

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241488
(11) (B3)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

- (22) Přihlášeno 16 09 81
(21) (PV 6845-81)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 18 09 80
(188329 a 188330)
Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 15 09 83
(45) Vydáno 15 09 87

(51) Int. Cl.⁴
D 06 N 3/04
D 06 N 3/08

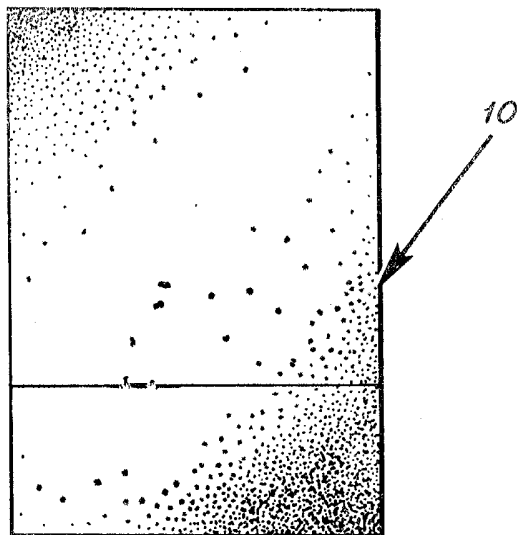
- (72) Autor vynálezu MCCARTNEY JOHN R., WESTOWN, PENNSYLVANIA (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu NORWOOD INDUSTRIES, INC., MALVERN, PENNSYLVANIA (Sp. st. a.)

(54) Vlákenný plošný útvar impregnovaný pryskyřicí

1

2

Vlákenný plošný útvar impregnovaný pryskyřicí o měrné hmotnosti 0,4 až 0,75 g. cm^{-3} , sestávající z jehlovaného vlákenného rouna o objemové hmotnosti nejvýše 0,5 g. cm^{-3} a o tloušťce alespoň 0,75 mm z netavitelných vláken, rovnoměrně impregnovaného ve vodě dispergovatelnou pryskyřicí v množství hmotnostně 70 až 400 %, vztaženo na hmotnost jehlovaného vlákenného rouna, přičemž hustota jehlovaného vlákenného rouna je rovnoměrná, jeho objemová hmotnost je menší než měrná hmotnost, útvar je porézní a impregnované vlákenné rouno obsahuje vlákna polymerní pryskyřicí povlečená i nepovlečená.



Vynález se týká vláknenných plošných útvarů impregnovaných umělou pryskyřicí zejména útvarů se stejnou měrnou hmotností v celém svém objemu, jakož i výrobků z nich vyráběných.

Plošné útvary impregnované umělou pryskyřicí, jako např. tkaniny, textilní rouna, rouna vyráběná papírenským způsobem (waterleave) apod., se používají pro celou řadu účelů, včetně imitace kůže ve formě vinylových produktů apod., technických plošných útvarů jako jsou dopravníkové pásy a podobné výrobky.

Způsoby impregnování plošného útvaru určitého druhu známé ze stavu techniky zahrnují impregnování nebo povlékání pórovitého materiálu polymerní pryskyřicí, např. polyuretanem, vinylem nebo podobnou látkou. Polyuretany našly široké uplatnění jako povlékací nebo impregnační přípravky, a to pro širokou škálu svých chemických a fyzikálních vlastností, zejména pokud jde o ohebnost a chemickou odolnost. Při impregnování pórovitých plošných útvarů polymerní pryskyřicí se používá několika různých pracovních technik. Jeden ze známých způsobů spočívá v použití polymerní v organickém rozpouštědle, přičemž plošný útvar se ponoří do roztoku a rozpouštědlo se pak z něho odstraní. Takové systémy rozpouštědel jsou nevýhodné, neboť rozpouštědlo je v mnoha případech toxické a je nutno ho buď regenerovat pro opětné použití, nebo likvidovat. Podobné systémy jsou mimoto nákladné a nevedou vždy k vzniku žádaného produktu, poněvadž při odpařování rozpouštědla z impregnovaného pórovitého plošného útvaru projevuje pryskyřice sklon k migraci, což vede k nehomogenní impregnaci pórovitého plošného útvaru, jejímž důsledkem je přebytek pryskyřice u povrchu plošného útvaru a naopak nedostatek ve zbývajícím objemu.

Pro zmírnění problémů spojených se systémy rozpouštědel byly navrženy některé vodné polymerní systémy. Při vytváření plošných útvarů impregnovaných vodnými polymery je nutno vodnou složku odstranit. K tomu je zase zapotřebí tepla a opět se projevuje migrace polymeru k povrchu impregnovaného plošného útvaru.

Podle jednoho způsobu kombinace polyuretanových roztoků s pórovitými substráty se polymer v organickém rozpouštědle nanáší na substrát, např. jehlované rouno z polyesterových vláken. Tato soustava se potom zpracovává lázní obsahující směs organického rozpouštědla pro polymer a substance, v níž se polymer nerozpouští a která je alespoň zčásti mísitelná s rozpouštědlem, dokud vrstva nekoaguluje na celulární konzistenci s vzájemně propojenými mikropóry. Rozpouštědlo se odstraní z vrstvy povlaku spolu s nerozpouštědlem, takže vznikne mikroporézní vrstva, která neobsahuje rozpouštědlo.

Tento pochod propůjčuje sice přijatelné vlastnosti materiálům impregnovaným polyuretanem, avšak jeho nevýhoda tkví právě v systému organických rozpouštědel, neboť v případě vysoce jakostních polyuretanů je nutno použít relativně toxických rozpouštědel o vysoké teplotě varu. Tento způsob je například popsán v US pat. spisu č. 3 208 875.

Podle jiného způsobu se navrhuje použít polyuretanových disperzí v organických nosičích k povlékání pórovitých substrátů, což je známo z US pat. spisu č. 3 100 721. U tohoto způsobu se disperze nanese na substrát a nechá se koagulovat dodatečným přidáním nerozpouštědla. Přestože tento způsob se setkal s jistým úspěchem, je provázen dvěma zásadními nedostatky: (1) nosič disperze je v podstatě organický, protože pro tvorbu disperze je zapotřebí jen malého podílu nerozpouštědla, s výhodou vody; (2) k dispozici je jen úzký výběr nerozpouštědel, takže je nesnadné dosáhnout reprodukovatelných výsledků.

Jeden zvlášť účinný způsob přípravy kompozitních plošných útvarů impregnováním pórovitého substrátu je popsán v US pat. spisu č. 4 171 391.

Podle tohoto způsobu se impregnuje pórovitý plošný útvar vodnou iontovou disperzí polyuretanu a impregnační přípravek se v něm nechá koagulovat. Výsledný produkt se potom suší, čímž vznikne kompozitní plošný útvar. Účelem předloženého vynálezu je zdokonalit tento základní proces a pro některé případy rozšířit jeho rozsah.

Impregnované pórovité substráty a podobné materiály byly navrhovány jako náhražky kůže s cílem vyrobit produkt s vlastnostmi přírodní usně.

Vhodně upravená přírodní kůže je vysoce hodnocena v celé řadě oborů pro svou trvanlivost a estetické vlastnosti. Vzhledem k nedostatku přírodní kůže a k poměrně vysokým nákladům na její zpracování pro určité účely použití si ekonomické aspekty vynutily v některých oborech její nahrazování syntetickými materiály. Tak například bylo navrženo použít syntetických materiálů na výrobu svršků obuvi, pro čalounění, pro oděvní účely, pro výrobu zavazadel, pro knižní vazby.

Vzhledem k tomu, že tyto nejrůznější aplikace vyžadují i odlišné fyzikální, chemické a estetické vlastnosti, bylo nutno použít různých procesů a odlišných materiálů pro dosažení uspokojivého výrobku, který by byl srovnatelný s produkty z přírodní kůže, i když ve většině případů se tyto syntetické materiály od přírodní kůže zřetelně odlišují.

Přírodní kůže ze zvířecí usně vykazuje jednak lícni stranu, která je ve většině případů pro svůj estetický vzhled nejžádanější, jednak rubní stranu — tzv. štípenku. Lícni vrstva představuje epidermis příslušného zvířete a je velmi hladká, zatímco ští-

penková vrstva je ve většině případů hrubá a má vláknitý charakter.

Jeden ze způsobů přípravy syntetického materiálu jako náhražky kůže zahrnuje impregnování a/nebo povlékání pórovitého materiálu, např. tkaniny, polyuretanem, vinylem nebo podobnou chemickou substancí. Pro široké spektrum svých chemických a fyzikálních vlastností, zejména pokud jde o ohebnost a chemickou odolnost, získaly polyuretany značnou oblibu jako povlékací nebo impregnační materiál.

Syntetické materiály pro použití jako náhražka přírodní kůže musí poskytovat (1) plošné útvary, které jsou zvláště vhodné pro použití k výrobě klasického koženého zboží, (2) plošné útvary standardních šířek obvyklých v textilním průmyslu (na rozdíl od přírodních produktů, u nichž dochází postupně a při konečné úpravě k značným hmotnostním a plošným ztrátám), (3) univerzálnost konečného použití, například při vystavení nejrůznějším podmínkám při chemickém zpracování, které má těmto produktům dodat vlastnosti snadné údržby a dlouhé životnosti a (4) výrobek, který se svou pevností, omakem, splývavostí a měkkostí vyrovná přírodní kůži.

Má-li se plošného útvaru nahrazujícího přírodní kůži použít pro výrobu svršků obuvi, musí mimoto mít vzhled kůže bez nežádoucího charakteristického průhledu jako u textílie, musí vykazovat uspokojivý stupeň permeability pro vodní páru do nepovlečené strany svršku, jakož i lom líce typický pro přírodní kůži (tzn. minimální hrubou zvrásnitelnost). „Kožený lom líce“ — jak zní termín obvyklý v kožedělném a čalounnickém průmyslu — se projevuje v chování dobře upravené kůže, jestliže je skládána nebo mačkána. Sklad na kůži se vyznačuje hladkým zakřiveným obrysem vykazujícím často četné jemné vrásky v stlačené oblasti plochy skladu. To kontrastuje s ostrým skladem nebo hrubou vráskou projevujícími se u složeného papíru, filmu nebo fólie; tato vlastnost nežádoucího vzhledu je známa pod označením „špendlíkovité vrásnění („pin wrinkling“).

Omak kůže je velmi typický a odlišuje se značně od omaku syntetických materiálů, který je na rozdíl od kůže kaučukovitého charakteru.

Polyuretanové polymery používané jako materiály k povlékání a impregnování textilií určených pro výrobu náhražek kůže jsou dávno známy. Tak například lze připravit polyuretany, které jsou vysoce odolné vůči rozpouštědlům, a které udělují povlečeným textiliím některé důležité vlastnosti jako je možnost chemického čištění a vynikající trvanlivost. Základní chemie polyuretanů zahrnující reakce mezi isokyanátovými skupinami a molekulami s mnohonásobně reaktivním vodíkem — jako polyoly a polyaminy — dává těmto látkám značnou univerzálnost a variabilitu výsledných chemických

a fyzikálních vlastností vhodným výběrem meziproductů, s cílem dosáhnout zpracovatelnosti a požadovaného vyvážení požadavků na užitnou hodnotu finálního výrobku.

Existují různé způsoby nanášení polyuretanových roztoků nebo dodatečně koagulovatelných tekutých polymerů na porézní substráty. Tyto způsoby jsou pracovníkům v oboru dobře známé. Článek v časopise *Journal of Coated Fabrics*, sv. 7 (červenec 1977), str. 43—57, popisuje některé z komerčních povlékacích systémů jako např. zařízení s protiběžným válcem, s brodivým válcem, s válcem s rytým vzorem atp. K nanášení polyuretanů na porézní substráty lze rovněž použít kartáčových a postříkacích systémů.

Tyto polyuretanové roztoky po impregnování nebo povlečení porézních substrátů se buď suší, nebo vytvrdí různými způsoby jako např. teplým vzduchem, infračerveným zářením a tak podobně. Charakteristickým znakem těchto procesů je ukládání polymeru do velmi tenké vrstvy, čímž se vytvoří povlečený útvar, který prý při přeložení vytváří nežádoucí ostré sklady a nikoliv typický kožený lom líce. Jiné způsoby kombinování polymerních roztoků, zejména polyuretanových, s pórovitými substráty jsou popsány např. v US pat. spisech č. 3 208 875 a 3 100 721.

Zdokonalený způsob impregnování textilií, který je předmětem US pat. spisu č. 4 171 391, zahrnuje některé operace nutné k vytvoření plošného útvaru nahrazujícího kůži podle předloženého vynálezu.

Tento vynález se týká vlákněného plošného útvaru impregnovaného pryskyřicí o měrné hmotnosti 0,4 až 0,75 g.cm⁻³, sestávajícího z jehlovaného vlákněného rouna o objemové hmotnosti nejvýše 0,5 g.cm⁻³ a o tloušťce alespoň 0,75 mm z netavitelných vláken, rovnoměrně impregnovaného ve vodě dispergovatelnou pryskyřicí, který je vyznačený tím, že jehlované vlákněné rouno je impregnováno hmotnostně 70 až 400 % polymerní pryskyřice, vztaženo na hmotnost jehlovaného rouna, přičemž hustota jehlovaného vlákněného rouna je rovnoměrná, jeho objemová hmotnost je menší než měrná hmotnost, útvar je porézní a impregnované vlákněné rouno obsahuje vlákněna polymerní pryskyřicí povlečená i nepovlečená. S výhodou obsahuje vlákněné jehlované rouno hmotnostně 200 až 300 % polyuretanu, vztaženo na hmotnost jehlovaného vlákněného rouna.

Vlákněný plošný útvar se podle vynálezu vyrábí tak, že se jehlované vlákněné rouno dokonale nasatí vodnou disperzí nebo emulzí polymerní pryskyřice, uvádí se do styku s koagulačním činidlem a po koagulaci pryskyřice se usuší. S výhodou přitom obsahuje disperze nebo emulze hmotnostně 5 až 60 % pevné polymerní pryskyřice.

Impregnované vlákněné rouno podle vy-

nálezu vykazuje novou a neobvykle užitou strukturu, která je vhodná po následném zpracování pro získání dalších předností.

Dále se podle vynálezu vytváří plošný materiál, který nahrazuje kůži, a který má vzhled a vlastnosti přírodní kůže, jakož i další kůži podobné fyzikální znaky.

Pryskyřicí impregnované vlákenné rouno se skládá z jehlovaného vlákenného rouna a polymerní pryskyřice rozptýlené v tomto materiálu. Objemová hmotnost impregnovaného rouna v celém objemu plošného útvaru je nižší než skutečná měrná hmotnost rouna, neboť rouno je pórovité. Impregnované rouno obsahuje vlákna povlečená pryskyřicí, jakož i vlákna nepovlečená.

Kůži nabrazující plošný útvar se vyrábí z impregnovaného rouna. Tento útvar se skládá z polymerem impregnované vlákenné hmoty s lící vrstvou a štípenkovou vrstvou, která tvoří rubní stranu. Měrná hmotnost lícové vrstvy je rovna její objemové hmotnosti, zatímco objemová hmotnost štípenkové vrstvy je nižší než její měrná hmotnost. Celková hodnota objemové hmotnosti plošného útvaru klesá od lící vrstvy k vrstvě štípenkové.

Použitým termínem „objemová hmotnost“ se označuje hmotnost materiálu včetně v něm obsaženého objemu vzduchu. Naproti tomu výraz „měrná hmotnost“ označuje hmotnost materiálu bez tohoto objemu vzduchu.

Plošný útvar, kterého lze použít při zavádění předloženého vynálezu do praxe, zahrnuje rouna pod tryskou pojená, jehlovaná rouna a rouna vyráběná papírenským způsobem ze suspenze vláken (tzv. waterleaves). Jako vlákenný materiál jsou vhodná přírodní vlákna, zejména bavlna a vlna, syntetická vlákna jako polyester, nylon, akrylová a tzv. modakrylová vlákna, a vlákna z regenerované celulózy. Nejvhodnější jsou k tomuto účelu vhodné vlákniny ve formě jehlovaného rouna vyrobené ze zmíněných přírodních a syntetických vláken. Výhodná jsou vlákna titru 1 až 5 denier a staplové či střížové délky vhodné pro mykání, tzn. v rozmezí 2,5 až 15,2 mm a více, s výhodou pak vlákna délky od 3,8 do 7,6 mm.

Pro účely vynálezu se hodí vlákenná jehlovaná rouna vysoké, střední i nízké měrné hmotnosti, maximálně do hodnoty $0,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Tato vysoce hmotnostní rouna jsou zpravidla vyráběna z vlny. Pokud se použije syntetických vláken pro přípravu rouna, dosahuje měrná hmotnost hodnoty do $0,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Pro účely vynálezu je výhodná měrná hmotnost jehlovaných roun v rozsahu $0,08$ až $0,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Tloušťka rouna se může pohybovat do 12,7 mm, s výhodou v rozmezí 3,0 až 10,0 mm, nejméně však 0,8 milimetrů. Na rozdíl od poměrně volně pojených, řídkce jehlovaných roun, která mají jen malou, případně žádnou soudržnost, se kromě toho rouna určená k provádění způsobu podle vynálezu vyznačují, díky vhod-

ného jehlování, vysokou kompaktností či koherencí.

Polymerní pryskyřice vhodné pro účely vynálezu jsou s výhodou typu, který je rozpustný, dispergovatelný nebo emulgovatelný ve vodě, a který je schopen následně koagulace z vodního systému pomocí ionogenního koagulantu.

Polymer, kterému se dává přednost, je polymer připravený synteticky z akrylových monomerů jako např. alkyakryláty a methakryláty, akrylonitril, methakrylonitril a jiné dobře známé akrylové monomery. Tyto akrylové monomery lze polymerizovat emulzní polymerizací tak, že vytvoří latex, nebo jinými polymerizačními reakcemi volných radikálů, a následnou solubilizací a emulgováním ve vodě. Emulzifikační nebo solubilizační systém musí být takového druhu, že uvede-li se emulze do styku s koncentrovanou kyselinou nebo zásadou, polymer koaguluje z vodního systému a stává se v podstatě nerozpustný.

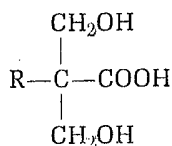
Nejvýhodněji se k tomuto účelu používá emulgovaných a ve vodě dispergovaných polyuretanů. Emulgované polyuretany popsané například v US pat. spisu č. 2 968 575 jsou připraveny a dispergovány ve vodě pomocí detergentů za spolupůsobení značných smykových sil. Při tvorbě těchto polyuretanových emulzí musí být emulgátor nebo detergent ionogenní povahy, takže ion přidáný do vodního systému vyvolá koagulaci polymeru. Nejúčinnější polyuretany pro účely vynálezu jsou polyuretany označované v oboru jako ve vodě iontově dispergovatelné.

Pro získání ionogenních vodních polyuretanových disperzí je nutno s výhodou připravit polymery obsahující volné skupiny kyselin, s výhodou karboxylových, které jsou kovalentně vázány na základní řetězec polymeru. Neutralizací těchto karboxylových skupin aminem, s výhodou ve vodě rozpustným monoaminem, je umožněna zředitelnost vodou. Výběru sloučeniny s přítomností karboxylové skupiny je nutno věnovat náležitou péči, neboť isokyanáty, které představují nezbytnou složku jakéhokoliv polyuretanového systému, reagují obecně s karboxylovými skupinami. Jak je však uvedeno v US pat. spisu č. 3 412 054, reagují karboxylové kyseliny substituované 2,2-hydroxymethylem s organickými polyisokyanáty bez znatelné reakce mezi kyselinou a isokyanátovými skupinami díky stearové inhibici karboxylu sousedícími alkylovými skupinami. Takto lze získat polymer s obsahem karboxylových skupin, které jsou neutralizovány terciárním monoaminem, čímž vzniká kvartérní amoniová sůl a v důsledku toho i zředitelnost vodou.

Vhodné karboxylové kyseliny, s výhodou stearově inhibované karboxylové kyseliny, jsou dobře známé a snadno dostupné. Tak například je lze připravit z aldehydu, který obsahuje alespoň dva vodíky v alfa-poloze,

které reagují za přítomnosti báze se dvěma ekvivalenty formaldehydu na 2,2-hydroxymethylaldehyd.

Tento aldehyd se potom okyslíčí na kyselinu postupem, který je v oboru znám. Takové kyseliny mají strukturní vzorec



kde R znamená vodík nebo alkyl s obsahem až do 20, s výhodou do 8 atomů uhlíku. Výhodná je pro tento účel kyselina 2,2-di-(hydroxymethyl)-propionová. Polymery s navázanými karboxylovými skupinami jsou označovány jako anionaktivní polyuretanové polymery.

Alternativně lze získat podle vynálezu zředitelnost vodou použitím kationaktivního polyuretanu a navázanými aminovými skupinami. Podobné kationaktivní polyuretany jsou popsány v US pat. spise č. 4 066 591, a to zejména v příkladu 17. V souvislosti s předloženým vynálezem se dává přednost anionaktivnímu polyuretanu.

Příprava polyuretanů vhodných k realizaci vynálezu zahrnuje zejména reakci di- nebo polyisokyanátů se sloučeninami s mnohonásobně reaktivními vodíky, které se hodí pro přípravu polyuretanů. Takové diisokyanáty a sloučeniny s reaktivním vodíkem jsou podrobně popsány v US pat. spisech č. 3 412 034 a 4 046 729. Mimoto jsou v těchto spisech popsány na příkladech způsoby přípravy těchto polyuretanů. Podle vynálezu lze k přípravě polymeru použít aromatické, alifatické a cykloalifatické diisokyanáty nebo jejich směsi. Z těchto diisokyanátů lze například uvést

tolylen-2,4-diisokyanát,
tolylen-2,6-diisokyanát,
metafenylendiisokyanát,
difenylen-4,4'-diisokyanát,
methylen-bis(4-fenylisokyanát),
4-chlor-1,3-fenylendiisokyanát,
naftylen-1,5-diisokyanát,
tetramethylen-1,4-diisokyanát,
hexamethylen-1,6-diisokyanát,
dekamethylen-1,10-diisokyanát,
cyklohexylen-1,4-diisokyanát,
methylen-bis(4-cyklohexylisokyanát),
tetrahydronaftylendiisokyanát,
isoforondiisokyanát a tak podobně.

Pro praktické využití vynálezu se nejvíce osvědčují arylenové a cykloalifatické diisokyanáty.

Arylendiisokyanáty lze charakterizovat tím, že jejich isokyanátová skupina je vázána na aromatické jádro. Nejvýhodnější isokyanáty jsou 2,4- a 2,6-isomery tolylendiisokyanátu a jejich směsi, a to pro svou snadnou dostupnost a reaktivitu. Dále jsou pro realizaci vy-

nálezu velmi výhodné cykloalifatické diisokyanáty, zejména 4,4-methylen-bis(cyklohexylisokyanát) a isoforondiisokyanát.

Výběr aromatických nebo alifatických diisokyanátů je diktován finálním účelem použití příslušného materiálu. Jak je v oboru známo, lze aromatické isokyanáty použít všude tam, kde konečný výrobek není vystaven nadměrně ultrafialovému záření, které způsobuje žloutnutí těchto polymerních systémů. Naopak zase jsou alifatické diisokyanáty nejvýhodnější pro venkovní aplikace, neboť jejich sklon k žloutnutí při vystavení ultrafialovému záření je menší. I když tento zásadní rozdíl lze brát jako kritérium při volbě příslušného isokyanátu, lze aromatické diisokyanáty dále stabilizovat pomocí známých stabilizátorů proti účinkům ultrafialového záření za účelem zlepšit finální vlastnosti polyuretanem impregnovaného plošného útvaru. Mimoto lze přidat antioxidanty v množství, které je oboru známo, čímž se opětlepší vlastnosti konečného výrobku. Typické antioxidanty pro tento účely jsou thioétery a fenolické antioxidanty jako 4,4'-butylidin-bis-metakresol a 2,6-diterc.butyl-p-kresol.

Isokyanát reaguje se sloučeninami obsahujícími mnohonásobně reaktivní vodík jako jsou dioly, diaminy nebo trioly. V případě diolů nebo triolů jsou typickými reprezentanty buď polyalkylenétery, nebo polyesterové polyoly. Polyalkylenéter polyol je vhodný polymer s obsahem aktivního vodíku pro tvorbu polyuretanu. Nejvhodnější polyglykoly mají molekulovou hmotnost 50 až 10 000, přičemž pro účely vynálezu je vůbec nejvhodnější molekulová hmotnost v rozmezí od 400 do 7 000. Polyéterglykoly zlepšují dále ohebnost úměrně s růstem své molekulové hmotnosti.

Jako nikterak omezující příklady polyéterglykolů mohou sloužit polyethylenéterglykol, polypropylenéterglykol, polytetramethylenéterglykol, polyoktamethylenéterglykol, polydekamethylenéterglykol, polydodekamethylenéterglykol a jejich směsi. Rovněž lze použít polyglykoly obsahující několik různých radikálů v molekulovém řetězci jako například sloučeninu $\text{HO}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, v níž n je celé číslo větší než 1.

Polyol může být také polyester s konečnou nebo navázanou skupinou OH, kterého lze použít buď místo, nebo v kombinaci s polyalkylenéterglykoly. Jako příklady těchto polyesterů lze jmenovat reaktivní kyseliny, estery nebo kyselé halogenidy s glykoly. Vhodné glykoly jsou polymethylenglykoly jako ethylen-, propylen-, tetramethylen- nebo dekamethylenglykol; dále substituované methylenglykoly jako 2,2-dimethyl-1,3-propandiol, cyklické glykoly jako cyklohexadiol a aromatické glykoly.

Obecně se dává přednost alifatickým glykolům pokud je požadována ohebnost. Tyto glykoly reagují s alifatickými, cykloali-

fatickými nebo aromatickými dikarboxylovými kyselinami nebo nižšími alkylétery nebo estery tvořícími deriváty, přičemž dochází k tvorbě nízkomolekulárních polymerů, jejichž bod tání je s výhodou nižší než asi 70 °C a jejichž molekulová hmotnost odpovídá hmotnosti polyalkylenéterglykolů. Kyseliny vhodné pro přípravu takových polyesterů jsou například kyselina ftalová, maleinová, jantarová, adipová, suberová (korková), tereftalová a hexahydroftalová, jakož i alkyl- a halogen- substituované deriváty těchto kyselin. Mimoto lze použít polykaprolaktamu zakončeného hydroxylovými skupinami.

Zvlášť vhodný je zesíťovaný polyuretanový systém popsáný v čl. patentovém spise číslo 212 711 (01. 10. 79) nazvané „Zesíťené polyuretanové disperze“ (autor Andrea Rusiello).

Pokud je zde použito termínu „ionogenní dispergátor“, je jím míněna ionizovatelná kyselina nebo báze schopná tvořit sůl se solubilizačním prostředkem. K těmto dispergátorům náleží aminy, s výhodou vodou rozpustné aminy jako triethylamin, tripropylamin, N-ethylpiperidin, stejně tak se hodí kyseliny, s výhodou kyselina octová, propionová, mléčná apod. Kyselinu nebo amin je nutno volit adekvátně k solubilizační skupině navázané na polymerní řetězec.

Žádoucí elastomerní charakter vyžaduje obecně asi 20 až 80 % hmot. polyolu s dlouhým řetězcem (tj. 700 až 2 000 ekv. hmot.) v polymeru. Stupeň dloužení a elasticity může kolísat v širokém rozmezí od výrobku k výrobku, neboť záleží na požadovaných vlastnostech finálního materiálu.

Příprava polyuretanů vhodných pro realizování vynálezu spočívá v tom, že polyol a diisokyanát v molárním přebytku se nechají reagovat, čímž vznikne polymer zakončený isokyanátem. Přestože vhodné reakční podmínky, reakční doby a teploty značně kolísají podle toho, jakého isokyanátu a polyolu se k reakci použije, jsou tyto variace v oboru dobře známé. Pracovníkům v oboru je známo, že reaktivita substancí vstupujících do reakce vyžaduje, aby reakční rychlost byla upravena s ohledem na nežádoucí vedlejší reakce vedoucí k degradaci barvy a molekulové hmotnosti. Za typickou lze považovat reakci prováděnou za stálého míchání při teplotě 50 až 120 °C po dobu jedné až čtyř hodin. Pro získání navázaných karboxylových skupin se nechá polymer zakončený isokyanátem reagovat s molárním nedostatkem dihydroxylové kyseliny po dobu jedné až čtyř hodin za teploty 50 až 120 °C, čímž vznikne prepolymer zakončený isokyanátem.

Doporučuje se přidat kyselinu, nejlépe ve formě roztoku, například v N-methyl-1,2-pyrrolidonu nebo N-N-dimethylformamidu. Množství rozpouštědla pro kyselinu nemá obvykle činit více než asi 5 % z celkové vsázky, aby se koncentrace organického roz-

pouštědla v polyuretanové kompozici omezila na minimum. Jakmile dikarboxylová kyselina vstoupí do polymerního řetězce, neutralizují se karboxylové skupiny aminem asi 20 minut při teplotě 58 až 75 °C, načež se prodloužení řetězce a disperze dosáhne přidáním vody za stálého míchání. Do vody lze přidat ve vodě rozpustný diamin ve funkci přídatného přípravku pro prodloužení řetězce.

Prodloužení řetězce zahrnuje reakci zbylých isokyanátových skupin s vodou, při níž se tvoří močovinné skupiny a dochází k další polymeraci polymerního materiálu, takže všechny isokyanátové skupiny jsou zreagovány následkem přidání značného stechiometrického přebytku vody. Je třeba si totiž uvědomit, že polyuretany podle vynálezu jsou termoplastické povahy, což znamená, že je nelze po vytvoření dále tvrdit bez přídatného tvrdidla. Při tvorbě kompozitního plošného útvaru se s výhodou žádné takové tvrdidlo nepřidává.

Pro dispergování polyuretanu na koncentraci asi 10 až 40 % hmot. pevného podílu a na viskozitu v rozmezí 10 až 1 000 mPa s je nutno přidat dostatečné množství vody. Viskozitu lze upravit podle daných podmínek impregnace pomocí vhodné disperzní kompozice, což je vesměs určováno žádanými vlastnostmi finálního výrobku. Je třeba zdůraznit, že pro dosažení stability disperzí není nutno použít nějakých emulgátorů nebo záhustek.

Pracovníkům v oboru jsou známy způsoby, jak modifikovat primární polyuretanovou disperzi se zřetelem ke konečnému účelu použití, například přidáním barviv, slučitelných disperzí vinylových polymerů, ultrafialových filtračních přísad, antioxidačních stabilizátorů.

Disperze připravené podle vynálezu lze charakterizovat určováním netěkavého podílu, velikosti částic, viskozity a mechanických vlastností na pruzích lité fólie.

Hodnota koncentrace při provádění způsobu podle vynálezu v praxi se řídí požadovaným procentním podílem kompozice přídaným do jehlovaneho rouna.

Viskozita disperze se pohybuje obvykle v rozmezí 10 až 1 000 mPa s. Nízká viskozita — vzhledem k viskozitě totožných polymerů při stejné hodnotě pevného podílu v roztocích polymeru v organickém rozpouštědle — napomáhá rychlé a dokonalé penetraci vodné disperze a následné penetraci koagulantu. Naproti tomu vykazují používané polyuretanové roztoky obvykle viskozitu několika tisíc, často až 50 000 mPa s při koncentracích 20 až 30 %.

Vlákněné rouno má být impregnováno polymery v množství od 70 do 400 % hmot., počítáno z hmotnosti rouna.

Výhodný rozsah je 200 až 300 % hmot.

Koagulace se provádí tím, že se impregnovaný substrát uvede do styku s vodným

roztokem ionogenního média určeného k nahrazení solubilizačního iontu. Teoreticky — i když vynález není na této teorii založen — je v případě anionicky solubilizovaného polymeru amin, který neutralizuje polyuretan s obsahem karboxylu, nahrazen iontem vodíku, který opět revertuje anionaktivní karboxyl a tím vrací polymer do původního „neředitelného“ stavu. To způsobuje koagulaci polymeru uvnitř struktury substrátu.

V případě anionaktivního polymeru je vhodným ionogenním koagulantem vodný roztok kyseliny octové v koncentraci od 0,5 do 75 %, kterému se dává přednost před roztoky silnějších kyselin pro poměrně snadnou manipulaci, nízký korozní potenciál a možnost likvidace.

„Vysolování“ za účelem koagulace přidávkou neutrální soli je sice proveditelné, avšak nepoužívá se vzhledem k nutnosti značného množství soli, k požadavku asi desetinásobné koncentrace kyseliny a k problémům spojeným se znečištěním výrobku.

Při impregnování jehelného rouna polymerní pryskyřicí výše uvedeného typu se rouno ponoří do vodné iontové emulze nebo disperze, jejíž hodnota koncentrace stačí k přijetí nejméně 70 % hmot. lázně, počítáno z hmotnosti rouna. Bezprostředně před ponořením do vodné emulze nebo disperze má být rouno stlačeno za účelem odstranění vzduchu, čímž se dosáhne dokonalé impregnace. Rouno impregnované vodnou disperzí nebo emulzí se nechá projít mezi stíracími válci nebo podobným zařízením, čímž se odstraní přebytek disperze nebo emulze na povrchu impregnovaného rouna.

Nato se rouno ponoří do lázně obsahující iont opačného náboje, čímž se dosáhne koagulace pomocí materiálu s obsahem tohoto opačného iontu, který difunduje rounem a vyvolá koagulaci pryskyřice ve vláknité struktuře. Po koagulaci se rouno vyždímá za účelem odstranění přebytku vody a usuší, takže vznikne impregnovaný plošný útvar.

Tento proces představuje další zdokonalení postupu popsaného v US pat. spisu č. 4 171 391 a jeho účelem je dosáhnout specifických výrobků. Rozdíly mezi oběma postupy spočívají v tom, že podle předloženého vynálezu je rouno dokonale nasyceno vodnou disperzí nebo emulzí, což znamená, že po přijetí alespoň 70 % hmot. polymerní pryskyřice (počítáno z hmotnosti rouna) neobsahuje rouno prakticky žádný vzduch. Se zřetelem k těmto rozdílům je získána nová struktura rouna, které má stejnou měrnou hmotnost v celé hmotě a jehož objemová hmotnost je menší než skutečná měrná hmotnost plošného útvaru.

Po vytvoření impregnovaného plošného útvaru vyvolá se v něm hmotnostní gradient nutný pro účely výroby materiálu, který má nahradit přírodní kůži. Při vytváře-

ní náhražky kůže je jako impregnačních prostředků pro plošný útvar použito s výhodou polymerů, které ve formě částic jsou schopné vzájemné fúze, jsou-li vystaveny teplotu a tlaku. Normálně jsou tyto polymery termoplastické; nicméně lze rovněž použít některých zesíťovaných polymerů schopných koalescence. V praxi se ukázalo, že polyuretany popsané v československém patentovém spise číslo 212 711 [2. října 1978 Andrea Russiello], jsou zvláště vhodné pro realizaci tohoto vynálezu pro svou schopnost vyvolávat požadovaný hmotnostní gradient v tloušťce materiálu.

Charakteristické znaky náhražky kůže podle vynálezu jsou především fyzikální povahy, neboť v materiálu je vyvolán hmotnostní gradient od jedné strany směrem k druhé straně plošného útvaru. Tento gradient je s výhodou stejnoměrný. Jedna plocha impregnovaného vláknitého materiálu představuje lící vrstvu, u níž skutečná měrná hmotnost je rovna objemové hmotnosti.

Tato lící vrstva imituje věrně lící vrstvu přírodní kůže. Na druhé straně plošného útvaru vzniká plocha, která představuje štípenkovou vrstvu, jejíž objemová hmotnost je menší než skutečná měrná hmotnost, přičemž materiál jako celek vykazuje stejnoměrný hmotnostní gradient. Štípenková vrstva je poněkud vláknitého charakteru a napodobuje štípenkovou vrstvu přírodní kůže.

Polymer je přítomen v náhražce kůže v množství nejméně 70 % počítáno z hmotnosti vláknité hmoty.

V typických případech dosahuje štípenková vrstva přibližně 75 % měrné hmotnosti lící vrstvy, čímž je dosahováno pórovité lící vrstvy imitující lící vrstvu přírodní kůže. Přitom se rozumí, že polymer je stejnoměrně rozložen v celé vláknité hmotě takovým způsobem, že poměr vlákna k polymeru je v celém objemu uniformní.

Plošný útvar nahrazující kůži je vyráběn zpracováním impregnovaného vláknitého materiálu, s výhodou netkaného plošného vláknitého útvaru, jak bylo nahoře popsáno.

Jako impregnační prostředek je nejvhodnější některý z polymerů popsaných ve výše zmíněném československém patentovém spise.

Podle jednoho způsobu zpracování impregnovaného netkaného vláknitého plošného útvaru na náhražku kůže se tento útvar vloží do lisu a vystaví se oboustranně teplu a tlaku. Toto teplo a tlak stačí k vyvolání fáze částic polymeru v impregnačním prostředku na povrchu materiálu, avšak jsou nedostatečné k úplnému propojení polymeru uvnitř plošného útvaru. Tento proces vyvolá tvorbu hmotnostního gradientu postupujícího zvnitřku netkaného plošného útvaru k jeho oběma povrchům. Výsledné rozměry (tzn. tloušťku) vyhrátého a vyliso-

vaného plošného útvaru lze regulovat velikostí tlaku působícího při tomto procesu nebo vložением zarážecích elementů mezi desky listu, případně použitím lisu s neproměnným tlakem.

Dále lze použít lisu s deskami s reliéfním vzorem, čímž se dosahuje specifické povrchové úpravy plošného útvaru. Po vylisování se materiál uprostřed tloušťky rozštěpí, takže jsou získány dva plošné útvary, z nichž každý vykazuje lícni i štípenkovou vrstvu.

Podle jiného způsobu výroby náhražky kůže podle vynálezu se výše popsaný impregnovaný netkaný výchozí materiál vloží do lisu, který má pouze jednu vyhřívanou desku, čímž se vytvoří lícni vrstva, zatímco druhá strana materiálu je ve styku s chladnou deskou, takže vytvoří štípenkovou vrstvu.

Další způsob výroby náhražky kůže podle vynálezu záleží v tom, že dva kusy nahoře popsaného impregnovaného netkaného výchozího materiálu se položí na sebe a vystaví se v lisu působení tepla a tlaku, které jsou postačující k propojení částic polymeru v impregnačním přípravku na povrchu obou kusů přivráceném k vyhřívaným deskám lisu. Po vylisování se jednotlivé kusy opět od sebe oddělí, čímž se získají dva plošné útvary nahrazující přírodní kůži.

Takto vyrobená náhražka kůže může být potom leštěna, povlékána nebo dále zpracovávána podle známé technologie povrchové úpravy kůže.

Podle opět jiného způsobu lze lícni vrstvu vytvořit na pásce impregnovaného netkaného výchozího materiálu, odvíjených ze svitků tím, že se vedou mezi dvojicí kalandrovacích válců. Jeden z nich je s výhodou kovový hladký nebo reliéfním vzorem opatřený válec, vyhřátý na teplotu 149 až 205 °C, zatímco druhý má povlak z měkkého poddajného materiálu, například kaučuku. Lícni vrstva vzniká na povrchu pásu přivráceném ke kovovému válci. Pro účel vynálezu vhodný kalandrovací proces se provádí obvykle za tlaku přibližně 5 až 15 tun na jeden metr šíře pásu procházejícího mezi válci. Kalandrování lze usnadnit tím, že se pás před operací navlhčí vodou v množství asi 50 až 100 % hmot.

Struktura impregnovaného plošného útvaru a náhražky kůže je názorněji zobrazena na připojeném výkrese, na kterém je půdorysný pohled na plošný útvar vyrobený podle dále uvedeného příkladu 1, před rozštěpením.

Na obr. je znázorněn pryskyřičí impregnovaný plošný útvar 10 vyrobený podle příkladu 1.

Plošný útvar 10 vykazuje horní plochu a spodní plochu. Uvnitř útvaru 10 je značný podíl nepovlečených vláken, dále aglomerace pryskyřice, prázdné prostory a vlákna povlečená pryskyřičí. Struktura a v důsledku toho i objemová hmotnost plošného

útvaru 10 je v podstatě stejnoměrná v celé tloušťce materiálu, přestože jeho struktura v mikroskopickém měřítku je nehomogenní.

Následující příklady ilustrují několik příkladných provedení výrobků podle vynálezu, jakož i způsobů jejich přípravy.

Příklad 1

Tepelně fixované jehlované rouno o plošné hmotnosti 1200 g.m⁻² sestávající z polyesterových, polypropylenových a viskózních vláken, jehož tloušťka činidla 7,62 mm při objemové hmotnosti 0,16 g.cm⁻³, bylo ponořeno do polyuretanu připraveného podle příkladu 3 shora uvedeného československého patentového spisu číslo 212711 (Andrea Russiello). Polymerní disperze obsahovala 22 % pevného podílu a představovala 120 % z hmotnosti rouna. Rouno bylo ponořeno do polyuretanové disperze na 10 minut při teplotě místnosti, přičemž veškerý v něm obsažený vzduch byl vypuzen a rouno bylo úplně impregnováno. Povrch rouna byl otřen po obou stranách rovnou stěrkou, aby se odstranila přebytečná vodná disperze, načež bylo ponořeno na 10 minut při teplotě místnosti do lázně 10% kyseliny octové. Tímto ponořením do kyseliny polyuretan úplně zkoaguloval ve vlákně strukturu. Přebytek kyseliny octové byl z rouna vyprán a impregnované rouno vyždímáno za účelem odstranění přebytečné vody. Pryskyřičí impregnované rouno bylo rozštěpnuto na tloušťku na čtyři vrstvy a každá z nich byla potom sušena při teplotě 149 až 177 °C v sušárně se vzduchovou cirkulací, takže vznikly čtyři plošné útvary, každý o měrné hmotnosti 0,41 g.cm⁻³.

Příklad 2

Byl opakován postup popsaný v příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo použito rouno ze 100% polyesterových vláken o měrné hmotnosti 0,13 g.cm⁻³ a tloušťky 5,1 mm, které bylo impregnováno disperzí z příkladu 1 s 22 % pevného podílu. Výsledný impregnovaný plošný útvar vykazoval v celém objemu stejnoměrnou hmotnost, vysokou soudržnost a objemovou hmotnost 0,38 g.cm⁻³.

Příklad 3

Byl opakován postup popsaný v příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo použito jehlované rouno ze 100% polyesterových vláken tloušťky 5,6 mm a objemové hmotnosti 0,23 g.cm⁻³, které bylo impregnováno disperzí s 32 % pevného podílu za účelem vytvořit pryskyřičí impregnovaný vlákně plošný útvar objemové hmotnosti 0,56 g.cm⁻³. Produkt připravený podle příkladu 3 byl použit jako lešticí pomůcka. Byl houževnatý, vykazoval vysokou pevnost v trhu, pod-

dajnost a tvarovou návratnost po zmačkání.

Způsob výroby a produkt vyrobený podle vynálezu poskytují impregnovaný vlákněný plošný útvar vysoké soudržnosti, který je použitelný jako produkt sám o sobě nebo pro výrobu dalších produktů. Impregnovaný vlákněný plošný útvar může být dále leštěn, čímž se mu dodá žádaná povrchová úprava.

Příklad 4

Dvě 1,3 mm tlusté vrstvy vzniklé rozšířením netkaného impregnovaného plošného útvaru připraveného podle příkladu 1 byly položeny na sebe, vloženy mezi desky lisu vyhřáté na 149 °C a vystaveny 30 sekund

tlaku 3,52 MPa. Obě vrstvy byly potom opět od sebe odloupnuty, čímž byly získány dvě vrstvy nahrazující přírodní kůži.

Plochy obou plošných útvarů, které byly předtím ve styku s horkými deskami lisu, odpovídaly lícni vrstvě náhražky kůže. U obou vnitřních ploch obou útvarů byl zachován vláknitý charakter, který odpovídal povrchu nelisovaných útvarů. Mikroskopickým pozorováním bylo zjištěno, že tento kůži nahrazující materiál vykazoval gradient hustoty, příp. hmotnosti od lícni k štípenkové ploše.

Tato náhražka kůže může být dodatečně zpracována dalšími polymery známými způsoby pro získání požadované povrchové úpravy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vlákenný plošný útvar impregnovaný pryskyřicí o měrné hmotnosti 0,4 až 0,75 g . cm⁻³, sestávající z jehlovaného vlákněného rouna o objemové hmotnosti nejvýše 0,5 g . cm⁻³ a o tloušťce alespoň 0,75 mm z netavitelných vláken, rovnoměrně impregnovaného ve vodě dispergovatelnou pryskyřicí, vyznačený tím, že jehlované vlákněné rouno je impregnováno hmotnostně 70 až 400 % polymerní pryskyřice, vztaženo na hmotnost jehlovaného vlákněného rouna, přičemž hustota jehlovaného vlákněného rouna je rovnoměrná, jeho objemová hmotnost je menší než měrná hmotnost, útvar je porézní a impregnované vlákněné rouno obsahuje vlákna polymerní pryskyřicí povlečená i nepovlečená.

2. Vlákenný plošný útvar podle bodu 1, vyznačený tím, že jehlované vlákněné rouno obsahuje hmotnostně 200 až 300 % polyurethanu, vztaženo na hmotnost jehlovaného vlákněného rouna.

3. Způsob výroby vlákněného plošného útvaru podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se jehlované vlákněné rouno dokonale nasytí vodnou disperzí nebo emulzí polymerní pryskyřice, uvádí se do styku koagulačním činidlem a po koagulaci pryskyřice se usuší.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se vlákněné jehlované rouno napouští vodnou disperzí nebo emulzí obsahující hmotnostně 5 až 60 % pevné polymerní pryskyřice.

241488

