



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 819

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 03 82
(21) PV 2129 - 82

(51) Int. Cl.³ A 43 B 17/14

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 01 11 84

(75)
Autor vynálezu

KUBĚNA JIŘÍ ing. CSc., GOTTWALDOV,
ROUBAL VLADIMÍR ing. CSc., KROMĚŘÍŽ

(54) Integrální Polyuretanová pěna, vytvářovaná do obuvnických výrobků

Vynález se týká integrální polyuretanové pěny, vytvarované do obuvnických výrobků, jako jsou například plastické stélky, ortopedické vložky, vnitřní boty do těžké sportovní obuvi, jazyky a podobně.

Pro výrobu některých dílů se v obuvnickém průmyslu stále více využívá postupu, založeného na vytvarování kapalně směsí na bázi polyolů a polyizokyanátů /CH 544 645/ ve formě, kde se vytvoří polymer v přesném tvaru finálního výrobku, včetně povrchového dezénu. Hotový výrobek má povětšinou lehčenou strukturu a v případě obuvnických dílů je velmi často pokryt zdánlivě neporézní slupkou /tzv. integrální pěna/. V obuvnickém průmyslu se takto připravují především podešve a dále pak plastické stélky, půlstélky, ortopedické vložky, vnitřní boty do těžké sportovní obuvi, jazyky, bandáže a podobně.

Použitá polyuretanová pěna těchto dílů má však velmi nízkou sorpci vodních par, takže výrobky jsou použitelné jenom pro ty části obuvi, které nepřicházejí do přímého styku s lidskou nohou, a v omezené míře pak do otevřených vzorů obuvi nebo do obuvi, určené pro krátkodobé nošení. V ostatních případech dochází k pocitům nepohodlí, vyvolávaným zvýšenou potivostí a při dlouhodobém nošení, nebo při zvýšené námaze k pocitům pálení v místě styku nohy uživatele s dílem. Tyto problémy jsou velmi dobře známy zejména výrobcům syntetických usní pro podšívkové a stélkové materiály a je nutno konstatovat, že jejich řešení není zatím provázeno zrovna pronikavými výsledky.

Je sice známa hydrofilizace odlévacích polyuretanových pěn, založená na zavedení oxietylenových jednotek již při syntéze do výchozího polyolu /US 3 781 231/, ovšem zvýšení sorpce

je v praktických podmínkách tak nízké, že nevyváží nedostatky, vyplývající ze zvýšené tuhosti a snížené odolnosti výrobků proti hydrolyze.

Způsoby využívající k danému účelu aktivního uhlí /US 3 781 231/, gely kyseliny křemičité /DT 1 957 889/, popřípadě bentonit /DT 2 125 460, SU 460 285/, vedou ke ztužování pěny, zhoršují některé fyzikálně-mechanické vlastnosti, jako například pevnost v dalším trhání nebo ohebnost výsledného výrobku, a vzhledem k abrazivním účinkům plniv, také k rychlejšímu opotřebení pohyblivých částí použitého směšovacího zařízení.

Určitého zvýšení sorpce lze dosáhnout pomocí iontů na bázi NH_4^+ , P^+ , S^+ , COO^- , SO_3^- /US 3 895 134/, které jsou zabudovány ve výchozích složkách, nejvhodněji do prodlužovačů řetězce, avšak i zde je zvýšení sorpce relativně nízké a kromě toho zasahují tyto ionty negativně do katalytického a stabilizačního systému pěny.

Od vyjmenovaných nedostatků je oproštěna integrální polyuretanová pěna, vytvářená do obuvnických výrobků, jako jsou například plastické stélky, ortopedické vložky, vnitřní boty do těžké sportovní obuvi, jazyky a podobně, jejíž podstata podle vynálezu spočívá v tom, že v přepočtu na celkovou hmotnost výrobku obsahuje 1 až 50 hmotnostních procent hydrofilního polymerního, původně práškovitého plniva o velikosti částic od 0,01 do 50 μm , schopného vratně sorbovat v jednom gramu 400 až 2500 mg vodní páry, tvořeného trojrozměrnou polymerní sítí s obsahem hydrofilních skupin typu COOH , SO_3H nebo jejich solí, NH_2 , OH , NH , N , NOH nebo heterocyklickým dusíkem N , a zvoleného ze skupiny, zahrnující polyakrylamid, kyselinu akrylovou, kyselinu metakrylovou, kyselinu fumarovou, kyselinu maleinovou, popřípadě soli těchto kyselin, přičemž tyto látky jsou síťovány divinylbenzenem nebo glykolakrylátem, sulfonované fenolformaldehydové, rezorcinformaldehydové pryskyřice, sulfonované kopolymery styrenu s divinylbenzenem, guanidinformaldehydové, melaminformaldehydové pryskyřice nebo kondenzáty pyridinových bází.

Technický účinek vynálezu se projevuje ve vysoké sorpci vodních par, kdy se v praktických podmínkách dosahuje hodnot i

více než 300 mg vodních par, které vratně sorbuje 1 g polyuretanové pěny podle vynálezu. Doprovedné negativní vlivy jsou minimální, popřípadě se neprojevují vůbec; naproti tomu se zlepšuje omak finálních výrobků, neboť jejich povrch působí sušším a nikoliv gumovitým a šlákavým dojmem, zejména v případě použití plniv na bázi akrylátů. Rovněž tak se v některých případech zlepšuje tažnost finálních obuvnických dílů z integrálních polyuretanových pěn podle vynálezu.

Vynález lze charakterizovat tak, že při tvorbě obuvnických dílů z integrální polyuretanové pěny se do jedné ze složek, nejlépe do polyolové složky, přidává hydrofilní polymerní práškovité plnivo, schopné v jednom gramu sorbovat 400 až 2500 mg vodní páry. Množství tohoto plniva je 1 až 50 hmotnostních procent, nejvhodněji pak 5 až 15 hmotnostních procent, vztaheno na hmotnost výsledné polyuretanové pěny. Z chemického hlediska je polymerní plnivo tvořeno trojrozměrnou polymerní sítí, obsahující hydrofilní skupiny typu $-COOH$, $-SO_3H$, nebo jejich soli, $-NH_2$, $-OH$, $=NH$, $=N$, $=NOH$, heterocyklický dusík a podobně. Vlastní polymerní síť může vytvářet polyakrylamid, kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina fumarová, kyselina maleinová, popřípadě jejich soli, přičemž síťování je provedeno divinylbenzenem nebo glykolakrylátem, fenolformaldehydová, rezorcinformaldehydová pryskyřice s obsahem $-SO_3$ skupin, sulfonované kopolymery styrenu s divinylbenzenem, guanidinformaldehydové, melaminformaldehydové pryskyřice, kondenzáty pyridinových bází a podobně. Velmi vhodné jsou polymery, připravené například podle CS autorských osvědčení 160 338 nebo 162 921, některé pryskyřice používané jako katexy nebo anexy a podobně.

Základní podmínkou pro použitelnost plniva je, mimo uvedenou sorpci, jeho nerozpustnost ve vodě a v použitém polyuretanovém systému. Tím v podstatě odpadají nevýhody negativního zásahu do polymerní reakce, katalytického nebo stabilizačního systému. Vlastní zvýšení sorpce polyuretanové pěny závisí na sorpční kapacitě použitého plniva, jeho množství v polymeru, jeho velikosti částic a měrné hmotnosti výsledného výrobku. V praktických podmínkách lze dosáhnout až více než 300 mg sorpce vodních par na 1 g polymerní kompozice.

Při vlastní tvorbě polyuretanové pěny podle vynálezu se v kapalném dvousložkovém systému chovají polymerní práškovitá plniva jako práškové koloïdní stabilizátory, což znamená, že se shromažďují na mezifázovém povrchu mezi polymerní a plynnou fází. Daná skutečnost má dvě základní výhody, z nichž první je zvýšená odolnost proti kolapsu pěnové hmoty během její tvorby a druhá pak je vysoká využitelnost povrchu plniva pro sorpci výsledného obuvnického dílu.

Z uvedeného je zřejmé, že velikost částic, která nejvíce ovlivňuje povrch použitého plniva, hraje důležitou roli pro účinek vynálezu. Teoreticky by tedy bylo nejvýhodnější použít co nejmenší velikost částic plniva, avšak v praxi mají příliš malé částice negativní vliv ve zvýšeném sahušťovacím účinku. Pro polyuretanové pěny podle vynálezu se tedy používá plniv s velikostí částic v rozmezí od 0,01 do 50 μm ; pokud jde o horní hranici, ta je dána již také typem použitého zpracovacího zařízení.

Množství použitého hydrofilního plniva, tedy od jednoho do 50 hmotnostních procent a nejvýhodněji od pěti do patnácti hmotnostních procent, vztaheno na hmotnost výsledné polyuretanové pěny, je určováno hlavně požadavkem na konečnou sorpci výrobku, i když maximálně použitelné množství je někdy rovněž dáno, respektive ovlivněno typem použitého zařízení, viskozitou zpracovávaných složek a sahušťujícím účinkem vlastního plniva. Je-li množství plniva příliš vysoké, nebo je viskozita polyolové komponenty, jakožto obvyklého nosiče plniva, velmi vysoká, nebo má plnivo velký sahušťující účinek, který se v důsledku nabotnění vodou, přítomnou v systému, případně ještě zvyšuje, přidává se plnivo přímo do směšovací hlavy dávkovacího zařízení, jako třetí složka v podobě disperze v nízkoviskózním diolu, v nízkomolekulárním esteru nebo éteru, popřípadě v jiných komponentách, a to v kombinaci se smáčedly na bázi olejů, polysiloxanů nebo polyéterů bez koncových skupin funkčního charakteru. Ve většině případů se však použije běžné směšovací hlavy na dvousložkový systém a hydrofilní plnivo se přidává do jedné, obvykle polyolové složky. Použití dalších smáčedel, pro lepší dispergaci plniva v polyolu je sice možné, ale ve většině případů není nezbytně nutné.

Hydrofilizace obuvnických dílů z polyuretanových pěn podle vynálezu je vhodná v podstatě pro všechny typy běžných reaktivních polyuretanových směsí. Polyolová složka těchto směsí může být na bázi polyéteru i polyesteru, může obsahovat běžné katalytické směsi na bázi cínu, terciárního dusíku a podobně, stabilizátory, barviva, nastavovačla a jiné složky, zajišťující zpracovatelnost i užité vlastnosti finální směsi. Jako nad^uvedl lze s výhodou použít fyzikální typy v podobě nízkovroucích kapalin, například trichlorfluormetan, metylenchlorid a podobně. Lehčení polyuretanové struktury je rovněž možné pomocí reakce -NCO skupin s vodou, přítomnou v systému, ovšem je nutno počítat se skutečností, že v důsledku sorpční schopnosti plniva se sníží obsah vody využitelné pro chemické lehčení a že se v některých případech zvýší viskozita polyolové složky v důsledku nabotnění použitého plniva. Ovšem i při lehčení fyzikálními nad^uvadly je výhodné, když systém obsahuje 0,1 až 0,5 % vody, neboť v tomto případě je vzniklá buněčná struktura propojena drobnými kanálky, což zvyšuje dynamickou rychlost sorpce vodních par plnivem na povrchu buněk.

Vynález je blíže osvětlen několika příklady provedení.

Příklad 1

Příprava polyuretanové směsi pro vnitřní boty těžké sportovní obuvi. 15 hmotnostních dílů plniva na bázi sodné soli kyseliny akrylové, síťované divinylbenzenem, se smíchá s polyéterpolyolovou složkou, č. OH 112, obsah vody 0,2 %, obsahující 8 % trichlorfluormetanu. Takto upravený polyol se smísí s modifikovaným difenylmetandiisokyanátem, obsahujícím 22,8 % -NCO skupin, v poměru 110:41. Výsledná polyuretanová pěna vykazuje navlhavost asi 110 mg na 1 g své hmotnosti; měrná hmotnost se rovná 280 kg/m³. Srovnávací polyuretanová pěna bez hydrofilních plniv má sorpci 30 mg na 1 g výrobku.

Příklad 2

Polyuretanová pěna pro plastické stélky obuvi se připravuje tak, že se smísí polyolová složka na bázi kopolyesteru kaprolaktonu a butylenglykoladipátu při teplotě 50°C s 15 hmotnostními díly síťovaného kopolymeru na bázi akrylátu sodného, akrylamidu a etylglykolmetakrylátu. V této podobě se potom v poměru

1:1 podrobí reakci s prepolymerním polyesterem, zakončeným -NCO skupinami. Lehčené struktury se dosahuje pomocí kysličníku uhličitého, pocházejícího z reakce mezi -NCO skupinami s vodou. Výsledná polymerní pěna vykazuje sorpci asi 120 mg na 1 g při měrné hmotnosti 380 kg/m^3 a je zvláště odolná proti hydrolyze. Srovnávací vzorek má sorpci 20 mg na 1 g.

Příklad 3

Polyolová složka obsahuje v hmotnostních dílech
 100,00 polypropylenglykol o funkčnosti 3, MH 3500,
 0,40 vodu,
 6,00 trichlorfluormetan,
 0,20 trietylendiamin,
 0,15 oktoát cínatý,
 0,70 polysiloxan a
 8,00 guanidinformaldehydovou pryskyřici.

Tato složka se smísí s toluendiizokyanátem v množství 22,6 hmotnostních dílů. Výrobek, t.j. měkké díly obuvi, o měrné hmotnosti 100 kg na m^3 , vykazuje sorpci asi 160 mg na 1 g, ve srovnání s původními 45 mg na 1 g u polyuretanové pěny bez hydrofilních plniv.

Příklad 4

100 hmotnostních dílů polyesterpolyolu s obsahem vody 0,42 % a s číslem OH 212, vykazujících viskozitu 2200 MPa.s, se ve směšovací hlavě smíchá s 94 hmotnostními díly modifikovaného difenylmetandiizokyanátu s 19,5 % -NCO a 25 hmotnostními díly plniva, složeného ze 13 hmotnostních dílů nafténického oleje a 10 hmotnostních dílů fenolformaldehydové pryskyřice, sulfonované na alifatické větvi, se 2 hmotnostními díly polyetylen-glykolu, zakončeného jednomocným nasyceným alkoholem. Vytvořená polyuretanová pěna vykazuje navlhavost asi 90 mg na jeden gram své hmotnosti, ve srovnání s analogickou pěnou bez přísady plniv, která vykazuje sorpci jenom 10 mg na 1 g. Směs je vytvarována na ortopedické vložky do obuvi.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

224 819

Integrovaná polyuretanová pěna, vytvářená do obuvnických výrobků, jako jsou například plastické stélky, ortopedické vložky, vnitřní boty do těžké sportovní obuvi, jazyky a podobně, vyznačená tím, že v přepočtu na celkovou hmotnost výrobku obsahuje 1 až 50 hmotnostních procent hydrofilního polymerního, původně práškovitého plniva o velikosti částic od 0,01 do 50 nm, schopného vratně sorbovat v jednom gramu 400 až 2500 mg vodní páry, tvořeného trojrozměrnou polymerní sítí s obsahem hydrofilních skupin typu $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ nebo jejich solí, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $=\text{N}$, $=\text{NOH}$ nebo heterocyklickým dusíkem $-\text{N}-$, a zvoleného ze skupiny zahrnující polyakrylamid, kyselinu akrylovou, kyselinu metakrylovou, kyselinu fumarovou, kyselinu maleinovou, popřípadě soli těchto kyselin, přičemž tyto látky jsou síťovány divinylbenzenem nebo glykolakrylátem, sulfonované fenolformaldehydové, rezorcinformaldehydové pryskyřice, sulfonované kopolymery styrenu s divinylbenzenem, guanidinformaldehydové, melaminformaldehydové pryskyřice nebo kondenzáty pyridinových bází.