ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226411
(11) (B2)

(51) Int. Cl.[3]
D 06 N 3/06

(22) Přihlášeno 21 05 80
(21) (PV 3552-80)

(40) Zveřejněno **29 07 83**

(45) Vydáno 15 05 86

(72)
Autor vynálezu
LÓRÁNT IVÁN dr., CSERNYÁNSZKY IMRE, MURLASITS GYULA dr., BUDAPEŠŤ, RUSZNYÁK REZSŐ, SZABÓ PAULA, GYÖR (MLR)

(73)
Majitel patentu
BŐR-, MÜBŐR-ÉS CIPŐIPARI KUTATÓ INTÉZET, BUDAPEŠŤ, GRABOPLAST GYŐRI PAMUTSZÖVŐ-ÉS MÜBŐRGYÁR, GYŐR (MLR)

(54) Způsob výroby koženkových listových materiálů propustných pro vodní páru

1

Vynález se týká způsobu výroby koženkového listového materiálu propustného pro vodní páru s vysokou odolností proti oděru a proti otěru a s vysokou stálostí proti působení vody, popřípadě s nepropustností pro vodu a také s vysokou odolností proti mechanickému namáhání, vhodného zvláště pro obuvnický průmysl.

Jak známo, vzrostl značně význam použití koženky vyvinuté jakožto náhrada kůže částečně k uspokojení zvýšených požadavků a částečně v souvislosti s ostatními tendencemi růstu a vývoje.

Je také známo, že při použití koženky, zvláště v obuvnickém průmyslu, způsobuje značné problémy nedostatečná propustnost koženky pro vodní páru.

Kromě toho je známo, že klíčovou otázkou postupů a technologií vyvinutých k náhradě přírodní kůže pro výrobu koženky je zajištění propustnosti pro vodní páru hotového produktu. Se zřetelem na to, že v případě koženky používané v obuvnickém průmyslu se požadavky především zaměřpjí na dobrou propustnost pro vodní páru a na dobrý příjem vodní páry, zaměřuje se také výzkum technologie a průmyslu koženky z velké části na zlepšení obou těchto vlastností.

Kromě toho je známo, že schopnost propouštět vodní páru koženky je v zásadě dána výstavbou povrstvení popřípadě krycí vrstvy, to znamená systémem krycího filmu a upravovacího filmu, jelikož používaný nosič, například tkaný nebo stávkovaný nosič nebo netkaný nosič ve formě rouna, má dobré vlastnosti se zřetelem na propouštění vodní páry.

2

Jsou známy četné filmotvorné materiály použitelné v průmyslu koženky, většinou se však používá polyurethanu a polyvinylchloridu.

Výzkumy, prováděné ke zvýšení propustnosti pro vodní páru svrškových materiálů nebo materiálů s listovkovým vzorem vedly zavedením provozních technik a technologií vodné koagulace polyurethanů v technologii popřípadě v průmyslu koženky k významnému výsledku; tak se na mnoha místech započalo s výrobou povrstvených tak zvaných syntetických svrškových usní s porézními polyurethanovými filmy, vyrobených koagulačním způsobem.

Propustnost pro vodní páru těchto materiálů je ve srovnání s hodnotami dříve vyrobených svrškových koženek považována za lepší; tyto materiály se však v důsledku komplikovaného výrobního postupu a technologie a v důsledku hospodárnosti nemohly rozšířit a na mnoha místech byla jejich výroba dokonce zastavena.

Použití polyvinylchloridu jakožto filmotvorného materiálu v technologii a v průmyslu má již velkou minulost a je velmi rozšířeno, jelikož zpracování polyvinylchloridu není technologicky složité. Z hlediska obuvnických svršových materiálů se však při zlepšování propustnosti pro vodní páru dosáhlo pouze dílčích výsledků, a proto je použití těchto materiálů omezené.

Propustnost pro vodní páru syntetické podšívkové usně s polyvinylchloridovým krycím filmem se může zajistit poměrně jednoduchým způsobem nebo technologií; požadavky na tyto materiály, například se zřetelem na odolnost při trvalém ohýbání a se zřetelem na fyzikálně mechanické vlastnosti, jsou podstatně menší než na svršový materiál pro obuvnický průmysl.

Je poměrně dost postupů pro výrobu polyvinylchloridových filmů splňujících obecné požadavky a s nimi související průchodnou porózitu polyvinylchloridových filmů, zajišťující propustnost pro vodní páru, přičemž tyto postupy jsou určeny pro výrobu a průmysl koženky, avšak při výrobě svršových koženek je použitelných poměrně málo postupů. Takovým postupem je vytváření děr popřípadě perforace (Foot Wear News, **30**, /1975/, str. 15), což je nejstarší způsob k zajištění odpovídající propustnosti, přičemž se tohoto způsobu ještě dnes technicky, popřípadě technologicky využívá. Tento způsob má však ten nedostatek, že se na kanály při výrobě vytvořené, v průběhu používání mohou uzavřít nebo v důsledku způsobu výroby nebo technologie výroby nemá hotový produkt odpovídající odolnost proti vodě popřípadě odpovídající nepropustnost pro vodu; to jsou však vlastnosti, které jsou pro obuvnický svršový materiál důležité.

Je také známo vyrábět porézní materiály slinováním polyvinylchloridových prášků. Takové materiály mají sice dobrou propustnost pro vodní páru, jejich jednotlivé fyzikálně mechanické vlastnosti, hlavně jejich odolnost proti opakovanému ohýbání, jsou však neuspokojující a pro tyto větší požadavky je technika popřípadě technologie slinováním pro výrobu umělého svršového materiálu méně použitelná (Kalosnyikov, V. G., Hrustoleva, I. M. Kozsevenno, Obuvnaja Promyslennoszty **20** /1978/ str. 57 až 59).

Další způsob je založen na použití polyvinylchloridových plastisolů se vmíchanými jemně dispergovanými solemi, které jsou vymytelné při technologických stupních následujících po gelování, čímž se vytváří poměrně dobrý a příznivý systém kanálů zajišťujících propustnost pro vodní páru (německý patentový spis číslo 883 805 a DE vyložená přihláška vynálezu číslo 1 111 375 a německý patentový spis číslo 1 444 154).

Dále jsou známy chemické a mechanické způsoby nadouvání, které jsou základními a nejdůležitějšími a také ve výrobě koženky široce používanými způsoby dosahování porózity polyvinylchloridu. V případě chemického nadouvání (Schmidt P. a Polte A., Kunststoffe **57**, /1967/ str. 25 až 31, Visnovsky British Plastics **43** /1970/, str. 90 až 93 a 109 až 112 a SPE Journal **28** /1972/, str. 46 až 48) může být gelovaný pěnový materiál v závislosti na volbě polyvinylchloridového změkčovadla systému a nadouvacího prostředku převážně s otevřenými nebo převážně s uzavřenými póry nebo se smíšenou strukturou pórů. Pokud dochází k rozkladu nadouvacího prostředku popřípadě k vývoji plynů při teplotě vyšší, než je teplota gelování, vytváří se uzavřená struktura buněk, která nemá prakticky žádnou propustnost pro vodní páru. Tato výrobní technika a technologie je použitelná při výrobě svršových usní s dosavadním polyvinylchloridovým povrstvením, při které se na pěnové vrstvě s uzavřenými póry vytváří kompaktní, popřípadě masívní polyvinylchloridová vrstva, která zajišťuje odpovídající fyzikálně mechanické vlastnosti a odpovídající estetický vzhled.

Použitím nadouvadel, rozkládajících se při teplotě nižší, než je gelovací teplota, se může vytvářet otevřená struktura pórů; takto vyrobené produkty mají však četné makropóry na svém povrchu, které zhoršují estetický vzhled a současně neumožňují zajištění dobré propustnosti pro vodní páru a dobrou odolnost proti působení vody, popřípadě těsnost proti pronikání vody a kromě toho je také jejich odolnost proti trvalému ohýbání neuspokojivá.

Dalším nedostatkem chemického nadouvání je skutečnost, že jsou velmi citlivé proti místním nerovnoměrnostem teploty gelovacího tunelu, protože v důsledku tepelných rozdílů může docházet k významným výkyvům tloušťky filmu.

Dalším důležitým postupem vytváření porózity polyvinylchloridu je mechanické nadouvání. Vysokotlaký postup a technologie (elastomerný způsob, Dennisův způsob a způsob Trovipor) se při výrobě koženky nepoužívá, protože na rozdíl od mechanického způsobu bez použití tlaku, který je vhodný pro výrobu struktur s otevřenými póry, je použitelný především pro výrobu tlustých vrstev. [Sprague Gr. Rubber and Plastics **34** (1955), str. 415, Chemical Engineering **63** (1956), str. 122, 124 a 126, Modern Plastics **34** (1957), str. 117 až 118 a 212 až 213 a Kunststoffe **55** (1965) str. 717 až 723.]

Mechanické nadouvání bez použití tlaku je založeno na tom, že se do plastisolu obsahujícího vhodně zvolené povrchově aktivní činidlo (stabilizátor pěny) disperguje vzduch nebo popřípadě kyslík, načež se plastisolová pěna vhodným způsobem rozetře nebo nanese a takto získaný film se geluje. Se zřetelem na to, že nadouvání probíhá při nižší teplotě než gelování, má vytvořená struktura téměř 100 % otevřených pórů; místní tepelné rozdíly gelovacího tunelu nezpůsobují žádné rozdíly tloušťky. Pro tyto přednosti uvedeného způsobu a technologie je me-

chanické nadouvání pro výrobu a průmysl koženky velmi atraktivní [Acton J., Debal F. Kunststoffe **62** (1972), str. 547 až 557, Schaum Kunststoffe (1976), str. 344 až 352 a německý patentový spis číslo 2 310 017 a 2 437 158].

Pro strukturu s otevřenými póry s dobrou propustností pro vodní páru jsou fyzikálně mechanické vlastnosti filmu dost špatné, a proto se při známém postupu na polyvinylový film nanese vrstva hlavně z polyurethanu, která zajišťuje sice většinou odpovídající fyzikálně mechanické vlastnosti, pro svůj charakter však výrazně snižuje propustnost pro vodní páru, čímž se obor použití v obuvnickém průmyslu zužuje.

Úkolem vynálezu je za odstranění nedostatků známého stavu techniky vyvinout způsob výroby koženkového listového materiálu, který by měl při dobré propustnosti pro vodní páru na rozdíl od koženkového listového materiálu vyrobeného ze stavu techniky známými způsoby lepší mechanickou odolnost včetně dobré odolnosti při ohýbání a při trvalém ohýbání, včetně odolnosti proti otěru a odpovídající odolnosti proti vodě, popřípadě včetně nepropustnosti pro vodu a byl tak dobře vhodný pro oděvní účely a zvláště pro účely obuvnického průmyslu.

Uvedené požadavky jsou s překvapením splněny při způsobu podle vynálezu.

Způsob podle vynálezu je založen na překvapivém zjištění, že se mohou koženky splňující shora uvedené požadavky vyrábět tak, že se při mechanickém nadouvání nastaví objemová hmotnost plastisolové pěny na vyšší hodnotu než 0,4 až 0,5 g cm^{-3} a pak se vyloučí zhroucení pěny při gelování.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby koženkového listového materiálu propustného pro vodní páru, s vysokou odolností proti oděru a proti otěru a odolností proti vodě, popřípadě nepropustností pro vodu a s vysokými mechanickými vlastnostmi zvláště pro použití v obuvnickém průmyslu, mechanickým nadouváním polyvinylchloridové disperze v přítomnosti povrchově aktivních látek a silikonů, spojováním získaného filmu s nosičem a gelováním při zvýšené teplotě a konečnou úpravou, který je vyznačen tím, že se polyvinylchloridová pasta mechanicky nadouvá až do objemové hmotnosti filmu 0,55 až 0,85 g cm^{-3}, systém filmu a nosiče se geluje při teplotě 120 až 200 °C nejvýše po dobu 10 minut a konečná úprava se provádí roztokem polyurethanu nanášeným alespoň jednou v množství polyurethanu nejvýše 7 g m^{-2}, zvláště 3 g m^{-2}, přičemž se jednotlivé vrstvy konečné úpravy vždy usuší. Nanášení roztoku polyurethanu se provádí rozptýlením a/nebo rastrovým tiskem.

Mechanickým nadouváním podle vynálezu se vytvoří navzájem propojené póry, přičemž se gelování provádí až po vytvoření struktury s otevřenými póry.

S výhodou se mechanické nadouvání provádí tak, aby objemová hmotnost filmu byla 0,70 až 0,80 g cm^{-3} a především, aby se objemová hmotnost filmu nastavila na 0,75 g cm^{-3}.

Je také výhodné provádět gelování při teplotě 150 až 180 °C a především při teplotě 170 °C po dobu 2 až 6 minut a především po dobu 3 minut.

Při výhodném způsobu provedení vynálezu se jakožto filmotvorného materiálu používá ve změkčovadle dispergovaného polyvinylchloridu a/nebo kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu (plastisolu).

S výhodou se jakožto filmotvorného plastisolu používá plastisolu, do kterého se před nadouváním přidává 0,1 až 12 hmotnostních dílů silikonu, zvláště DC 1251 na vždy 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu a/nebo kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu. Silikon se účelně zapracovává vmícháním. Při tomto provedení způsobu podle vynálezu se dosahuje obzvláště dobrých vlastností pěny a zajišťuje se obzvláště dobrá odolnost proti působení vody, popřípadě nepropustnost pro vodu.

Podle jiného výhodného způsobu provedení vynálezu se nanáší nasypáním na povrch koženkového listového materiálu s otevřenými póry a/nebo rastrováním vrstva nejvýše 7 g m^{-2}, s výhodou 1 až 7 g m^{-2} a zvláště 3 g m^{-2} upravovacího materiálu, zvláště polyurethanového roztoku a po vrstvách se suší.

Pokusy ukazují, že nastavením objemové hmotnosti plastisolové pěny z polyvinylchloridu nebo z kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu na vyšší hodnoty než jsou běžné 0,4 až 0,5 g cm^{-3}, totiž na stanovených 0,55 až 0,85 g cm^{-3} u konženkového listového materiálu se zajišťují při dobré propustnosti pro vodní páru podstatně lepší fyzikálně mechanické vlastnosti. Se zřetelem na to se konečná úprava produktu musí provádět tak, aby se otevřený charakter povrchu podstatněji nesnižoval, aby tedy nebyla nepříznivě ovlivněna struktura zajišťující dobré hygienické vlastnosti. Konečná úprava je možná jednonásobným nebo několikanásobným nanesením rozptýlením a/nebo rastrováním válcem.

Jakožto polyvinylchloridového materiálu plastisolu se může s výhodou použít prášku emulzního polyvinylchloridu s hodnotou K 70 a polyvinylchloridových produktů vyrobených mikrosuspenzním způsobem.

Volba změkčovadla, popřípadě změkčovacího systému závisí především na vlastnostech požadovaných na hotovém produktu. Proto se při způsobu podle vynálezu mohou používat především ftaláty, sebakáty nebo azeláty, popřípadě polymerní změkčovadla v množství 50 až 100 hmotnostních dílů, s výhodou 60 až 70 hmotnostních dílů a obzvláště 70 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů polyvinylchloridu a/nebo kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu. Jakožto příklady takových změkčovadel se u-

vádějí di-n-oktylftalát, (benzyl)-(n-butyl)-ftalát, di-n-oktylsebakát a dioktylazelát.

Jakožto stabilizátorů proti působení světla a tepla se účelně může používat kapalných stabilizátorů na bázi komplexů baria, kadmia a zinku.

Při nadouvání polyvinylchloridových plastisolů a plastisolů na bázi kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu se jakožto povrchově aktivních materiálů používá účelně speciálních povrchově aktivních látek, kterými mohou být anionaktivní, kationaktivní a neionogenní produkty na silikonové bázi. Při způsobu podle vynálezu se dává přednost použití silikonů, protože se při jejich použití dosahuje na syntetických svrškových materiálech požadovaná odolnost proti působení vody, popřípadě nepropustnost pro vodu i u takových materiálů, které i po konečné úpravě mají na svém povrchu vrstvu s otevřenými póry, jejíž odolnost proti vodě, popřípadě nepropustnost pro vodu by sama o sobě nebyla uspokojující.

Polyvinylchloridové plastisoly, popřípadě plastisoly kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu se mohou vyrábět o sobě známým způsobem; k nadouvání potřebné povrchově aktivní činidlo se přidává účelně do hotové pasty za pomalého míchání.

K nadouvání plastisolu se účelně používá nadouvacího zařízení s kontinuálním provozem (například zařízení Eur-O-Matic, Oskes a Texakota, Amdes nadouvací zařízení), které zajišťuje v případě kontinuálního přivádění pasty a vzduchu dosahování požadované objemové hmotnosti a její dočasnou stálost. V případě vhodné volby systému změkčovadla polyvinylchloridu, popřípadě kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu a povrchově aktivního činidla se mohou vyrábět velmi jemné krémovité pěny, které se mohou bezprostředně nebo následně nanášet technikami roztírání na vhodný nosič.

Nařízením gelovací teploty a gelovací doby podle vynálezu se dosahuje toho, že se zřetelem na propouštění vodní páry výhodná struktura pěny zůstává zachována, to znamená, že film není nijak příliš tepelně zatěžován, přičemž by docházelo k povrchovému ztavení a k povrchovému zhroucení pěnového systému.

Konečná úprava produktu povrstveného polyvinylchloridem nebo kopolymerem vinylchloridu a vinylacetátu se může provádět polyurethanovým lakem z jedné nebo ze dvou složek v rozpouštědle nanášením rozptýlením nebo rastrováním za použití válce, přičemž se může provádět jedno nebo několik nanesení. V případě několikanásobného nanášení je sušení předchozí vrstvy nutné. Nanášené celkové množství závisí ve velké míře na vlastnostech používaného materiálu pro konečnou úpravu, přičemž obecně nepřesahuje hodnotu 15 g m^{-2}. Je podstatné, aby materiál pro konečnou úpravu nevytvářel na povrchu polyvinylchloridového filmu nebo filmu kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu uzavírací vrstvu, to znamená, aby dokonale nezakrýval póry na povrchu, protože v takovém případě by docházelo k silnému snížení propustnosti pro vodní páru.

Způsobem podle vynálezu je možná výroba svrškových koženek pro obuvnický průmysl, které mají propustnost pro vodní páru přes 1 mg $cm^{-2} . h^{-1}$ (při 20 stupních C), odolnost proti trvalému ohýbání podle Bally při 100 kC ne horší než stupeň „C" a většinou ne horší než stupeň „D", odolnost proti otěru alespoň stupně 3 a většinou alespoň stupně 4.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech praktického provedení.

Příklad 1

Za použití vinylchloridového homopolymeru a polyvinylchloridové pasty vyrobena formulace, jejíž složení je uvedeno v tabulce I:

TABULKA I

Složka	Obsah díly hmotnostní
Vinylchloridový homopolymer hodnota K = 70	100
Di-n-oktylftalát	52,5
(Benzyl)-(n-butyl)ftalát	17,5
Stabilizátor	2
Pigmentová pasta (2 díly hmotnostní pigmentu a 4 díly hmotnostní změkčovadla)	6
Silikonový stabilizátor pěny	6

Nadouvání polyvinylchloridové pasty se provádí v zařízení typu Eur-O-Matic Model T za následujících podmínek:

vstupní tlak vzduchu
6,86 . 10^5 Pa
tlak v systému
1,96 . 10^5 Pa
přívod vzduchu
14 l/h
přívod plastisolu
15 kg/h
frekvence otáček
400 min^{-1}
délka odváděcí trubice
4 m
průměr odváděcí trubice
1,77 cm
objemová hmotnost plastisolové pěny
0,55 g cm^3.

Plastisolová pěna se nanáší v tloušťce 0,4 mm na odlučovací papír jakožto na dočasný nosič roztíráním ocelovými proti sobě se otáčejícímu válci, načež se do filmu plastisolové pěny zaválcuje, popřípadě laminuje

latexem nitrilového kaučuku impregnovaný netkaný nosič o tloušťce 0,9 mm vlákenného složení 50 % hmotnostních polyamidu, 40 % hmotnostních polyesteru a 10 % hmotnostních viskózové střiže.

Gelování se provádí do dobu 3 minut při teplotě 170 °C, načež se produkt po průchodu přes chladicí válec oddělí od dočasného nosiče a navine se.

Takto získaný polyvinylchloridovým filmem s otevřenými póry povlečený produkt má tyto vlastnosti:

propustnost pro vodní páru
3,20 mg $cm^{-3} . h^{-1}$
mez pevnosti v ohybu podle Bally
při 100 kC
stupeň C
odolnost proti otěru
stupeň 3.

Na základě těchto vlastností se konstatuje, že při vynikající propustnosti pro vodu tohoto produktu s upravovacím filmem by se materiál velmi dobře hodil pro obuvnický svršková materiál pro různé části obuvi, avšak v důsledku odolnosti proti otěru, která není optimální v důsledku nastavení nejnižší možné objemové hmotnosti podle vynálezu se pro obuvnický svršková materiál nehodí.

Příklad 2

V příkladu 1 použitý polyvinylchloridový plastisol se nadouvá za těchto podmínek:

vstupní tlak vzduchu
$6,86 . 10^5$ Pa
tlak v systému
$1,96 . 10^6$ Pa
přívod vzduchu
7 l/h
přívod plastisolu
15 kg/h
frekvence otáček
400 min^{-1}
délka odváděcí trubice
4 m
průměr odváděcí trubice
1,77 cm
objemová hmotnost plastisolové pěny
0,75 g cm^{-3}.

Technické, popřípadě technologické parametry povrstvení a gelování byly stejné jako podle příkladu 1.

Vlastnosti takto vyrobeného produktu s polyvinylchloridovým povrstvovacím filmem s otevřenými póry jsou tyto:

propustnost pro vodní páru
1,90 mg $cm^{-3} h^{-1}$
mezpevnosti v ohybu podle Bally
při 100 kC
stupeň D
odolnosti proti otěru
stupeň 4.

Zvýšení objemové hmotnosti plastisolové pěny a tím povrstvovacího filmu sice sníží u produktu podle příkladu 1 propustnost pro vodní páru 3,20 mg $cm^{-3} h^{-1}$ na 1,90 mg $cm^{-3} h^{-1}$, avšak pevnost filmu charakterizující odolnost proti otěru se zlepší o 1 stupeň, což umožňuje použití materiálu opatřeného filmem konečné úpravy k nejrůznějším účelům v obuvnickém průmyslu.

Příklad 3

Za použití v příkladu 1 uvedeného vinylchloridového homopolymeru se vyrobí polyvinylchloridový plastisol složení uvedeného v tabulce II.

TABULKA II

Složka	Obsah díly hmotnostní
Vinylchloridový homopolymer hodnota K = 70	100
Di-n-oktylftalát	45
Stabilizátor	2
Pigmentová pasta (2 díly hmotnostní pigmentu, 4 díly hmotnostní změkčovadla)	6
Silikonový stabilizátor pěny	6
(Benzyl)-(n-butyl)ftalát	15

Nadouvání polyvinylchloridového plastisolu se provádí v zařízení typu Eur-O-Matic Model T za podmínek uvedených v příkladu 2.

Podmínky válcování a gelování jsou stejné jako je uvedeno v příkladu 1.

Takto vyrobený polyvinylchloridovým filmem s otevřenými póry povrstvený produkt má tyto vlastnosti:

propustnost pro vodní páru
1,85 mg $cm^{-3} . h^{-1}$
mez pevnosti v ohybu podle Bally
při 100 kC
stupeň D
odolnost proti otěru
stupeň 4.

Na základě těchto hodnot je materiál po konečné úpravě vynikajícím způsobem vhodný pro obuvnický průmysl.

Příklad 4

Za použití v příkladu 1 uvedeného vinylchloridového homopolymeru se vyrobí polyvinylchloridový plastisol složení uvedeného v tabulce III.

TABULKA III

Složka	Obsah díly hmotnostní
Vinylchloridový homopolymer hodnota K = 70	100
Di-n-oktylftalát	70
Stabilizátor	2
Pigmentová pasta (2 díly hmotnostní pigmentu a 4 díly hmotnostní změkčovadla)	6
Silikonový stabilizátor pěny	6

Nadouvání polyvinylchloridového plastisolu se provádí za podmínek uvedených v příkladu 2 a podmínky válcování a gelování jsou stejné jako je uvedeno v příkladu 1.

Takto vyrobený, polyvinylchloridovým filmem s otevřenými póry povrstvený produkt má tyto vlastnosti:

propustnost pro vodní páru
2,80 mg $cm^{-3} . h^{-1}$
mez pevnosti v ohybu podle Bally
při 100 kC
stupeň D
odolnost proti otěru
stupeň 4.

Na základě naměřených hodnot je produkt opatřený upravovavcím filmem vynikajícím způsobem vhodný jakožto obuvnický svršková materiál s dobrou propustností pro vodní páru.

Příklad 5

Provádí se konečná úprava podle příkladu 2 získaného, polyvinylchloridovým filmem s otevřenými póry povrstveného produktu tímto způsobem.

Konečná úprava se provádí za použití směsí isopropylalkoholu a toluenu zředěného polyurethanového roztoku, přičemž se nanášení provádí rastrovým válcem jemnosti 32. V případě několikavrstvové úpravy se dříve nanesená vrstva filmu suší při teplotě 100 °C.

V následující tabulce IV jsou uvedeny vlastnosti vytvořené v závislosti na nanesení materiálu konečné úpravy.

TABULKA IV

Nanesení materiálu konečné úpravy počet vrstev	Propustnost pro vodní páru mg $cm^{-2} . h^{-1}$	Mez pevnosti v ohybu podle Bally při 100 kC stupeň	Odolnost proti otěru stupeň
0	1,90	D	4
1	1,24	D	4
2	1,19	D	4
3	1,00	D	4

Při správné volbě materiálu pro konečnou úpravu se může po dvakrát opakovaném lakování získat suchý povrch s dobrým omakem. Na základě zkoušek odpovídá koženka s plyovinylchloridovým filmem s otevřenými póry a s vrstvou zahrnující nesoudržný polyurethanový film požadavkům kladeným na obuvnický svršková materiál.

Příklad 6

Provádí se konečná úprava způsobem podle příkladu 1 získaného produktu s polyvinylchloridovým filmem s otevřenými póry tímto způsobem:

Pro konečnou úpravu se použije polyurethanového roztoku podle příkladu 5 takovým způsobem, že se první vrstva nanese rozptýlením a další vrstva pomocí rastrového válce o jemnosti 50.

V jednotlivých fázích konečné úpravy se vytvářejí různé vlastnosti produktu, jak vyplývá z následující tabulky V:

TABULKA V

Upravovací fáze	Propustnost pro vodní páru mg $cm^{-2} . h^{-1}$	Mez pevnosti v ohybu podle Bally při 100 kC stupeň	Odolnost proti otěru stupeň
žádná úprava	1,90	D	4
úprava roztýlením	1,67	D	4
úprava rozptýlením + jedním lakováním rastrovým válcem	1,32	D	4
úprava rozptýlením + dvojím lakováním rastrovým válcem	1,20	D	4

Z hodnot v této tabulce vyplývá, že vytvoření nesoudržné upravovací vrstvy na povrchu polyvinylchloridovým filmem s otevřenými póry povrstveného produktu ponechává produktu i při několikanásobném nanesení laku odpovídající propustnost pro vodní páru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby koženkových listových materiálů propustných pro vodní páru, s vysokou odolností proti oděru a proti otěru, s vysokou odolností proti působení vody a s nepropustností pro vodu a s dobrými mechanickými vlastnostmi mechanickým nadouvání polyvinylchloridových disperzí v přítomnosti povrchově aktivních látek a silikonů, spojováním získaného filmu s nosičem a gelováním za zvýšené teploty a konečnou úpravou, vyznačený tím, že se polyvinylchloridová pasta mechanicky nadouvá až do objemové hmotnosti filmu 0,55 až 0,85 g cm^{-3}, systém filmu a nosiče se geluje při teplotě 120 až 200 °C nejvýše po dobu 10 minut a konečná úprava se provádí roztokem polyurethanu nanášeným alespoň jednou v množství nejvýše 7 g m^{-2}, zvláště 3 g m^{-2} polyurethanu, přičemž se jednotlivé vrstvy konečné úpravy vždy usuší.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se mechanické nadouvání provádí do objemové hmotnosti filmu 0,70 až 0,80 g cm^{-3}.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačený tím, že se gelování provádí při teplotě 150 až 180 °C po dobu 2 až 6 minut.