

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 097

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 K 7/02

(21) PV 4003-87.J

(22) Přihlášeno 01 06 87

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 31 08 90

(75)
Autor vynálezu

SLÁDEK PAVEL, NEUBUZ,
KRAJČA MILAN
KŘÍŽEK BOHUSLAV
JURČÍK ZDENĚK, GOTTWALDOV

(54)

Obuvnický materiál typu imitace
podešvové krepy

(57) Obuvnický materiál typu imitace
podešvové krepy mající na řezu a seku
hrudkovitý charakter vytvořený hmotnost-
ním obsahem, vztaženo na krepu jako ce-
lek, 0,5 až 2,5 % bavlněných vláken ne-
bo vláken z regenerované celulózy o dél-
ce 0,5 až 2,0 mm s titrem 2 až 3 dtex.

Vynález se týká obuvnického materiálu typu imitace podešvové krepy, jehož základní stavební složkou je kombinace termoplastických elastomerů ze skupiny blokových kopolymerů polystyren-polybutadien-polystyren s proměnnou molekulovou hmotností od 150000 do 280000, a to hmotnostně 15 až 30 % radiálního blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 30 % styrenu o molekulové hmotnosti 280000, nastaveného 50 hmotnostními díly nafténického oleje, 15 až 25 % radiálního blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 40 % styrenu o molekulové hmotnosti 230000, nastaveného 50 hmotnostními díly nafténického oleje, 10 až 15 % blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 30 % styrenu s molekulovou hmotností 150000 za přídavku 5 až 15 % krystalického polystyrenu s indexem toku převyšujícím hodnotu 20 g/10 min, 5 až 12 % ethylenvinylacetátového kopolymeru s 18 % obsahem vinylacetátu a o indexu toku pod hodnotou 1 g/10 min, 10 až 20 % oleje, zejména medicínálního oleje s dokonalou barevnou světlostálostí, 0,3 až 0,6 % 2,2'-izobutyliden-bis-/4,6-dimethylfenol/u, 0,3 až 0,6 % 2-/2-hydroxy-5-methylfenyl/benzotriazolu, 0,1 až 0,3 % barevných pigmentů, 0,1 až 5,0 % uhlíčitánu vápenatého a 3,0 až 6,0 % oxidu křemičitého.

Podešvová krepa, což je vlastně speciálně upravený přírodní kaučuk byla a dosud snad i je, považována za jeden z nejkvalitnějších podešvových materiálů. A to nejen z pohledu estetického, ale i z důvodu výborných vlastností při nošení obuvi, zejména elasticity. Její odvěkou nevýhodou však je vysoká cena a postupná ztráta vlastností po stárnutí, a to zejména odolnosti proti oděru. Byla již navržena řada postupů, které nahrazovaly přírodní podešvovou krepu, a to jak v provedení celkových tak zvaných monolitních podešví, vyrobených buď z pryže nebo z polyvinylchloridu, nebo v provedení plástů, ze kterých se vysekávají jednotlivé podešve s jejich následnou montáží na obuv. Převážná většina pokusů o náhradu přírodní podešvové krepy jakkoliv kvalitní pryží zkončila neúspěchem. To zejména proto, že se nepodařilo vyvinout tak dokonalý vulkanizační a ochranný systém, který by trvale udržel barevnou stálost výrobku. Rovněž tak se ukázala neúspěšnou náhrada přírodní podešvové krepy polyvinylchloridem, i když v porovnání s pryží bylo již snadnější dosáhnout barevné stálosti u výrobků. Použitím forem, vyrobených galvanickou cestou nebo dezenovacích válců se dokonce dařilo věrně imitovat i vizuálně vzhled lisovaných ploch, avšak společnou nevýhodou všech těchto pokusů zůstávala neschopnost dosáhnout vzhledu přírodní podešvové krepy na opracovaných řezech podešví při vysekávání z plástů. Řez měl neustále příliš umělý vzhled, postrádal typicky nehomogenní hrudkovitost přírodní podešvové krepy a u materiálů na bázi polyvinylchloridu byl řez příliš hladký. Až nově vyvinuté polymery, tak zvané termoplastické styrenbutadienové elastomery, přinášejí výrazný pokrok v této oblasti. Umožňují vyrábět spodkové díly vzhledově velmi podobné přírodní krepě. Vyznačují se dostatečnou stálostí na světle a dají se zpracovávat nejen vstřikováním do forem, které mohou mít věrně napodoben krepový dezén, ale dají se zpracovávat i tak zvaným válcováním. To znamená, že teplem se materiál zpracovává do tvaru fólií nebo plástů o různé tloušťce, přičemž poslední z válců propůjčuje taženému pásu požadovaný dezén. Na řezu nebo na seku podešví, a to zejména na podešví vyráběných z válcovaných pásů, zůstával takto připravený materiál pořád ještě tak zvaně umělý, to je hladký.

Uvedené nevýhody odstraňuje obuvnický materiál typu imitace podešvové krepy, jehož základní stavební složkou je kombinace termoplastických elastomerů ze skupiny blokových kopolymerů polystyren-polybutadien-polystyren s proměnnou molekulovou hmotností od 150000 do 280000, obsahující hmotnostně 15 až 30 % radiálního blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 40 % styrenu o molekulové hmotnosti 230000, nastaveného 50 hmotnostními díly nafténického oleje, 10 až 15 % blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 30 % styrenu o molekulové hmotnosti 150000 za přídavku 5 až 15 % krystalického polystyrenu s indexem toku převyšujícím hodnotu 20 g/10 min, 5 až 15 % ethylenvinyl-acetátového kopolymeru s 18 % obsahem vinylacetátu a o indexu toku pod hodnotou 1 g/10 min, 10 až 20 % oleje, zejména medicínálního oleje s dokonalou barevnou světlostálostí, 0,3 až 0,6 % 2,2'-izobutadien-bis-/4,6-dimethyl-

fenol/u, 0,3 až 0,6 % 2'-hydroxy-5'-methylfenyl/benzotriazolu, 0,1 až 0,3 % barevných pigmentů, 0,1 až 5,0 % uhličitanu vápenatého a 3,0 až 6,0 % oxidu křemičitého, jehož podstata podle vynálezu spočívá v tom, že obsahuje 0,5 až 2,5 %, vztaženo na podešvovou krepu jako celek, činidla propůjčujícího materiálu hrudkovitou strukturu, jímž jsou bavlněná vlákna nebo vlákna z regenerované celulózy o délce 0,5 až 2,0 mm s titrem 2 až 3 dtex.

Technický účinek se u obuvnického materiálu typu imitace přírodní podešvové krepy projevuje vytvořením tak zvané nehomogenní směsi, v níž hmotnostně sice malé, však objemově značné množství bavlněných vlákenek nebo vlákenek regenerované celulózy rozdělí a nadýchá vlastní směs termoplastických elastomerů. Toto tak zvané nadýchání směsi se projevuje zejména u směsi zamíchávaných v uzavřených hnětačích, odkud směs vypadává jakoby našlehaná, se vzhledem na řezu, pro který byl zvolen výraz hrudkovitý, kterýžto zvláštní hrudkovitý vzhled na řezu a na seku podešví způsobuje, že obuvnický materiál typu imitace přírodní podešvové krepy podle vynálezu je od přírodní krepy prakticky k nerozeznání i vzhledově, přičemž při stárnutí nedochází ke ztrátám příznivých fyzikálních vlastností, které se buď nemění, nebo se v některých případech dokonce mírně zlepšují, jak bude v dalším popise doloženo tabulkovými údaji.

Obuvnický materiál typu imitace přírodní podešvové krepy podle vynálezu má v hmotnostních procesech následující složení:

15 až 30 % radiálního blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 30 % styrenu o molekulové hmotnosti 280000, nastaveného 50 hmotnostními díly naftenického oleje, 15 až 25 % radiálního blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 40 % styrenu o molekulové hmotnosti 230000, nastaveného 50 hmotnostními díly naftenického oleje, 10 až 15 % blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 30 % styrenu o molekulové hmotnosti 150000, 5 až 15 % krystalického polystyrenu s indexem toku převyšujícím hodnotu 20 g/10 min, 5 až 12 % ethylenvinylacetátového kopolymeru s 18 % obsahem vinylacetátu a o indexu toku pod hodnotou 1 g/10 min, 10 až 20 % oleje, zejména medicínálního oleje, s dokonalou barevnou světlostalostí, 0,3 až 0,6 % 2,2'-isobutadien-bis-/4,6-dimethylfenol/u, 0,3 až 0,6 2'-hydroxy-5'-methylfenyl/benzotriazolu, 0,1 až 0,3 % vosku obchodního označení E, 0,1 až 0,3 % barevných pigmentů, 0,1 až 5,0 % uhličitanu vápenatého a 3,0 až 6,0 % oxidu křemičitého, 0,5 až 2,5 % bavlněných vláken nebo vláken z regenerované celulózy ve formě stříže o délce 0,5 až 2,0 mm a o tloušťce 2 až 3 dtex. Typické fyzikální vlastnosti obuvnického materiálu podle vynálezu jsou tyto:

Hustota, g/cm ³	0,94 až 0,98
Tvrdost, Sha	52 až 62
Pevnost v tahu, MPa	4,5
Tažnost, %	500
Odolnost proti oděru, %	116
Odolnost proti natržení, N/cm	290
Odolnost proti vzniku trhlin, Kc	200

Skutečnost, že v některých parametrech je obuvnický materiál podle vynálezu dokonce výhodnější než stárnoucí přírodní podešvová krep, je doložena následující porovnávací tabulkou fyzikálních vlastností.

Vlastnost	Skladovaná podešvová krep		Podešvová krep upravená		Obuvnický materiál podle vynálezu	
	před	po stárnutí	před	po stárnutí	před	po stárnutí
Tvrdost, Sha	84	33	33	30	55	56
Pevnost v tahu, MPa	6,97	1,28	1,98	1,35	5,13	5,33
Modul 300 %, MPa	-	0,57	0,95	0,45	2,12	2,49
Tažnost, %	190	690	560	770	730	630
Odolnost proti oděru, %	64	n e l z e s t a n o v i t			146	144
Odolnost proti natržení, N/cm	421	80	107	80	337	365
Odrazová pružnost, %	46	53	58	56	40	42
Hustota, g/cm ³	0,88		0,86		0,96	

Podmínky stárnutí: geer, 60°C, 72 hod

Vysvětlení k porovnávací tabulce: při zpracování je nutno přírodní podešvovou krepu tepelně upravovat, aby se usnadnilo její zpracování nakládáním a lepením na svršky. Tím dochází k dalšímu snížení některých vlastností, zejména pevnosti v tahu a odolnosti proti natržení. Naopak se zvýší elasticita. Velkou nevýhodou je malá odolnost proti stárnutí, což se neprojevuje jen pouhou ztrátou vlastností, ale při dlouhodobé expozici může dojít k úplné degradaci. Naproti tomu u podešvového materiálu podle vynálezu nedochází k těmto ztrátám fyzikálních vlastností po stárnutí, které buďto zůstávají zachovány beze změny nebo se dokonce mírně zlepšují. Ekonomickou výhodou obuvnického materiálu podle vynálezu je jeho možnost opětovného zpracování beze ztráty základních vlastností. Všechny odpady, vzniklé při výrobě je možno opětně zpracovávat na plásty a znovu je použít. V tomto směru naopak přírodní podešvová krepa výhodná není, neboť její odpady je sice možno zpracovávat, avšak jen na méně hodnotné materiály.

Obuvnický materiál podle vynálezu se připravuje v mnoha barevných variantách a v různých tloušťkách. Typické složení obsahuje v hmotnostních procentech 25 % radiálního blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 30 % styrenu o molekulové hmotnosti 280000, nastaveného 50 hmotnostními díly nafténického oleje; 21,5 % radiálního blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 40 % styrenu o molekulové hmotnosti 230000, nastaveného 50 hmotnostními díly nafténického oleje; 11,5 % blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 30 % styrenu o molekulové hmotnosti 150000; 12,5 % krystalického polystyrenu s indexem toku převyšujícím 20 g/10 min, 8 % ethylenvinylacetátového kopolymeru s 18 % obsahem vinylacetátu a o indexu toku pod hodnotou 1 g/10 min; 14 % medicínálního oleje o dokonalé barevné stálosti na světle; 0,35 % 2,2'-isobutyliden-bis-/4,6-dimethylfenol/u; 0,35 % 2-/2'-hydroxy-5'-methylfenyl/benzotriazolu; 2 % vosku E; 0,1 % barevných pigmentů; 1,5 % uhlíčitánu vápenatého a 4,0 % oxidu křemičitého; 1 % bavlněných vláken nebo vláken z regenerované celulózy ve formě stříže o délce 0,5 až 2,0 mm a o tloušťce 2 až 3 dtex.

Obuvnický materiál podle vynálezu se podle shora uvedeného typického složení míchá v uzavřených hnětacích zařízeních při minimální teplotě zařízení 120 °C a při teplotě zamíchané směsi 140 °C. Při míchání se dávkuje v první etapě od nulté do desáté minuty všechny elastomerní složky, antidegradující činidla, pigmenty a plnivová vlákna, ve druhé etapě od jedenácté do dvanácté minuty se potom přidávají plnivové složky, oleje a vosk. Po zamíchání se směs vytahuje na plásty, vychlazuje a expeduje do konfekční válcovny, kde se provádí finální zpracování. Pro tažení pásu se hnětič a dvouválec před hnětičem vyhřívají na teplotu 90 až 100 °C. Zásobovací dvouválec a vytahovací čtyřválec jsou vyhřívány na požadovanou teplotu pomocí tlakové páry. Teplota válců u dvouválce je v rozsahu 100 až 110 °C. Pro válce vytahovacího čtyřválce se udržují teploty válců takto:

1. válec	100 °C
2. válec	100 °C
3. válec	60 °C
4. dezénovací válec	100 °C

Zamíchaná směs je dodána do konfekční válcovny ve formě plástů. Znovu ohřátí směsi se provádí v malých beztlakových hnětičích v množství po 80 kg. Toto množství je kombinováno s vysekaným odpadem podle jeho výskytu, zpravidla v poměru 3 díly nového materiálu a 2 díly výseku. Ohřívání materiálu trvá 15 minut. Potom se směs převede na zásobovací dvouválec, odkud je ve formě smotků vkládána do vytahovacího čtyřválce. Tažený pás je sekán na vhodnou délku a ukládán do stojanů k vychlazení. Tažený pás má takovou šířku, aby se dala vyseknout maximální velikost ze sortimentu podešví. Tloušťka taženého pásu je dána charakterem spodkového provedení a pohybuje se zpravidla v rozmezí 4 až 6 mm. Sekání se provádí běžným způsobem a výseky se ukládají do krabic a expedují se k dalšímu zpracování.

Před vlastním použitím na obuv je nutné provádět chemickou úpravu lepené plochy. Tato úprava spočívá v halogenaci a jako lepidla může být použito pouze druhů na bázi polyurethanů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Obuvnický materiál typu imitace podešvové krepy, jehož základní stavební složkou je kombinace termoplastických elastomerů ze skupiny blokových kopolymerů polystyren-polybutadien-polystyren s proměnnou molekulovou hmotností od 150000 do 280000, a to hmotnostně 15 až 30 % radiálního blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 30 % styrenu o molekulové hmotnosti 280000, nastaveného 50 hmotnostními díly naftenického oleje, 15 až 25 % radiálního blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 40 % styrenu o molekulové hmotnosti 230000, nastaveného 50 hmotnostními díly naftenického oleje, 10 až 15 % blokového kopolymeru polystyren-polybutadien-polystyren s obsahem 30 % styrenu o molekulové hmotnosti 150000, za přídavku 5 až 15 % krystalického polystyrenu s indexem toku převyšujícím hodnotu 20 g/10 min, 5 až 12 % ethylenvinylacetátového kopolymeru s 18 % obsahem vinylacetátu a o indexu toku pod hodnotou 1 g/10 min, 10 až 20 % oleje, zejména medicínálního oleje s dokonalou světlostostí, 0,3 až 0,6 % 2,2 - isobutyliden-bis-/4,6-dimethylfenol/u, 0,3 až 0,6 % 2-/2 -hydroxy-5 -methylfenyl/benzotriazolu, 0,1 až 0,3 % barevných pigmentů, 0,1 až 5,0 % uhlíčitánu vápenatého a 3,0 až 6,0 % oxidu křemičitého, vyznačený tím, že obsahuje 0,5 až 2,5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost podešvové krepy jako celek, činidla propůjčujícího materiálu hrudkovitou strukturu, jímž jsou bavlněná vlákna nebo vlákna z regenerované celulózy o délce 0,5 až 2,0 mm a s titrem 2 až 3 dtex.