



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226089

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 29 04 82

(21) PV 3081-82

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 01 06 86

(51) Int. Cl.³

D 06 N 3/00

(75)

Autor vynálezu

PLÍČKA EDUARD ing., GOTTWALDOV,
KARÁSEK OTAKAR ing., GOTTWALDOV-MALENOVICE,
VÝLET JIŘÍ ing., OTROKOVICE, ULIČNÝ JAN ing., HOLEŠOV,
STAVINOHA JIŘÍ, KROMĚŘÍŽ, LACINA JAROSLAV ing.,
HRABAL JAROMÍR ing., CHROPYNĚ

(54) Plošný vrstvený útvar se zlepšenou odolností proti účinkům světelného záření

Vynález se týká plošného vrstveného útvaru se zlepšenou odolností proti účinkům světelného záření, určeného zejména pro aplikace v obuvnickém průmyslu, textilním průmyslu a v galanterii.

V řadě průmyslových odvětví můžeme nahradit přírodní usně v mnoha vlastnostech ekvivalentními syntetickými materiály. Tyto materiály sestávají převážně z vláknitých podkladů, často zpevněných polymerními pojivy, opatřených nánosy na bázi polymerů nebo směsí polymerů s kompaktní pěnovou nebo mikroporézní strukturou. Tyto nánosy dávají vrstvenému útvaru požadovaný vzhled a odolnost proti mechanickému poškození a v mikroporézní formě a pěnových strukturách s propojenými póry i dobrou propustnost pro vodní páry při nepropustnosti pro kapalnou vodu. Polymerní nános vrstvených útvarů může být tvořen např. aromatickými a alifatickými polyuretany polyeterového i polyesterového typu, emulzními i suspenzními typy polyvinylchloridu a jeho kopolymeru, polyakryláty, blokovými kopolymeru styrenu s akrylovými monomery, butadien-styrenovými kopolymeru, popř. směsmi některých z těchto polymerů.

Vrstvené polymerní útvary výše uvedeného složení a konstrukce musí splňovat vedle řady požadavků na mechanické, fyzikální a hygienické vlastnosti i požadavek na dobrou odolnost proti stárnu-

tí, tedy odolnost proti dlouhodobému působení venkovních teplot, světelného záření, vzduchu, vlhkosti a kyslíčnicku uhlíčitého, projevující se změnou barvy a zvláště zmenšením mechanické pevnosti. Ochrana proti degradativním změnám polymerních materiálů způsobeným jednotlivými faktory stárnutí je zpravidla zabezpečována stabilizačními systémy, tvořenými většinou směsmi stabilizátorů, aplikovanými do polymerní hmoty. Druhy a množství stabilizátorů se řídí typem používaných polymerů nebo jejich směsí a povahou a četností výskytu degradačních procesů, které mají být eliminovány. Složení stabilizačních směsí je určováno experimentálně a musí vystihovat nejen interakce mezi stabilizátory a polymerní hmotou, ale zároveň i případné vzájemné působení mezi jednotlivými druhy stabilizátorů, projevující se synergickými nebo inhibičními efekty. Použitelnost stabilizačního systému daného složení ovlivňuje v neposlední řadě také jeho vliv na technologii zpracování polymerních směsí a jeho cena.

Nezbytnou součástí stabilizačních systémů používaných v současné době ke stabilizaci jednotlivých polymerních vrstev vrstvených plošných materiálů jsou i sloučeniny eliminující degradativní působení světelného záření, především jeho ultrafialové oblasti – ultrafialové absorbéry. Jejich použití zejména v polymerních vrstvách větších

tlouštěk – např. ve vnitřních vrstvách výše uvedených vrstvených plošných útvarů, však přináší některé technologické obtíže. Ultrafialové absorbery jsou totiž ve většině polymerních materiálů špatně rozpustné a tvoří aglomeráty, které se obtížně dispergují. V důsledku jejich špatného rozptýlení pak vznikají oblasti nehomogenit, které mohou kromě zhoršení vlastního stabilizačního účinku negativně ovlivnit i mechanické vlastnosti plošných útvarů. Další nehomogenity mohou vzniknout také tím, že při stání směsí v aparátech a potrubích ultrafialové absorbery sedimentují. Velmi podstatnou nevýhodou stabilizace vrstev větších tlouštěk těmito systémy je rovněž značná ekonomická náročnost výroby daná vysokou cenou většiny ultrafialových absorberů.

Výše uvedené obtíže a nevýhody odstraňuje plošný vrstvený útvar se zlepšenou odolností proti účinkům světelného záření podle vynálezu. Podstatou tohoto útvaru je, že jeho nosná struktura, tvořená zejména textilním podkladem s jedno nebo vícevrstevným lícovým polymerním nánosem, není chráněna proti degradaci světelným zářením stabilizací ve hmotě, ale je opatřena jedno nebo vícevrstevným krycím polymerním nánosem, který obsahuje ochrannou pigmentovanou vrstvu tloušťky 4–40 μm , propouštějící maximálně 0,1 % světelného záření o vlnové délce 800 nm. Povrchová vrstva krycího nánosu, případně další vrstvy ležící nad ochrannou pigmentovanou vrstvou nebo i ochranná pigmentovaná vrstva samotná, je-li zároveň vrstvou povrchovou, jsou stabilizovány přídatkem 0,1–5, s výhodou 0,4–1,5, hmotnostních % ultrafialových absorberů a 0,1–3, s výhodou 0,1–1, hmotnostních % antioxidantů.

Jak je zřejmé z výše uvedené podstaty vynálezu, je nejdůležitější součástí struktury nového plošného vrstveného útvaru ochranná pigmentovaná vrstva. Z tohoto důvodu byly sledovány absorpční schopnosti různých typů těchto vrstev. Z mnoha aplikovatelných druhů polymerních materiálů vyhovovaly svými vlastnostmi souhrnu požadavků, kladených na ochranné vrstvy, nejlépe kopolymery etylakrylátu a kyseliny akrylové, kopolymery butylakrylátu a akrylonitrilu, a terpolymery akrylonitrilu, butadienu a styrenu, případně směsí některých z těchto kopolymerů. Uvedené polymerní materiály byly pigmentovány 5–60 hmot. % pigmentů.

Vzhledem k tomu, že stínící schopnosti ochranné vrstvy závisí do značné míry na její barvě, byly dále stanoveny minimální účinné tloušťky ochranných vrstev na bázi směsí akrylových polymerů a mikronizovaných pigmentů v závislosti na vybarvení vrstvy. Poněvadž propustnost pro světelné záření o různých vlnových délkách není stejná, byl pro určení minimálních účinných tlouštěk zvolen nejméně příznivý případ – minimální účinná tloušťka byla dána tloušťkou vrstvy, která propustí maximálně 0,1 % světelného záření o vlnové délce 800 μm . Tato vlnová délka je nejméně příznivá proto, že směrem k nižším vlnovým délkám pro-

pustnost zkoušených ochranných vrstev ještě dále klesá; lze říci, že propustnost pro záření nižších vlnových délek, zejména pak propustnost pro oblast ultrafialového záření, které je z hlediska iniciace degradačních procesů rozhodující, je řádově nižší – prakticky nulová. Záření o vlnových délkách vyšších než 800 nm je sice propouštěno více, avšak toto záření nemá již z hlediska degradace polymerních materiálů prakticky žádný význam.

Zjištěné minimální účinné tloušťky ochranných pigmentovaných vrstev na bázi směsí akrylových polymerů a mikronizovaných pigmentů různé barvy jsou shrnuty v tabulce:

Barva ochranné vrstvy	Minimální účinná tloušťka ochranné vrstvy [μm]
bílá	5,4
modrá	10,6
žlutá	11,7
hnědá	12,7
červená	17,6
černá	17,7
zelená	35,3

Protože ochranné pigmentované vrstvy na bázi výše uvedených typů polymerních materiálů nevyhovují zejména svými mechanickými vlastnostmi náročným aplikacím vrstvených plošných materiálů, je ve většině případů nutné překrýt je povrchovými vrstvami krycích nánosů. Tyto vrstvy jsou s výhodou tvořeny polymerními materiály s počátečním modulem pružnosti v tahu 58,8–1471 MPa – především pak na bázi alifatických nebo aromatických polyuretanů polyesterového nebo polyeterového typu, lineárních, větvených nebo síťovaných polyamidů, polyakrylátů, nitrocelulózy nebo směsí některých z těchto polymerů. Vzhledem k tomu, že povrchové vrstvy z těchto materiálů jsou transparentní pro celý obor záření vlnových délek 300–800 nm, je nutno je stabilizovat směsí 0,1–5, s výhodou 0,4–1,5, hmotnostních % ultrafialových absorberů s 0,1–3, s výhodou 0,1–1, hmotnostních % antioxidantů. Jako ultrafialové absorbery lze použít především stabilizátory s dusíkatými akceptory nebo karbonylovými skupinami, stabilizátory na bázi organociničitých sloučenin, stabilizátory polymerní nebo fotochromické, případně piperidinové nebo stilbenové deriváty. Z antioxidantů jsou nejvhodnější deriváty fenolu a sloučeniny na bázi fosfitů. Účinek uvedeného stabilizačního systému se projevuje zvláště v počátečním stádiu expozice plošného materiálu světelným zářením. Pokles odolnosti proti otěru je u materiálů se stabilizovanými povrchovými vrstvami v počáteční fázi stárnutí výrazně nižší než u materiálů s povrchovými vrstvami nestabilizovanými. Teprve po „vyčerpání“ stabilizačního systému poklesnou hodnoty odolnosti proti otěru na

úroveň srovnatelnou se vzorky nestabilizovanými.

Hlavní výhodou plošného vrstveného útvaru podle vynálezu je to, že použitím ochranné pigmentované vrstvy jako součásti krycího nánosu jsou odstraněny všechny obtíže související se stabilizací vnitřních vrstev – vrstev nosné struktury daného útvaru – ve hmotě. Navíc je zřejmé, že ochranná pigmentovaná vrstva chrání vnitřní vrstvy před degradačními účinky světelného záření účinněji a dlouhodoběji. Při tom, vzhledem k minimální tloušťce této vrstvy, její zařazení do struktury krycího nánosu nijak podstatně neovlivní celkovou konstrukci ani mechanické a organoleptické vlastnosti plošného vrstveného útvaru.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující příklady.

Příklad 1

Nosná struktura plošného vrstveného ohebného útvaru podle tohoto příkladu sestává z podkladové netkané vláknité vrstvy o tloušťce 0,9 mm, zpevněné mikroporézním polyuretanovým pojivem, tkané textilní výztuže na bázi polyesteru a lícového mikroporézního nánosu tloušťky 0,5 mm. Lícový mikroporézní nános je zhotoven ze směsi obsahující 80 hmot. % polyuretanu na bázi polypropylenoxidu, difenylmetandiizokyanátu a aminového prodlužovadla a 20 hmot. % polyvinylchloridu, stabilizovaného 1,04 hmot. % synergické směsi akceptorů chlorovodíku – organocínicího stabilizátoru a modifikovaného epoxidovaného sojového oleje v hmotnostním poměru 1 : 1 – a 0,82 hmot. % antioxidantu na bázi alkanylfosfitu.

Krycí nános, nanesený na lícové vrstvě výše popsané nosné struktury, je pak složen z ochranné pigmentované vrstvy tloušťky 34,5 μm a povrchové vrstvy tloušťky 4,2 μm . Ochranná pigmentová vrstva je tvořena směsným polymerním pojivem na bázi kopolymerů butyalkrylát – akrylonitril, etylakrylát – kyselina akrylová a akrylonitril – butadien – styren a mikronizovaným bílým pigmentem. Povrchová vrstva je zhotovena ze směsi polyesteruretanového polymeru a nitrocelulózy, stabilizované 0,4 hmot. % ultrafialového absorbéru s dusíkatými akceptory a 1,0 hmot. % antioxidantu na bázi derivátu fenolu.

Popsaný materiál vykazuje v odolnosti vůči opakovanému ohybu na flexometru Bally (ČSN 64 7029) po 200 kilocyklech hodnoty 4–5/5 a v odolnosti proti otěru dle Veslic (ČSN 64 7031) hodnoty 5/5. Po zrychleném stárnutí 200 hodin pod xenonovou lampou v přístroji Xenotest 450 se odolnost vůči opakovanému ohybu nezměnila a odolnost proti otěru klesla na 3/4 své původní hodnoty. Na povrchu ani příčných řezech vzorků exponovaných v Xenotestu 450 nebyly pozorovány při 50-ti násobném zvětšení žádné defekty a struktury typické pro degradované povrchy. Materiál je vhodný pro svršky obuvi, galanterii atd.

Příklad 2

226089

Plošný vrstvený ohebný útvar podle tohoto příkladu má nosnou strukturu tvořenou netkanou vláknitou vrstvou, impregnovanou polyuretanem, o tloušťce 1 mm a lícovou polyuretanovou mikroporézní vrstvou tloušťky 0,4 mm, která obsahuje 1,5 hmot. % antioxidantu na bázi alkanylfosfitu. Tato nosná struktura je opatřena krycím nánosem, který sestává s ochranné pigmentované vrstvy o tloušťce 40 μm , zhotovené ze směsi kopolymerů akrylátů a mikronizovaných sazí, a dále z povrchové vrstvy tloušťky 5 μm , tvořené směsí síťovaného polyesterového polyuretanu a nitrocelulózy, stabilizovanou 1,5 hmot. % ultrafialového absorbéru na bázi benzotriazolového derivátu a 1 hmot. % antioxidantu – derivátu alkanylforfitu.

Popsaný materiál má odolnost vůči opakovanému ohybu na flexometru Bally (ČSN 64 7029) po 200 kilocyklech v průměru 4/5 a odolnost proti otěru dle Veslic (ČSN 64 7031) 4/4. Po zrychleném stárnutí 200 hodin pod xenonovou lampou v přístroji Xenotest 450 byla odolnost vůči opakovanému ohybu dle Bally beze změny, odolnost proti otěru dle Veslic klesla na 3/4 své původní hodnoty. Materiál je vhodný pro výrobu svršků obuvi, galanterii apod.

Příklad 3

Plošný vrstvený ohebný útvar podle tohoto příkladu má nosnou strukturu tvořenou počesanou polyamidovou tkaninou, do níž je zakotvena lehčená vrstva tloušťky 0,2 mm. Tato vrstva je připravena vytvrzením nánosu termoreaktivní bezrozpuštědlové směsi, která sestává z reakčního produktu polyéteru s polyizokyanátem a blokováného prodlužovadla, a je stabilizována přídatkem 1 hmot. % antioxidantu. Na lehčené vrstvě je nanesen krycí nános, tvořený ochrannou pigmentovanou vrstvou tloušťky 50 μm na bázi alifatického polyesteruretanu podbarveného směsí hnědých mikronizovaných pigmentů a povrchovou vrstvou tloušťky 5 μm z polyuretanu síťovaného trifunkčním síťovadlem.

Popsaný materiál má odolnost vůči opakovanému ohybu na flexometru Bally (ČSN 64 7029) po 400 kilocyklech 5/5 a odolnost proti otěru dle Veslic (64 7031) 4/5. Po zrychleném stárnutí 200 hodin v přístroji Xenotest 450 nebyly při 50-ti násobném zvětšení pozorovány žádné defekty na povrchu ani v příčných řezech vzorku. Hodnota odolnosti vůči opakovanému ohybu dle Bally se nezměnila, odolnost proti otěru dle Veslic byla v průměru 4/3. Materiál je vhodný pro oděvní, galanterní a čalounické aplikace.

Jak je z výše uvedených příkladů patrné, je z hlediska zvýšení celkové životnosti plošného vrstveného útvaru podle vynálezu účelné chránit lícový nános jeho nosné struktury, resp. i další jeho vnitřní vrstvy, před degradačními účinky plynných a kapalných substancí, které pronikají do struktury

útvary, zvláště útvary mikroporézního, difuzí, vhodnými antioxidanty; podle typu polymeru např.

antihydrolytickými, akceptory chlorovodíku a pod.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Plošný vrstvený útvar se zlepšenou odolností proti účinkům světelného záření, mikroporézní nebo kompaktní, vyznačený tím, že jeho proti degradaci světelným zářením nestabilizovaná nosná struktura, tvořená zejména textilním podkladem s jedno nebo vícevrstevným lícovým polymerním nánosem, je opatřena jedno nebo vícevrstevným krycím polymerním nánosem, který obsahuje ochrannou pigmentovanou vrstvu tloušťky 4–40 μm , propouštějící maximálně 0,1 % světelného záření o vlnové délce 800 nm, a jehož povrchová vrstva, případně i další vrstvy ležící nad ochrannou pigmentovanou vrstvou nebo i ochranná pigmentovaná vrstva samotná, je-li zároveň vrstvou povrchovou, jsou stabilizovány přísadkou 0,1–5, s výhodou 0,4–1,5 hmotnostních % ultrafialových absorbérů a 0,1–3, s výhodou 0,1–1 hmotnostních % antioxidantů.

2. Plošný vrstvený útvar podle bodu 1, vyznačený tím, že materiálem ochranné pigmentované vrstvy jeho krycího nánosu jsou akrylové a/nebo akrylátové polymery nebo kopolymery, zejména kopolymery etylakrylátu a kyseliny akrylové, kopolymery butylakrylátu a akrylonitrilu, terpolymery akrylonitrilu, butadienu a styrenu nebo jejich směs, obsahující 5–60 hmot. % pigmentu.

3. Plošný vrstvený útvar podle bodu 1, vyznačený tím, že materiálem povrchové vrstvy jeho krycího nánosu jsou alifatické nebo aromatické polyuretany polyesterového nebo polyéterového typu, lineární, větvené nebo síťované polyamidy, polyakryláty, nitrocelulóza nebo směs některých z těchto polymerů.