



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 388

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 05 04 83  
(21) PV 2348-83

(51) Int. Cl.<sup>1</sup>

A 43 B 13/04

(40) Zveřejněno 15 03 84  
(45) Vydáno 01 03 87

(75)  
Autor vynálezu

ĎURIÁN ERNEST,  
HULMAN ŠTEFAN, PARTIZÁNSKE,  
BOŠANSKÝ JÁN, KRNČA,  
BAROŠ ANTON, JANOVA VES,  
ĎURIAN JÁN, PARTIZÁNSKE

(54)

Obuvnický podešvový materiál

Vynález se týká materiálu z termoplastického elastomeru pro výrobu podešví obuvi.

Účelem vynálezu je snížit náklady na přípravu podešvového materiálu náhradou části původních elastomerů S-B-S druhotnými surovinami, aniž by ovšem došlo ke zhoršení fyzikálně-mechanických vlastností výsledných podešví.

Tohoto účelu se dosahuje tím, že podle vynálezu obsahuje směs obuvnického podešvového materiálu, ve vztahu na celkovou hmotnost základních polymerů, 5 až 30 hmotnostních procent plnivových částic ve tvaru sférických tělísek a průměru 0,2 až 1,7 mm z pryže vyrobené z butadienstyrenového kaučuku, v němž podíl styrenové složky činí 40 až 50 hmotnostních procent a obsahující 15 až 30 hmotnostních procent mletého kyslíčnicku křemičitého.

Tento vynález řeší obuvnický podešvový materiál na bázi 80 - 100 hmotnostních dílů blokového kopolymeru typu Ax-By-Ax, v němž Ax tvoří polystyrenové bloky o průměrné molekulové hmotnosti 20 000 až 30 000 a jejich podíl v celkovém kopolymeru je 30 až 40 hmotnostních procent, zatímco By tvoří polybutadienové bloky o průměrné molekulové hmotnosti 35 000 až 150 000, přičemž tyto základní polystyrenové i polybutadienové blokové jednotky jsou vzájemně mezi sebou nelineárně uspořádány křížením v prostorové telebloky s případnou náhradou maximálně 30 až 36 hmotnostními procenty lineárně uspořádaných blokových kopolymerů, 10 až 50 hmotnostních dílů krystalického polystyrenového termoplastu s molekulovou hmotností 180 000 až 220 000, 10 až 35 hmotnostních dílů nastavovacího, převážně nafténického oleje a dále plniv, popřípadě ještě kumaronové pryskyřice, etylenvinylacetátového kopolymeru nebo/a nadouvadla.

V posledních letech jsou předmětem průmyslového použití blokové kopolymery; z nich zejména typy polystyren-polyizopren-polystyren a polystyren-polybutadien-polystyren. Jestliže jsou totiž vyrobeny v poměrně vymezeném rozsahu molekulových hmotností, vykazují tyto blokové kopolymery vlastnosti elastomerů, aniž by je bylo nutno vulkanizovat a současně vykazují zpracovatelskou schopnost ve strojních zařízeních pro termoplasty ze teplot, které převyšují jejich bod měknutí. Mezi tyto způsoby zpracování je nutno řadit zejména vytlačování nebo vstřikolísování a za zmínku stojí rovněž to, že jsou tímto způsobem zpracovatelný opakovaně, což znamená, že netvoří odpad, který by bylo nutno před opětovným zpracováním regenerovat.

S ohledem na příznivé tokové vlastnosti blokových kopolymerů se jich používá pro náročnější obuvnické aplikace, jako jsou jednotkové podešve s podpatky pro pánskou a zejména dámskou obuv, kde hraje závažnou roli tloušťka stěny a celková výška podpatku, i když se u nich někdy projevovalo zborcení podpatku při zatížení, pravděpodobně v důsledku lineárního uspořádání blokové polystyrenové sí-

tě, čemuž se čelí případným dalším přídatkem výplňového krystalického polystyrenu.

Mimo malý podíl polystyrenu, který se snad vejde do tak zvaných polystyrenových domén základního blokového kopolymeru, vytváří hlavní část polystyrenu výztuhu, kterou by bylo možno nazvat polystyrenovým skeletem. Tato část pak nejvýrazněji ovlivňuje v příznivém smyslu fyzikálně-mechanické vlastnosti, zejména tvrdost vyráběných podešví a podpatků a jejich odolnost proti oděru. Prostorové telebloky blokových kopolymerů však nevylučují možnost záměny za lineárně uspořádané blokové kopolymery, pokud jejich podíl nepřekročí maximálně 30 až 35 hmotnostních procent.

Nutno však po pravdě konstatovat, že ceny základních blokových kopolymerů jsou vysoké a že ekonomické důvody stavějí výrobce podešvových materiálů před problém snížení obsahu těchto kopolymerů ve směsích, obecně zpravidla řešený nasazením tak zvaných druhotných surovin. V pohledu z obecné roviny to zpravidla mívá za následek zhoršení fyzikálních vlastností podešvového materiálu, což ovšem není z hlediska technického pokroku nikterak žádoucí.

Těmito nepříznivými vlastnostmi není zatížen obuvnický podešvový materiál na bázi 80 - 100 hmotnostních dílů blokového kopolymeru typu Ax-By-Ax, v němž Ax tvoří polystyrenové bloky o průměrné molekulové hmotnosti 20 000 až 30 000 a jejich podíl v celkovém kopolymeru je 30 až 40 hmotnostních procent, zatímco By tvoří polybutadienové bloky o průměrné molekulové hmotnosti 35 000 až 150 000, přičemž tyto základní polystyrenové i polybutadienové blokové jednotky jsou vzájemně mezi sebou nelineárně uspořádány křížením v prostorové telebloky s případnou náhradou maximálně 30 až 35 hmotnostními procenty lineárně uspořádaných blokových kopolymerů, 10 až 50 hmotnostních dílů krystalického polystyrenového termoplastu s molekulovou hmotností 180 000 až 220 000, 10 až 35 hmotnostních dílů nastavovacího, převážně nafténického oleje a dále plniv, popřípadě ještě kumaronové pryskyřice, etylenvinylacetátového kopolymeru nebo/a nadouvadla, jehož podstata podle vynálezu spočívá v tom, že obsahuj, vztaženo na celkovou hmotnost základních polymerů, 5 až 30 hmotnostních procent plnivových částic ve tvaru sférických tělísek o průměru 0,2 až 1,7 mm z pryže, vyrobené z butadien-styrenového kaučuku, v němž podíl styrenové složky činí 40 až 50 hmotnostních procent a obsahující 15 až 20 hmotnostních procent mletého kysličníku křemičitého.

U obuvnického podešvového materiálu podle vynálezu se proje-

vují následující výhody : především zůstává zachována odolnost proti oděru v rozmezí 80 až 82 %, přičemž se dokonce mírně zvyšuje odrazová pružnost z původních 40 % až na 44 %, což zvyšuje odolnost podešve proti pronikání cizích tělísek, to je písku a kamínků při nošení obuvi. Zůstává zachována rovněž tvrdost v rozmezí 60 až 65 ShA. Kromě toho přispívá obuvnický podešvový materiál podle vynálezu význačnou měrou k řešení ekologických problémů využitím druhotné suroviny, to je "pryžové moučky" o přesně definovaných parametrech.

Obuvnický podešvový materiál podle vynálezu se připravuje a zpracovává v podstatě dvěma postupy, a sice průběžně nebo diskontinuálně. U kontinuálního postupu se jednotlivé komponenty homogenizují v hnětiči, například o obsahu 140 litrů, jehož komora je vyhřívána asi na 130 °C, odkud materiál přechází na dvouválcový kalandr, s válci vyhříványými na teplotu 90 až 100 °C. Odsud se pás materiálu dopravuje do granulovacího zařízení, které sestává z vytlačovacího stroje s teplotou válce 90 až 100 °C a granulovací hlavy s teplotou 85 až 95 °C. Odsud přecházejí granule do chladicího zařízení a k balení.

U diskontinuální výroby se jednotlivé složky materiálu zhomogenizují v hnětiči a dále přecházejí na dvouválcový kalandr, s případným zpracováváním rovněž na tříválcovém kalandru, z něhož pak materiál ve tvaru pásu postupuje na víceetážovou gurtovou chladičku do sekacího zařízení. V dalším průběhu přicházejí pásy materiálu na ohřívací kalandr s teplotou 90 °C a do výtlačného pístového stroje, například typu Homrich, jehož hubice je upravena na vytlačení prutů o průměru 4 mm a rameno upraveno pro unášení sekacích nožů. Potom následuje opět zařízení pro chlazení granulí a balení materiálu, například do pytlů.

Pro oba postupy se homogenizace složek provádí ve dvou fázích. V první fázi se v hnětacím prostoru homogenizuje teleblokový kopolymer S-B-S s krystalickým polystyrenem, respektive s vysocestyrenovou pryskyřicí nebo vysocestyrenovým kaučukem. V této fázi se do kaučukových polymerů přidává příslušný podíl plnivových částic ve tvaru sférických tělísek o průměru 0,2 až 1,7 mm z pryže, vyrobené z butadien-styrenového kaučuku, v němž podíl styrenové složky činí 40 až 50 hmotnostních procent a obsahující 15 až 20 hmotnostních procent mletého kysličníku křemičitého, tedy tak zvaná "pryžová moučka", což je výraz, jehož je v popisu používáno na některých místech pro zjednodušení. Teplota těchto složek během míchání dosa-

huje 150 °C. Přidává se k nim antioxidační činidlo, absorpční činidlo ultrafialového záření a případně stabilizátor. Celková doba homogenizace činí 2 až 5 minut. Po skončení první fáze míchání se u obou postupů přeruší ohřev míchacího zařízení a to zvláště proto, že se do materiálu pro lehčené podešve přidává v závěru míchání nadouvadlo, takže by při teplotě směsi obuvnického podešvového materiálu podle vynálezu nad 160 °C docházelo k jeho rozkladu.

Ve druhé etapě míchání jsou přidávány do směsi materiálu pigmenty, plniva a olej. Přidávání oleje do směsi komponent obuvnického podešvového materiálu podle vynálezu je postupné, s výhodou při současném přidávání plniva a to s ohledem na vysoký hmotnostní podíl oleje. Použitý nízkotuhnoucí olej se vyznačuje nízkou odpařivostí při vyšších teplotách míchání a při zpracování ve vytlačovacích strojích.

Plnivo, především na bázi kysličníku křemičitého, jehož celkový obsah je proti obvyklým postupům snížen, používané do obuvnického podešvového materiálu podle vynálezu, váže svým velkým povrchem na sebe při míchání olej a tím podstatně zkracuje míchací proces. Mimo křemičitá plniva se používá například pro kompaktní směsi podešví kombinace na bázi kysličníku křemičitého s uhličitanem vápenatým.

K bližším-u objasnění vynálezu poslouží několik příkladů provedení, v nichž je popsána rovněž průmyslová aplikace podešvového materiálu podle vynálezu v obuvnictví a některé z jeho fyzikálních a mechanických vlastností.

#### Příklad 1

Obuvnický materiál, určený pro výrobu barevných jednotkových podešví a výrobu podešví přímým nástřikem.

|                                                                                                                                                                                                    |     |                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------------------|
| Teleblokovaný kopolymer S-B-S<br>(bu:sty=60:40; nastaven 50 dsp oleje)                                                                                                                             | 85  | hmotnostních dílů |
| Teleblokovaný kopolymer S-B-S<br>(bu:sty=70:30)                                                                                                                                                    | 15  | " "               |
| Etylenvinylacetátový kopolymer                                                                                                                                                                     | 1   | " "               |
| Krystalický polystyren, čirý                                                                                                                                                                       | 30  | " "               |
| "Pryžová moučka č.80"<br>(sférická tělíska o průměru 0,2 až 1,7 mm<br>z pryže butadien-styrenového kaučuku;<br>bu-sty=50-60:40-50+15 až 20 hmotnostních<br>procent mletého kysličníku křemičitého) | 15  | " "               |
| Antioxidant merkaptobenzthiazol                                                                                                                                                                    | 0,8 | " "               |
| Stabilizátor dilaurylditiopropionát                                                                                                                                                                | 0,7 | " "               |
| Barvivo TPE béž                                                                                                                                                                                    | 5   | " "               |

|                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| Nadouvadlo azodikarbonamid | 0,3 hmotnostních dílů |
| Extraktová pryskyřice      | 1 " "                 |
| Kysličník zinečnatý        | 1 " "                 |
| Stearin III                | 0,6 " "               |
| Kysličník titaničitý       | 0,4 " "               |
| Nízkotuhnoucí olej OLN-4   | 32 " "                |

Podešve vyrobené replastifikací granulátu z tohoto materiálu vykazovaly následující fyzikálně-mechanické vlastnosti :

|                                                   |               |
|---------------------------------------------------|---------------|
| Index toku taveniny, g/10 min, 180 °C, 5 cp       | 4             |
| Hustota, g/cm <sup>3</sup>                        | 0,98          |
| Tvrdost °ShA                                      | 69            |
| Odrázová pružnost, % (metoda Schob)               | 55            |
| Tažnost, %                                        | 560           |
| Odolnost proti vzniku trhlin (metoda dle Matthia) | 100 000 ohybů |
| Odolnost proti oděru (metoda Bussen-Schlobach), % | 75            |

#### Příklad 2

Jednotkové lehčené podešve byly připravovány z několika směsí, v nichž obsah jednotlivých složek kolísal následovně :

|                                                                  |                          |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Teleblokový kopolymer S-B-S<br>(bu-sty=60:40+50 dsp oleje)       | 90-100 hmotnostních dílů |
| Krystalický polystyren čirý                                      | 20-30 " "                |
| Etylenvinylacetátový kopolymer<br>(obsah VAC= 5-25 hmot.procent) | 1-6 " "                  |
| Nízkotuhnoucí nafténický olej                                    | 20-30 " "                |
| Kumaron světlý, tuhý                                             | 1-5 " "                  |
| Fenolický antioxidant                                            | 0,5 " "                  |
| Absorbér UV záření (derivát benzotiazolu)                        | 0,5 " "                  |
| Kysličník křemičitý                                              | 2-5 " "                  |
| Barviva                                                          | 0,5-5 " "                |
| Nadouvadlo azodikarbonamid                                       | 0,3-1 " "                |
| "Pryžová moučka"                                                 | 10-25 " "                |
| Kysličník zinečnatý                                              | 0,5-1 " "                |

#### Příklad 3

Složení několika dávek obuvnického podešvového materiálu pro kompaktní jednotkové podešve a pro podešve přímého nástřiku, buďto v černé barvě nebo v tmavobarevném odstínu, kolísalo v rozmezí :

|                                                            |                      |
|------------------------------------------------------------|----------------------|
| Teleblokový kopolymer S-B-S<br>(bu-sty=60:40+50 dsp oleje) | 76 hmotnostních dílů |
|------------------------------------------------------------|----------------------|

|                                                                    |                      |   |   |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------|---|---|
| Teleblokový kopolymer S-B-S<br>(bu-sty= 70:30)                     | 10 hmotnostních dílů |   |   |
| "pryžová moučka" č.60"                                             | 5-30                 | " | " |
| Krystalický polystyren, čirý                                       | 20-30                | " | " |
| Etylenvinylacetátový kopolymer<br>(obsah VAC = 5-25 hmotnost.dílů) | 1-5                  | " | " |
| Extraktová pryskyřice                                              | 1-3                  | " | " |
| Stabilizátor dilaurylditiopropionát                                | 0,4-0,6              | " | " |
| Fenolický antioxidant                                              | 0,4-0,8              | " | " |
| Kysličník zinečnatý                                                | 0,5-1                | " | " |
| TPE beč saze P-1250                                                | 10-12                | " | " |
| Stearin III                                                        | 0,3-0,6              | " | " |
| Aromatické změkčovadlo TRIUMF                                      | 10-30                | " | " |

Podešve z tohoto materiálu vykazovaly tyto fyzikálně mechanické vlastnosti :

|                                              |               |
|----------------------------------------------|---------------|
| Hustota, g/cm <sup>3</sup>                   | 0,98          |
| Tvrдость, °SHA                               | 60-70         |
| Pevnost, MPa                                 | 6-7           |
| Tažnost, %                                   | 550-650       |
| Odolnost proti oděru, %                      | 75-80         |
| Odolnost proti vzniku trhlin                 | 100 000 ohybů |
| Index toku taveniny (g/10 min), 180 °C, 5 kg | 2             |

#### Příklad 4

Obuvnická podešvová směs s obsahem 9 hmotnostních procent "pryžové moučky" obsahovala v hmotnostních dílech následující složky:

|                              |                          |   |   |
|------------------------------|--------------------------|---|---|
| Solpren 475                  | 90 000 hmotnostních dílů |   |   |
| Solpren 416                  | 15 000                   | " | " |
| Krasten 127 G                | 32 000                   | " | " |
| Miraviten D-23               | 1 500                    | " | " |
| "Pryžová moučka č.80"        | 18 000                   | " | " |
| Chemantox                    | 500                      | " | " |
| Antioxidant MB-3             | 900                      | " | " |
| Stearin III                  | 600                      | " | " |
| Kysličník zinečnatý G        | 1 000                    | " | " |
| Kumaronová pryskyřice, tmavá | 2 000                    | " | " |
| TPE beč 698                  | 5 000                    | " | " |
| Titanová běloba              | 400                      | " | " |
| Asfalt AOK-120               | 150                      | " | " |
| Azoplaston                   | 300                      | " | " |

Olej OLN-4

27 000 hmotnostních d.

Kysličník křemičitý

8 250 " "

Fyzikálně-mechanické parametry :

Tvrдость I.R.H.D

61

Hustota, g/cm<sup>3</sup>

0,98

Odolnost proti odírání, %

81

Modul 100 %, MPa

2,0

Pevnost, N

115,4

Pevnost, MPa

6,8

Tažnost, %

600

Pevnost v dalším trhání, N/mm

25,5

Prolamování, kc

100 000

Odrázová pružnost

44



## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 388

Obuvnický podešvový materiál na bázi 80 - 100 hmotnostních dílů blokového kopolymeru typu Ax-By-Ax, v němž tvoří polystyrenové bloky o průměrné molekulové hmotnosti 20 000 až 30 000 a jejich podíl v celkovém kopolymeru je 30 až 40 hmotnostních procent, zatímco By tvoří polybutadienové bloky o průměrné molekulové hmotnosti 35 000 až 150 000, přičemž tyto základní polystyrenové i polybutadienové blokové jednotky jsou vzájemně mezi sebou nelineárně uspořádány křížením v prostorové telebloky, s případnou náhradou maximálně 30 až 35 hmotnostními procenty lineárně uspořádaných blokových kopolymerů, 10 až 50 hmotnostních dílů krystalického polystyrenového termoplastu s molekulovou hmotností 180 000 až 220 000, 10 až 35 hmotnostních dílů nastavovacího, převážně nafténického oleje a dále plniv, popřípadě ještě kumaronové pryskyřice, etylenvinylacetátového kopolymeru nebo/a nadouvadla, vyznačený tím, že obsahuje, vztaženo na celkovou hmotnost základních polymerů, 5 až 30 hmotnostních procent plnivových částic ve tvaru sférických tělísek o průměru 0,2 až 1,7 mm z pryže, vyrobené z butadienstyrenového kaučuku, v němž podíl styrenové složky činí 40 až 50 hmotnostních procent a obsahující 15 až 20 hmotnostních procent mletého kysličníku křemičitého.