

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

265223

(11) (B2)

[13]

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 89/06

(22) Přihlášeno 02. 09. 86
(21) PV 6365-86.U

(40) Zveřejněno 12. 01. 89

(45) Vydáno 15. 12. 89

(72) (73)

Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

WYLER ADOLF, AMSTERDAM (NL), WAGNER HERBERT J., GREAT NECK (US)

(54) Termoplastická hmota na bázi kolagenu a způsob její výroby

(57) Termoplastická hmota na bázi kolagenu, připravitelná působením tlaku 20 až 90 MPa při teplotě 50 až 250 °C po dobu alespoň 30 sekund v uzavřené zápustce na přírodní kůži ve formě částic, popřípadě v přítomnosti přísady a/nebo plnidla.

CS 265223 B2

Vynález se týká nové termoplastické hmoty získané plastifikací odpadové kůže (definované dále) působením zvýšeného tlaku a teploty. Kromě toho se vynález týká způsobu výroby této nové hmoty.

Pojmu "kůže" se v tomto popisu používá pro označení jak činěné tak nečiněné přírodní usně a surových kůží pocházejících z libovolných druhů zvířat.

Jedním z úkolů, které předložený vynález řeší, je využití odpadové kůže, která je v poměrně vysokém množství nutným vedlejším produktem odpaďajícím v průmyslu kožených výrobků, zejména v obuvnickém průmyslu. Odpadová kůže je k dispozici v různých podobách, například ve formě plochých kousků různých tvarů, úzkých proužků, větších částic nebo prášku. Přes poměrně vysokou cenu přírodní kůže, nebyly až dosud podniknuty téměř žádné významnější pokusy, jak využít odpadové kůže, tím méně jak ji přeměnit na materiály využitelné v průmyslu.

Nyní se podle vynálezu s překvapením zjistilo, že když se odpadní kůže podrobí účinku vysokého tlaku a středně vysoké teploty po krátkou dobu v uzavřené zápustce, získá se nová a užitečná hmota s výhodnými fyzikálními vlastnostmi, které jí umožňují uplatnit se v různých technických a průmyslových aplikacích.

Předmětem vynálezu je tedy termoplastická hmota na bázi kolagenu, která se vyznačuje tím, že je připravitelná působením tlaku 20 až 90 MPa při teplotě 50 až 250 °C po dobu alespoň 30 sekund v uzavřené zápustce na přírodní kůži ve formě částic popřípadě v přítomnosti přísad a/nebo plnidel. Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby této hmoty, při kterém se přírodní kůže ve formě částic, smíšená popřípadě s alespoň jednou přísadou a/nebo plnidlem, podrobuje působení tlaku 20 až 90 MPa při teplotě 50 až 250 °C v uzavřené zápustce po dobu alespoň 30 sekund. Vynález se rovněž týká způsobu přípravy uvedené termoplastické hmoty, při kterém se výchozí látka tvořená kůží ve formě částic nejprve podrobuje působení počátečního tlaku nad 50 MPa v uzavřené zápustce při teplotě místnosti po dobu alespoň 5 minut a pak ve druhém stupni se zahřívá na teplotu 50 až 250 °C v uzavřené zápustce za stejného tlaku jako je tlak počáteční nebo za tlaku nižšího, přičemž tento tlak je 20 až 90 MPa.

Odpadní kůže, vhodná jako surovina pro termoplastickou hmotu podle vynálezu, je s výhodou ve formě částic, jako například ve formě prášku, zrn, vláken apod. Tyto částice se buď získají přímo jako odpad z výroby kožených výrobků nebo se mohou získat rozmělněním větších částic. Velikost částic odpadové kůže nemá však rozhodující význam a může být od jemného prášku po poměrně velká zrna, drť nebo vlákna a může se používat i větších částic.

Způsob podle vynálezu se účelně provádí v obvyklé zápustce, která je vybavena topným zařízením. Výsledný materiál se tak může přímo lisovat do tvaru konečného výrobku.

Nebo se způsob může provádět tak, že se nejprve vyrobí předlisek. To je částečně stlačený materiál do určité vhodné podoby, jako jsou pelety nebo brikety. Tento poloprodukt se může skladovat a pak se může lisováním tvarovat na výsledný tvar v zápustce.

Při způsobu podle vynálezu se zjistilo, že když se výchozí odpadová kůže stlačuje při teplotě místnosti zvýšeným tlakem (např. 70 MPa) a pak se postupně v zápustce zahřívá za konstantního objemu za stejného nebo mírně nižšího tlaku, než je tlak počáteční, vnitřní tlak materiálu v zápustce nejprve rovnoměrně klesá až na určitou úroveň. Předpokládá se, že při dosažení této úrovně dochází k postupné plastifikaci materiálu, přičemž se při určité charakteristické teplotě T_c dosáhne maximální plastifikace. V tomto okamžiku s pokračujícím růstem teploty počne vnitřní tlak stoupat v podstatě jako lineární funkce teploty. Pro každý typ výchozí látky je možno tuto teplotu T_c experimentálně stanovit. Zjistilo se dále, že teplota T_c je závislá na tlaku a na době počátečního stlačování při teplotě místnosti, na počátečním tlaku aplikovaném na materiál při zahájení zahřívání a na rychlosti zahřívání.

Když se materiál ochladí, jakmile se dosáhne uvedené charakteristické teploty T_c , má produkt podobu hnědého plastifikovaného materiálu. Vlastnosti produktu je možno podle libosti modifikovat měněním délky doby, po kterou se počáteční produkt zahřívá na tlaku na uvedenou teplotu T_c nebo na teplotu poněkud vyšší nebo poněkud nižší. Čím delší je toto zahřívání, tím je produkt plastifikovanější a tmavší. Zjistilo se, že při opětném zahřívání produkt jeví termoplastické vlastnosti.

Nová hmota podle vynálezu je v podstatě pevná, tuhá a poměrně tvrdá látka, jejíž barva leží v rozmezí od světle šedé do nahnědlé. Celkovým vzhledem se podobá syntetické pryskyřici. Nová látka je plně termoplastická a měkne v teplotním rozmezí od asi 35 do asi 50 °C. V tuhém stavu je možno novou hmotu podle vynálezu obrábět. Nová hmota má dobrou odolnost proti ultrafialovému záření. Při zkoušce vystavení slunečnímu záření pod dobu 3 dnů na ní není pozorovatelná žádná změna. Při zkoušce tvrdosti se zjistilo, že nová hmota vydrží tlak 50 MPa.

Shora popsané fyzikální vlastnosti hmoty podle vynálezu je možno modifikovat přimísením vhodných přísad a/nebo plniv. Pevnost materiálu je možno zvýšit přidáním vláken o vysoké pevnosti (například skleněných, grafitových nebo kovových vláken) nebo vysoce pevných částic nebo vloček, jakožto výztuže. Přídavkem práškového uhlíku nebo stříže z kovových, zejména měděných vláken je možno hmotě podle vynálezu dodat tepelnou a elektrickou vodivost. Jako jiné vhodné přísady, které lze účelně přidávat do hmoty podle vynálezu, je možno uvést například pigmenty, stabilizátory, antioxidanty, změkčovadla a/nebo hydrofobizační činidla. Nízkou teplotu měknutí lze modifikovat podmínkami přípravy (tlakem, složením výchozího materiálu). Termoplastická hmota podle vynálezu se dobře a ochotně barví.

Termoplastické hmoty podle vynálezu lze používat pro výrobu částí obuvi a sandálů; její výhodou je nízká cena a snadná výroba způsoby známými ze zpracování plastických hmot. Materiálu podle vynálezu lze používat také jako těsnění připomínajícího kůži a jako nízko-teplotního těsnění. Je také vhodná například pro výrobu knoflíků pro kožené oděvy.

Termoplastickou hmotu podle vynálezu a způsob její výroby blíže objasňují následující příklady, které však vynález nijak neomezuje.

P ř í k l a d 1

Dutina zápustky se předem namaže silikonovým separačním prostředkem a pak se do ní umístí najemno nařezaná vyčíněná hovězí kůže. Zápustka je vyrobena z oceli H13 a je vybavena elektrickým topením a vodním chlazením. Její válcovitá dutina má průměr 25 mm a hloubku 75 mm. Pomocí pístu se na výchozí látku umístěnou v dutině zápustky aplikuje tlak. Když tlak v dutině zápustky dostoupí asi 70 MPa, zapne se topení a teplota se nechá vystoupit na 140 °C, přičemž na hlavní píst se působí stále stejnou silou (asi 30 kN). Při teplotě asi 100 °C se materiál stává měkkým a plastickým a dochází k jeho zhušťování, jak ukazuje postupný pohyb pístu směrem dolů, dokud se nedosáhne úplného stlačení materiálu. Stejný tlak a teplota se udržuje po dobu dalších 8 minut, načež se topení vypne a zápustka se ochladí cirkulací chladicí vody. V průběhu chlazení se tlak udržuje na předcházející hodnotě, dokud teplota neklesne na asi 40 °C. Po dalším ochlazení na asi 30 °C se zápustka otevře a vyjme se z ní vytvářený válcovitý kus. Materiál, ze kterého je tvarovaný předmět vytvořen, je tvrdý a hladký, přičemž jeho jakost povrchu odpovídá jakosti povrchu zápustky. Materiál je hnědý a má hustotu 1,1 až 1,2 g/cm³ (ve srovnání s hustotou kůže, která je v rozmezí od 0,86 do 1,02 g/cm³). Tvrdost materiálu podle zkoušky Shore D (ASTM) je $H_D = 85$.

P ř í k l a d 2

Výroba tvářeného předmětu dvojstupňovým postupem

V prvním stupni se použije stejné výchozí látky a stejného postupu, jako v příkladu 1,

pouze s tím rozdílem, že úplně stlačený plastifikovaný materiál se udržuje při vysoké teplotě pouze po dobu jedné minuty a pak se zápusťka ihned ochladí na teplotu místnosti. Získá se předlisek, který ještě není úplně zhuštěn, má žedobílou barvu, není lesklý, ale je dostatečně tuhý, aby se s ním dalo manipulovat.

Ve druhém stupni se shora uvedeným způsobem získaný předlisek umístí do dutiny jiné zápusťky, jejíž dutina má jiný tvar než je tvar válcovitého předlisku. Druhá zápusťka se postupně vyhřeje na teplotu 140°C a pomocí pístu se na předlisek působí tlakem 30 MPa. Teplota a tlak se udržují na stejné hodnotě po dobu asi 3 až 5 minut. Když teplota dostoupí hodnoty asi 120°C , začne látka plasticky téci a úplně vyplní dutinu zápusťky. Zápusťka se pak za stejného tlaku chladí, dokud se nedosáhne teploty přibližně 30°C . Vytvářený výrobek se pak ze zápusťky vyjme. Je hladký a lesklý, má hnědou barvu a stejné fyzikální vlastnosti jako produkt získaný v příkladu 1.

P ř í k l a d 3

Do dutiny zápusťky se umístí vločky mleté bílé holiny (o průměrné velikosti zrn $4 \times 1,5 \times 0,75 \text{ mm}$). Materiál umístěný v této válcovité zápusťce se při teplotě místnosti stlačí za počátečního tlaku P_0 (obvykle 69 MPa) a udržuje se na této hodnotě po dobu 20 minut. Počáteční tlak P_0 se pak udržuje nebo se sníží na tlak P_1 (viz tabulka 1 dále) a teplota se postupně zvyšuje rychlostí $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ při konstantním objemu dutiny zápusťky, který je dán pevnou polohou pístu v zápusťce. Zaznamenávají se změny tlaku uvnitř dutiny zápusťky v závislosti na stoupající teplotě. V prvním stupni tlak stále klesal, až dosáhl konstantní hodnoty (druhý stupeň). Tlak zůstával konstantní až do dosažení určité charakteristické teploty T_c , kdy začal stoupat v podstatě lineárně v závislosti na stoupající teplotě. Teplota T_c je závislá na povaze a fyzikální podobě výchozího materiálu, na hodnotě počátečního tlaku P_0 a na době, po kterou byl materiál podroben tlaku za teploty místnosti, na hodnotě tlaku P_1 a možná na rychlosti zahřívání. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1:

T a b u l k a 1

P_0 (MPa) po dobu 20 min	P_1 (MPa)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
92	92	67
69	69	81
69	55,4	81
69	46,2	83
69	37,3	87
69	31,8	88
69	28,8	91,5
69	27,2	92
69	23,1	96,5
69 (po 2 hodiny)	69	76
69 (po 2 hodiny)	69	72

Když se zápusťka ochladí a otevře se ihned po dosažení teploty T_c (při dané rychlosti zahřívání a při daném počátečním tlaku P_1), zjistí se, že vzniklo určité množství hnědého plastifikovaného materiálu. Čím déle se materiál udržuje pod tlakem a při teplotě T_c , tím je produkt více plastifikován a má tmavší barevný odstín. Regulací délky doby setrvání materiálu za tlaku P_1 a při teplotě T_c nebo při nějaké vyšší teplotě je tedy možno nastavit požadované vlastnosti produktu.

Při jednom pokusu byla výchozí látka nejprve stlačena na tlak $P_0 = 69 \text{ MPa}$ a pak byla ponechána v dutině zápusťky po dobu 10 minut při atmosférickém tlaku a teplotě 145°C , načež byla rychle ochlazená na teplotu místnosti. Vznikl tvrdý hnědý materiál s houbovitou strukturou.

Vliv velikosti zrna výchozí látky

Stejná bílá skopovice se namele na jemnější zrnění připomínající hrubou mouku a tato výchozí látka se zpracovává shora uvedeným způsobem za tlaku $P_0 = P_1 = 69$ MPa. Teplota T_c je v tomto případě 67°C ve srovnání s hodnotou 81°C uvedenou v tabulce 1.

Vliv povahy výchozí látky

Shora uvedeným způsobem se zpracovává surová kozinka rozemletá na jemnou moučku ($P_0 = P_1 = 69$ MPa). Zjištěná hodnota T_c je 55°C . Hodnota T_c v případě použití hrubozrnné hnědé moučky z vyčíněné obuvnické usně, jako výchozí látky, je 100°C .

P ř í k l a d 4

Měknutí plně zpracovaného materiálu

Materiál ve formě vloček ze surové skopovice se zpracuje ve válcovité dutině zápustky zahříváním na teplotu 150°C po dobu půl hodiny za tlaku 69 MPa. Když se takto získané válcovité výrobky znovu zahřívají za tlaku P_1 ležícího v rozmezí od 23 do 92,5 MPa, zjistí se, že teplota T_c se změní na $42^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

1. Termoplastická hmota na bázi kolagenu, vyznačující se tím, že je připravitelná působením tlaku 20 až 90 MPa při teplotě 50 až 150°C po dobu alespoň 30 sekund v uzavřené zápustce na přírodní kůži ve formě částic popřípadě v přítomnosti pomocných přísad a/nebo plnidel.

2. Způsob výroby termoplastické hmoty na bázi kolagenu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se přírodní kůže ve formě částic, smísená popřípadě s alespoň jednou přísadou a/nebo plnidlem, podrobuje působení tlaku 20 až 90 MPa při teplotě 50 až 250°C v uzavřené zápustce po dobu alespoň 30 sekund.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se výchozí látka tvořená kůží ve formě částic nejprve podrobuje působení počátečního tlaku nad 50 MPa v uzavřené zápustce při teplotě místnosti po dobu alespoň 5 minut a pak ve druhém stupni se zahřívá na teplotu 50 až 250°C v uzavřené zápustce za stejného tlaku jako je tlak počáteční nebo za tlaku nižšího, přičemž tento tlak je 20 až 90 MPa.