



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 215 771

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno. 11 12 80
(21) PV 8719-80

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ A 43 B 1/14

(40) Zveřejněno 30 11 81
(45) Vydáno 15 10 84

(75)

Autor vynálezu DLAPA MIROSLAV ing.,
KRAČMAR RUDOLF,
DADÁK JIŘÍ, GOTTWALDOV

(54) Způsob výroby obuvi

"Způsob výroby obuvi"

Vynález řeší problematiku výroby svršků prostorově tvořené obuvi z polymerních roztoků, jíž se nahrazuje konvenčně vyráběná obuv z výseků plošných materiálů, zejména usní a jejich náhražek. Účelem vynálezu je dosáhnout dokonalejšího vzhledu povrchové úpravy, zejména pokud jde o imitaci povrchového dezénu přírodních usní a v imitaci švů šití, což jsou charakteristické znaky klasických druhů obuvi ze svrškových usní, až dosud stále nejvýše oceněných.

Uvedeného účelu se dosahuje tím, že forma ve tvaru kopyta, na níž se postupně nanáší jednotlivé vrstvy polymerních roztoků, se opatří negativním dezénem a na ní se nanáší nejprve vrstva vytvářející na hotové obuvi vnější povrch a po nanesení zbývajících vrstev se výsledný svršek po sejmutí s kopyta převléká vnějším povrchem dovnitř. Do rubové vrstvy se s výhodou přidávají polymery s obsahem polyetylenglykolu o relativní molekulové hmotnosti 600 až

6000.

Předmětem vynálezu je způsob výroby obuvi, zejména její svrškové části, prostorovým tvářením z roztoků polymerů, především z roztoků polyuretanů v dimethylformamidu, ve kterém se tyto svršky vytvářejí tak, že se na formu ve tvaru kopyta postupně nanášejí jednotlivé vrstvy polymerních roztoků, přičemž se popřípadě mezi tyto vrstvy polymerních roztoků vkládá výztužná vrstva textilního materiálu.

Výroba obuvi a zejména příprava obuvnických svršků je, až na určité výjimky, dosud velmi konservativní a využívá v podstatě stále stejných principů; vstupní suroviny, tedy přírodní nebo syntetické usně, jsou plošné materiály a musí být na prostorově tvarované obuvnické dílce a na části obuvi zpracovány vysekáváním, šitím, slepováním, napínáním a ustelováním. Tento způsob výroby je velmi pracný a proto byly činěny pokusy nalézt jiné postupy, které by odstranily složitost a pracnost výroby obuvi z plošných materiálů. Byla například vyřešena výroba obuvi odléváním z past polyvinylchloridu, při němž se tato nalévá do kovové želatinační formy, předželatinuje na stěnách, přebytek pasty se vylije a svrškový díl doželatinuje při potřebné teplotě. Jiným jednoduchým výrobním způsobem je výroba pryžové holoňové obuvi máčením do termosensibilních nebo jiných latexů, nebo výroba obuvi vstříkováním tavenin polymerních materiálů do forem. Všechny tyto výrobní způsoby však vedou k obuvi, která není schopna propouštět vodní páry a v důsledku toho nemá ani nejzákladnější hygienické vlastnosti; postupy jsou tedy vhodné pouze pro výrobu účelové obuvi, jako je obuv pro rybáře nebo obuv do deště.

Možnosti výroby plošných polymerů srážením polyuretanových roztoků z dimethylformamidu vodou, otevřel možnosti aplikace polymerů i při výrobě svršků obuvi. Tak například byl navržen výrobní způsob, při němž se používá mikroporézní forma ze slinutého syntetického materiálu a vrstva poromeru se vytváří v jedné operaci, přičemž zvýšení propustnosti pro vodní páry je dosahováno použitím jemně mletého chloridu sodného. V praxi se však u tohoto výrobního způsobu projevují značné problémy, a to například při výrobě slinutých forem které nejsou schopny zachovat požadovanou jakost desénu a šití. Také difuze dimethylformamidu přes póry slinuté formy probíhá velmi zvolna a je prakticky zanedbatelná ve srovnání s difuzí ve směru do srážedla, takže se požitím tohoto typu forem dosáhne pouze nejakostních povrchů. Kromě toho jsou svrškové polotovary jež byly připraveny srážením jedné vrstvy polyuretanového roztoku naneseného na formu, málo odolné proti dalším trhání v místech, kde z hlediska konstrukce obuvi a technologie výroby, bylo nutno svrškové dílce naříznout. Jiný výrobní způsob je popsán v popisu vynálezu u USA patentu č. 3,642,966. Tento výrobní postup předpokládá, že se na nožku nebo kopyto natáhne vrstva vláknitého materiálu, nejlépe pleteniny s určitým nezbytným obsahem vlhkosti, a takto upravená nožka nebo kopyto se ponoří do roztoku polyuretanu v dimethylformamidu. Po vytažení nožky z roztoku je polyuretanový nános srážen ve vodě s proměnlivým obsahem dimethylformamidu, čímž je získán polotovar ve tvaru kopyta s mikroporézní strukturou, schopnou propouštět vodní páry. Výhodou tohoto výrobního postupu je snadná dosažitelnost tloušťek 1,2 až 1,7 mm v jedné máčecí operaci a dále pak kvalita povrchu vysráženého poromeru, avšak vysrážená mikroporézní vrstva je hladká a musí být teprve dodatečně desénována. Dezénování polotovaru je prováděno ve vyhrátých formách potřebným tlakem a vede na jedné straně k tomu, že stlačením dojde ke slisování mikrobuněčné struktury a snížení propustnosti pro vodní páry a na druhé straně pak desény nemají požadovanou věrnost, zejména pokud jde o šití. Tímto výrobním způsobem není možno imitovat vrstvení materiálu, jímž se rozumí skládání několika dílců usně na sebe. Velkou závadu představuje dělicí rovina v lisovací formě, protože na vyrobené obuvi je téměř vždy patrná a snižuje tak estetický vzhled produktu.

Způsob výroby obuvi, zejména její svrškové části, prostorovým tvářením roztoků polyuretanů v dimethylformamidu, ve kterém se tyto svršky vytvářejí tak, že se na formu ve tvaru kopyta postupně nanášejí jednotlivé vrstvy polymerních roztoků, přičemž se popřípadě mezi tyto vrstvy vkládá výztužná vrstva textilního materiálu, se od uvedených postupů liší praktickou realizovatelností a vysokou přesvědčivostí vzhledu vyrobených produktů, které téměř nelze od klasicky vyráběných svršků rozlišit., přičemž podle vynálezu spočívá podstata tohoto způsobu v tom, že se na formu ve tvaru kopyta, opatřenou negativním desénem, nanáší nejprve vrstva vytvářející na hotové obuvi vnější povrch obuvi a po nanesení zbývajících vrstev se výsledný svršek po sejmutí s kopyta převléká vnějším povrchem dovnitř. Výhody způsobu

bu podle vynálezu se znásobí, jestliže se do polymerního roztoku, vytvářejícího rubovou vrstvu prostorového svršku obuvi, přidávají polymery s obsahem polyetylen glykolu s molekulovou hmotností 600 - 6000.

Technický účinek způsobu podle vynálezu je nutno sledovat v tom, že svršek vyrobené obuvi má nejen vzhled, ale i vlastnosti shodné se svršky připravenými klasickou metodou šití z přírodních usní. Desén svršku a zejména imitace šití je naprosto dokonalá a nevyžaduje dodatečných úprav lisováním.

Uvedené a popřípadě další výhody způsobu podle vynálezu vyplynou z následujícího popisu.

Svrškový polotovar se vyrábí nanesením polymerních roztoků na kopyto opatřené negativním dezénem svrškového materiálu a šití. Vlastní svrškový díl se vyrábí v několika následných operacích z roztoků polyuretanových polymerů, ať již obarvených nebo neobarvených přičemž tyto roztoky bývají upravovány přidávkou smáčedel, plniv, jako například kysličník křemičitý a uhličitán vápečný, nebo pomocí sekundárních rozpouštědel, jimiž jsou mono- a hydroxy-deriváty alifatických uhlovodíků nebo monoazery etylenglykolu. Pro zvýšení propustnosti může být přidáván síran amonný v jemně mleté formě a pro zkrácení doby srážení bývá přidáváno určité množství vody, zpravidla 1 až 7 procent jako předsrážedla. Vlastní výrobní postup spočívá v tom, že na suchou formu je nanášena vrstva roztoku lineárního polyuretanu, přičemž s ohledem na požadovanou světlostalost materiálu a stálost vybarvení je výhodné, je-li použit alifatický polyuretan. Volba rozpouštědla pro tuto vrstvu, jejíž tloušťka se pohybuje v rozmezí 0,05 až 0,2 mm, není rozhodující, protože se nanos lineárního polyuretanu před dalším zpracováním vysuší a následné vrstvy jsou nanášeny již na vysušenou vrstvu. Vrstva lineárního polyuretanu tvoří nakoheč lícovou vrstvu obuvi. Její schopnost zatékat do šití a jemných pórů dezénu zaručuje vznik polotovarů s bezvadnými povrchy, tedy s dokonalým vzhledem šití usňové obuvi.

Další výrobní postup spočívá v nanesení vrstvy polyuretanu v roztoku dimethylformamidu. Tato vrstva může být nanesena stříkáním, máčením nebo poléváním, přičemž je důležité, aby s ohledem na budoucí požadovanou mikrostrukturu vrstvy tloušťka vrstvy nepřekročila 1,5 mm. Proto se jako nejvhodnější jeví nanášení stříkáním, které zaručí rovnoměrnou tloušťku vrstvy po celém povrchu formy. Viskozita nanášených roztoků se pohybuje v rozmezí hodnot 6 až 20 Pas. Roztoky o nižších viskozitách mají velký sklon ke stékání z formy a jsou použitelné jenom pro velmi tenké vrstvy materiálu. Roztoky s vysokými hodnotami viskozity nad 25 pas se špatně roztékají a vedou ke značným rozdílům v tloušťce. Pro nanášení roztoku polyuretanu v dimethylformamidu na formu je nejvhodnější stříkání. S ohledem na nízkou těkavost dimethylformamidu je možno pracovat na zařízení s návratem úletu, a tím zabránit ztrátám, které jsou u stříkacích postupů obvyklé. Stříkáním je možno upravit tloušťky nanášené vrstvy v jednotlivých místech formy plynule bez náhlých změn, což není u jiných postupů prakticky možné. Jestliže se použije máčení, spočívá výrobní postup v tom, že se forma s nánosem lineárního polyuretanu, s výhodou alifatického, namáčí do lázně z roztoku polyuretanu v dimethylformamidu, přičemž se viskozity pohybují v rozmezí 6 až 25 Pas. Při vyjímání z roztoku se forma zpravidla vysouvá od paty ke špičce a po vynoření nad hladinu máčecí lázně se obrací půdou vzhůru. Pohyby formy a jednotlivé rychlosti pohybu jsou upraveny tak, aby byla získána rovnoměrná vrstva na celém povrchu. Pro lepší rozložení polyuretanového roztoku, a tím dosažení rovnoměrného nanosu, může být tloušťka vrstvy upravena v jednotlivých částech formy ofukováním tlakovým vzduchem. Forma s nánosem upraveného polyuretanového roztoku, který bude na hotovém svršku obuvi tvořit lícovou vrstvu pak vejde do předsrážecí komory, v níž dochází působením atmosféry s přesycenou vodní parou k předsrážení základní vrstvy. Předsrážení je nutné především proto, aby se na líci, který je tvořen vrstvou materiálu u stěny formy, dosáhlo dokonalé reprodukce desénu a šití a velmi kvalitní mikroporézní struktury v řezu vrstvy, a tím i dobré propustnosti pro vodní páry, v neposlední řadě pak pevnostních parametrů, zejména v těch případech, kdy není použita tzv. reversní vrstva z lineárního polyuretanu. Předsrážení vodní parou může být nahrazeno i jinými postupy, které umožní difuzi vody do roztoku polymeru za snížené rychlosti difuze dimethylformamidu v roztoku na formě do srážecí lázně. Jako příklad může sloužit předsrážení ve vodních lázních s obsahem alespoň 30 % dimethylformamidu, zpravidla však v rozmezí 50 až 75%.

Předsrážení má snížit rychlost vypírání dimethylformamidu ze srážené vrstvy v průběhu před-srážení, čímž se zamezuje vzniku relativně kompaktní vrstvy na sráženém roztoku směrem do srážedla. V případech, kdy tato kompaktní vrstva vzniká, dochází k prodloužení nutné doby pro vysrážení roztoku a ke vzniku nerovnoměrných struktur, jejichž porositla se zvyšuje směrem ke stěně formy. Následně pak působí tato vrstva snížením propustnosti a snížením mechanických, jakož i užitných vlastností vyrobené obuvi.

Po předsrážecí operaci, která sice není operací nezbytnou, i když může příznivě ovlivnit především produktivnost výrobního zařízení a jakost povrchu vyráběných polotovarů, se formy s předsráženou vrstvou materiálu přesouvají do srážecích a vypíracích lázní. Je to soustava několika van s různým obsahem dimethylformamidu, jeho proměnný obsah je dán především rychlostí difuze dimethylformamidu do srážecích a vypíracích lázní. Ukázalo se, že nejvýhodnější koncentrace lázní jsou 25 až 35 % pro první lázeň, 10 až 20 % pro druhou lázeň, 5 až 15 % pro třetí lázeň a voda ve čtvrté lázni.

Je výhodné řídit režim výrobní linky technologicky tak, aby prakticky všechna voda, vstupující do vypírací sekce linky, odpadala ve srážecí části ve formě 30 %-ního roztoku, z něhož se dimethylformamid získává zpět destilací. Rychlost vypírání může být podstatně zkrácena zvýšením teploty jednotlivých lázní, podle zjištění od 15 do 65 °C. Zvýšení teploty má však vedle příznivého vlivu, jímž je zkrácení doby srážení a vypírání, svůj negativní dopad ve zvýšeném odpařování dimethylformamidu a v jeho zvýšené hydrolyze na dimethylamin. Zvýšené odpařování a hydrolyza způsobují zvýšené riziko vzniku vysoce toxických škodlivin. Z toho důvodu je výhodnější pracovat za teplot 20 až 25 °C. Po vysrážení první vrstvy polymerního roztoku, se forma s vysráženou vrstvou vyjímá ze srážecí lázně a osuší proudem vzduchu, přičemž pro urychlení osušování je výhodné opláchnout ulpělou vrstvu vody tékavým rozpouštědlem.

Po osušení se na formu natáhne vrstva armovací textilie, již zpravidla bývá pletenina, zaručující dokonalé obepnutí formy. Forma s vysráženou první vrstvou, na níž je natažena armovací textilie, se pak namáčí do zředěného polyuretanového roztoku v dimethylformamidu. Viskozita v roztoku se pohybuje v rozmezí od 0,2 do 4 Pas, při sušině 5 až 20 %. Nízká viskozita je nutná proto, aby došlo k dokonalému smočení textilie natažené na formě a nedocházelo k uzavření vzduchových bublin v prostoru mezi textilií a podkladovou vysráženou pomerní vrstvou. Po vyjmutí formy z máčecího roztoku pro rubovou vrstvu je roztok vysrážen ve srážecích vanách, podobně jako při první vrstvě. Vzhledem k tomu, že rubový polymer zateká do mezery v pletenině, může se jeho viskozita pohybovat v širokém rozmezí, což má význam především u nízkých viskozit, které poskytují pomerní vrstvy se značnou propustností pro vodní páry, a tím umožňují přístup vodních par k textilií, která svými sorbčními vlastnostmi zvyšuje příjemný pocit při nošení obuvi z takto připravených polotovarů. Textilní vrstva, která je po vysrážení rubového, nízkoviskozního roztoku zakotvena vrubové pomerní vrstvě, slouží jednak jako zpevňovací materiál, který zvyšuje odpor proti natržení a odpor svrškového dílce proti dalšímu trhání; vhodným složením textilu se příznivě ovlivňují hygienické vlastnosti obuvi, zejména sorbce vody tak, že vyráběná obuv se svými vlastnostmi blíží obuvi, vyráběné z usňových materiálů. Tak například použití bavlněných pletenin nebo pletenin s příměsí bavlny výrazně zlepší hygienické vlastnosti svrškových polotovarů.

Složení polymerních roztoků pro přípravu obou vrstev může být měněno v širokém rozpětí. Pro první vrstvu, která se nanáší na vrstvu úpravářského prostředku, jsou používány viskoznější roztoky s přídavkem do 5 % neinagančního saponátu a 1 až 5 % vody. Kromě toho je vhodné používat roztoky s přídavkem anorganických plnidel, jako je uhlíkatý vápenatý nebo hořečnatý, kysličník křemičitý nebo srážený bentonit. Plnidla příznivě ovlivňují viskozitu v tom smyslu, že zamezují stékání polymeru po stěnách formy a vzniku značných rozdílů tloušťek mezi jednotlivými místy na polotovaru. Navíc pak zabráňují při sušení zborcení mikrostruktury polotovarů, k němuž dochází při použití nenaplněných systémů při nedostatečném vyprání polotovarů se zbytkovými podíly dimethylformamidu; což je důsledek zkoncentrování rozpouštědla po odpaření vody.

Rubová vrstva se nanáší na lícovou vrstvu po natažení armovací textilie a vytváří se nanášením roztoku o viskozitě zaručující snadné protečení polymerního roztoku

textilem a dokonalé spojení rubové vrstvy s vrstvou lícovou. Viskozita rubových roztoků se pohybuje v rozmezí od 0,2 do Pas, přičemž obsah sušiny v roztoku je v rozmezí 5 až 20 %. Protože rubová vrstva nesmí narušit mikroporézní vrstvu líce, bývá účelné přidat do lícové vrstvy sekundární rozpouštědlo, které potlačí tendenci rozpouštědlového systému rubového roztoku ke zpětnému rozpouštění mikroporézní vrstvy líce, a přitom zabránit vysrážení polymeru z roztoku.

Typickými příklady těchto sekundárních rozpouštědel jsou: etylalkohol, etylenglykol, propylalkohol, etylenglykol, di a trietylenglykol, glycerin, propylenglykol nebo butylenglykol. Používání přídavku ředidla je závislé na způsobu nanášení rubové vrstvy, zejména pak na stupni osušení první vrstvy, na době ponoření formy do rubového roztoku a na teplotě rubového roztoku. Osušování musí být při způsobu podle vynálezu uzpůsobeno tak, aby na povrchu první mikroporézní vrstvy byla tenká, suchá vrstva, pod níž je zbávající vrstva materiálu nasycena vodní fází s obsahem dimethylformamidu. Jak již bylo uvedeno, lze toho nejnáze dosáhnout, jestliže se osušení provádí proudem vzduchu, popřípadě ohřátého na vyšší teploty, nebo opláchnutím pomocí nízkovroucího rozpouštědla, mísitelného s vodou, po němž následuje osušení proudem suchého vzduchu.

Na stupni zředění rubového roztoku jsou závislé hygienické vlastnosti celého polotovaru, zejména pak sorbce vodních par a celková elasticita sčrskového dílce. S klesajícím obsahem sušiny v roztoku roste propustnost mikroporézní vrstvy pro vodní páry. Tím je vodním parám umožněno snazší pronikání do textilní vrstvy, kde dochází k jejich částečné sorpci. S klesajícím obsahem sušiny v roztoku klesá tloušťka jednotlivých buněčných stěn vysráženého poromeru a v důsledku toho narůstá elasticita dílce a klesá modul při protažení. Proto je účelné používat roztoky s obsahem sušiny 10 až 15 %. Roztoky s nižším obsahem sušiny sice velmi dobře protékají textilní vrstvou, ale jejich strukturní pevnost je velmi nízká. Při vyšších hodnotách obsahu sušiny dochází k navržení vzduchových bublin ve struktuře textilní vrstvy.

Po nanesení jednotlivých vrstev na formu a po jejich prosrážení ve vodních lázních se polotovary stáhnou s forem a podrobí dalšímu vypírání zbytkových podílů dimethylformamidu. Nejvhodnější je provádět vypírání v bubnových pračkách, ale mohou být použity kádě s pohybem vypíracích vod. Doba je závislá na podmínkách praní a na teplotě pracích vod. Doba nezbytně nutná k vyprání polotovarů v bubnových pračkách je 2 až 4 hodiny při teplotě 20°C a 1 až 2 hodiny při teplotě v rozmezí od 60 do 80 °C.

Vyprané svrškové polotovary jsou pak sušeny na kopytech při teplotách 120 až 145 °C po dobu 20 až 30 minut, načež se po stažení se stabilizačních kopyt přesouvají do montážní dílny. Svršky vyrobené popsáním způsobem podle vynálezu se svým vzhledem dokonale podobají obuvi vyráběné klasickou technologií šitím z plošných materiálů. Hygienické vlastnosti jsou velmi dobré, propustnost pro vodní páru se pohybuje v rozmezí od 4 do 8 mg/cm² h.

Způsob podle vynálezu je doplněn několika příklady provedení.

Příklad 1

A/ Příprava základního polymerního roztoku.

- a/ Vnášením jednotlivých složek do reaktoru opatřeného míchadlem se připraví roztok reakcí 10 kg polybutylenadipátu o molekulové hmotnosti 2000 (OH číslo 56) se 7,5 kg difenylmetan-4,4-diisokyanátu a 2,18 kg butandiolu-1,4. Současně s reaktivními složkami tvořící polymer se do reaktoru napouští 20 kg dimethylformamidu. Směs se zahřeje na teplotu 60°C, při níž reaguje po dobu asi 4 hodin. Průběh reakce je sledován průtokovým, aparátovým viskozimetrem. Podosažení viskozity 50 Pas se roztok ředí přídavkem dimethylformamidu až na konečnou koncentraci 30 %. Po dosažení potřebné viskozity 20 Pas se reakce zastaví pomocí 0,5 kg terminátoru, jímž je etylalkohol.
- b/ Roztok se připravuje postupem shodným s bodem a/ ale k přípravě se použije reakční směsi o složení 10 kg polybutylenadipátu o molekulové hmotnosti 2000 (OH č.56), 6,0kg difenylmetan-4,4-diisokyanátu a 1,65 kg butandiolu-1,4. Viskozita 30 %-ního roztoku je 20 až 21 Pas.
- c/ Pro přípravu roztoku postupem shodným s bodem a/ byla použita reakční směs o složení 10 kg polybutylenadipátu s molekulovou hmotností 2000, 10 kg difenylmetan-4,4-diisokyanátu a 3,05 kg butandiolu-1,4. Reakce byla ukončena přídavkem 0,5 kg etylalkoholu

k 30 % -nímu roztoku v dimethylformamidu, po dosažení viskozity 20 Pas.

d/ Polymerní roztok, připravený postupem uvedeným v bodě a/ sestává z 10 kg polykaprolaktanu o molekulové hmotnosti 2000, 8 kg difenylmetan-4,4-diisokyanátu a 2,36 kg butandiolu-1,4.

e/ Roztok připravený z 10 kg polyhexametylenadipátu o molekulové hmotnosti 1500, 7,5 kg difenylmetan-4,4-diisokyanátu a 2,04 kg butandiolu-1,4 způsobem uvedeným v bodě a/.

f/ Roztok polyuretanu připravený z 10 kg polyetylenbutylenadipátu o molekulové hmotnosti 2000 (Desmophen 2001 nebo Systol 201), 7,5 kg difenylmetan-4,4-diisokyanátu a 2,18 kg butandiolu-1,4 způsobem uvedeným v bodě a/.

Viskozita roztoků může být regulována v širokém rozmezí, ale pro zpracování jsou nejvhodnější roztoky, které při 30 %-ní koncentraci mají viskozitu v rozmezí 12 až 50 Pas.

B/ Příprava roztoku na rubovou vrstvu.

Roztok pro rubovou vrstvu se připravuje zředěním základního 30 % -ního roztoku dimethylformamidem na koncentraci 10 %. Podle typu polymeru, je agresivita rozpouštědla upravována přidávkou sekundárních rozpouštědel.

a/ Roztok se připravuje z 10 kg základního roztoku uvedeného v bodě Aa/ přidáním 20 kg dimethylformamidu, 0,6 kg neionogenního smáčedla a 1 kg vody.

b/ Roztok připravený z polymeru uvedeného v bodě Ab/ tak, že se do 10 kg roztoku vmíchává směs složená 0,6 kg neionogenního smáčedla, 5 kg etylalkoholu, 0,2 kg vody a 20 kg dimethylformamidu.

c/ Roztok připravený z 10 kg polymeru, uvedeného v bodě Ad/ přimícháním 20 kg dimethylformamidu, 4 kg propanolu-1, 0,2 kg vody a 0,7 kg neionogenního smáčedla.

d/ Roztok o zvýšené sorpci vody, připravený z 10 kg polymeru podle bodu Aa/, s příměsí 10 kg 30 % -ního roztoku hydrofilního polyuretanu připraveného z 1 molu polybutylenadipátu o molekulové hmotnosti 2000, 0,4 molu polyetylenoxidu (polyetylen glykolu), 4,8 molu difenylmetan-4,4-diisokyanátu a 3,4 molu butandiolu-1,4.

Hydrofilní polyuretan botná ve vodě, která přijme až 200 až 300 % na hmotu polymeru. K roztoku se dále přidá 40 kg dimethylformamidu, 0,5 kg vody a 2 kg neionogenního smáčedla. Poromery připravené z tohoto rubového polymeru jsou schopny sorbovat 35 až 40 % vody na hmotu sušiny, a mají propustnost pro vodní páry 6 až 10 mg/cm² hod.

Příklad 2

A. Výroba svrškových polotovarů

Svrškové polotovary jsou vyráběny z polyuretanových roztoků v dimethylformamidu tak, že se na formu ve tvaru kopyta, opatřenou negativním dezénem usně a šití, nanese nejdříve roztok lineárního polyuretanu v organickém rozpouštědle. Po vypuzení organických rozpouštědel v proudu vzduchu se na tuto vrstvu nanese první poromerní vrstva.

a/ Nanášení první poromerní vrstvy máčením

Při nanášení první poromerní vrstvy máčením se pracuje s roztoky polyuretanu podle bodu Aa/ až Af/ z příkladu 1, upravenými způsobem uvedeným v bodě B. Při tomto výrobním způsobu je roztok umístěn ve vaně, do níž zajíždí kopyto nebo forma. Po vnoření formy z lázně polymerního roztoku se nejdříve setře vrstva polymeru ulpělého v půdě, pak se forma otáčí, aby se dosáhlo rovnoměrného rozlití polymeru po povrchu formy, a tím rovnoměrné tloušťky poromeru polotovaru. Forma s roztokem zajede do srážecích roztoků, což jsou roztoky dimethylformamidu ve vodě s obsahem 50 až 0 % dimethylformamidu. Po vysrážení mikroporézní vrstvy z roztoku odchází forma na další zpracování.

b/ Nanášení roztoku stříkáním

Při nanášení roztoku stříkáním se pracuje se stejnými roztoky jako při máčení, jen viskozita se upravuje tak, aby bylo možno roztoky zpracovat na používaném zařízení.

Viskozita bývá upravována ředěním nebo zahříváním.

Roztoky uvedené v bodě Aa/ až Af/ příkladu 1 a modifikované podle bodu B příkladu 1 jsou zředěny přidávkou 2 kg dimethylformamidu na 15 kg roztoku tak, aby jejich viskozita klesla na 12 až 13 Pas. Zahřátím na 40 °C vysokotlakým stříkacím zařízením na formu, která je opatřena vrstvou lineárního polauritanu.

Forma se v průběhu nanášení otáčí, aby byla zaručena rovnoměrná tloušťka nanesené vrstvy roztoku po celém povrchu formy. Po nanesení tloušťky 0,7 až 1,2 mm se forma přesouvá

do srážecích lázní stejně jako v bodě Aa). Vysrážením vznikne první mikroporézní vrstva.

B) Osoušení a natahování armovací textilie.

Po vysrážení první mikroporézní vrstvy z roztoku nanášeného buď namáčením, nebo stříkáním se povrch nánosu osuší v proudu vzduchu a na oschlý povrch se natahije šitá nebo celopletená ponožka z pleteniny.

C) Nanášení rubové vrstvy.

Rubová vrstva se na formu nanáší tak máčením, že se forma s nánosem první pomerní vrstvy a s nataženou armovací textilií ponoří do vany obsahující roztok rubového polymeru uvedeného v bodech Ca) až Cd) příkladu 1. Po vynoření formy z roztoku se setře přebytečný roztok v půdě a forma zajede do srážecích van.

D) Srážení a praní.

Koncentrace dimetylformamidu ve srážecích lázních je volena tak, aby byl s prací srážecí linky odpad minimálně 20%-ní roztok dimetylformamidu.

Koncentrace v první až v páté srážecí lázni jsou postupně 25 až 25 %, 15 až 25 %, 5 až 15 %, 0 až 5 %, 0 %. Doba srážení v jednotlivých lázních je 5 minut.

Po srážení jsou polotovary staženy z formy a vypírány v bubnových pračkách. Vyprané svrškové polotovary jsou nakládány na stabilizační kopyta a vysoušeny 30 až 45 minut při teplotě 135 až 155 °C. V průběhu vysoušení dochází současně k rozměrové a tvarové stabilizaci polotovaru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby obuvi, zejména její svrškové části, prostorovým tvářením z roztoků polymerů, především z roztoků polyuretanů v dimetylformamidu, ve kterém se tyto svršky vytvářejí tak, že se na formu ve tvaru kopyta postupně nanášejí jednotlivé vrstvy polymerních roztoků, přičemž se popřípadě mezi tyto vrstvy vkládá vyztážená vrstva textilního materiálu, vyznačující se tím, že se na formu ve tvaru kopyta, opatřenou negativním dezénem, nanáší nejprve vrstva vytvářející na hotové obuvi vnější povrch obuvi a po nanesení zbývajících vrstev se výsledný svršek po sejmutí s kopyta převléká vnějším povrchem dovnitř.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se do polymerního roztoku, vytvářející rubovou vrstvu prostorového svršku obuvi, přidávají polymery s obsahem polyetylenglykolu s molekulovou hmotností 600 až 6000.