



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248777

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

D 06 N 3/14

(22) Přihlášeno 12 05 85
(21) PV 3353-85

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

VÝLET JIŘÍ ing., OTROKOVICE, KARÁSEK OTAKAR ing.,
DUDÁK ZDENĚK ing., GOTTWALDOV

(54) Způsob výroby ohebného plošného útvaru s vynikající propustností pro vodní páry

Řešení se týká způsobu výroby ohebného plošného útvaru s vynikající propustností pro vodní páry, sestávajícího z polyuretanového polymeru, s vrstvou makropórů mezi mikroporézními vrstvami. Ohebný plošný útvar se vyrábí koagulací polymerního roztoku naneseného na separační podložce tak, že na nános roztoku se působí nejprve koagulačním roztokem rozpouštědlo-nerozpouštědlo s obsahem nerozpouštědla 2-30 % objemových, a pak se nános přenesení do druhé lázně s koagulačním roztokem s obsahem nerozpouštědla 60-95 % objemových. Vzniklý koagulovaný nános se vypírá ve vodě a suší.

Způsobem výroby ohebného plošného útvaru podle vynálezu lze získat kvalitní svrškové obuvnické materiály, galanterní zboží i plošné materiály určené k průmyslovým aplikacím.

Vynález se týká způsobu výroby ohebného plošného útvaru s vynikající propustností pro vodní páry.

Snahy o dosažení vysokých pevnostních parametrů syntetických usní vedly k vývoji technologie, kterou se připravují porézní vrstvy pro syntetickou useň koagulačním způsobem, tj. srážením nánosů polyuretanových roztoků vodou nebo rozpouštědlem v kapalně nebo parní fázi. Tímto způsobem vznikají mikroporézní útvary se stejnou strukturou, zaručující vysoké mechanické parametry nánosů.

Při aplikaci těchto usní v obuvnickém průmyslu je však na závadu nízká propustnost pro vodní páry. Mikroporézní útvar také často nevyrovnává při napínání a tvarování nerovnosti podkladových materiálů, což se nepříznivě projeví na vzhledu obuvi. Kromě toho při ohybech mikroporézní usně zřídka vznikají vrásky připomínající přírodní useň.

Nedostatky mikroporézních útvarů odstraňuje ohebný plošný útvar převážně z polyuretanového polymeru, mezi jehož povrchovými porézními vrstvami se nachází vrstva makropórů. Makropóry totiž vytvářejí mezi mikroporézními vrstvami jakýsi nárazníkový prostor, který vyrovnává nerovnosti podkladového materiálu, na který je aplikován, takže nedochází k tzv. pomerančovému efektu, dále dovolují vytvoření kožovitých vrásek imitujících přírodní useň a zlepšují organoleptické vlastnosti usní tím, že zdánlivě snižují elasticitu.

Makropóry plní také nejdůležitější hygienickou funkci usní - podstatně zvyšují propustnost pro vodní páry. To se nápadně projeví zvláště u koagulovaných nánosů větších tloušťek, protože úměrně s tloušťkou útvaru vzrůstá také tloušťka makroporézní vrstvy, která velkými dutinami napomáhá transportu par. Díky povrchové makroporézní vrstvě si celý útvar zachovává vynikající mechanické vlastnosti.

Ohebný plošný útvar s vrstvou makropórů mezi makroporézními vrstvami lze vyrábět několika způsoby. Například japonská patentová přihláška 50-095 402 popisuje výrobu takové usně koagulací dvou nánosů roztoků směsí, jejichž základem jsou různé polyuretanové polymery.

Jiná japonská patentová přihláška 50-095 401 a britský patent 1 553 082 uvádějí výrobu této usně koagulací dvou vrstev roztoku polyuretanového polymeru, kde každá vrstva má jiné složení směsí. Roztoky jsou v uvedených případech nanášeny na podložku a koagulovány koagulačním roztokem rozpouštědlo-nerozpouštědlo.

Nevýhodou této jednostupňové koagulace je nutnost přípravy roztoků dvou směsí pro každý výrobek a dvojí provádění nánosů roztoku na podložku. Dvoustupňovou koagulací při výrobě uvedeného typu usně popisují japonský patent 7 320 781 a patent NST 2 343 295. Podle nich se useň vyrábí koagulací při různých teplotách z roztoku polyuretanového polymeru, obsahujícího mj. činidlo, které reguluje velikost vytvářených pórů. Teplota v druhé koagulační lázni je asi o 5 °C nižší než v první koagulační lázni, koagulačním roztokem je systém rozpouštědlo-nerozpouštědlo. Tato dvoustupňová koagulace tedy vyžaduje řízený teplotní režim, na kterém je závislá krystalizace činidla ovlivňujícího velikost vytvářených pórů.

Nedostatky dosavadních způsobů výroby částečně odstraňuje způsob výroby ohebného plošného útvaru s vynikající propustností pro vodní páry podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že nános roztoku směsí obsahující převážně polyuretanový polymer, se nejprve sráží koagulačním roztokem rozpouštědlo-nerozpouštědlo s nízkým obsahem nerozpouštědla, s výhodou o koncentraci 2-30 % objemových nerozpouštědla, a pak se nános přenesení do druhé lázně s koagulačním roztokem s vysokým obsahem nerozpouštědla, s výhodou o koncentraci 60 až 95 % objemových nerozpouštědla.

Při působení koagulačního roztoku s nízkým obsahem nerozpouštědla se na povrchu nánosů vytváří vrstva mikropórů. Časový interval působení koagulačního roztoku je důležitý pro vytvoření požadované tloušťky mikroporézní vrstvy. Po uplynutí doby určené k vytvoření mikro-

porézní vrstvy se nános na podložce přenesl do druhé lázně s koagulačním roztokem s vyšším obsahem nerozpouštědla. Působením tohoto roztoku se uvnitř nánosů vytváří pravidelná makroporézní struktura. Ze strany přilehlé k podložce vzniká vlivem snižující se koncentrace nerozpouštědla při difuzi od povrchu nánosů k podložce rovněž mikroporézní vrstva. Vzniklý koagulovaný nános se vypírá ve vodě a suší.

Výhody způsobu výroby ohebného plošného útvaru podle vynálezu spočívají v tom, že lze jednoduchým způsobem, tj. regulovanou koagulací upravovat pro různé tloušťky nánosů poměr mezi tloušťkou mikroporézní a makroporézní vrstvy a tak výrazně ovlivňovat vlastnosti celého útvaru, určeného především pro svrškové obuvnické materiály.

Způsob výroby ohebného plošného útvaru podle vynálezu lze aplikovat i na kvalitní galanterní zboží, případně na plošné materiály určené k průmyslovým aplikacím.

Bližší podstatu vynálezu mají objasnit následující příklady.

P ř í k l a d 1

Roztok polyuretanového polymeru o koncentraci 25 % hmotnostních připraveného roztokovou polymerací polyetylenbutylenadipátu se směsí toluendiizokyanátů a difenylmetandiizokyanátů v poměru 1:3 a jako prodlužovadlem butandiolem v dimetylformamidu byl smíchán s 8 % hmotnostními jemně mletého a plaveného vápence, přidáno 1 % hmotnostní protihydrolytického stabilizátoru etylendiamintetrabutylacetátu a 2 % práškového pigmentu, počítáno na sušinu polymeru.

Roztok byl nanesen v tloušťce 0,4 mm na lesklou ocelovou podložku a koagulován nejprve v lázni obsahující 85 % objemových dimetylformamidu a 15 % vody při teplotě 22 °C po dobu 30 sekund, pak přenesen do lázně, obsahující 30 % objemových dimetylformamidu a 70 % objemových vody a koagulován 10 minut. Poté byl nános vypírán vodou, vysušen a laminován na tkanou textilní vrstvu pro obuvnické účely. Vysrážený a vysušený nános měl tloušťku 0,18 mm, tloušťku mikroporézních vrstev 0,03 mm, tloušťku makroporézního nánosů cca 0,12 mm. Při zkoušce na paropropustnost vykazoval 7,4 mg cm⁻²h⁻¹.

P ř í k l a d 2

20% roztok polyuretanového polymeru, připraveného na bázi polyoxypropylenglykolu, difenylmetandiizokyanátů a hydrazinu, obsahující antioxidant A 06 v množství 0,8 % hmotnostních, UV stabilizátor v množství 0,8 % hmotnostních a předsměsi pigmentů v množství 4,0 % hmotnostních, počítáno na sušinu polymeru, byl nanesen v tloušťce 0,8 mm na skleněnou desku a koagulován nejprve v lázni, obsahující 80 % objemových dimetylformamidu a 20 % objemových vody po dobu 40 sekund při 20 °C, pak byla koagulace dokončena v lázni s obsahem vody 70 % objemových po dobu 15 minut při 20 °C. Vzniklý koagulovaný nános byl vyprán ve vodě a usušen. Jeho tloušťka byla 0,48 mm, tloušťka vrchní mikroporézní vrstvy 0,22 mm a paropropustnost tohoto útvaru činila 7,2 mg/cm²/h.

P ř í k l a d 3

23% roztok polyuretanového polymeru ve směsi metyletylketon-izopropanol (v poměru rozpouštědel 1:1) připravený z polyoxytetrametylen glykolu, izoforondiizokyanátů a hexametylen-diaminu byl smíchán s 3 % hmotnostními jemně mletého TiO₂, 5 % hmotnostními pigmentové předsměsí a 5 % hmotnostními polyvinylchloridu, počítáno na sušinu základního polymeru.

Nános tohoto polymerního roztoku v tloušťce 1,2 mm na skleněné desce byl ponořen na 50 sekund do roztoku metyletylketonu/izopropanolu s 25 % obj. vody při teplotě 23 °C. Pak byl přenesen do roztoku stejných rozpouštědel s obsahem 85 % obj. vody. Vzniklý koagulovaný útvar byl vyprán a vysušen. Jeho tloušťka byla 0,62 mm a vykazovala paropropustnost 7,5 mg/cm²/h.

P R E D M Ě T V Y N Ā L Ě Z U

Způsob výroby ohebného plošného útvaru s vynikající propustností pro vodní páry, sestávajícího převážně z polyuretanového polymeru, s vrstvou makropórů mezi mikroporézními vrstvami, vyznačený tím, že na nános polymerního roztoku na separační podložce se působí nejprve koagulačním roztokem rozpouštědlo-nerozpouštědla s obsahem nerozpouštědla s výhodou 2-30 % objemových a pak se nános přenese do druhé lázně s koagulačním roztokem s obsahem nerozpouštědla s výhodou 60-95 % objemových.