



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205736

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

D 06 M 3/08

(22) Přihlášeno 26 02 79

(21) (PV 1275-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 29 07 83

(75)
Autor vynálezu

HOLOMEK JOSEF ing., KOUTNÝ KVĚTOSLAV dipl. tech., GOTTWALDOV,
MADĚRA FRANTIŠEK, BUCHLOVICE, NOVÁK PAVEL ing., PETŘÍK STANISLAV
RNDr., SUCHÁNEK VLADIMÍR ing., GOTTWALDOV, ULIČNÝ JAN ing.,
HOLEŠOV, TOMÁŠEK MIROSLAV ing., GOTTWALDOV, KUBÁTOVÁ JARMILA ing.,
FRYŠTÁK a ČEPEL JAROSLAV dipl. tech., GOTTWALDOV

(54) Syntetická poromerická useň se zvýšenou měkkostí

1

Vynález se týká vrstveného porézního ohebného plošného materiálu se zlepšenými vlastnostmi jako je měkkost, vláčnost, tvarovatelnost a navlhavost, který je určen jako náhrada přírodní usně zejména pro obuvnický průmysl.

Jsou známé syntetické poromerické materiály s hygienickými vlastnostmi, používané především v obuvnickém průmyslu jako usně, které jsou založené na rubové a lícové vrstvě. Rubová vrstva, tvořící nosnou část kompozice, obvykle pozůstává z netkaného vláknitého útvaru propojeného porovitou syntetickou hmotou a lícová část je tvořena jednou nebo několika vrstvami mikroporézní syntetické hmoty, často zpevněné výztužnou tkaninou.

Netkané vláknité útvary jsou obvykle vyráběny ze směsi stříže syntetické o různé charakteristice srážlivosti, která je ve formě rouna zpevnována vpichováním a tepelným srážením. Vlákna jsou např. z polyetylentereftalátu, polypropylenu, polyamidu apod.

Pro zpevnění těchto vláknitých útvarů a pro vytvoření mikroporézní lícové vrstvy je používáno roztoků nebo disperzí vhodných polymerních látek např. modifikovaných kaučuků, polyamidů, polymerů a kopolymerů akrylátů apod. Zvláště výhodné je použití polyesterů nebo polyesteruretánů, polyuretanmočoviny, popřípadě s přídavkem modifikačních polymerů vinylového typu. Z rozpouštědel se používají rozpouštědla, která jsou alespoň částečně mísitelná s vodou, s výhodou

2

dimetylformamid. Jako koagulační činidlo se nejčastěji používá voda nebo vodné roztoky dimetylformamidu. Disperze jsou přiváděny do pevného stavu účinkem tepla anebo elektrolytů.

Chování jednotlivých vrstev i hotových vrstvených materiálů při ohybu, závisí na jejich fyzikálně mechanických vlastnostech, u vrstvených materiálů i na vzájemném poměru vlastností jednotlivých vrstev. Bylo zjištěno, že rozhodující vlastností je moment ohybu stanovený metodou podle ČSN 80 0858 jako tuhost materiálu. Číselná hodnota momentu ohybu u jednotlivých vrstev i vrstvených materiálů velmi dobře vystihuje tuhost a rozlišuje materiály způsobem blízkým subjektivnímu vjemu tuhosti, zjišťovanému omakem respektive vnímanou pocitem při nošení obuvi a tak vyjadřuje i míru přizpůsobivosti materiálu tvaru nohy. Usně s nízkou hodnotou tuhosti vyjádřenou momentem ohybu jsou měkké, vláčné a snadno přizpůsobivé tvaru nohy, obuv z nich zhotovená se příjemně nosí. Vhodnou skladbou jednotlivých vrstev podle hodnot tuhosti, lze vytvořit vrstvené materiály, jejichž vlastnosti předčí vlastnosti dosud známých výrobků tohoto typu.

Další důležitou organoleptickou vlastností usňových materiálů určených zejména pro svršky obuvi, je jejich schopnost absorbovat v co největší míře vlhkost produkovanou lidským tělem v podobě potu při nošení obuvi a absorbovanou vlhkost opět desorbovat. Bylo zjištěno, že malý

přídavek hydroskopické soli do struktury nosné rubové vrstvy syntetické usně, který výrazněji neovlivní vlastnosti, podstatně zvýší míru sorbce vlhkosti takového materiálu.

Podstatou syntetické poromerické usně se zvýšenou měkkostí a navlhavostí podle vynálezu je to, že netkaný vláknitý útvar má tuhost, stanovenou jako moment ohybu podle ČSN 80 0858, nižší než 200 mN.cm, spodní nosná vrstva z netkaného vláknitého útvaru propojeného porézním polymerním pojivem o koncentraci v rozmezí 5–12 % hmotnostních má tloušťku 0,60 až 1,10 mm a tuhost nižší než 170 mN.cm, s výhodou v rozsahu 20–80 mN.cm, vrchní lícová vrstva z mikroporézního útvaru, s výhodou vyztuženého zakotveným textilem, má tloušťku 0,40 až 0,70 mm a tuhost měřenou se strany mikroporézního útvaru nižší než 150 mN.cm a se strany textilu nižší než 50 Nm.cm a useň vytvořená spojením vrchní lícové vrstvy a spodní nosné vrstvy má tloušťku 1,00–1,70 mm a tuhost měřenou se strany líce nižší než 450 mN.cm s výhodou v rozmezí 125–300 mN.cm, se strany rubu nižší než 700 mN.cm; s výhodou v rozmezí 200–500 mN.cm a má navlhavost vyšší než 4 mgcm⁻² za 16 hod.

Pro nosnou rubovou vrstvu je nejvhodnější použít netkaných vláknitých útvarů připravených vrstvením, vpichováním a tepelným srážením vláken polyesterových, polypropylenových, polyamidových případně jejich směsí. Důležitou vlastností, která je u hotového výrobku určována do značné míry příspěvkem nosné rubové vrstvy, je odpor vůči dalšímu trhání. V nosné rubové vrstvě je opět určující složkou této vlastnosti netkaný vláknitý útvar. Je proto snahou, aby netkaný vláknitý útvar měl vysokou hodnotu odporu vůči dalšímu trhání při nízké tuhosti a žádané tloušťce. Toho je možno docílit vyšší objemovou hmotností, větší provázaností materiálu, vyšším počtem vpichů, dále použitím vyšší teploty a delší doby srážení avšak na úkor zvýšení tuhosti netkaného útvaru, což je nežádoucí.

Vhodný netkaný vláknitý útvar vyhovující všem výše uvedeným požadavkům t. j., který má vysokou hodnotu odporu proti dalšímu trhání a přitom nízkou tuhost a žádanou tloušťku, je získáván dodatečným zhutněním netkaného vláknitého útvaru jeho přetvářením mezi válci. Takto upravený vláknitý útvar má tloušťku 1,60–2,4 milimetru objemovou hmotnost v rozmezí 160 až 250 kgm⁻³, pevnost v dalším trhání vyšší než 80 N a tuhost pod 200 mN.cm. Jako pojiva, které je v dalším procesu převedeno do porézní formy je možno použít modifikovaných kaučuků, polyamidů apod., zejména však polyuretanů a polyuretanmočovín lineárních i síťovaných. Důležitou roli hraje míra zaplnění volných prostorů vláknitého útvaru uvedenými polymerními pojivy a dále způsob jejich navázání respektive zakotvení na vlákních útvaru a jejich porézní struktura. Vysoce plněné útvary se „zacementovanými“ vlákny, jsou tuhé a málo ohebné. Výhodný obsah polymerního pojiva v nosné rubové vrstvě je v rozmezí 20–35 % hmotnostních. Toho se docílí použitím impregnačních roztoků o

koncentraci polymerního pojiva v rozmezí 5–12 procent hmotnostních. Pro dosažení zvýšené pohybové volnosti vláken netkaného útvaru v nosné rubové vrstvě a tím docílení vysoké ohebnosti, vláčnosti a měkkosti materiálu, je výhodná aplikace polypropylenového oleje, t. j. směsi rozvětvených olefinických uhlovodíků řady C₈–C₃₀ s obsahem 1–1,5 % dvojných vazeb, v množství 8 % hmotnostních na obsah vláken v nosné rubové vrstvě.

Protože odolnost materiálu vůči deformaci se mění nejen kvalitou materiálu, ale roste zhruba s třetí mocninou jeho tloušťky, je žádoucí používat jednotlivé vrstvy materiálu o vhodné, pokud možno nízké tloušťce. Vhodná tloušťka nosné rubové vrstvy pro obuvnické usně činí 0,6 až 1,1 mm. Vzhledem k obroušování povrchů nosné rubové vrstvy v dalším procesu, odpovídá tomu tloušťka netkaného vláknitého útvaru 0,8–1,2 milimetru. Z ekonomického i technického hlediska se vyrábí netkaný vláknitý útvar o dvojnásobné tloušťce než je potřebná a nosná rubová vrstva připravená z tohoto materiálu se v dalším procesu štípe na dvě části. To znamená, že žádaná dvojitá tloušťka netkané vláknité vrstvy je potom 1,60–2,40 mm.

Sorpční vlastnosti respektive navlhavost, je další důležitou vlastností nosné rubové vrstvy, neboť na ni do značné míry závisí kvalita pocitu a hygieničnost při nošení obuvi. Sorpční schopnost nosné rubové vrstvy je běžně dosti nízká, a pohybuje se pod 2 mgcm⁻² za 16 hod. Vpravení již malého množství hydroskopické soli např. chloridu sodného do struktury nosné rubové vrstvy podstatně zvýší její sorpční schopnost. Tak obsah 1,0 g chloridu sodného v 1 m² nosné rubové vrstvy zvýší její navlhavost na hodnotu 5–6 mgcm⁻² za 16 hod.

Pro vytvoření lícové vrstvy se používá s výhodou polyuretanových polymerů jak polyeterových tak i polyesterových. Jejich vlastnosti je možno výhodně modifikovat přídavkem jiných polymerů nebo kopolymerů jako je polyvinylchlorid, polyvinylacetát, polyvinylbutyrát apod. Jako rozpouštědla se běžně používá dimethylformamid. Nánosy lícové vrstvy je možno vytvářet buď přímo na nosnou rubovou vrstvu, anebo na pomocnou dočasnou podložku a po zpevnění koagulací nerozpouštědlem anebo s výhodou směsí nerozpouštědla a rozpouštědla, separací od dočasné podložky a odstranění těkavých podílů, je pomocí adhezivní vrstvy na bázi polyuretanového polymeru spojit s nosnou rubovou vrstvou. Tak se získají lehké, velmi měkké a vláčné materiály. Pro usně těžšího typu je výhodné lícovou vrstvu vyztužit vhodnou tkaninou, která zvýší sice tuhost materiálu, avšak současně zvýší i jeho pevnost v tahu a zaručí stabilitu tvaru podle kopyta, což se projeví v praxi nošení obuvi zachováním pěkného vzhledu i tvaru i po dlouhém nošení. Výztužná tkanina může být vyrobená z přírodních i syntetických vláken, popřípadě z jejich směsí. Výhodná jsou vlákna z polyesteru, polyamidu, viskozy, bavlny apod. Vhodná tloušťka tkaniny je v rozmezí 0,20–0,30 mm.

Tenčí tkaniny, než je uvedeno, nemají dostatečný vyztužující efekt, u tlustších se jejich hrubá struktura vazby kopíruje na povrch mikroporézního nánosu. Nepříznivě se také projevuje při namáhání ohybem. Ze stejných důvodů je třeba také volit odpovídající tloušťku lícové mikroporézní vrstvy. Při její tloušťce nižší než 0,20 mm protlačí se struktura vyztužného textilu na povrch vrstvy, při tloušťce vyšší než 0,70 mm se při ohybu vytvářejí ostré sklady. Tuhost lícové vrstvy, která je vhodná pro konstrukci měkké usně nemá přesáhnout hodnotu 150 mN.cm měřeno se strany mikroporézního nánosu u vrstvy s vyztužnou tkaninou a 50 mN.cm u lícové vrstvy bez vyztužné tkaniny, anebo při měření se strany textilu u vrstvy s vyztužnou tkaninou.

Získano surovou useň je možno dále vhodně povrchově upravovat na požadovaný vzhled známými úpravářskými postupy. Dále uvedené příklady blíže objasní předmět vynálezu, avšak nikterak ho neomezuji.

Příklad 1

Byla připravena syntetická useň skládající se z

a) netkaného vláknitého útvaru o tloušťce 1,80 milimetru, objemové hmotnosti 235 kgm^{-3} , pevnosti v dalším trhání 101 N a tuhosti 115 mN.cm, obsahující 70 % hmotnostních polyesterových obloučkových vláken a 30 % hmotnostních polypropylenových vláken, propojeného porézní polyuretanmočovinou v množství 25 % hmotnostních: Impregnační roztok byl připraven reakcí 4,4'-difenylmetan-diisokyanátu, 1,2 polyprypylenglykolu o střední molekulové hmotnosti 1200 a hydrazinhydrátu v dimetylformamidu. Výsledná koncentrace roztoku byla 5 % hmotnostních a jeho viskozita $0,015 \text{ Pas/30}^\circ\text{C}$. Vláknitý útvar namočený tímto roztokem byl koagulován v roztoku 30 % hmotnostních dimetylformamidu a po vyprání rozpouštědla vysušen. Vzniklý útvar byl rozstřípnut na poloviny a takto připravená nosná rubová vrstva měla tloušťku 0,90 mm, objemovou hmotnost 315 kgm^{-3} , odpor vůči dalšímu trhání 21,5 N, navlhavost $0,20 \text{ mgcm}^{-2}$ za 16 hod. a tuhost 47 mN.cm.

b) vyztužné tkaniny ze směsi 65 % hmotnostních polyesterových a 35 % hmotnostních viskozových vláken, o tloušťce 0,28 mm, opatřené mikroporézním nánosem polyuretanmočoviny s polyvinylchloridem v poměru 4:1 hmotnostních dílů. Připravená lícová vrstva měla tloušťku 0,55 mm a tuhost měřenou se strany textilu 15 mN.cm, se strany nánosu 65 mN.cm.

Obě vrstvy, lícová textilní a nosná rubová štipanou stranou, byly spojeny adhezivní vrstvou polyuretanmočoviny nanesené jako 20% roztok na textilní stranu lícové vrstvy, tloušťka nánosu 0,05 mm, v syntetickou useň jejíž tloušťka byla 1,50 mm, objemová hmotnost 378 kgm^{-3} , odpor proti dalšímu trhání 25 N, navlhavost $1,95 \text{ mgcm}^{-2}$

za 16 hod. a tuhost měřená se strany líce 270 mN.cm a se strany rubu 450 mN.cm. Useň byla na omak vláčná a měkká.

Příklad 2

Poromerická syntetická useň byla vytvořena spojením vrstev

a) netkaného vláknitého útvaru o tloušťce 1,95 milimetru, objemové hmotnosti 214 kgm^{-3} , pevnosti v dalším trhání 90 N a tuhosti 137 mN.cm, připraveného ze směsi 60 % polypropylenových obloučkových vláken a 40 procent polyesterových vláken vrstvením, vpichováním, tepelným srážením a následujícím zhutněním průchodem mezi válci, který byl propojen porézní kompozicí 35 % hmotnostních polyeteruretanu a 8 % hmotnostních polypropylenového oleje, o viskozitě 0,5 Pas/ 30°C vztaženo na sušinu polyuretanu, připravenou stejnou reakcí jak uvedeno v příkladě 1 jen s tím rozdílem, že dimetylformamid obsahoval polypropylenový olej, a výsledná koncentrace směsi byla 12 % a její viskozita 182 Pas. Materiál byl po obou stranách obroušen na celkovou tloušťku 1,7 mm a rozstřípnut na dvě stejné části. Takto připravená nosná rubová vrstva měla tloušťku 0,85 mm, objemovou hmotnost 330 kgm^{-3} , pevnost v dalším trhání 18 N, navlhavost $0,16 \text{ mgcm}^{-2}$ a tuhost 58 mN.cm.

b) vyztužné tkaniny ze směsi 65 % hmotnostních polyesterových a 35 % hmotnostních viskozových vláken, která měla v dostavě na 10 centimetrů 300 nití osnovních a 330 nití útkových a tloušťku 0,27 mm, s nánosem mikroporézní polyuretanmočoviny s polyvinylchloridem v poměru 4:1 hmotnostních dílů. Připravená lícová vrstva měla tloušťku 0,56 mm, objemovou hmotnost 505 kgm^{-3} , propustnost pro vodní páru $6,75 \text{ mgcm}^{-2}\text{h}^{-1}$ a tuhost se strany textilu 10 mN.cm a se strany nánosu 55 mN.cm.

Nosná rubová a vrchní lícová vrstva byly spojeny vrstvou polyuretanmočoviny o tloušťce 0,08 milimetru. Surová syntetická useň měla tloušťku 1,5 mm, objemovou hmotnost 406 kgm^{-3} , pevnost v dalším trhání 19 N, propustnost pro vodní páru $3,8 \text{ mgcm}^{-2}\text{h}^{-1}$, navlhavost $1,77 \text{ mgcm}^{-2}$ a tuhost se strany líce 265 mN.cm a se strany rubu 616 mN.cm.

Surová useň byla na lícové straně upravena úpravářskou technologií, t. j. dvouvrstvým nánosem barevných kompozic na bázi akrylátů a polyuretanu a vzorováním. Konečný výrobek měl tuhost se strany líce 330 mN.cm a se strany rubu 630 mN.cm. Měl pěkný vzhled povrchu a byl na omak měkký a vláčný.

Příklad 3

Byl připraven syntetický vrstvený materiál sestávající z

a) nosné podkladové vrstvy připravené dle příkladu 2 jen s tím rozdílem, že impregnovaný vláknitý útvar byl po koagulační prán v proti-

proudém systému v jehož poslední části byl aplikován roztok chloridu sodného o koncentraci 2 % hmotnostních. Po vysušení materiálu byl obsah chloridu sodného 1,0 g na m². Materiál byl oboustranně obroušen na celkovou tloušťku 1,6 mm a rozštípnut na dvě shodné části. Připravená nosná rubová vrstva měla tloušťku 0,80 mm, objemovou hmotnost 310 kgm⁻³, odpor vůči dalšímu trhání 16 N, navlhavost 6 mgcm⁻² a tuhost 26 mN . cm.

b) lícové vrstvy podle příkladu 2.

Obě vrstvy byly spojeny adhezí vrstvou polyeteruretanu o tloušťce 0,02 mm v surovou syntetickou useň, která měla tloušťku 1,38 mm, objemovou hmotnost 426 kgm⁻³, propustnost pro vodní páry 4,15 mgcm⁻²h⁻¹, navlhavost 5 mgcm⁻² za 16 hodin a tuhost se strany líce 226 mN . cm

a se strany rubu 480 mN . cm. Na omak byla vláčná, měkká a dobře tvarovatelná.

Příklad 4

Na štípanou stranu nosné rubové vrstvy připravené podle příkladu 1 byl nanesen roztok kompozice polyeteruretanu a polyvinylchloridu v poměru 4:1 hmotnostních dílů o celkové koncentraci 20 %. Nános byl zpevněn koagulací v roztoku 30 % hmotnostních dimetylformamidu. Po odstranění těžkých podílů byl získán surový vrstvený materiál, který měl tloušťku 1,4 mm, objemovou hmotnost 410 kgm⁻³, pevnost v dalším trhání 24 N, navlhavost 2,5 mgcm⁻² a tuhost se strany líce 98 mN . cm a se strany rubu 205 mN . cm. Useň byla velmi měkká, vláčná a tvarovatelná.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Syntetická poromerická useň se zvýšenou měkkostí měřenou jako tuhost ze strany líce momentem ohybu, který je nižší než 450 mN . cm a ze strany rubu nižší než 700 mN . cm s navlhavostí vyšší než 4 mg cm⁻² za 16 hodin vytvořená vrchní lícovou mikroporézní polymerní vrstvou vyztuženou textilním útvarem a spodní nosnou vrstvou z netkaného vláknitého útvaru propojeného porézní polymerní hmotou vyznačená tím, že netkaný vláknitý útvar je propojen

porézním polymerním pojivem o koncentraci v rozmezí 5 až 12 % hmotnostních dílů, má tloušťku 0,60 až 1,10 mm, tuhost nižší než 170 mN . cm s výhodou rozsahu 20 až 80 mN . cm a je spojen s vrchní lícovou vrstvou z mikroporézního útvaru s výhodou vyztuženého zakotveným textilem, přičemž tloušťka vrchní lícové vrstvy je 0,40 až 0,70 mm a tuhost měřená ze strany mikroporézního útvaru je nižší než 150 mN . cm a ze strany textilu nižší než 50 mN . cm.