

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209498

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 21 12 77

(21) (PV 8647-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 24 12 76
(76 471) Lucembursko

(40) Zveřejněno 28 11 80

(45) Vydáno 15 05 84

(51) Int. Cl.³

C 08 F 2/44

C 08 J 5/18

B 29 D 7/00

(72)

Autor vynálezu

BUSCH WALTER dr., HOLST ARNO dr., WIESBADEN a FISCHER
WILHELM dr., PIRMASENS (NSR)

(73)

Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Plošný útvar z polyvinylchloridu schopný pohlcovat vodní páru a propustný pro vodní páru a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká zlepšeného plošného útvaru z polyvinylchloridu nebo kopolymeru získaného s vinylchloridem, který je schopný pohlcovat vodní páru a který je propustný pro vodní páru. Dále se vynález týká způsobu výroby takovýchto plošných útvarů.

Takovéto plošné útvary se používají v různých technických oblastech, ke kterým se počítá například použití jako náhrady usně (syntetická useň) pro svrškový obuvnický materiál, čalounění a svrchní oděvy [kožený oděv a oděvy pro každé počasí] avšak také jako celtovina nebo pro jiné příkrývání. Způsoby výroby takovýchto plošných útvarů, které se většinou mohou vyrábět jako samonosné fólie nebo jako vícevrstvé plošné útvary (například sestávající z krycí vrstvy a nosné vrstvy) jsou již delší dobu známé [viz například Kunststoffhandbuch, sv. II (díly 1 a 2)], „Polyvinylchlorid“, K. Krekeler a G. Wick, Carl Hauser Verlag München (1963). Používají-li se tyto plošné útvary v některé z uvedených aplikačních oblastí, pak je jedním z rozhodujících požadavků na tento materiál, který je schopný pohlcovat vodní páru a který je propustný pro vodní páru, aby se například na těle dosáhlo příjemného pocitu při nošení a aby se vytvářelo dobré klima při jejich používání.

2

Aby se dosáhlo těchto požadovaných vlastností, používá se v podstatě tři postupů [viz např. B. M. Murphy, „Adsorptives Vinyl — Ein neues Schuhmaterial“, J. Coated Fabrics, sv. 4, str. 240 a další, 1975]:

1. Zpracování rozpustných materiálů do polyvinylchloridu; výroba fólie nebo vytvoření vrstvy ze směsi lisováním nebo technologií plast. hmot a extrakcí rozpouštědla z hotového plošného útvaru. Při tomto postupu je problematickým především vymývací pochod a s ním spojená manipulace se značným množstvím rozpouštědel.

2. Chemická nebo mechanická expanse plastisolu PVC za použití pěnových stabilizátorů. U takto vyrobených produktů jsou problematické zejména špatné fyzikální vlastnosti [například odolnost proti oděru a chování při prodlužování].

3. Kontrolovaná aglomerace z několika částecek PVC; při tomto postupu jsou však velmi značné požadavky na kontrolu reakčních podmínek.

V díle „Adsorptives Vinyl — Ein neues Schuhmaterial“, citovaném shora, se na str. 242 popisuje také způsob výroby tohoto ma-

teriálu. Z plastisolu PVC a za přídavku jemně dispergovaných termoplastických plnidel se gelováním vytvoří plošný útvar, který může absorbovat vodní páru a kapalnou vodu a je schopen ji transportovat. Tento materiál se může používat jako materiál pro vnitřní podšívky pro obuv, zejména pro obuv ze syntetického vrchového materiálu.

Z německého patentního spisu č. 967 403 je znám způsob výroby prodyšné umělé usně z polyvinylchloridu (PVC), který probíhá tak, že se k obvyklým bezvodým povlakům obsahujícím polyvinylchlorid, změkčovač a pigmentové barvivo přidá malé množství vysokomolekulárních, ve vodě nebo v organických rozpouštědlech botnatelných, organických látek, přičemž jsou tyto látky nabotnány v malém množství vody, popřípadě rozpouštědla. Tato hmota se obvyklým způsobem za použití tepla zpracovává buď na fólie nebo se ve vrstvách nanáší na tkaninu, popřípadě na pás rohu. Navrhovány jsou následující látky: škrob, viskóza, kasein, želatina, agar-agar, polyvinylchlorid, polyamidy, ethery a estery celulózy, polystyren nebo další polyvinylkové sloučeniny. Hydrofilní charakter materiálu pro syntetickou useň se může zlepšit ještě přimícháním plnidel aktivujících vznik kapilár, jako například celulóзовých vláken.

V DAS 1 014 960 se popisuje způsob výroby syntetické usně propustné pro vzduch a plyn. Při tomto postupu se do směsi, která obsahuje jednu nebo více polymerovatelných organických sloučenin, například nepolymerované nebo/a částečně polymerované vinylové sloučeniny, rovnoměrně zapracuje plnidlo botnatelné ve vodě. Toto plnidlo, například botnatelná vláknitá látka nebo škrob se impregnuje účelně koncentrovanými roztoky látek nerozpustných v kapalných, pastovitých směsích, které se za tepla za vzniku plynů rozkládají popřípadě se vymývají vodou. Tato směs se před nebo po nanesení na textilní podkladový materiál polymeruje.

Způsob výroby plošných útvarů propustných pro vodní páru a pro vzduch je popsán ve švýcarském patentním spisu číslo 328 436. Přitom se pasta obsahující vinylchloridový polymer nebo kopolymer smísí s polyvinylovými sloučeninami, které alespoň částečně sestávají z jednotek vinylalkoholu ($-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$) a které jsou rozpuštěny v odpařitelné kapalině. Tato směs se rozdělí na vrstvu a ta se podrobí působením tepla, kterým se odpařitelná kapalina odpaří a hmota geluje. Aby hydrofilní složka při následujícím působení vody nežádoucím způsobem nebotnala nebo se rozpustila a tím se vymývala, má se před, během nebo po působení tepla, například činěním, acetalizací, zesítněním učinit buď obtížně rozpustnou, nerozpustnou nebo málo botnatelnou. Jako velmi účelné, i když nikoliv nutné bylo pozorováno působení tepla před gelováním.

Z DOS 2 364 628 je znám hydrofilní útvar z vláknitvorných a fólietvorných, ve vodě nerozpustných polymerů, který obsahuje částečky modifikovaného etheru celulózy. Jako polymery lze uvést následující: regenerovanou celulózu (hydrát celulózy), acetrát celulózy, polyalkylen, alkylcelulózu, polyakrylnitril, polyamid a polyester. Modifikovanými ethery celulózy jsou takové, jejichž pouhý etherifikační stupeň by vedl k etherům celulózy, které jsou rozpustné ve vodě, a které jsou modifikovány tak, aby se alespoň z valné části staly ve vodě nerozpustnými, avšak aby zůstaly schopny pohlcovat vodu. Hydrofilní útvar má částice z modifikovaného etheru celulózy rovnoměrně dispergovány ve své polymerní hmotě nebo má povrch pokrytý těmito částicemi. Jako oblasti technického použití pro takto vyráběné fólie se uvádí použití jako iontoměnič nebo jako membrány pro dialýzu nebo osmózu.

Základním úkolem vynálezu je navrhnout plošný útvar na bázi polyvinylchloridu (PVC) nebo odpovídajících kopolymerů, který by ve srovnání s dosavadním stavem techniky měl zlepšenou schopnost pohlcovat vodní páru a zlepšenou propustnost pro vodní páru.

Vynález vychází z plošného útvaru schopného pohlcovat vodní páru a propustného pro vodní páru z polyvinylchloridu nebo kopolymeru získaného s vinylchloridem, s rovnoměrně zapracovaným přídavkem hydrofilních polymerů. Plošný útvar podle tohoto vynálezu je vyznačen tím, že jako přísadu obsahuje 10 až 30 hmotnostních % částíček alespoň jednoho botnatelného, modifikovaného, z alespoň asi 50 hmotnostních % ve vodě nerozpustného derivátu uhlohydrátu. Pod botnatelnými polymery se rozumí takové polymery, které botnají ve vodných kapalinách, zejména v takových, které obsahují více než 50 hmotnostních % vody, nebo jiným způsobem ve styku s molekulou vody [například vodní páry]. Pod pojmem „rovnoměrně zapracovaný“ se přitom rozumí statistické rozptýlení. Polymer je zejména z asi 50 hmotnostních % nerozpustný ve vodě. Částice mají účelně velikost $\leq 250 \mu\text{m}$, výhodně $\leq 150 \mu\text{m}$ a obecně se vyskytují v práškovité nebo vláknité formě.

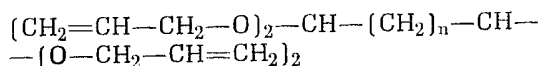
Při výhodném provedení obsahuje plošný útvar asi 10 až 30 hmotnostních % přísady částíček alespoň jednoho botnatelného, modifikovaného derivátu uhlohydrátu, který je alespoň z asi 50 hmotnostních % nerozpustný ve vodě.

Jako botnatelné, modifikované polymery jsou pro přísadu do materiálů podle vynálezu vhodné například následující:

Zesítněný polyalkylenoxid podle DOS č. 2 048 721: při způsobu výroby tohoto produktu se na polyalkylenoxidy, které jsou rozpustné ve vodě, působí dostatečně silným ionisujícím zářením, aby se dosáhlo zesítě-

ní a tím nerozpustnosti polymeru. Záření se může přitom provádět s polyalkylenoxidem v pevném stavu nebo ve stavu roztoku.

Absorbující, zesíťný, karboxylové skupiny obsahující kopolymer podle DOS 2 507 011 sestává z α,β -nenasycené kyseliny a acetalu obecného vzorce



přičemž

n znamená číslo 0, 1 nebo 2.

Jako α,β -nenasycená kyselina je vhodná zejména kyselina akrylová, kyselina methakrylová, kyselina itakonová, kyselina α -fenylakrylová nebo kyselina α -benzylakrylová. Při výrobě kopolymeru se účelně používá 85 až 99,9 % některé z nenasyčených kyselin a 0,1 až 15 % acetalu.

Hydrokoloidní polymer podle amerického patentního spisu č. 3 670 731 (= DOS 1 642 072), který se zesíťním stává nerozpustným ve vodě, a který je vhodný pohlcovat kapaliny a zadržovat je; uvést lze zejména určité polyakrylamidy, soli hydrolyzovaných polyakrylamidů s alkalickými kovy a soli polystyrensulfonátů s alkalickými kovy.

Ve vodě botnatelný, zesíťný, nerozpustný, fyziologicky neškodný polymer podle amerického patentního spisu č. 3 669 103 (= DOS 1 617 998) ze skupiny poly-N-vinylpyrrolidonů, polyakrylamidů, polyakrylové kyseliny a polyglykolů.

Ve vodě botnatelný savý polymer, který lze vyrobit podle německé přihlášky vynálezu č. 2 541 035.9, a který je alespoň z valné části nerozpustný ve vodě, a který se vyrábí tak, že se v homogenní fázi polyhydroxymethylen etherifikuje ve vodně alkalickém roztoku α -halogenkarboxylovou kyselinou, a před, během nebo po etherifikaci se uvádí v reakci zesíťovacím činidlem, které je vůči polyhydroxymethylenu polyfunkční, v alkalickém prostředí.

V rámci vynálezu jsou použitelné zejména následující botnatelné, modifikované deriváty uhlohydrátů: soli karboxymethylcelulózy s alkalickými kovy, které jsou zpracovatelné teplem, a které jsou botnatelné ve vodě podle amerického patentního spisu č. 2 639 239. Při způsobu výroby tohoto produktu se rozpustnost soli karboxymethylcelulózy s alkalickým kovem rozpustné ve substituovaných hydroxylových skupin na vodě, která má stupeň substituce, tj. počet jednu jednotku anhydro-D-glukózy, 0,5 až asi 1, snižuje tím, že se tato suchá sůl v jemně dispergované formě vystaví teplotě od asi 130 do asi 210 °C, přičemž se získají vysoce botnatelné částice.

Ve vodě nerozpustné, kapaliny nasávající a zadržující, teplem zpracovatelné karboxyalkylcelulózy podle amerického patent-

ního spisu č. 3 723 413 (= DOS 2 314 689); při postupu přípravy těchto produktů se pracuje tak, že se

a) na celulózové materiály působí reakcemi složkami k zavádění karboxylalkylových skupin a tím se tvoří ve vodě rozpustná karboxyalkylcelulóza se středním stupněm substituce více než 0,35 karboxyalkylových zbytků na jednotku anhydroglukózy v celulóze, avšak se špatnými vlastnostmi pokud jde o sání a zadržování kapalin,

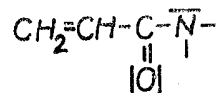
b) odstraní se taková část reakční složky obsahující karboxyalkylové skupiny a během reakce vzniklé vedlejší produkty, aby jí zůstalo, vztaženo na hmotnost ve vodě rozpustné karboxyalkylcelulózy, alespoň asi 3 hmotnostní %, a

c) karboxyalkylcelulóza se v přítomnosti zbylých karboxyalkylovaných reakčních složek a vedlejších produktů podrobí působení tepla a tím se stane ve vodě rozpustnou a s výtečnými vlastnostmi, pokud jde o savost a zadržování kapalin.

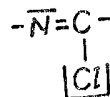
Savá karboxymethylcelulózová vlákna, která jsou vhodná pro použití ve vláknitých materiálech pro absorpci a zadržování vodných roztoků a v podstatě jsou nerozpustná ve vodě podle amerického patentního spisu č. 3 589 364 (= DOS 1 912 740); taková vlákna sestávají z vláken ve vodě rozpustných soli karboxymethylcelulózy se stupněm substituce asi 0,4 až 1,6, zesíťná za mokra, a mají původní vláknitou strukturu. Jako zesíťovací prostředek se používá výhodně asi 3 až 10 hmotnostních % epichlorhydrinu.

Chemicky zesíťné, botnatelné ethery celulózy podle amerického patentního spisu č. 3 936 441 (= DOS 2 357 079); tyto zesíťné ethery celulózy, zejména karboxymethylcelulóza, karboxymethylhydroxyethylcelulóza, hydroxyethylcelulóza nebo methylhydroxyethylcelulóza se vyrábějí tak, že se o sobě ve vodě rozpustné ethery v alkalickém reakčním prostředí uvádějí v reakci se zesíťovacím prostředkem, jehož funkčními skupinami jsou:

akrylamidoskupina

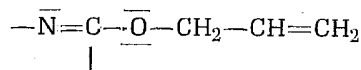


chlorazomethinová skupina



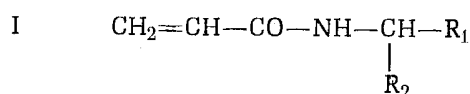
nebo

allyloxymethinová skupina

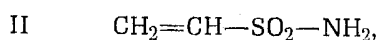


nebo dichlorooctová kyselina nebo oxychlorid fosforečný.

Chemicky modifikované, botnatelné ethery celulózy podle amerického patentního spisu č. 3 965 091 (= DOS 2 358 150); tyto ethery celulózy, které nejsou modifikovány zesíťtím se vyrábějí tak, že se o sobě ve vodě rozpustné ethery v alkalickém reakčním prostředí uvádějí v reakci s monofunkčně reagující sloučeninou, která je znázorněna jedním ze dvou následujících obecných vzorců:



nebo



přičemž ve vzorci I znamená R_1 hydroxylovou skupinu, acylaminoskupinu nebo esterifikovanou aminokarbonylovou skupinu a R_2 znamená vodík nebo karboxylovou skupinu.

Chemicky zesíťené, botnatelné ethery celulózy podle DOS 2 519 927; tyto zesíťené ethery celulózy se vyrábějí tak, že se o sobě ve vodě rozpustné ethery v alkalickém prostředí uvádějí v reakci s bis-akrylamidooctovou kyselinou jako zesíťovací činidlem.

Volně tekoucí, zářením zesíťené, ve vodě botnatelné hydrofilní uhlohydráty podle DAS 2 264 027; tyto produkty se připravují tak, že se (pomocí následujících reakčních stupňů se mohou také s určitými dalšími polymery, jako je polyethylenoxid nebo polyvinylalkohol, získat produkty stejného typu):

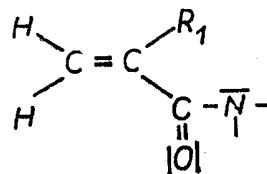
a) alespoň jeden ve vodě rozpustný práškový polymerní uhlohydrát se smísí s takovým množstvím alespoň jednoho práškovitého inertního plnidla, jehož částice jsou menší než částice uhlohydrátu, tak, že podstatná část povrchu práškovitého uhlohydrátu je zakryta,

b) za pokračujícího mísení směsi za důkladného míchání se směs uvede ve styk s jemně dispergovaným vodním sprayem v takovém množství, kdy směs zůstane ve formě volně tekoucích částic, a

c) potom se získaná směs až do zesíťení polymerního uhlohydrátu vystaví účinkům ionisujícího záření.

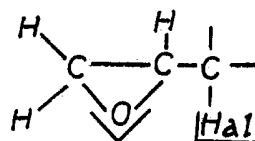
Chemicky zesíťené nebo jiným způsobem modifikované, botnatelné ethery škrobu podle německé přihlášky vynálezu P 26 34 539.1; tyto speciální ethery škrobu se vyrábějí tak, že se jako modifikace provádí

například zesíťení pomocí zesíťovacího činidla, které obsahuje následující funkční skupinu, která je reaktivní vůči hydroxylovým skupinám:



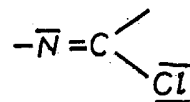
acylamidoskupina, přičemž $\text{R}_1 = \text{H}$ nebo CH_3 ,

nebo



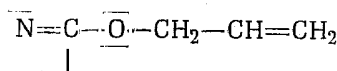
α -halogenepoxyskupina, přičemž $\text{Hal} = \text{Cl}$ nebo Br

nebo



chlorazomethinová skupina

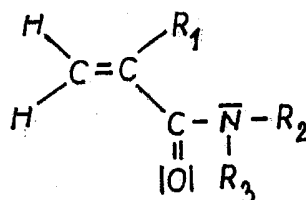
nebo



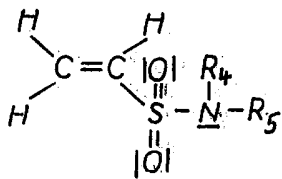
allyloxymethinová skupina

nebo oxychlorid fosforečný.

Další způsob výroby probíhá tak, že se modifikace provádí pomocí sloučeniny, která je za uvedených podmínek vůči hydroxylovým skupinám škrobu nebo vůči etheru škrobu monofunkčně reaktivní, a která je znázorněna některým z následujících obecných vzorců:



nebo



příčemž

R_1 znamená methylovou skupinu nebo vodík,

R_2 znamená vodík a

R_3 znamená methylovou skupinu, hydroxymethylovou skupinu nebo N-methylenacylamidoskupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, esterifikovanou N-methylenkarboxamidoskupinu nebo N-karboxymethylenkarboxamidoskupinu se 2 až 7 atomy uhlíku, nebo

R_2 a R_3 znamenají methylovou nebo hydroxymethylovou skupinu a

R_4 a R_5 znamenají vodík nebo

R_4 znamená vodík a

R_5 znamená methylovou skupinu nebo

R_4 a R_5 znamenají methylovou skupinu.

Soli karboxymethylcelulózy s alkalickými kovy se zvýšenou absorpční schopností a zvýšenou schopností retence podle amerického patentního spisu č. 3 678 031 (= DOS 2 151 973). Přitom se sice používá etherifikačních činidel, která obsahují karboxylové skupiny, a které obvykle vedou ke vzniku rozpustných etherů celulózy, avšak podmínky reakce se volí tak, že vznikají soli karboxymethylcelulózy s alkalickými kovy se stupněm substituce 0,4 až 1,2, podílem rozpustným ve vodě <35 %, s hodnotou retence vody (WRV) od asi 1000 do 7000 a s hodnotou retence slané vody od asi 400 do asi 2500.

Ve vodě nerozpustné karboxymethylcelulózy, jak jsou používány v německém patentním spisu č. 1 079 796 a DAS č. 1 151 474, tj. takové se stupněm substituce (D. S.) 0,05 až 0,3 a takové, které jsou ve vodě v podstatě nerozpustné a rovněž mají nízký D. S.

Ve vodě nerozpustné, výše polymerované karboxymethylcelulóza nebo karboxyethylcelulóza s podstatným obsahem volných karboxylových skupin podle britského patentního spisu č. 725 887 (= německý patentní spis č. 1 037 076), které se zahříváním ve 80 až 177 °C činí ve vodě nerozpustnými.

Fosforylovaná celulózová vlákna podle DOS 2 447 282, jak se mohou vyrábět reakcí rozmělněné celulózy a močovinou s kyselinou fosforečnou za účinku tepla, následující kyselou hydrolýzou a konečně převedením na sůl.

Suchá, pevná, vodou botnatelná, ve vodě nerozpustná absorpční činidla podle DOS 2 609 144, která sestávají z iontového komplexu ve vodě nerozpustného anionického polyelektrolytu a kationtu alespoň 3-moc-

ného kovu; jako polyelektrolyty jsou vhodné kyselina polyakrylová, deriváty škrobu nebo deriváty celulózy.

Roubovaný polymer celulózy podle DOS č. 2 516 380, který se vyrábí tím, že se postranní řetězce celulózy roubují takovými zbytky polymerů, které jsou vybrány z iontových nebo neiontových zbytků polymerů. Pro tento účel jsou vhodné například: polyakrylová kyselina, natrium polyakrylát, polymethakrylová kyselina, draselná sůl polymethakrylové kyseliny, polyvinylalkohol-sulfát, polyfosforečná kyselina, polyvinylamin, poly-(4-vinylpyridin), hydrolyzovaný polyakrylonitril, polymethylmethakrylát, polyvinylacetát, polystyren nebo polybutadien.

Granulované, ve vodě nerozpustné soli karboxylové kyseliny s alkalickými kovy kopolymerů škrobu roubovaných akrylonitrilem podle amerického patentního spisu č. 3 661 815, které se vyrábějí zmýdlením kopolymerů škrobu roubovaných akrylonitrilem, pomocí báze ve vodně-alkalickém prostředí.

Modifikovaný celulózový materiál se zlepšenou schopností zadržovat jak vodu, tak i fyziologické kapaliny podle DOS 2 528 555, který se vyrábí roubováním olefinicky nenasyčených, polymerisovatelných monomerů s hydrolyzovatelnými funkčními skupinami nebo monomerů obsahujících funkční karboxylové skupiny na vláknitý celulózový materiál a hydrolýzou nebo jinou reakcí roubovaného produktu s alkálií. Přitom se produkt převede nejprve do stavu maximálního botnění, potom se okyslí na hodnotu pH, při němž je produkt minimálně nabotnán, potom se převede za podmínek, při nichž nedochází k žádnému botnění na formu soli a potom se vysuší.

Modifikovaný polysacharid podle DOS 2 647 420, vyrobený z polysacharidu, akrylamidu, dalšího vinylového monomeru a divinylového monomeru za podmínek redikálové reakce.

Na výkresech znázorňují jednotlivé obrázky toto:

Obr. 1

Průběh vlhkosti různých botnatelných, modifikovaných polymerů po dobu několika dní; na ose pořadnic souřadnicového systému je nanesen hmotnostní přírůstek ΔG v hmotnostních %, na ose úseček (vodorovná osa) je uveden čas v hodinách (h), popřípadě dnech (d).

Obr. 2

Pohlcování vodní páry WDA plošnými útvary podle vynálezu v závislosti na podílu množství botnatelného, modifikovaného polymeru v plošném útvaru (při vždy konstantní tloušťce vrstvy); na pořadnici koordinačního systému je uvedeno pohlcování páry WDA v $\text{mg/cm}^2 \cdot 8\text{h}$, na úsečce po-

díl botnatelného, modifikovaného polymeru ΔG_p v hmotnostních %.

Obr. 3:

Propustnost pro vodní páru WDD_{PFI} plošných útvarů podle vynálezu v závislosti na podílu množství botnatelného, modifikovaného polymeru v plošném útvaru (při stále konstantní tloušťce vrstvy); na pořadnici koordinačního systému je uvedena propustnost pro vodní páru WDD_{PFI} v $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot 8 \text{ h}$, na úsečce podíl botnatelného, modifikovaného polymeru ΔG_p v hmotnostních %.

Obr. 4:

Hodnoty WDA a WDD_{PFI} v závislosti na tloušťce vrstvy (vždy při konstantním podílu botnatelného, modifikovaného polymeru); na pořadnici koordinačního systému jsou hodnoty WDA, popřípadě WDD_{PFI} v $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot 8 \text{ h}$, na úsečce tloušťka vrstvy d v mm.

Obr. 5:

Pohlcování vlhkosti různými přírodními a syntetickými materiály v závislosti na okolní vlhkosti: na ose pořadnic koordinačního systému je uveden obsah vlhkosti ΔG_F vzorku v hmotnostních %, na ose úseček relativní vlhkost (r. F.) okolí vzorku v %.

Čísla na obr. 5 znamenají:

- 1 tabák
- 2 velour a štípenka
- 3 chemicky zesíťená karboxymethylcelulóza
- 4 přírodní useň
- 5 polyvinylchloridová fólie + 30 % chemicky zesíťené karboxymethylcelulózy
- 6 bavlna
- 7 polyvinylchloridová fólie + 20 % chemicky zesíťené karboxymethylcelulózy
- 8 želatina
- 9 filtrační papír
- 10 polyvinylchloridová fólie + 10 % chemicky zesíťené karboxymethylcelulózy
- 11 Caron $\text{\textcircled{R}}$, obchodní označení výrobku firmy Hoechst AG (NSR)
- 12 Clarino $\text{\textcircled{R}}$, obchodní označení výrobku firmy Kuraray Co. Ltd., Kurashiki, Okayama (Japonsko)
- 13 polyvinylchloridová fólie

Způsoby výroby plošných útvarů z polyvinylchloridu nebo z kopolymeru získaného za použití vinylchloridů (VC) jsou známy. Plošným tvarem může přitom být samonosná fólie nebo se vyrábí vrstvením nebo impregnováním podložky z přírodního nebo syntetického vláknitého materiálu, z netkaných textilních látek nebo ze syntetických pásů na bázi pryskyřic. Pro vrstve-

ní se používá výhodně následujících podkladových materiálů:

Tkané nebo netkané textilní materiály z jedné nebo několika složek, například ze syntetických vláken jako polyamidů, polyesterů, polyakrylonitrilu, polyvinylchloridu, polyolefinů, polyaminokyselin, jakož i ze skleněných vláken, regenerovaných vláken, jako jsou viskózní vlákna, acetátová vlákna apod., z přírodních vláken, jako je bavlna, hedvábí, vlna, len a kolagen, dále vlákna získaná při opracování přírodních usní, nebo materiály ve formě fólií, které sestávají z jedné nebo z několika složek, například ze syntetických pryskyřic jako polyamidů, polyesterů, polyakrylonitrilu, PVC, polyolefinů, polyaminokyselin nebo z přírodní usně, ze které byl odstraněn stříbitý povrch, nebo z kolagenu získaného z odpadních usní, přírodního kaučuku a syntetického kaučuku.

Při provádění příkladů bylo použito zejména dále popsaných postupů (díly se rozumí díly hmotnostní):

1. Zahřívání (při asi 170°C), a lisování práškového měkčeného polyvinylchloridu aglomerací, například vysokofrekvenčním postupem na fólie nebo na vrstvy jiného typu (viz. například Kunststoffhandbuch, sv. II, díl 2, str. 69 a další, 1963). Takový práškový měkčený polyvinylchlorid může sestávat například z 58 až 65 dílů polyvinylchloridu (například K-hodnoty 70), 42 až 30 dílů změkčovadla (například ftalátového změkčovadla střední gelovací intenzity), 0 až 5 dílů prostředku snižujícího viskozitu, 0,5 až 2 dílů stabilizátorů, 0,1 až 3 dílů pigmentů a 20 až 10 dílů plnidla.

2. Natírání pastami polyvinylchloridu, zejména plastisoly polyvinylchloridu (viz. například Kunststoffhandbuch, sv. II, díl 1, str. 397 a další a 441 a další, 1963). Takovýto rozstíratelný materiál může mít například následující složení:

2.1 Základní nátěr

53 až 56 dílů emulze (suspenze) polyvinylchloridu,
40 až 42 dílů ftalátového změkčovadla střední gelovací intenzity (například di-2-ethylhexylftalátu nebo směsí z tohoto produktu a z diisononylftalátu)
4 až 5 dílů ftalátového změkčovadla dobré gelovací schopnosti (například dibutylftalátu)
0,5 až 2 % stabilizátoru(ů) vůči účinkům tepla
0 až X dílů pigmentu nebo pigmentů
0 až 5 dílů plnidla nebo plnidel

2.2 Nátěr s obsahem plnidla nebo střední nátěr:

58 až 65 dílů emulze nebo suspenze polyvinylchloridu (hodnota K asi 70)

30 až 42 dílů změkčovadla
 0 až 5 dílů prostředku snižujícího viskozitu
 0,5 až 2 % stabilizátoru či stabilizátorů
 0,1 až 3 dílů pigmentu nebo pigmentů
 10 až 20 dílů plnidla nebo plnidel

2.3 Krycí vrstva

65 až 70 dílů emulze polyvinylchloridu
 (hodnota K asi 80)
 26 až 32 dílů změkčovadla
 3 až 4 díly prostředku snižujícího viskozitu
 0,5 až 2 % stabilizátoru či stabilizátorů
 0,1 až 3 díly pigmentů nebo pigmentů
 5 až 10 dílů plnidla nebo plnidel.

Aby se vyrobily plošné útvary podle vynálezu, přidávají se k zpracovávaným základním hmotám například z práškového měkkého polyvinylchloridu nebo práškového měkkého kopolymeru vinylchloridu, popřípadě k pastě polyvinylchloridu před lisováním, popřípadě před roztíráním, částice alespoň modifikovaného, botnatelného polymeru, výhodně v množství od 10 do 30 hmotnostních proc. a v těchto hmotách se rovnoměrně rozptýlí. Získaná směs se potom tváří, popřípadě roztírá.

Plošné útvary podle vynálezu mají dobrou schopnost k pohlcování vodní páry a k propouštění vodní páry, která daleko přesahuje samotný transportní efekt zapracovaných částic. Kromě toho jsou tyto plošné útvary schopny také zadržet vodní páru, za určitých podmínek, například ve styku s jiným klimatem, znovu uvolňovat.

Vzhledem k tomu, že uvedené vlastnosti plošného útvaru spočívají nejen na samotném výrazně prokazatelném efektu přidávku částic alespoň jednoho botnatelného, modifikovaného polymeru, nýbrž jsou kromě jiného závislé také na tloušťce fólie, popřípadě vrstvy, vyrábí se tyto útvary účelně v tloušťce od asi 0,05 do 0,5 mm.

Plošné útvary podle vynálezu s uvedenými vlastnostmi jsou vhodné například jako samonosné fólie nebo jako vrstvy na podložce jako náhrada usně (syntetická usně) pro vrchový obuvnický materiál, čalounění, pro brašnářské účely a pro vrchní oděvy (oděvy z kůže a oděvy pro každé počasí) nebo k zakrývání, například jako celovina nebo pro plány.

Na obr. 5 je znázorněno za účelem srovnání chování různých přírodních a syntetických materiálů vůči vlhkosti a sice tak, že obsah vlhkosti příslušného vzorku byla měřena jako funkce relativní vlhkosti při 20 °C působící na vzorek. Přitom se ukazuje pro chemicky zesíťovanou karboxymethylcelulózu, znázorněnou jako vybraný příklad modifikovaného, botnatelného polymeru, v kombinaci s měřeným cyklem vlhkosti podle příkladu 1 dobrá použitelnost v materiálech podle vynálezu, zejména při použi-

tí jako náhrady usně za fyziologických podmínek (například jako vrchového materiálu pro obuv, nebo jako materiálu pro svrchní oděvy).

Parametry používanými v popisu a v příkladech k charakterizování plošných útvarů podle vynálezu a v nich přítomných botnatelných modifikovaných polymerů se rozumí následující:

WRV

Schopnost zadržovat vodu botnatelného modifikovaného polymeru v hmotnostních %, měřená proti 2000-násobku zemského zrychlení, vztaženo na jeho ve vodě nerozpustný podíl; hodnota WRV se určuje po ponoření vzorku do vody,

WUA

ve vodě nerozpustný podíl v botnatelném modifikovaném polymeru,

DS

stupeň substituce, počet substituovaných hydroxylových skupin na jednotce anhydro-D-glukózy, od 0,0 do 3,0,

SV

sací schopnost botnatelného modifikovaného polymeru pro 1% roztok chloridu sodného v hmotnostních %, vztaženo na jeho celkovou hmotnost; hodnota SV se určuje po nasátí 1% vodného roztoku chloridu sodného vzorkem až do nasycení,

WA

množství pohlcené vody se určuje zavěšením vzorku do kapalné vody.

WDD_{PFI}

Propustnost pro vodní páru [podle W. Fischera a W. Schmidta, „Das Leder“, E. Roether Verlag Darmstadt, 27, 87 a další (1976)]. Uvnitř aparatury panuje teplota 32 stupňů Celsia, nad vzorkem je normální klima — pokud není uvedeno jinak — 20 stupňů Celsia/65% relativní vlhkost vzduchu, která se udržuje stálým konstantním přiváděním slabého proudu vzduchu pomocí ventilátoru, který je upraven nad přístrojem. Volná testovaná plocha činí 10 cm². Také uvnitř aparatury se pomocí magnetického míchadla udržuje voda na teplotě 32 °C a nad ní se nacházející atmosféra nasycená vodní párou ve stálém pohybu. Určení hodnoty WDD se provádí zjištěním hmotnostního přírůstku testované nádoby se vzorkem. Hodnota WDD se udává v mg/cm² . xh (x je většinou 1, ale také 8 nebo 24).

WDD_{DIN}

Propustnost pro vodní páru, gravimetrický postup k určení WDD (podle DIN 53 122 z listopadu 1974, věcně souhlasí s ISO/R 1195—170 „Plastics, Determination of the water vapor transmission rate of plastics film and thin sheets, Dish method“). Miska

s absorpčním prostředkem se uzavře vzorkem pomocí vosku a skladuje se ve vlhku. Množství vodní páry, která prochází vzorkem, se vypočte z hmotnostního přírůstku misky, vzhledem k tomu, že tento přírůstek probíhá lineárně s časem. Propustnost pro vodní páru WDD podle této normy je představena množstvím vodní páry v gramech, které během 24 hodin (1 den) za zjištěných podmínek (teplota, spád vlhkosti vzduchu) prostoupí 1 m² plochy vzorku.

WDA

Pohlčená vodní pára (viz také WDD_{PEI}). Měření pohlčené vodní páry se provádí současně s měřením WDD_{PEI}, určení se provádí zjištěním hmotnostního přírůstku vzorku; pokud není uvedeno jinak, je vzorek propustný vůči vnějšímu klimatu (tj. není zakryt).

Pevnost v ohybu

Měření meze únavy při prolamování lehkých usní a jejich krycích vrstev [I. U. P./20 der Internationalen Union der Leder—Chemiker—Verbände, viz: „Das Leder“, E. Roether—Verlag, Darmstadt, 15, 87 (1964) a 26, 163 (1969)]. Vzorek usně se ohýbá a v tomto stavu je upnut na obou koncích do testovacího přístroje. Jedna svorka je pevná, druhá se pohybuje přímočarým vratným pohybem, v důsledku čehož se pohybuje ohyb podél vzorku usně nahoru a dolů. Vzorky usně se testují periodicky, aby se zjistilo, zda na nich nevznikly škody. Pokus se může provádět na suchých, kondicionovaných nebo na určitým způsobem zvlhčených vzorcích. Pokus za sucha má sloužit k testování usně a její přípravy. Pokus za mokra slouží pouze k posuzování přípravy usně.

Pevnost v tahu

Měření pevnosti v tahu při tahové zkoušce [podle DIN 53 328 z prosince 1970, věcně souhlasí s postupem podle I. U. P./6 der Internationalen Union der Leder Chemiker—Verbände, „Das Leder“ E. Roether—Verlag Darmstadt, 10, 14 (1959)]. Pevnost v tahu σ_B je vyjádřena kvocientem z naměřené nejvyšší síly v kp a počátečního průřezu vzorku v cm².

Příklad 1

Tři různé botnatelné, modifikované polymery se po dobu několika dní testují co do jejich průběhu vlhkosti. Určité množství polymeru se nejdříve skladuje alespoň 24 hodin v normálním klimatu (teplota 23 °C, 50% relativní vlhkost vzduchu) a potom se zváží. Ve stále se opakujícím rystmu se potom postupuje následujícím způsobem: Vzorek polymeru se nachází 8,0 h ve vlhkém klimatu (teplota 30 °C, 100% relativní vlhkost vzduchu), potom se zváží, a pak se nachází znovu 16,0 hodin v podmínkách nor-

málního klimatu (23 °C, 50% relativní vlhkost) a znovu se zváží. Získané naměřené hodnoty se nanesou do koordinačního systému (viz obr. 1), přičemž na osu pořadnic se nanáší hmotnostní přírůstek v hmotnostních %, a na osu úseček se uvádí čas v hodinách (h). Plná čára (*—) na obr. 1 znázorňuje průběh vlhkosti směsi z kvarterní amoniové soli celulózy a celulózy, kterážto směs je zesítněna bis-akrylamidoctovou kyselinou a má hodnotu WRV 1160, WUA = 98 a SV = 950. Čárkovaná čára (— — —) znázorňuje průběh vlhkosti směsi karboxymethylškrobu zesítněného bisakrylamidoctovou kyselinou a hydrátu karboxymethylcelulózy s WRV = 11250, WUA = 85,1 a SV = 1920. Čára označená tečkami (. . .) znázorňuje na obr. 1 průběh vlhkosti karboxymethylcelulózy zesítněné bis-akrylamidoctovou kyselinou s hodnotami WRV = 3270 a WUA = 97. Srovnáním jednotlivých cyklů se ukazuje, že vlhkost pohlčenou příslušnými botnatelnými, modifikovanými polymery, mohou tyto polymery stále opakovaně za určitých podmínek znovu odevzdávat. Tato vlastnost má značnou důležitost například pro zpracování těchto polymerů na fólie pro vrchový obuvnický materiál nebo na plošné útvary jiného druhu, neboť se například u obuvi během určité doby nošení, kdy je svršek obuvi vystaven zevnitř vlivům určité vlhkosti, která je způsobována nohou, může v období klidu (například během nošení) tato vlhkost svršku obuvi znovu odevzdat okolí.

Příklady 2 až 5:

Určují se hodnoty pohlčené vody (WA), popřípadě pohlčené vodní páry (WDA) u fólií o tloušťce 0,5 mm, které byly vyrobeny z šedého nebo hnědého práškového polyvinylchloridu s různými podíly botnatelného, modifikovaného polymeru (viz tabulka I). Hodnota WA byla určována zavěšením fólií do vody, hodnota WDA byla určována v prostředí o teplotě 32 °C a 100% relativní vlhkosti vzduchu. Pevnost v ohybu modifikovaných fólií je u fólií podle příkladů 2 až 4 dobrá (až do 120 000 ohybů bez trhlin), u fólií podle příkladu 5 je špatná (již od 500 ohybů se objevují trhliny). Pevnost v tahu se u fólií podle příkladů 2 až 4 snižuje jen o asi 15 %, u fólie vyrobené podle příkladu 5 více.

Příklady 6 až 23:

Určují se hodnoty WA, popřípadě WDA u fólií o tloušťce 0,3 mm, které byly vyrobeny z polyvinylchloridu s obsahem různých typů botnatelného, modifikovaného polymeru (viz tabulku II). Hodnota WA se určuje zavěšením fólie do vody, hodnota WDA se určuje v různých prostředích.

příklady 6 až 14: fólie z plastisolu PVC

příklady 16 až 19: fólie z hnědého práškového polyvinylchloridu
příklady 20 až 23: fólie z hnědého práškového polyvinylchloridu s přísadou 3 hmotnostních % nadouvadla

Příklady 24 až 28:

Určují se hodnoty WA, pevnost v tahu a pevnost v ohybu fólií o tloušťce 0,3 mm, které byly vyrobeny z plastisolu polyvinylchloridu [příklady 24 až 27], popřípadě z šedého práškového polyvinylchloridu (příklad 28) a s přísadou různých množství botnatelného, modifikovaného polymeru a naměřené hodnoty byly srovnávány s hodnotami naměřenými u fólií bez takového přísady (srov. tabulku III).

Příklady 29 až 31:

Byly určovány hodnoty propustnosti vodní páry WDD_{PFI} a částečně hodnoty WDA u 0,1 mm silných (příklady 29 a 30) popřípadě 0,3 mm silných (příklad 31) fólií, které byly vyrobeny z hnědého práškového polyvinylchloridu s přísadou různého množství botnatelného, modifikovaného polymeru a srovnávány s hodnotami naměřenými u usní (srov. tabulku IV).

Příklad 32:

Byly určovány hodnoty pohlčené vodní páry (WDA) a propustnosti vodní páry (WDD_{PFI}) u fólií vyrobených z plastisolu polyvinylchloridu jako funkce tloušťky vrstvy fólie a podílu botnatelného, modifikovaného polymeru (karboxymethylcelulóza zesíťená bis-akrylamido-octovou kyselinou, s hodnotou $DS = 1,02$, $WR_v = 542$, $WUA = 83,8$ a $SV = 1,130$, při jemném prosévání $\leq 125 \mu$). V souřadnicovém systému na obr. 2 jsou na pořadnici vynášeny hodnoty pohlčené vodní páry (WDA) a na osu úseček podíl množství botnatelného, modifikovaného polymeru ve fólii. Pohlčená vodní pára vzrůstá tedy jak se vzrůstajícím podílem přísady, tak i se vzrůstající tloušťkou vrstvy. Podle obrázku 3 však propustnost vodní páry (WDD_{PFI}) sice vzrůstá se vzrůstajícím podílem přísady, avšak klesá se vzrůstající tloušťkou vrstvy. Srovnají-li se obě tato měření (viz obr. 3) navzájem graficky, pak se ukazuje, že mezi parametry tloušťkou vrstvy a podílem botnatelného, modifikovaného polymeru existuje korelace, kterou lze v jednotlivém případě v určitém rozmezí zjistit. Tak se například ukázalo, že má jen malý smysl překračovat tloušťku vrstvy fólie podstatněji přes 0,5 mm, rovněž tak podíl botnatelného, modifikovaného polymeru se má nejučelněji pohybovat v rozmezí od asi 10 do 30 hmotnostních %, kromě jiného také proto, aby se mechanické vlastnosti fólie příliš nezměnily.

Příklady 33 až 40:

Určují se hodnoty WDA a WDD_{PFI} (srov. tabulku V) u fólií z plastisolu polyvinylchloridu o tloušťce 0,2 mm se stejným množstvím přísady botnatelného, modifikovaného polymeru při různých klimatických podmínkách (viz. příklady 33 až 36). V příkladech 37 až 40 se množství přísady mění a kromě toho bylo použito sice polymerů chemicky stejného typu, avšak při jejich výrobě byla hodnota pH kapalného srážecího prostředí (příprava zesíťené karboxymethylcelulózy se provádí v alkalickém prostředí a k reakčnímu prostředí se poté přidá kyselina octová, viz například americký patentní spis č. 3 936 411 [= DOS 2 357 079] upravena ne jako v příkladu 33 až 36 na hodnotu pH 6, nýbrž na hodnotu pH 8. Tyto částičky ze zesíťené karboxymethylcelulózy (příklad 37 až 40) se dají zapracovat do hmoty pro přípravu fólie zejména lépe mechanicky.

Srovnávací příklady V 1 až V 10:

Určují se hodnoty pohlčené vodní páry (WDA) a hodnoty propustnosti pro vodní páru (WDD_{PFI}) u fólií o tloušťce 0,2 mm vyrobených z plastisolu polyvinylchloridu s různými přísadami nemodifikovaných uhlohydrátů nebo derivátů uhlohydrátů (viz tabulku VI), aby se zejména prokázalo, že výsledky zjištěné pro fólie podle vynálezu v dosavadních příkladech nelze odvodit z pouhého transportního efektu zapracovaných částic modifikovaného, botnatelného polymeru.

Příklady 41 až 44 a srovnávací příklady V 11 až V 13:

Určují se hodnoty WDA a WDD_{PFI} u fólií o tloušťce 0,2 mm vyrobených z plastisolu PVC s přísadou modifikovaného, botnatelného polymeru v různých dlouhých intervalech měření (srov. tabulku VII, příklady 41 až 44). Přitom se ukazuje, že především propustnost pro vodní páru, avšak také pohlčování vodní páry (s jedním výjimečným měřením) vzrůstá se zvyšujícím se intervalem měření nikoliv jen absolutně, nýbrž také za určitou základní dobu (1 h) také relativně. Za účelem srovnání se uvádí hodnoty WDA a WDD_{PFI} -hodnoty materiálů vyskytujících se na trhu (V 11 až V 13).

Příklady 45, 46 a srovnávací příklady V 14 až V 22:

Určují se hodnoty propustnosti pro vodní páru (WDD) určené podle některé z jiných metod u fólií o tloušťce 0,2 mm, vyrobených z plastisolu PVC bez přídavku (V 14), s přísadou podle vynálezu (příklady 45 a 46) a s přísadou ale nikoliv podle vynálezu (V 15 až V 22). Také hodnoty zjištěné

podle této metody ukazují, že zvýšenou propustnost pro vodní páru fólií podle vynálezu není možno odvodit ze samotného transportního efektu zapracovaných částec.

Příklady 47 až 55:

Určují se hodnoty pohlcování vodní páry

(WDA) a propustnosti pro vodní páru (WDD_{PEI}) u fólií o tloušťce 0,2 mm, které byly vyrobeny z plastisolu polyvinylchloridu s přísadou botnatelného modifikovaného polymeru nejružnějšího druhu (viz. tabulku IX). Také ze srovnání těchto výsledků například s výsledky z tabulky VI (přísada částec nemodifikovaného uhlohydrátu) vyplývá výrazné zlepšení.

Tabulka I

příklad	druh	modifikátor	botnatelný, modifikovaný polymer	DS	WUA	SV	WA (%) v časovém intervalu 1 h 4 h 24 h	WDA při 32 °C/100 proc. r. F. (mg/cm ² . h)
2 (šedý PVC)	karboxy- methyl- škrob (CMS)	bisakrylamido- octová kyselina {zesítěno}	—	2 700	92,2	1600	— — —	5,0
3 (šedý PVC)	—	bisakrylamido- octová kyselina {zesítěno}	—	2 700	92,2	1600	4,8 7,8 17,7	—
4 (hnědý PVC)	CMS	bisakrylamido- octová kyselina {zesítěno}	—	2 700	92,2	1600	6,5 9,2 23,2	—
5 (šedý PVC)	karboxy- methyl- celulóza (CMC)	vinylsulfonamid {nezesítěno}	0,42	17 040	52,4	1230	— — —	7,7
šedý nebo hnědý PVC bez přísady	—	—	—	—	—	—	— 0	0

Tabulka II

příklad	druh	botnatelný, modifikovaný polymer modifikátor	množství (%)	DS	WRV	WUA	SV	WA v % 1 den	3 dny	WDA 32 °C při 20 °C, 65 % r. F. 100 % r. F. [mg/ /cm ² · 8h]	1. den	2. den
6	CMS	bisakrylamido- octová kyselina [zesítěno]	25	0,67	3800	87,7	1800	16,7	22,2	4,6	0,62	0,59
7	CMS	bisakrylamido- octová kyselina [zesítěno]	25	—	2700	92,2	1600	16,8	23,7	4,2	0,74	0,74
8	hydrát karboxy- methyl- celulózy	bisakrylamido- octová kyselina [zesítěno]	25	0,37	8720	67,2	980	71,6	74,7	25,7	0,66	0,57
9	CMC	N-methylolakryl- amid [nezesítěno]	25	0,60	2020	91,2	—	86,7	90,2	25,9	0,88	0,79
10	CMC	bisakrylamido- octová kyselina [zesítěno]	25	0,21	381	90,9	800	23,6	23,9	14,9	0,66	0,60
11	CMC	vinylsulfonamid [nezesítěno]	25	0,42	17 040	52,4	1230	79,5	78,0	23,3	0,87	0,68
12	CMC**)	bisakrylamido- octová kyselina [zesítěno]	25	0,74	7640	76,4	800	59,3	61,7	26,2	1,19	1,14
13	CMC**)	bisakrylamido- octová kyselina [zesítěno]	25	0,74	7640	76,4	800	56,4	59,2	20,9	1,13	1,05
14	CMC*)	bisakrylamido- octová kyselina [zesítěno]	25	1,02	542	83,8	1130	49,9	51,8	26,8	1,25	1,19
15	CMC**)	bisakrylamido- octová kyselina [zesítěno]	25	1,02	542	83,8	1130	51,9	55,3	24,9	1,24	1,14
16	CMC*)	bisakrylamido- octová kyselina [zesítěno]	25	0,74	7640	76,4	800	51,9	54,5	19,3	1,05	0,96
17	CMC**)	bisakrylamido- octová kyselina [zesítěno]	25	0,74	7640	76,4	800	51,9	54,5	17,7	1,08	0,94

pokračování tabulky II

příklad	druh	modifikátor	botnatelný, modifikovaný polymer množství (%)	DS	WRV	WUA	SV	WA v % 1 den	3 dny	WDA 32 °C při 20 °C, 65 % r. F. 100 % r. F. (mg/ /cm ² · 8h)	1. den	2. den
18	CMC*)	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	25	1,02	542	83,8	1130	46,6	51,1	17,2	1,02	0,95
19	CMC**)	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	25	1,02	542	83,8	1130	47,7	51,1	17,7	1,10	1,08
20	CMC*)	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	25	0,74	7640	76,4	800	55,0	56,3	18,6	1,07	0,99
21	CMC**)	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	25	0,74	7640	76,4	800	53,1	55,0	18,8	0,99	0,89
22	CMC*)	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	25	1,02	542	83,8	1130	45,6	47,7	18,2	1,01	0,99
23	CMC**)	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	25	1,02	542	83,8	1130	47,2	49,2	19,6	1,02	0,94

209498

*) botnatelný, modifikovaný polymer se proseje při jemném prosévání $\leq 125 \mu$

***) botnatelný, modifikovaný polymer se proseje při jemném prosévání $\leq 200 \mu$

Tabulka III

příklad	druh	botnatelný, modifikátor	množství [%]	DS	WRV	WUA	SV	1 den	WA v % 2 dny	pevnost v tahu σ_B	pevnost ohybu v počtu ohybů
24	CMS	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	10	—	2700	92,2	1600	4,0	4,1	3,8	150 000 dobrá
25	CMS	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	20	—	2700	92,2	1600	7,3	7,5	2,6	105 000 trhliny
26	CMS	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	30	—	2700	92,2	1600	22,6	22,5	2,8	120 000 trhliny
27	CMS	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	40	—	2700	92,2	1600	39,6	39,7	0,8	110 000 trhliny
PVC-Plastisol (bez přísady)	—	—	—	—	—	—	—	0	0	4,6	150 000 dobrá
28	CMS	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	10	—	2700	92,2	1600	4,7	4,9	3,8	105 000 trhliny
PVC-prášek (bez přísady)	—	—	—	—	—	—	—	0	0	4,9	150 000 dobrá

Tabulka IV

příklad	druh	modifikátor	botnatelný, modifikovaný polymer množství (%)	DS	WRV	WUA	SV	WDD _{PFI} (mg/cm ² . 1 h)	WDA (%) bez za- krytí	WDA (%) se za- krytím
29	CMC	bisakrylamido- octová kyselina {zesítěno}	10	1,02	542	83,8	1,130	3,4	1,83	2,81
30	CMC	bisakrylamido- octová kyselina {zesítěno}	20	1,02	542	83,8	1,130	5,1	4,52	16,90
31	CMC	bisakrylamido- octová kyselina {zesítěno}	20	1,02	542	83,8	1,130	0,6	—	—
useň	—	—	—	—	—	—	—	0,75 — 3,0	—	—
useň s krycí vrstvou velour	—	—	—	—	—	—	—	3,0 15	—	—

Tabulka V

příklad	druh	botnatelný, modifikovaný polymer modifikátor	množství (%)	DS	WRV	WUA	SV	WDA (mg/cm ² . .8 h)	klíma uvnitř vnější	WDD _{PFI} (mg/cm ² . .8 h)	WDD _{PFI} (mg/cm ² . .1 h)
33	CMC	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	20	1,02	542	83,8	1130	12,49	32 °C 100 % r. F.	14,80	1,85
34	CMC	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	20	1,02	542	83,8	1130	7,26	32 °C 100 % r. F.	6,71	0,84
35	CMC	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	20	1,02	542	83,8	1130	2,75	32 °C 100 % r. F.	1,15	0,14
36	CMC	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	20	1,02	542	83,8	1130	11,62	32 °C 100 % r. F.	14,41	1,81
37	CMC	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	10	1,02	542	83,8	1130	3,92	32 °C 100 % r. F.	2,28	0,29
38	CMC	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	15	1,02	542	83,8	1130	5,69	32 °C 100 % r. F.	2,69	0,34
39	CMC	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	20	1,02	542	83,8	1130	12,78	32 °C 100 % r. F.	10,10	1,25
40	CMC	bisakrylamido- octová kyselina (zesítěno)	25	1,02	542	83,8	1130	11,40	32 °C 100 % r. F.	22,48	2,81

Tabulka VI

srovnávací příklady	druh	přísada k plošnému útvaru velikost částic	množství (%)	WDA (mg/cm ² . 8 h)	(mg/cm ² . 8 h)	WDD _{FFI} (mg/cm ² . 1 h)
V 1	prášková celulóza	≤ 125 μ	10	0,45	0,85	0,11
V 2	prášková celulóza	≤ 125 μ	20	1,45	1,62	0,22
V 3	prášková celulóza	≤ 50 μ (92 %)	10	0,34	1,16	0,15
V 4	prášková celulóza	≤ 50 μ (92 %)	20	0,96	1,15	0,14
V 5	prášková celulóza	≤ 32 μ (96 %)	10	0,34	4,38	0,55
V 6	prášková celulóza	≤ 32 μ (96 %)	20	0,91	1,11	0,14
V 7	kukuřičný škrob	≤ 100 μ	10	0,30	4,59	0,57
V 8	kukuřičný škrob	≤ 100 μ	20	0,44	2,52	0,31
V 9	dextran*) trojroz- měrně zesítěný	20—80 μ	10	0,42	1,53	0,19
V 10	dextran*) trojroz- měrně zesítěný	20—80 μ	20	1,42	1,65	0,18

*) Sephadex (R) G—25, obchodní označení výrobku firmy Pharmacia, Uppsala (Švédsko)

Tabulka VII:

klad	druh	botnatelný, modifikovaný polymer modifikátor	množství [%]	DS	WRV	WUA	SV	WDA (mg/cm ²)	trvání měření (h)	WDD _{EFF} (mg/cm ²) (mg/cm ² · 1 h)
41	karboxymethyl- celulóza	bis-akrylamido- octová kyselina (zesítěno)	20	1,02	542	83,8	1130	11,20	8	1,86
42	karboxymethyl- celulóza	bis-akrylamido- octová kyselina (zesítěno)	20	1,02	542	83,8	1130	9,33	6	1,50
43	karboxymethyl- celulóza	bis-akrylamido- octová kyselina (zesítěno)	20	1,02	542	83,8	1130	5,83	4	1,45
44	karboxymethyl- celulóza	bis-akrylamido- octová kyselina (zesítěno)	20	1,02	542	83,8	1130	6,67	2	0,86
V 11 ¹⁾	—	—	—	—	—	—	—	25,7	8	3,44
V 12 ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	18,8	8	1,30
V 13 ³⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	8	8–12 1–1,5

Vysvětlivky:

1) anilinová useň pro vrchový obuvnický materiál

2) nemodifikovaný polyurethanový vrchový obuvnický materiál

3) useň s krycí vrstvou pro vrchový obuvnický materiál

Tabulka VIII:

příklad	přísada k plošnému útvaru druh	množství	WDD_{DIN} ($g/m^2 \cdot 24 h$)	WDD_{DIN} ($g/m^2 \cdot 1 h$)	teplota (°C)	klima relativní vlhkost (%)
V 14	—	—	15,6	0,65	23	85
45	karboxymethylcelulóza s DS = 1,02, zesí- tění bis-akrylamidoocetovou kyselinou, WRV = 542, WUA = 83,8, SV = 1130, velikost částecek $\leq 125 \mu$	10	17,4	0,73	23	85
46	karboxymethylcelulóza s DS = 1,02, zesí- tění bis-akrylamidoocetovou kyselinou, WRV = 542, WUA = 83,8, SV = 1130, velikost částecek $\leq 125 \mu$	20	44,2	1,84	23	85
V 15	celulóza s velikostí částec- ček z 92 % $\leq 50 \mu$	10	14,8	0,62	23	85
V 16	celulóza s velikostí částec- ček z 92 % $\leq 50 \mu$	20	13,0	0,54	23	85
V 17	celulóza s velikostí částec- ček z 92 % $\leq 50 \mu$	20	26,3	1,09	32	85
V 18	celulóza s velikostí částec- ček z 96 % $\leq 32 \mu$	20	15,3	0,64	23	85
V 19	celulóza s velikostí částec- ček z 96 % $\leq 32 \mu$	20	26,4	1,09	32	85
V 20	škrob s veli- kostí částecek $\leq 100 \mu$	10	14,9	0,62	23	85
V 21	škrob s veli- kostí částecek $\leq 100 \mu$	20	18,1	0,75	23	85
V 22	škrob s veli- kostí částecek $\leq 100 \mu$	20	36,1	1,50	32	85

Tabulka IX:

příklad	druh	botanický, modifikovaný polymer modifikátor	DS	WRV	WUA	SV	WDD _{FFI} (mg/cm ² · 8 h)	(mg/cm ² · 1 h)	WDA (mg/cm ² · 8 h)	
		množství (%)								
47	karboxymethyl- celulóza	epichlorhyd- rin (zesítěno)	15	0,75	4 400	73,8	1500	11,73	1,47	13,24
48	polyakrylamid (Séparan ^R *)	zesítěno	15	—	117 000	50,0	3500	23,18	2,88	—
49	akrylová kyselina (Viscaron ^R **)*)	tetraalyl- oxethan (zesítěno)	15	—	20 300	33,4	1150	4,02	0,50	1,83
50	fosfát celulózy	—	10	—	4 650	86,0	1320	20,09	2,52	—
51	karboxymethyl- celulóza vysoce etherifikovaná	termicky zesítěno	15	—	9 000	41,0	—	3,35	0,42	5,21
52	karboxymethyl- celulóza vysoce etherifikovaná	termicky zesítěno	15	—	3 000	81,0	—	6,02	0,75	3,94
53	karboxymethyl- celulóza	termicky zesítěno za kyselých podmínek	10	—	1 900	89,0	1080	6,48	0,81	2,22
54	karboxymethyl- celulóza	termicky zesítěno za kyselých podmínek	10	—	820	81,0	1050	11,10	1,39	2,33
55	karboxymethyl- celulóza	bis-akrylamí- dooctová kyselina (zesítěno)	15	1,02	542	83,8	1130	—	2,05	6,0

vysvětlivky:

*) obchodní označení výrobku firmy DOW CHEMICAL (Sp. st. am.)

**) obchodní označení výrobku firmy Protex (Francie)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Plošný útvar z polyvinylchloridu nebo z kopolymeru získaného za použití vinylchloridu, schopný pohlcovat vodní páru a propustný pro vodní páru, s rovnoměrně zapracovanou přísadou hydrofilních polymerů, vyznačující se tím, že jako přísadu obsahuje 10 až 30 hmotnostních % částecek alespoň jednoho botnatelného, modifikovaného derivátu uhlohydrátu, který je alespoň z 50 hmotnostních % nerozpustný ve vodě.

2. Plošný útvar podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako přísadu obsahuje částecky alespoň jednoho botnatelného, modifikovaného éteru škrobu nebo éteru celulózy.

3. Plošný útvar podle jednoho z bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že étery škrobu nebo étery celulózy jsou modifikovány po-

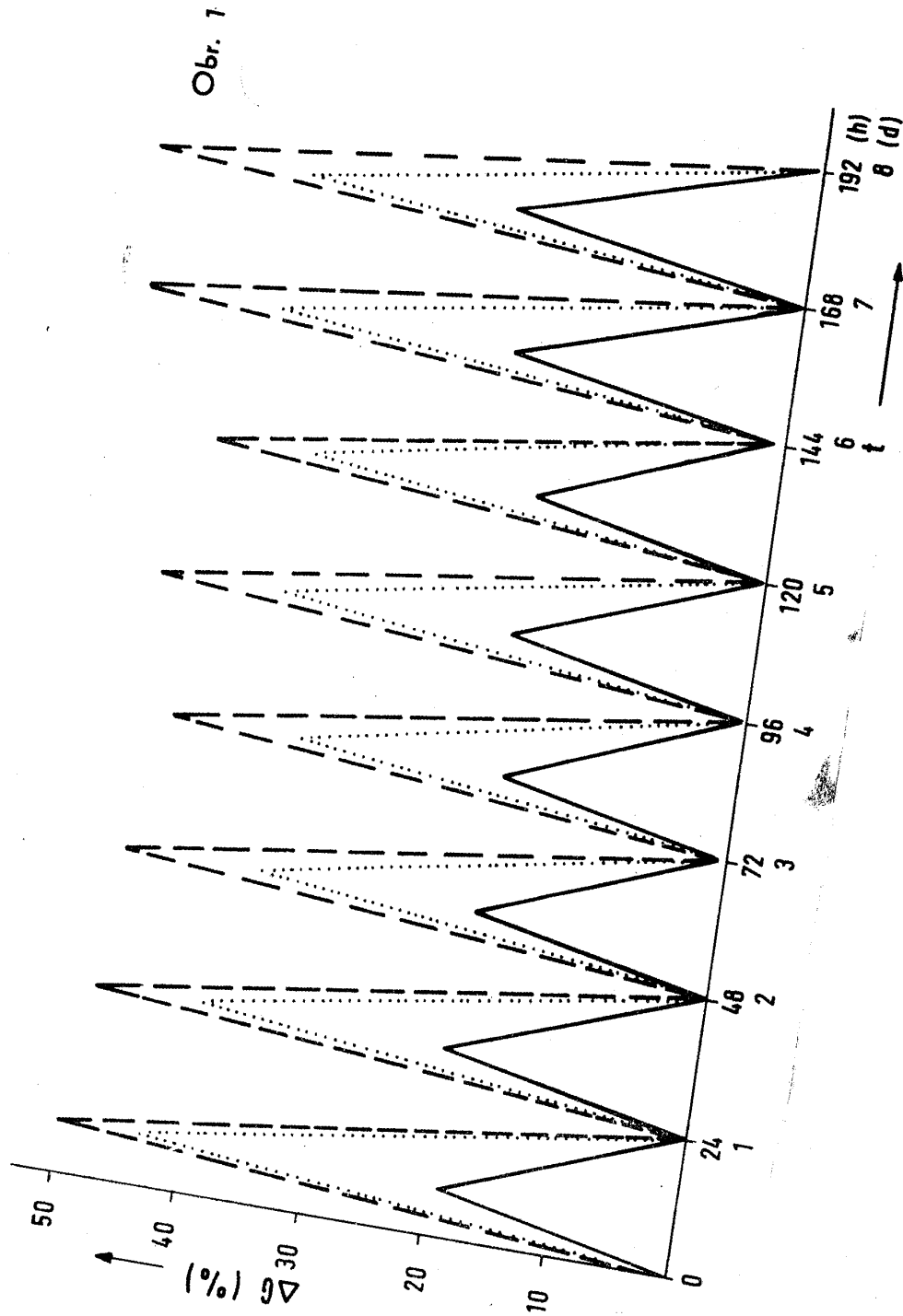
mocí tepelné energie, záření nebo přidavné chemické sloučeniny, která způsobuje zesítnění.

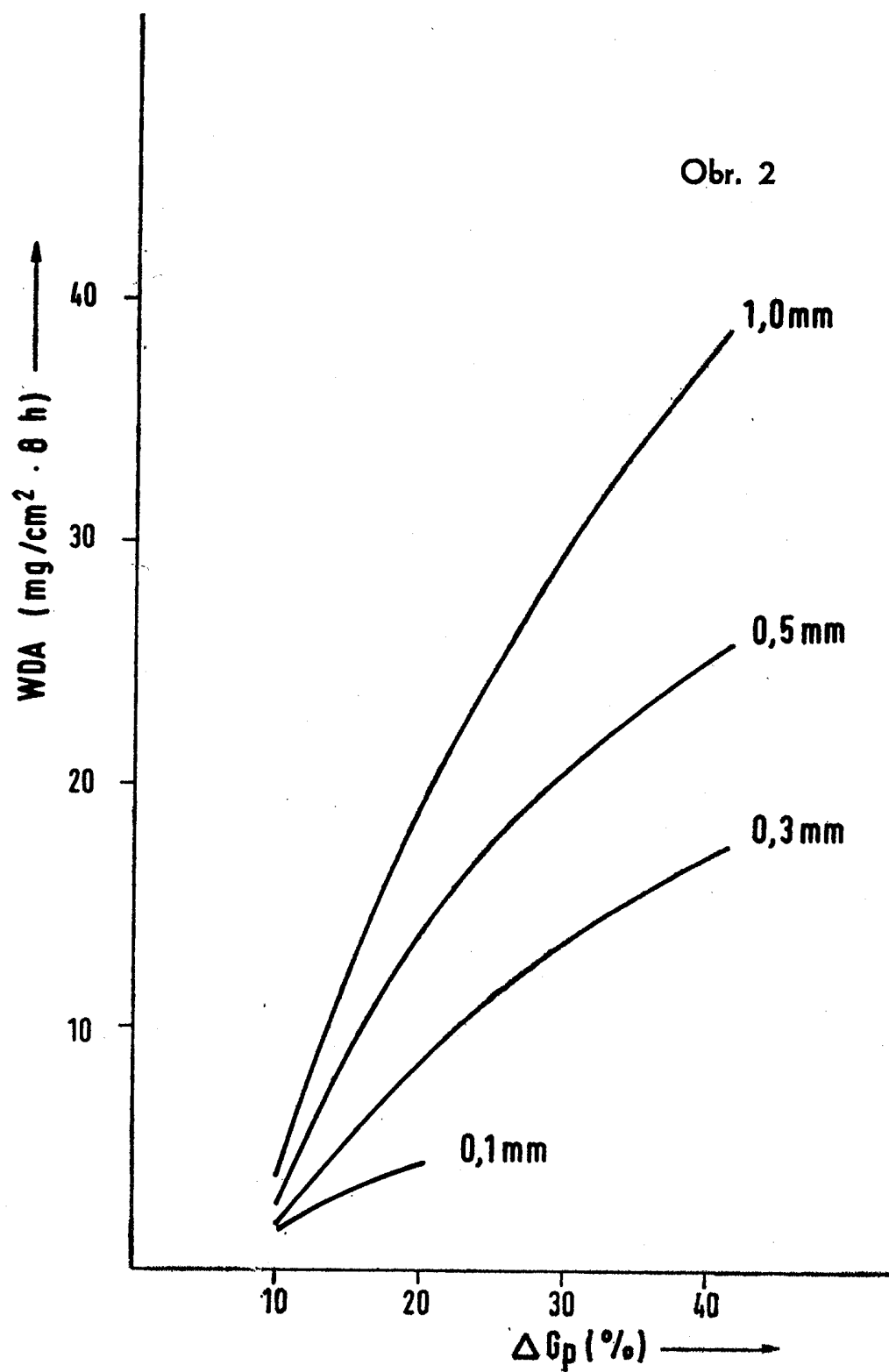
4. Způsob výroby plošného útvaru podle bodu 1, vyznačující se tím, že k základní hmotě z měkčeného práškového polyvinylchloridu nebo měkčeného práškového kopolymeru vinylchloridu se přidají částecky derivátu uhlohydrátu a rovnoměrně se v ní rozptýlí, načež se směs zpracuje tvářením.

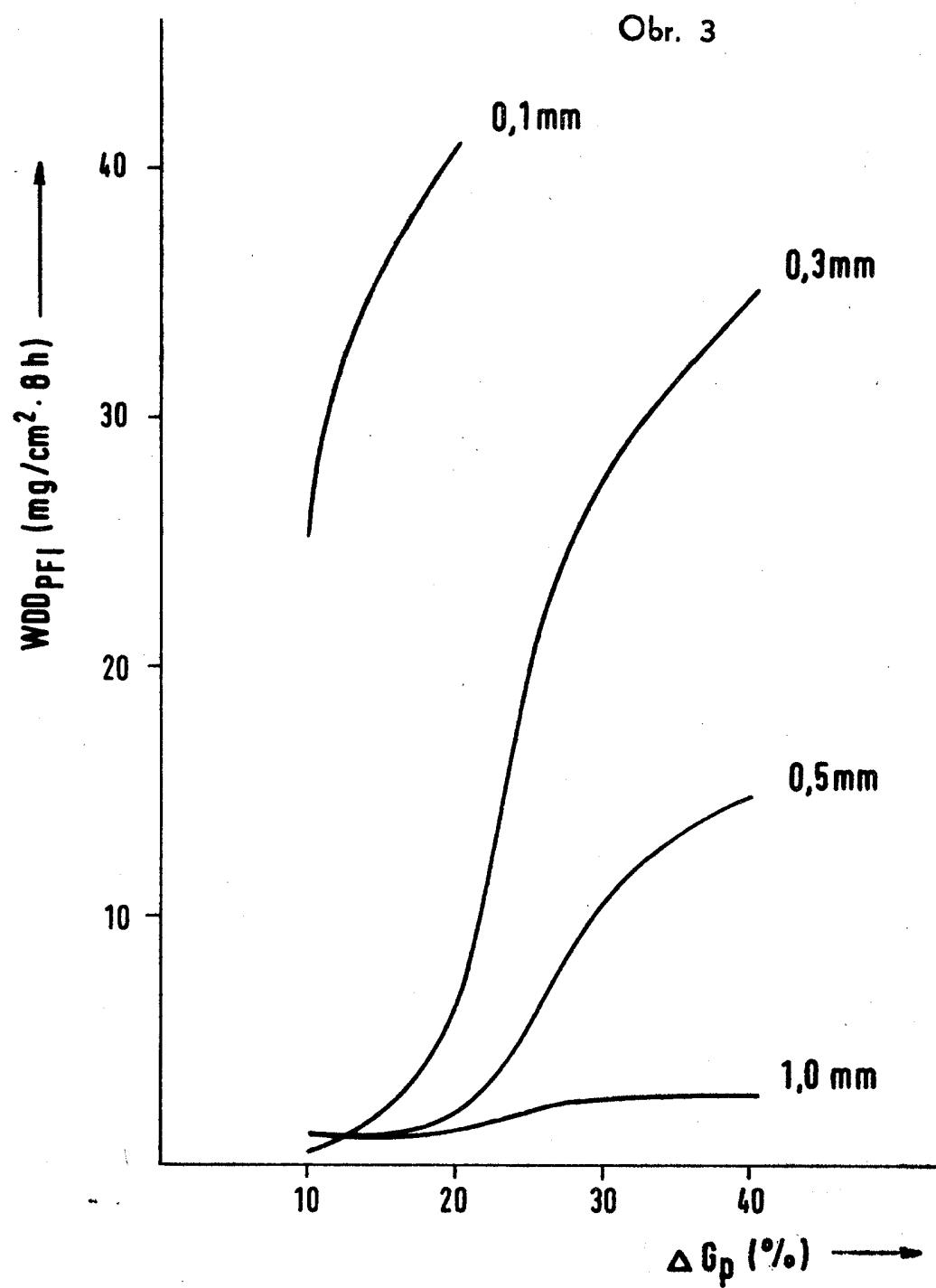
5. Způsob výroby plošného útvaru podle bodu 1, vyznačující se tím, že k základní hmotě z pasty polyvinylchloridu nebo z pasty kopolymeru vinylchloridu se přidají částecky derivátu uhlohydrátu a rovnoměrně se v ní rozptýlí, načež se směs aplikuje roztíráním.

5 listů výkresů

209498







Obr. 4

