchy vytvořeny tak, že spojení s lícovou polymerní vrstvou i s podkladovou vláknitou vrstvou je realizováno systémem izolovaných vazných bodů, přičemž plochy povrchů laminační mezivrstvy a plochy povrchů obou výše specifikovaných vnějších vrstev mimo tyto vazné body zůstávají nespojeny.

2

Vynález se týká ohebného plošného vrstveného materiálu, který je určen především pro použití v obuvnickém, galantním a oděvním průmyslu, popř. i v dalších aplikacích, jako náhrada přírodních usní. Dále se vynález týká též způsobu výroby tohoto plošného vrstveného materiálu.

V současné době je známa celá řada plošných vrstvených materiálů, jejichž podkladová vrstva (většinou textilní) je s lícovou vrstvou spojena prostřednictvím jedné nebo více polymerních laminačních mezi vrstev, kompaktních nebo lehčených. Z hlediska nároků laminačních technologií a v poslední době i z hlediska možnosti ovlivnění výsledných fyzikálněmechanických vlastností příslušných plošných vrstvených materiálů v širokých rozmezích se jeví jako výhodné aplikovat laminační mezivrstvu, resp. mezivrstvy, v tekutém nebo polotekutém stavu.

Jsou např. známy plošné vrstvené materiály, při jejichž výrobě se laminační mezivrstvy aplikují ve formě roztoků polymerů v organických rozpouštědlech. Podstatnou nevýhodou těchto postupů je však skutečnost, že agresivní účinky používaných rozpouštědel jsou často příčinou vzniku různých defektů lícových vrstev. V důsledku velké smáčivosti podkladových textilních vrstev roztoky polymerů dochází navíc v řadě případů k nadměrnému prostoupení textilního útvaru roztokem, a tím i k nežádoucímu ztužení výrobku. Dalšími nevýhodami těchto postupů jsou potom z ekologického hlediska vznik škodlivého pracovního prostředí a z ekonomického hlediska ztráty drahých rozpouštědel při sušení.

Většina z těchto nedostatků je odstraněna u plošných vrstvených materiálů, při jejichž výrobě se laminační mezivrstvy aplikují v podobě vodných disperzí polymerů, především pak disperzí na bázi polyuretanů nebo polyakrylátů.

Nevýhody těchto postupů spočívají ve faktu, že k fixaci a stabilizaci adhezivní laminační mezivrstvy je nutné úplné odpaření vodné fáze disperze a síťovací reakce polymerní fáze při teplotách 120 až 160 °C. Je totiž zcela zřejmé, že tyto operace podstatně zvyšují časovou i energetickou náročnost celého výrobního cyklu. Jestliže navíc v průběhu výrobního procesu dojde k odseparování jednotlivých vrstev vlivem rozdílných tahů v pásce laminovaných substrátů nebo vlivem srážení textilní podložky ještě před odpařením vodné fáze z disperze laminační mezivrstvy, spoj již nelze obnovit v plné kvalitě ani dodatečnou laminací (stlačením). Příslušná část vyráběného materiálu je tak vzniklými defekty prakticky zcela znehodnocena.

Výše popsané nedostatky lze do značné míry eliminovat aplikováním laminační mezivrstvy ve formě termosenzitivní vodné disperze, jejíž strukturu je možno v průběhu

výrobního cyklu stabilizovat termokoagulací.

Z této skupiny postupů však byla dosud popsána pouze výroba plošného vrstveného materiálu, jehož lícová polymerní vrstva je s podkladovou textilní vrstvou spojena prostřednictvím lehčené laminační mezivrstvy, která má tloušťku 0,1 až 1,0 mm a je vytvořena z polyakrylátů a/nebo jejich kopolymerů buď samosíťujících, nebo ve směsi s pomocným síťovacím činidlem na bázi melaminformaldehydové pryskyřice. Pěna pro lehčenou laminační mezivrstvu je připravena mechanickým napěněním polyakrylátové disperze, obsahující termosenzitivní koagulant na bázi organopolysiloxanů nebo polyvinyléterů, zahušťovadlo, případně i plnivo a síťovací činidlo. Po nanesení této pěny na jednu z obou vnějších vrstev se před nebo po uložení druhé z laminovaných vrstev struktura lehčené laminační mezivrstvy fixuje koagulací pěny při teplotě 40 až 90 °C. Po koagulaci pak ihned následuje oddělení vodné fáze sušením za současného síťování lehčené mezivrstvy při teplotě 90 až 170 °C. Takto získané materiály mají velmi pravidelnou a jemnou strukturu lehčené mezivrstvy, a v důsledku toho potom i velmi dobré organoleptické vlastnosti. Jejich určitou nevýhodou je však poměrně malá variabilita fyzikálněmechanických vlastností daná vyřešením konstrukce laminační mezivrstvy pouze z jednoho typu polymerního materiálu (polyakrylátu), navíc pouze jako lehčeného útvaru. Z této jednostrannosti stávajícího řešení potom vyplývají také některé další nedostatky — jako je např. v některých aplikacích malá soudržnost vnějších vrstev s vrstvou laminační.

K odstranění, resp. zmírnění nedostatků doposud známých řešení přispívá ohebný plošný vrstvený materiál podle vynálezu. Jedná se o materiál sestávající z lícové vrstvy, kterou je homogenní nebo porézní polymerní vrstva nebo polymerním pojivem impregnovaná nebo nánosovaná vláknitá vrstva, kompaktní nebo lehčené laminační mezivrstvy a podkladové vláknité vrstvy, případně rovněž impregnované polymerním pojivem. Podstata vynálezu spočívá v tom, že laminační mezivrstva, zhotovená z elastomerní směsi, zejména na bázi přírodního kaučuku, butadien-styrenového kaučuku, butadien-akrylonitrilového kaučuku nebo polyuretanového elastomeru, případně modifikované další polymerní komponentou, především polyakrylátem, má oba své povrchy vytvořeny tak, že spojení s lícovou vrstvou, tvořenou zejména materiálem na bázi termoplastického polyuretanu, polyvinylchloridu a/nebo polyakrylátu, na straně jedné i spojení s podkladovou vláknitou vrstvou na straně druhé je realizováno systémem izolovaných vazných bodů, přičemž plochy povrchů laminační mezivrstvy a plochy povr-

chů obou výše specifikovaných vnějších vrstev mimo tyto vazné body zůstávají nespojeny.

Hlavní výhodou plošného vrstveného materiálu podle vynálezu je ve srovnání s dosud známými obdobnými typy plošných útvarů skutečnost, že spojení laminační mezivrstvy s oběma vnějšími vrstvami, realizované systémem izolovaných vazných bodů, dává materiálu při vysoké soudržnosti vrstev velmi dobré výsledné mechanické vlastnosti, především pak velmi dobrou ohebnost. Další podstatná výhoda pak spočívá v tom, že použitím různých elastomerních směsí, případně i s přidávkou vhodných modifikačních polymerů, lze připravit laminační mezivrstvy, tedy i celé plošné vrstvené útvary s širokou škálou hodnot fyzikálněmechanických vlastností, tedy i s širokým aplikačním záběrem, zejména v oblasti obuvnického, galantního a oděvního průmyslu.

Podstata způsobu výroby ohebného plošného vrstveného materiálu podle vynálezu spočívá v tom, že se na předběžně připravenou, případně na 25 až 60 °C předehřátou lícovou vrstvu nebo na případně na 25 až 60 stupňů Celsia předehřátou podkladovou vláknitou vrstvu nanese v podobě termosenzibilního, případně mechanicky napětého latexu elastomerní směs laminační mezivrstvy a do tohoto nánosu se zalaminuje druhá z obou vnějších vrstev vrstveného materiálu. Po uvolnění laminačního tlaku se struktura laminační mezivrstvy stabilizuje termokoagulací při teplotě 30 až 90 °C a fixuje následným sušením a síťovací reakcí při teplotě 90 až 160 °C, s výhodou pak 110 až 140 °C.

Latex laminační mezivrstvy obsahuje s

latex přírodního kaučuku (o obsahu sušiny 60 % hmotnosti)
voda
dispergátor (na bázi soli naftalensulfonové kyseliny)
koloidní síra
urychlovač (dietyldithiokarbaman zinečnatý)
zahušťovadlo na bázi polyakrylátu
termosenzibilní koagulant-chlorid amonný (10% roztok)

Do tohoto nánosu se zalaminuje podkladová netkaná vláknitá vrstva impregnovaná polyuretanem. Po uvolnění laminačního tlaku se struktura laminační mezivrstvy stabilizuje termokoagulací při teplotě 80 °C a fixuje následným sušením a vulkanizací při teplotě 110 až 120 °C. Získaný plošný vícevrstvý materiál má velmi dobrou ohebnost, soudržnost vrstev 800 až 1200 Nm⁻¹ a propustnost pro vodní páry 3–4 mg.cm⁻¹.h⁻¹. Je vhodný především pro použití v obuvnickém průmyslu.

Materiál obdobných vlastností je možné vedle popsaného reverzního postupu připra-

výhodou vedle 55 až 99 % hmotnosti elastomerní složky, včetně případné další modifikační polymerní komponenty, přísad vulkanizačního systému, zejména na bázi síry, reaktivních pryskyřic nebo peroxidů, dalších pomocných prostředků, především aktivátorů, retardérů, pigmentů a stabilizátorů, a případných pomocných síťovadel pro polymerní systémy elastomer — modifikační polymer, 0,01 až 20 % hmotnosti termosenzibilního koagulantu, zejména na bázi polyalkoholů, polyéterů, polysiloxanů, amonných solí, solí substituované naftalensulfonové kyseliny, fluorokřemičitanů nebo trip-sinu.

Hlavní výhodou způsobu výroby podle vynálezu je to, že termokoagulací latexové směsi laminační mezivrstvy až po uvolnění laminačního tlaku vzniká již zmíněné spojení mezivrstvy s vnějšími vrstvami systémem izolovaných vazných bodů, které má vedle výše popsaných velmi dobrých vlivů na výsledné vlastnosti plošného vrstveného materiálu také velmi dobrou počáteční soudržnost, čímž vlastně již bezprostředně po laminaci brání jakémukoliv vzájemnému posunutí jednotlivých vrstev materiálu v průběhu následných operací výrobního postupu.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady:

Příklad 1

Na rub lícové vrstvy plošného materiálu, tvořené mikroporézní polyuretanovou vrstvou s výztužnou tkaninou, se nanese v množství 80 g/m² latexová směs laminační mezivrstvy o složení:

100	hmotn. dílů
20	hmotn. dílů
0,7	hmotn. dílu
0,5	hmotn. dílu
0,7	hmotn. dílu
0,8	hmotn. dílu
2	hmotn. díly

vít též postupem klasickým — tzn. nanášením výše specifikované latexové směsi laminační mezivrstvy na netkanou vláknitou vrstvu impregnovanou polyuretanem a následnou laminací lícové mikroporézní polyuretanové vrstvy s výztužnou tkaninou. Podmínky stabilizace a vulkanizace jsou totožné jako při reverzním postupu.

Příklad 2

Na separační podložce se předběžně připraví homogenní lícová vrstva o plošné

hmotnosti 50 g/m² nanesením roztoku nebo vodné disperze polyuretanu a následným vysušením. Na tuto lícovou vrstvu se potom v množství 50 g/m² nanese latexová směs

butadien-akrylonitrilový latex (obsah sušiny 50 %)
modifikační polyakrylátová disperze (butyl-akrylát-styren) o obsahu sušiny 40 hmot. %
neionogenní stabilizátor (etoxylovaný mastný alkohol)
koloïdní síra
urychlovač (zinečnatá sůl merkaptobenzthiazolu)
zahušťovadlo na bázi polyakrylátu
termosenzibilní koagulant-polyéterpolyformal (50% roztok)

Do nánosu latexové směsi se potom zalaminuje tkanina nebo úplet o plošné hmotnosti 80 až 120 g/m². Po uvolnění laminačního tlaku se struktura laminační mezivrstvy stabilizuje termokoagulací při teplotě 60 stupňů Celsia a fixuje následným sušením a vulkanizací při teplotě 120 až 130 °C. Získaný materiál, který se po vychladnutí separuje z podložky, je vhodný především pro oděvní aplikace.

Příklad 3

Na separační podložce (sítu) se předběž-

latex přírodního kaučuku
(o obsahu sušiny 60 % hmotnosti)
modifikační polyakrylátová disperze
(o obsahu sušiny 40 % hmotnosti)
pomocné síťovací činidlo na bázi vodného roztoku melaminformaldehyd. kondenzátu (60 %)
antioxidant (na bázi subst. aromat. aminů)
zahušťovadlo na bázi polyakrylátu
termosenzibilní koagulant na bázi soli substituované kyseliny naftalensulfonové

Do nánosu latexové směsi se potom zalaminuje impregnovaná (popř. i neimpregnovaná) textilie. Po uvolnění laminačního tlaku se struktura laminační mezivrstvy stabilizuje termokoagulací při teplotě 70 °C a fixuje následným sušením a síťovací reakcí při teplotě 130 až 140 °C. Materiál získaný po separaci z podložky a povrchové úpravě má minimální soudržnost vrstev 700 Nm⁻¹ a je vhodný především pro obuvnické a galanterní aplikace.

laminační mezivrstvy, mechanicky napěněná na objemovou hmotnost 400 kg/m³. Tato latexová směs se připraví v rychloběžné míchačce podle následující receptury:

80 hmotn. dílů

20 hmotn. dílů

1 hmotn. díl

2 hmotn. díly

1,5 hmotn. dílu

0,7 hmotn. dílu

2 hmotn. díly

ně připraví chemických lehčením nebo koagulací mikroporézní lícová vrstva z reaktivního polyuretanu o plošné hmotnosti 200 g/m². Po vysušení se na tuto mikroporézní vrstvu nanese v množství 80 g/m² mechanicky napěněná latexová směs laminační mezivrstvy o objemové hmotnosti 700 kg/m³. Tato latexová směs se připraví v rychloběžné míchačce podle následující receptury:

60 hmotn. dílů

40 hmotn. dílů

2 hmotn. díly

1 hmotn. díl

1 hmotn. díl

2 hmotn. díly

Příklad 4

Na rubovou stranu síťové vrstvy, připravené nanášením polyakrylátové nebo polyuretanové pěny do počesu tkaniny a následným vysušením, se nanese 90 g/m² latexové směsi laminační mezivrstvy o složení:

latex přírodního kaučuku
(o obsahu sušiny 60 % hmotnosti)
butadien-akrylonitrilový latex
(o obsahu sušiny 40 % hmotnosti)
koloidní síra
urychlovač (zinečnatá sůl
merkaptobenzthiazolu)
antioxidant (na bázi substituovaných
aromat. aminů)
zahušťovadlo na bázi polyakrylátu
termosenzibilní koagulant (směsný kopoly-
mer propylenoxidu a etylenoxidu o obsahu
10 % etylenoxidu)

70 hmotn. dílů
30 hmotn. dílů
2 hmot. díly
1,5 hmotn. dílu
1 hmotn. díl
0,5 hmotn. dílu
10 hmotn. dílů

Do nánosu latexové směsi se potom za-
lamínuje tkanina s hustým počesem nebo
umělá kožešina tak, aby vlas vytvořil ru-
bovou stranu vrstveného materiálu. Po uvol-
nění laminačního tlaku se struktura lami-
nační mezivrstvy stabilizuje termokoagula-

cí při teplotě 80 °C a fixuje následným su-
šením a vulkanizací při teplotě 110 °C. Zís-
kaný materiál je vhodný pro oděvní apli-
kace nebo jako obuvnický materiál pro ho-
leňové části zimní obuvi.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Ohebný plošný vrstvený materiál, se-
stavající z homogenní nebo porézní poly-
merní, případně polymerním pojivem im-
pregnované nebo nánosované vláknité, lí-
cové vrstvy, kompaktní nebo lehčené lami-
nační mezivrstvy a podkladové vláknité vrst-
vy, případně rovněž impregnované polymer-
ním pojivem, vyznačený tím, že laminační
mezivrstva, zhotovená z elastomerní směsi,
zejména na bázi přírodního kaučuku, buta-
dién-styrenového kaučuku, butadien-akry-
lonitrilového kaučuku nebo polyuretanové-
ho elastomeru, případně modifikované dal-
ší polymerní komponentou, především poly-
akrylátem, má oba své povrchy vytvořeny
tak, že spojení s lícovou vrstvou, tvořenou
zejména materiálem na bázi termoplastické-
ho polyuretanu, polyvinylchloridu a/nebo
polyakrylátu, na straně jedné i spojení s
podkladovou vláknitou vrstvou na straně
druhé je realizováno systémem izolovaných
vazných bodů, přičemž plochy povrchů la-
minační mezivrstvy a plochy povrchů obou
výše specifikovaných vnějších vrstev mimo
tyto vazné body zůstávají nespojeny.

2. Ohebný plošný vrstvený materiál podle
bodů 1, vyznačený tím, že obsah modifikač-
ní polymerní komponenty ve směsi laminač-
ní mezivrstvy činí 1 až 45 % hmotnosti ob-
sahu její základní elastomerní složky.

3. Způsob výroby ohebného plošného vrst-

veného materiálu podle bodu 1, vyznačený
tím, že se na předběžně připravenou, pří-
padně na 25 až 60 °C předehřátou lícovou
vrstvu nebo na případně na 25 až 60 °C pře-
dehřátou podkladovou vláknitou vrstvu na-
nese v podobě termosenzibilního, případně
mechanicky napětého latexu elastomer-
ní směs laminační mezivrstvy, do tohoto ná-
nosu se zalaminuje druhá z obou vnějších
vrstev vrstveného materiálu, po uvolnění la-
minačního tlaku se struktura laminační me-
zivrstvy stabilizuje termokoagulací při tep-
lotě 30 až 90 °C a fixuje následným suše-
ním a síťovací reakcí při teplotě 90 až 160
stupňů Celsia, s výhodou 110 až 140 °C.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím,
že latex laminační mezivrstvy obsahuje ve-
dle 55 až 99 % hmotnosti elastomerní slož-
ky, včetně případně další modifikační poly-
merní komponenty, přísad vulkanizačního
systému, zejména na bázi síry, reaktivních
pryskyřic nebo peroxidů, dalších pomoc-
ných prostředků, především aktivátorů, re-
tardérů, pigmentů a stabilizátorů, případ-
ných pomocných síťovadel pro polymerní
systémy elastomer — modifikační polymer,
0,01 až 20 % hmotnosti termosenzibilního
koagulantu, zejména na bázi polyalkoholů,
polyéterů, polysiloxanů, amonných solí, so-
lí substituované naftalensulfonové kyseliny,
fluorokřemičitanů nebo trypsinu.