



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 430 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) F 41 H 3/00

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD F 41 H / 251 874 5	(22)	09.06.83	(45)	02.05.91
(71)	Zentrale Forschungs- und Entwicklungsstelle für Kunstleder, Grenzstraße 9, O - 8270 Coswig, DE				
(72)	Schreckenbach, Uwe, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Koal, Steffen, Dipl.-Chem.; Schubert, Waldfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Harzer, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hänsel, Renate, Dipl.-Chem.; Drechsler, Michael, Dipl.-Ing., DE				
(73)	Zentrale Forschungs- und Entwicklungsstelle für die Kunstlederindustrie, Grenzstraße 9, O - 8270 Coswig; Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie, Thälmannring 1, O - 9200 Freiberg, DE				
(74)	siehe (71)				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden zur Funkmeßtarnung				

(55) Tarnung; Aufklärung; Bedeckungsmaterial; Verbund; Ruß; leitfähig; Polyurethanfolie
(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren, mit dessen Hilfe polymere Flächengebilde zur Tarnung vor optischer und funkmeßtechnischer Aufklärung hergestellt werden können. Mit der Erfindung sollen Bedeckungsmaterialien für Tarnmittel erreicht werden, die neben optischer Wirksamkeit, geringem Glanz und guter Flammwidrigkeit verbesserte Zugfestigkeits- und Weiterreißwiderstandseigenschaften sowie Funkmeßwirksamkeit besitzen. Es werden Verfahrensschritte zur Herstellung eines homogenen und Fehlstellen-freien leitfähigen rußgefüllten Polyurethanfolie und deren Verbindung mit optisch tarnenden Polymerschichten sowie zur Mattierung des Verbundes angegeben. Diese Verfahrensschritte definieren Temperatur und Viskositätseinstellung bei der Rußeinarbeitung, der Dispergierung und der Filmbildung, weiterhin die Zugabe von Netzmitteln und Flammenschutzmitteln. Weiterhin angegeben werden Kombinationen der Mattierungsverfahren, textile Prägung und Druckfarbenauftrag.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden zur Funkmeßtarnung mit verbesserten physikomechanischen und Funkmeßeigenschaften, bestehend aus einer oder mehreren optisch tarnenden Polymerschichten auf der Basis von Weichmachern, Stabilisatoren, Antimontrioxid, Pigmenten sowie gegebenenfalls Co- und Terpolymeren des Vinylchlorids enthaltenden Polyvinylchlorid sowie einer bzw. mehreren funkmeßtechnisch unterschiedlich wirksamen leitfähigen Schichten, welche ihrerseits vorzugsweise eine Mischung von hochstrukturiertem Acetylenruß, Polyurethan, Flammenschutzmitteln sowie gegebenenfalls weiteren Verarbeitungs- und Hilfsstoffen enthält, **gekennzeichnet dadurch**, daß hochstrukturierter Acetylenruß bei einer Temperatur unterhalb von 50°C in zeitlich gesteuerten Dosierungen in eine Lösung von Polyurethan, Flammenschutzmitteln und Netzmittel in Dimethylformamid mit einer Viskosität von 3,5 bis 6 Pas, vorzugsweise 4,5 bis 5,5 Pas, gemessen bei einem Schergefälle von $8,56 \text{ s}^{-1}$, eingemischt, danach die rußhaltige Polyurethanlösung durch weitere Zugabe von Dimethylformamid auf eine Viskosität von 0,5 bis 2,5 Pas eingestellt und die in der Lösung vorliegenden Rußagglomerate durch an sich bekannte technische Maßnahmen auf eine mittlere Korngröße von 10 bis 30 µm abgerieben, anschließend die rußhaltige Polyurethanlösung mit einer Viskosität von 0,5 bis 2,5 Pas, vorzugsweise 1 bis 2 Pas, in jeweils zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Aufträgen von 30 bis $70 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, vorzugsweise 40 bis $60 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, auf Umkehrpapier aufgebracht, hieraus mit an sich bekannten technischen Maßnahmen selbsttragende Folien gebildet und diese nachfolgend über Wärmekaschierung mit den vorgeformten optisch tarnenden Polymerschichten zu einem Verbund verarbeitet sowie gleichzeitig und/oder anschließend der Verbund durch ausschließliche Kombination von zwei verschiedenen und an sich bekannten Mattierungsverfahren in Gestalt von Stahlwalzenprägung, textiler Prägung oder chemischer Mattierung beidseitig mattiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Netzmittel Polysiloxanverbindungen in einer Konzentration von 0,5 bis 1,0 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile Polyurethan, verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Flammenschutzmittel eine Mischung von 2,7 bis 4,7 Masseteilen Polyvinylchlorid (K-Wert 55 bis 70), 0,5 bis 2,5 Masseteilen Antimontrioxid und 2,1 bis 4,1 Masseteilen Trichlorpropylphosphat, bezogen auf 100 Masseteile Polyurethan, verwendet wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Mattierung durch Stahlwalzenprägung über einen Presseur mit stark profilierter und oberflächenzerteilender Struktur in Gestalt einer Stahlwalze mit 100 bis 300 geometrisch unregelmäßig gestalteten Strukturelementen pro cm^2 mit einem Höhenunterschied von mindestens 0,1 mm erfolgt.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Mattierung durch textile Prägung durch Ankaschieren eines gewebten textilen Flächengebildes aus hart gedrehten oder gezwirnten Fäden der Feinheit 15 bis 45 tex in Leinwandbindung mit einer Fadendichte von 170 bis 350/den an den Verbund und Abziehen desselben nach der Wärmekaschierung erfolgt.
6. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Mattierung durch Aufbringen einer Lösung von 70 bis 150 Teilen Vinylchlorid/Vinylacetat-Mischpolymerisat, 15 bis 55 Teilen poröser amorpher Kieselsäuren sowie gegebenenfalls 60 bis 110 Teilen organischer und/oder anorganischer Pigmente und Extender in 500 bis 1000 Teilen Äthylacetat oder Aceton oder eines Gemisches dieser Lösungsmittel auf den Verbund und anschließendes Verdampfen der Lösungsmittel erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren, mit dessen Hilfe polymere Flächengebilde zur Tarnung vor optischer und funkmeßtechnischer Aufklärung hergestellt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, funkmeßwirksame Tarnmittel durch Einarbeitung von Metall-, Graphit- oder Kohlefasern, metallischen Vliesen oder Folien in polymere Verbundwerkstoffe herzustellen (DE-OS 2620093, CH-PS 568540, US-PS 3733606). Diese Lösungen weisen Mängel dahingehend auf, daß entweder kompakte, starre Materialien entstehen, unverträglich hohe Flächengewichte resultieren, die Haftung der Teilschichten untereinander nicht ausreicht oder während des Gebrauchs der Tarnmittel eine frühzeitige Alterung und geringe Kältebeständigkeit eintreten.

Es ist weiterhin bekannt, funkmeßwirksame Tarnmittel mit guten Kältefestigkeitseigenschaften dadurch herzustellen, daß zwischen zwei optisch wirksamen Deckschichten, bestehend aus weichgemachtem Polyvinylchlorid oder weichgemachten Polyvinylchlorid/Vinylchlorid-Äthylen-Vinylacetat- (VC-EVA+) Copolymer-Pfropfpolymer-Verschnitten eine leitfähige rußgefüllte Polyurethanfolie eingearbeitet wird (DD-GP F 41 H/220 143).

Diese rußgefüllte Polyurethanfolie wird üblicherweise aus einer Lösung mit einer Viskosität von 5 bis 10 Pas, gemessen bei einem Schergefälle von $8,56 \text{ s}^{-1}$, in einem Auftrag von etwa $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ hergestellt. Bei der in DD-GP F 41 H/220 143 beschriebenen Aufbereitungstechnologie für die Rußflotte liegt der Ruß in einer mittleren Korngröße von 100 bis $150 \mu\text{m}$ vor. Diese bekannte technische Lösung hat den Nachteil, daß der funkmeßwirksame Folienverbund bei Einhaltung der erforderlichen Flächenmasse $\leq 350 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ eine Zugfestigkeit von höchstens 10 MPa, gemessen in Längsrichtung, und 8 MPa, gemessen in Querrichtung, sowie einen Weiterreißwiderstand von höchstens $350 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$, gemessen in Längsrichtung, und $300 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$, gemessen in Querrichtung, aufweist. Weiterhin ist der die Funkmeßwirksamkeit bestimmende Oberflächenwiderstand nach unten bei 180Ω begrenzt. Diese Lösung hat ferner den Nachteil, daß in der rußgefüllten Polyurethanfolie öfter Fehlstellen, Löcher, Rakelzieher auftreten, die die Festigkeitseigenschaften und die funkmeßtarnende Wirkung sowie die Kaschierbarkeit des Verbundes verschlechtern.

Es ist weiterhin bekannt, zur Verbesserung der Flammwidrigkeit eines funkmeßwirksamen Tarnmittels nach DD-GP F 41 H/220 143 der Polyurethanfolie eine Mischung von Trichlorpropylphosphat, Tetrabrombisphenol A und Antimontrioxid (im Verhältnis 1:1:1) in einer Konzentration von 6 bis 15 Teilen, bezogen auf 100 Teile Polyurethan, zuzusetzen. Hierdurch werden jedoch Zugfestigkeit, Weiterreißwiderstand weiter verschlechtert.

Nach DD-GP F 41 H/240 307 und DD-GP F 41 H/240 308 ist bekannt, optisch wirksame Schichten und leitfähige, funkmeßwirksame Schichten durch beidseitiges textiles Prägen, wie bereits in DD-GP B 29 D/224 821 beschrieben, zu verbinden und gleichzeitig den Verbund zu mattieren, wie es für Tarnzwecke erforderlich ist (Glanz nach RICHTER beidseitig kleiner als 1,5). Diese Technologie hat den Nachteil, daß sich der Oberflächenwiderstand der leitfähigen Einlage um 20–30 % vergrößert und somit die Funkmeßwirksamkeit abnimmt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten technischen Lösungen zu überwinden und ein Bedeckungsmaterial für Tarnmittel zu erreichen, das neben optischer Wirksamkeit, geringem Glanz und guter Flammwidrigkeit verbesserte Zugfestigkeits- und Weiterreißwiderstandseigenschaften sowie Funkmeßwirksamkeit besitzt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Verfahrensschritte zur Herstellung einer homogenen und fehlstellenfreien leitfähigen rußgefüllten Polyurethanfolie hoher Zugfestigkeit und Weiterreißwiderstands und deren Verbindung mit optisch tarnenden Polymerschichten sowie zur Mattierung des Verbundes anzugeben.

Es konnte gefunden werden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn zur Ausbildung einer oder mehrerer der leitfähigen Schichten zunächst hochstrukturierter Acetylenruß in zeitlich gesteuerten Dosierungen in eine Lösung von Polyurethan, Flammschutzmitteln und Netzmittel in Dimethylformamid eingebracht wird. Erfindungsgemäß erfolgt diese Zugabe unterhalb von 50°C bei einer Lösungsviskosität von 3,5 bis 6 Pas; besonders günstig ist der Bereich 4,5 bis 5,5 Pas, jeweils gemessen bei einem Schergefälle von $8,56 \text{ s}^{-1}$.

Die zeitlich gesteuerte Rußdosierung beeinflusst wesentlich die mechanischen Festigkeiten und Leitfähigkeitseigenschaften der funkmeßwirksamen Schichten. So hat sich z. B. herausgestellt, daß bei einer Ansatzgröße von 60 kg eine Dosierung von 4 kg pro Stunde eine günstige Struktur und Verteilung des Rußes in der später gebildeten Folie bewirkt, woraus höhere mechanische Festigkeiten und bessere Leitfähigkeit resultieren. Für die gleichmäßige und homogene Filmausbildung ist es weiterhin vorteilhaft, wenn bereits in der Polyurethanlösung Netzmittel, vorzugsweise in Form von Polysiloxanverbindungen in einer Konzentration von 0,5 bis 1,0 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile Polyurethan, enthalten sind. Erfindungsgemäß wird zur Flammfestmachung des Systems in der Polyurethanlösung eine Mischung von 2,7 bis 4,7 Masseteilen Polyvinylchlorid (K-Wert 55 bis 70), 0,5 bis 2,5 Teilen Antimontrioxid und 2,1 bis 4,1 Masseteilen Trichlorpropylphosphat, bezogen auf 100 Teile Polyurethan, vorgelegt. Mit einer derartigen Flammschutzmittelkombination werden Zugfestigkeit und Weiterreißwiderstand der Folie nicht verschlechtert.

Innerhalb der erfindungsgemäßen Verfahrensschritte wird nach der Rußeinbringung die nun rußhaltige Polyurethanlösung durch weitere Zugabe von Dimethylformamid auf eine Viskosität von 0,5 bis 2,5 Pas eingestellt und die in der Lösung vorliegenden Rußagglomerate auf eine mittlere Korngröße von 10 bis $30 \mu\text{m}$ abgerieben. Das Abreiben erfolgt durch an sich bekannte technische Maßnahmen, z. B. über Horizontal- oder Vertikalkugelmühlmühlen.

Im Sinne der Erfindung notwendig ist die anschließende Verdünnung der abgeriebenen Lösung mit Dimethylformamid auf eine Viskosität von 0,5 bis 2,5 Pas, vorzugsweise 1 bis 2 Pas, und Auftrag derselben auf Trägerpapier (Umkehrpapier) in 2 zeitlich aufeinanderfolgenden Aufträgen mit einer Trockenaufgabe von jeweils 30 bis $70 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, vorzugsweise 40 bis $60 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Nur so können homogene und fehlstellenfreie Folien hoher Zugfestigkeit und Weiterreißwiderstands auch erhalten werden. Die Ausbildung der Folien selbst erfolgt nach dem in der Kunststoffindustrie üblichen technologischen Regime auf einer Polyurethan-Beschichtungsanlage bei Temperaturen von 90 bis 160°C .

Die selbsttragende rußgefüllte Polyurethanfolie wird mit vorgeformten optisch tarnenden Polymerschichten bekannter Zusammensetzung auf der Basis von Weichmachern, Stabilisatoren, Antimontrioxid, Pigmenten sowie gegebenenfalls Co- und Terpolymeren des Vinylchlorids enthaltenden Polyvinylchlorid über Wärmekaschierung zu einem Verbund verarbeitet und dieser zweiseitig mattiert. Die Mattierung erfolgt durch ausschließliche Kombination von zwei der an sich bekannten Mattierungsverfahren in Gestalt von Stahlwalzenprägung, textiler Prägung und chemischer Mattierung. Dabei ist die Kombination identischer Mattierungsverfahren ausgeschlossen. Mit dieser erfindungsgemäßen Verwendung der Mattierungsmethoden wird der überraschende Effekt erzielt, daß insbesondere die funkmeßwirksamen Eigenschaften der vorgefertigten Polyurethanfolie im Verbund erhalten bleiben und trotzdem der Verbund die für Tarnzwecke notwendige Mattheit erhält.

Eine vorteilhafte Stahlwalzenprägung wird z. B. realisiert, wenn die Verbundfolie über einen Presseur mit stark profilierter und oberflächenzerteilender Struktur in Gestalt einer Stahlwalze mit 100 bis 300 geometrisch unregelmäßig gestalteten Strukturelementen pro cm^2 mit einem Höhenunterschied von mindestens 0,1 mm geprägt wird.

Eine günstige textile Prägung liegt z. B. vor, wenn ein gewebtes textiles Flächengebilde aus hart gedrehten oder gezwirnten Fäden der Feinheit 15 bis 45 tex in Leinwandbindung mit einer Fadendichte von 170 bis 350/den an die Verbundfolie ankaschiert und nach dem Kaschierprozeß von diesem wieder abgezogen wird.

Eine vorteilhafte chemische Mattierung des Verbundes erfolgt derart, daß nach an sich bekannten Druckverfahren eine Lösung von 70 bis 150 Teilen Vinylchlorid/Vinylacetat-Mischpolymerisat, 15 bis 55 Teilen poröser amorpher Kieselsäuren sowie gegebenenfalls 60 bis 110 Teilen organischer und/oder anorganischer Pigmente und Extender in 500 bis 1 000 Teilen Äthylacetat oder Aceton oder eines Gemisches dieser Lösungsmittel auf die Verbundfolie aufgebracht und anschließend die Lösungsmittel verdampft werden.

Mit der Anwendung der dargestellten Mattierungsmethoden wird der Vorteil erreicht, daß die funkmeßwirksamen Eigenschaften der über die angeführten Verfahrensschritte hergestellten homogenen und fehlerstellenfreien leitfähigen rußgefüllten Polyurethanfolie im Verbund erhalten bleiben, ohne daß damit eine Verschlechterung der Mattheit des Tarnmittels auftritt. Derart erfindungsgemäß hergestellte Verbunde weisen folgende Gebrauchskennwerte auf (in Klammern Werte der bekannten Lösung nach DD-GP F 41 H/220 143):

Zugfestigkeit (MPa) längs/quer:	11,5/8,3 (9,7/7,2)
Weiterreißwiderstand ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$) längs/quer:	460/405 (330/290)
Oberflächenwiderstand (Ω):	165 (185)
Flammwidrigkeit (bei 45°C):	25 (24)
Glanz (nach RICHTER):	1,2 bis 1,4 (1,2 bis 1,4)
Kältebruchtemperatur (°C):	-26 (-25)

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In eine Lösung von

100 Masseteile Polyurethan SYS PUR T 8357 (VEB Kombinat SYS Schwarzheide),

3,65 Masseteile PVC S 6369 (VEB Kombinat Chemische Werke Buna),

1,91 Masseteile Antimontrioxid,

3,13 Masseteile Trichlorpropylphosphat und

0,7 Masseteile Polysiloxanöl NM 4253 (VEB Chemiewerk Nünchritz)

in 300 Teilen Dimethylformamid werden 50 Masseteile Acetylenruß P 1042 ungepreßt (VEB Stickstoffwerk Piesteritz) so eingebracht, daß 4 kg Ruß pro Stunde zudosiert werden (bei jeweiliger Ansatzgröße von 60 kg). Die Zugabe erfolgt bei einer Temperatur von 45°C, die Lösungsviskosität beträgt 4,8 Pa s, gemessen bei einem Schergefälle von $8,56 \text{ s}^{-1}$. Nach 8- bis 10stündigem Mischen ist der Ruß dann homogen in der Lösung verteilt; diese wird durch Zugabe von Dimethylformamid auf eine Viskosität von 1 Pa s verdünnt und anschließend auf einer vertikalen Perleibmühle dispergiert, so daß die Rußagglomerate auf eine mittlere Korngröße von 25 μm abgerieben werden.

Diese Lösung wird durch ein feines Dederongewebe filtriert und anschließend entlüftet. Mit weiterer Zugabe von Dimethylformamid wird die Viskosität auf 1,5 Pa s eingestellt und die Lösung mittels Walzenrakelsystems in 2 Auftragseinheiten auf glattes Umkehrpapier aufgetragen.

Trockenaufgaben: 1. Auftragseinheit: $55 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$

2. Auftragseinheit: $45 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$

Das beschichtete Umkehrpapier wird durch einen Trockenkanal geführt und bei Temperaturen von 90 bis 160°C das Lösungsmittel entfernt. Anschließend erfolgt Delaminierung der nun selbsttragenden rußgefüllten Polyurethanfolie vom Umkehrpapier.

Die rußgefüllte Polyurethanfolie wird zwischen zwei PVC-weich-Folien der Dicke 0,1 mm in einem Prägedublierkalender über Heiztrommel (150°C) und IR-Strahlerfeld (kurzzeitig 160°C–180°C) erwärmt und diese drei Folien unter Druck kaschiert. Vor dem Kaschierspalt wird an eine der PVC-weich-Folien ein Gewebe ankaschiert, das nach dem Kaschierspalt wieder abgezogen wird. Das Gewebe hat eine Zusammensetzung von 75% Baumwolle und 25% Viskosefaser;

Fadendichte: Kette 240/dm, Schuß 230/dm, Feinheit $25 \times 2 \text{ tex}$, Leinwandbindung.

Auf der ungeprägten Seite wird der Verbund anschließend mit einer Druckfarbe folgender Zusammensetzung bedruckt:

135 Masseteile Vinylchlorid/Vinylacetat-Mischpolymerisat

32 Masseteile poröse amorphe Kieselsäure

16,6 Masseteile organisches Gelbpigment

71,3 Masseteile anorganische Pigmente (Ruß, Titandioxid, Eisenoxid-Rot, Eisenoxid-Schwarz)

375 Masseteile Äthylacetat

375 Masseteile Aceton.

Die Lösungsmittel werden bei Temperaturen von 50 bis 90°C verdampft.

Ein derart hergestellter Verbund weist folgende Gebrauchskennwerte auf:

Zugfestigkeit (MPa) längs/quer:	11,5/8,8
Weiterreißwiderstand ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$) längs/quer:	460/405
Oberflächenwiderstand (Ω):	155
Flammwidrigkeit (bei 45°C):	25
Glanz (nach RICHTER):	textilgeprägte Seite: 1,2 bedruckte Seite: 1,35
Kältebruchtemperatur (°C):	–26

Beispiel 2

Die rußgefüllte Polyurethanfolie wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Technologie hergestellt und zwischen zwei PVC-weich-Folien der Dicke 0,1 mm einkaschiert. Dabei erfolgt auf der einen Seite des Verbundes Textilprägung wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Mattierung der anderen Verbundseite erfolgt so, daß im Kaschierspalt ein Presseur in Form einer oberflächengespritzten Stahlwalze auf die Folienoberfläche einwirkt.

Die Stahlwalze weist ca. 150 geometrisch unregelmäßig gestaltete Strukturelemente pro cm^2 auf, die einen Höhenunterschied von 0,13 bis 0,19 mm besitzen. Ein derart hergestellter Verbund weist folgende Gebrauchsparameter auf:

Zugfestigkeit (MPa) längs/quer:	11,0/8,3
Weiterreißwiderstand ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$) längs/quer:	420/410
Oberflächenwiderstand (Ω):	150
Flammwidrigkeit (bei 45°C):	30
Glanz (nach RICHTER):	textilgeprägte Seite: 1,25 Stahlwalzen geprägte Seite: 1,3
Kältebruchtemperatur (°C):	–27