



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

232 362

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 22 11 82

(21) (PV 8317-82)

(51) Int. Cl. C 08 L 53/02,
A 43 B 13/04

(40) Zverejnené 18 06 84

(45) Vydané 01 01 87

(75)

Autor vynálezu

KURKIN RUDOLF ing.,

ŠKODA DUŠAN,

MAGULA JOZEF, PARTIZÁNSKE

(54)

Obuvnícky podošvový materiál

Vynález sa týka obuvníckeho podošvového materiálu. Rieši problém výhodného použitia regenerovanej gummy v zmesiach pre výrobu jednotkových podošví.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že podošvový materiál na báze blokového kopolyméru Ax-By-Ax s prísadou kryštalického polystyrénového termoplastu, nafténického oleja, kopolyméru etylénvinylacetátu, plniva, prípadne vnútorných mazadiel a farbiva, obsahuje 10 až 53 hmot. dielov nastavovadla, pozostávajúceho, vzťahnuté na celkovú hmotnosť nastavovadla, zo 70 až 220 hmot. dielov mletého gumového odpadu na báze butadiénstyrénového kaučuku s obsahom 20 až 50 hmot. percent styrénovej zložky, 7 až 20 hmot. dielov nafténického oleja, 2,5 až 4,5 hmot. dielu peptazínu, 10 až 35 hmot. dielov kopolyméru kyseliny kumaronovej a kyseliny indenovej, 1 až 10 hmot. dielov kaolínu, poprípade do 25 hmot. dielov kyslíčnika kremičitého.

Vynález možno využiť najmä v obuvníckej výrobe.

Vynález sa týka obuvníckeho podošvového materiálu na báze blokového kopolyméru Ax-By-Ax, v ktorom Ax tvoria polystyrénové bloky o priemernej molekulovej hmotnosti 20 000 až 30 000, zatiaľ čo By tvoria polybutadiénové bloky o priemernej molekulovej hmotnosti 35 000 až 220 000, kde tieto základné polystyrénové a polybutadiénové blokové jednotky sú navzájom nelineárne usporiadané krížením do priestorových teleblokov s prípadnou náhradou časti lineárne usporiadaných blokových kopolymérov, ďalej obsahuje kryštalický polystyrénový termoplast s molekulovou hmotnosťou 180 000 až 220 000, naftenický olej, etylénvinylacetát, plnivá, prípadne vnútorné mazadlá a farbivá.

V súčasnosti sa priemyselne používajú blokové kopolyméry polystyrén-polyizoprén-polystyrén a polystyrén-polybutadién-polystyrén. Ak sú vyrobené v pomerne vymedzenom rozsahu molekulových hmotností, majú tieto blokové kopolyméry vlastnosti elastomérov a sú spracovateľné tvarovaním na strojoch pre termoplasty, za teplôt, ktoré prevyšujú ich bod mäknutia. Medzi ďalšie spôsoby spracovania blokových kopolymérov je potrebné zaradiť hlavne vstrekolisovanie a vytlačovanie, ktorým sa môžu spracovávať opakovane bez vzniku odpadu. Je známy tiež materiál pozostávajúci zo 100 hmotnostných dielov kopolyméru typu Ax-By-Ax, ktorý tvoria polybutadiénové a polystyrénové bloky, 10 až 50 hmotnostných dielov naftenického oleja a 5 až 20 hmotnostných dielov plniva na báze kysličníka kremičitého.

Z dôvodu nedostatku a rastúcich cien základných blokových kopolymérov výrobcovia podošvového materiálu znižujú obsah týchto kopolymérov, čo má za následok zhoršenie fyzikálno-mechanických parametrov podošvového materiálu.

Na spracovateľské vlastnosti má vplyv obsah polystyrénu základného blokového kopolyméru a jeho množstvo pridávané v procese miešania. Plnenie zmesi kryštalickým polystyrénom do určitej miery kladne vplyva na fyzikálno-mechanické parametre, ako sú tvrdosť vyrábaných podošiev a ich odolnosť voči odieraniu. Vyššie plnenie zmesi kryštalickými polystyrénmi a olejmi má priaznivý vplyv na zníženie obsahu základných polymérov, ale nepriaznivo vplyva na fyzikálno-mechanické parametre. K zlepšeniu indexu toku taveniny pri 180 °C sa nevylučuje možnosť zameniť priestorovo usporiadaný blokový kopolymér 10 až 40 hmotnostnými percentami lineárne usporiadaným blokovým kopolymérom. Použitím niektorých plnív a nastavovadiel sa zhoršujú ďalšie vlastnosti zmesi, napríklad jej vyfarbiteľnosť.

Uvedenými nevýhodnými vlastnosťami sa nevyznačuje obuvnícky podošvový materiál, ktorého podstata spočíva v tom, že obsahuje 10 až 53 hmot. dielov nastavovadla pozostávajúceho, vzťahnuté na celkovú hmotnosť nastavovadla, zo 70 až 220 hmot. dielov mletého gumového odpadu na báze butadiénstyrénového kaučuku s obsahom 20 až 50 hmot. percent styrénovej zložky, 7 až 20 hmot. dielov naftenického oleja, 2,5 až 4,5 hmot. dielu peptazínu, 10 až 35 hmot. dielov kopolyméru kyseliny kumaronovej a kyseliny indenovej, 1 až 10 hmot. dielov kaolínu, poprípade do 25 hmot. dielov kysličníka kremičitého.

Výhodou obuvníckeho materiálu na výrobu podošiev, pripraveného podľa vynálezu, je spracovanie druhotnej suroviny - regenerovanej gummy ako plniva do zmesí na báze

blokových kopolymérov. Znížením spotreby základného polyméru o 10 až 25 hmotnostných percent sa znížia výrobné náklady, pričom zostáva zachovaná pevnosť podošvového materiálu v ďalšom trhaní v rozmedzí 23 až 30 N/mm, odolnosť proti odieraniu v rozmedzí 75 až 100 %, pričom odrazová pružnosť vzrastie z pôvodných 40 % na 44 %. Prídavkom nastavovadla sa vhodne pôsobí na zníženie doby miešania výslednej zmesi tým, že jednotlivé zložky, t.j. kaučuk a plnivá sú homogenizované v regenerovanej gume, čím umožňujú do výslednej zmesi tieto zložky dávkovať v zníženom množstve. Výhodou uvedenej zmesi je tiež jej dobrá vyfarbiteľnosť.

Pri príprave obuvníckeho podošvového materiálu sa jednotlivé komponenty homogenizujú v hnetiči, ktorého komora je vyhriata nad teplotu 120 až 140 °C, odkiaľ materiál prechádza cez dvojvalcový kalandr, valcami vyhriatymi na 90 až 100 °C a odtiaľ sa zrezávaným pásom šírky 10 až 20 cm zásobuje vytlačovací stroj s teplotou valca 90 až 100 °C, ktorým sa materiál cez vytlačovaciu hlavu s teplotou 80 až 95 °C vytláča vo forme granulí do chladiaceho zariadenia a k baleniu.

Homogenizácia zložiek v hnetiči sa vykonáva v dvoch fázach. V prvej fáze sa homogenizujú teleblokové kopolyméry S-B-S s kryštalickým polystyrénom, etylénvinylacetátovým kopolymérom a nastavovadlom z regenerovanej gummy. Homogenizácia prebieha za neustáleho miešania po dobu 8 až 10 minút pri teplote 150 °C, pričom sa postupne pridáva antioxidačný prostriedok, absorbčný prostriedok ultrafialového žiarenia a tepelný stabilizátor. Po ukončení prvej fáze homogenizácie uvedených zložiek sa preruší ohrev.

V druhej fáze homogenizácie sa pridávajú do zmesi plnivá na báze kysličníka kremičitého, olej, vnútorné mazadlá, farbivá a nadúvadlo.

K bližšiemu objasneniu vynálezu slúžia príklady praktického prevedenia, v ktorých je popísaný obuvnícky podošvový materiál a namerané niektoré jeho fyzikálno-mechanické vlastnosti. Množstvá jednotlivých zložiek sú uvádzané v hmotnostných dieloch.

Príklad 1

Obuvnícky podošvový materiál, určený pre výrobu jednotlivých podošiev, sa pripraví postupným zhomogenizovaním nasledovných zložiek:

Teleblokový kopolymér S-B-S (bu: sty = 70:30, nastavený 50 dsp oleja)	70
Teleblokový kopolymér S-B-S (bu:sty = 70:30)	20
Kryštalický polystyrén	26
Kopolymér etylénvinylacetátu (s obsahom vinylacetátu 15%)	6
Regenerovaná guma (pozostávajúca z 85 hmot. dielov mletého styropóru, 120 hmot. dielov obolitu, 20 hmot. dielov styrénbutadiénového kaučuku (bu:sty = 75:25), 14 hmot. dielov naftenického oleja, 8,5 hmot. dielov kaolínu, 3,5 hmot. dielu regeneračného činidla peptazínu a 25 hmot. dielov kopolyméru kyseliny kumaronovej a kyseliny indenovej)	27
Antioxidant merkaptobenzotiazol	0,8
Stabilizátor dilaurylditiopropionát	0,6
Naftenický olej	16,0
Vosk E (etylénglykolový ester vyšších mastných a voskových kyselín, prevažne kyseliny montánovej)	0,2
Stearín III (zmes kyseliny stearovej a palmitovej)	0,2

Kysličník kremičitý	14,0
Kysličník titaničitý	0,6
Kysličník zinočnatý	0,6
Asfalt AOK-120	0,25
Farbivo TPE beč P-1250	0,07
Farbivo Giallo solido vulcol GR (10%)	0,05
Farbivo Rosso solido vulcol L (25%)	0,05
Nadúvadlo azodikarbónamid	0,3

Podošvy vyrobené z tohoto materiálu vykazujú nasledovné fyzikálno-mechanické vlastnosti:

Pevnosť v ťahu	6 MPa
Hustota	1,01 g/cm ³
Tvrdosť	65,0 °ShA
Odolnosť proti odieraniu (metóda Bussen - Sehlobach)	100,0 %
Odolnosť proti vzniku trhlin (metóda podľa De Mattia)	nad 100 000 ohybov
Pevnosť v ďalšom trhaní	30 N/mm

Príklad 2

Obuvnícky podošvový materiál, určený pre výrobu jednotkových podošiev, sa pripraví postupným zhomogenizovaním nasledovných zložiek:

Teleblokový kopolymér S-B-S (bu:sty = 70:30, nastavený 50 dsp oleja)	90
Kryštalický polystyrén	21
Kopolymér etylénvinylacetátu	6
Regenerovaná guma (pozostávajúca zo 60 hmot. dielov mletého styropóru, 20 hmot. dielov abolitu, 35 hmot. dielov butadiénstyrenového kaučuku (bu:sty = 78:22) 18 hmot. dielov naftenického oleja, 4 hmot. dielov peptazínu, 5 hmot. dielov kaolínu a 32 hmot. dielov kopolyméru kyseliny kumaronovej a kyseliny indenovej)	40

Antioxidan merkaptobenzťiazol	0,6
Stabilizátor dilaurylditiopropionát	0,8
Naftenický olej	18
Vosk E	0,2
Stearín III	0,2
Kysličník kremičitý	13,7
Kysličník titaničitý	0,5
Kysličník zinočnatý	0,8
Farbivo beč TPE	1,75
Nadúvadlo azodikarbónamid	0,3

Podošvy vyrobené z tohoto materiálu vykazujú nasledovné fyzikálno-mechanické vlastnosti:

Pevnosť v ťahu	6,5 MPa
Hustota	1,01 g/cm ³
Tvrdosť	60,0 °ShA
Odolnosť proti odieraniu (metóda Bussen - Schlobach)	100,0 %
Odolnosť proti vzniku trhlín nad 100 000 ohybov (metóda podľa De Mattia)	
Pevnosť v ďalšom trhaní	30 N/mm

Príklad 3

Obuvnícky podošvový materiál sa pripraví zhomogenizovaním v hnietiči postupným pridávaním nasledovných zložiek:

Teleblokový kopolymér S-B-S (bu:sty = 60:40, nastavený 50 dsp oleja)	74
Teleblokový kopolymér S-B-S (bu:sty = 70:30, nastavený 50 dsp oleja)	25
Kryštalický polystyrén	18
Kopolymér etylénvinylacetátu (s obsahom vinylacetátu 18 %)	6
Regenerovaná guma (pozostávajúca z 85 hmot. dielov mletého styropóru, 120 hmot. dielov obolitú, 20 hmot. dielov styrenbutadiénového kaučuku (bu:sty = 75:25), 14 hmot. dielov naftenického	43

oleja, 8,5 hmot. dielov kaolínu, 3,5 hmot. dielu peptazínu, a 25 hmot. dielov kopoly-
méru kyseliny kumaronovej a kyseliny
indenovej)

Antioxidant merkaptobenzťiazol	0,6
Stabilizátor dilaurylditiopropionát	0,8
Kysličník kremičitý	12,5
Kysličník titaničitý	0,5
Kysličník zinočnatý	0,5
Farbivo beč TPE	1,75
Nadúvadlo azodikarbonamid	0,3

Podošvy vyrobené z tohoto materiálu vykazujú nasledovné fyzikálno-mechanické vlastnosti: .

Pevnosť v ťahu	6 MPa
Hustota	1,15 g/cm ³
Tvrdosť	62,0 °ShA
Odolnosť proti odieraniu (metóda Bussen-Schlobach)	82,0 %
Odolnosť proti vzniku trhlín nad 100 000 ohybov (metóda podľa De Mattia)	
Pevnosť v ďalšom trhaní	23 N/mm

Príklad 4

Obuvnícky podošvový materiál sa pripraví zhomogenizovaním v hnietiči postupným pridávaním nasledovných zložiek:

Teleblokový kopolymér S-B-S (bu:sty = 60:40, nastavený 50 dsp oleja)	79
Teleblokový kopolymér S-B-S (bu:sty = 70:30)	20
Kryštalický polystyrén	25
Kopolymér etylénvinylacetátu (s obsahom vinylacetátu 18 %)	6
Regenerovaná guma (pozostávajúca zo 70 hmot. dielov mletého styropóru, 100 hmot. dielov obolitu,	53

45 hmot. dielov styrénbutadiénového kaučuku (sty:bu = 75:35), 10,0 hmot. dielov nafténického oleja, 2,8 hmot. dielov peptazínu, 3,5 hmot. dielu kaolínu, 5 hmot. dielov kysličníka kremičitého, 15 hmot. dielov kopolyméru kyseliny kumaronovej a kyseliny indenovej)

Antioxidant merkaptobenzťiazol	0,6
Absorbér UV žiarenia dilaurylditio- propionát	0,7
Vosk E	0,2
Nafténický olej	16,0
Nadúvadlo azodikarbónamid	0,3
Kysličník kremičitý	10,0
Kysličník titaničitý	0,5
Kysličník zinočnatý	0,8
Farbivo beč TPE	0,22

Podošvy vyrobené z tohoto materiálu vykazujú nasledovné fyzikálno-mechanické vlastnosti:

Pevnosť v ťahu	5,9 MPa
Hustota	1,16 g/cm ³
Tvrdosť	64,0 °ShA
Odolnosť proti odieraniu (metóda Bussen-Schlobach)	85
Odolnosť proti vzniku trhŕlín nad 100 000 ohybov (Metóda podľa De Mattia)	
Pevnosť v ďalšom trhaní	25 N/mm

Príklad 5

Obuvnícky podošvový materiál, určený pre výrobu jednotkových podošiev, sa pripraví postupným zhomogenizovaním nasledovných zložiek:

Tabľokový kopolymér S-B-S (bu:sty = 60:40, nastavený 50 dsp oleja)	40
---	----

Teleblokový kopolymér S-B-S (bu:sty = 70:30, nastavený 50 dsp oleja)	30
Teleblokový kopolymér S-B-S (bu:sty = 70:30)	20
Kryštalický polystyrén	25
Kopolymér etylénvinylacetátu (s obsahom vinylacetátu 25 %)	6
Regenerovaná guma (pozostávajúca z 100 hmot. dielov mletého odpadu z pneumatík, 20 hmot. dielov styren- butadiénového kaučuku (bu:sty = 75:25), 14 hmot. dielov naftenického oleja, 8,5 hmot. dielov kaolínu, 3,5 hmot. dielov peptazínu a 25 hmot. dielov kopolyméru kyseliny kuma- ronovej a kyseliny indenovej)	27
Naftenický olej	18
Antioxidant merkaptobenzťiazol	0,8
Stabilizátor dilaurylditiopropionát	0,6
Vosk E	0,2
Stearín III	0,2
Kysličník kremičitý	14,0
Kysličník titaničitý	0,6
Kysličník zinočnatý	0,6
Asfalt AOK-120	0,25
Farbivo TPE beč P-1250	0,07
Farbivo Giallo solido vulcol GR (10%)	0,05
Farbivo Rosso solido vulcol L (25%)	0,05
Nadúvadlo azodikarbónamid	0,3

Podošvy vyrobené z tohoto materiálu vykazujú nasledovné fyzikálno-mechanické vlastnosti:

Pevnosť v tahu	6,3 MPa
Hustota	1,15 g/cm ³
Tvrdosť	62 °ShA
Odolnosť proti odieraniu (metóda Busse-Schlobach)	84 %
Odolnosť voči vzniku trhlín nad 100 000 ohybov	
Pevnosť v ďalšom trhaní	28 N/mm

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

232 362

Obuvnícky podošvový materiál na báze 70 až 100 hmotnostných dielov blokového kopolyméru typu Ax-By-Ax, v ktorom Ax tvoria polystyrénové bloky o priemernej molekulovej hmotnosti 20 000 až 30 000 a ich podiel v celkovom kopolyméri je 28 až 45 hmotnostných percent, zatiaľ čo By tvoria polybutadiénové bloky o priemernej molekulovej hmotnosti 35 000 až 220 000, kde tieto základné polystyrénové a polybutadiénové blokové jednotky sú navzájom nelineárne usporiadané krížením do priestorových teleblokov s prípadnou náhradou 10 až 40 hmotnostných dielov lineárne usporiadaných blokových kopolymérov, 15 až 45 hmotnostných dielov kryštalického polystyrénového termoplastu s molekulovou hmotnosťou 180 000 až 220 000, 14 až 50 hmotnostných dielov naftenického oleja, 5 až 10 hmotnostných dielov kopolyméru etylénvinylacetátu s obsahom 15 až 28 hmotnostných percent voľného vinylacetátu, 10 až 20 hmotnostných dielov plniva na báze kysličníka kremičitého, prípadne 0,1 až 0,5 hmotnostného dielu vnútorných mazadiel, 0,05 až 2,0 hmotnostných dielov farbiva, vyznačujúci sa tým, že obsahuje 10 až 53 hmotnostných dielov nastavovadla, pozostávajúceho, vzťahnuté na celkovú hmotnosť nastavovadla, zo 70 až 220 hmotnostných dielov mletého gumového odpadu na báze butadiénstyrénového kaučuku s obsahom 20 až 50 hmotnostných percent styrénovej zložky, 7 až 20 hmotnostných dielov naftenického oleja, 2,5 až 4,5 hmotnostného dielu peptazínu, 10 až 35 hmotnostných dielov kopolyméru kyseliny kumaronovej a kyseliny indenovej, 1 až 10 hmotnostných dielov kaolínu, poprípade do 25 hmotnostných dielov kysličníka kremičitého.