

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235055
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
D 06 N 3/04

[22] Přihlášeno 06 10 75

[21] (PV 6752-75)

[32] [31] [33] Právo přednosti od 04 10 74
[512 265] Spojené státy americké

[40] Zveřejněno 31 08 84

[45] Vydáno 15 02 87

(72)

Autor vynálezu

SUSKIND S. P., MONTCLAIR, SOVA S. G., CLIFTON (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

INMONT CORPORATION, NEW YORK (Sp. st. a.)

[54] Potahový materiál

1

Vynález se týká potahových materiálů, vhodných zejména v čalounictví a k výrobě obuvnických svršků.

Tkaniny, povlékané polyurethanem, jsou známy. Typické materiály tohoto typu sestávají z urethanového filmu, který je spojen pojivem se substrátem, který sestává z tkaniny nebo pleteniny s vlasem. Tyto materiály jsou málo odolné proti nárazu i jinému poškození a mají v jednom směru také malou odolnost proti přetržení, jsou anisotropní a poměrně málo trvanlivé vzhledem k účelu, k němuž jsou užívány. Snahy o zlepšení těchto vlastností se zatím setkaly s malým úspěchem, protože většinou současně došlo ke snížení ohebnosti, měkkosti a dalších estetických kvalit.

Vynález si klade za úkol navrhnout nový materiál obdobného typu se zlepšenou pevností na povrchu, zejména se zvýšenou odolností proti přetržení se současnou měkkostí, poddajností a dalšími vlastnostmi, které jsou vlastní přírodní kůži. Produkt podle vynálezu je také tažný ve více směrech, čímž splňuje nejnáročnější požadavky na moderní čalounění, zejména nábytkové.

Předmětem vynálezu je potahový materiál, v lomu podobný kůži, vhodný pro čalounění a výrobu svršků, o tloušťce 0,8 až 1,6 mm a prodloužení při přetržení více než

2

200 %, složený ze spodní porézní vrstvy a horní neporézní vrstvy, vázané na spodní vrstvu, vyznačující se tím, že spodní základní vrstva je tvořena nepravidelně se křížícími vlákny, probíhajícími paralelně s povrchem této vrstvy, se středním průměrem 5 až 20 μm , která jsou k sobě vázána v místech svého styku a jsou tvořena elastomerním polyetherpolyurethanem, který je vyroben z polyalkylenglykolu, s výhodou polytetramethylenglykolu, alkandiolu, s výhodou 1,4-butandiolu a diisokyanátu, například 4,4'-difenylmethandiisokyanátu, přičemž hustota vrstvy je 0,2 až 0,35 g/cm^3 , horní neporézní vrstva o tloušťce 20 až 50 μm je tvořena polymerem, který je odolný proti vlivu ultrafialového světla, s výhodou alifatickým polyurethanovým polymerem, přičemž horní neporézní vrstva a spodní porézní vrstva jsou k sobě vázány od sebe vzdálenými výběžky lepidla, zasahujícími z horní neporézní vrstvy do spodní porézní vrstvy, které je tvořeno akrylovým polymerem, elastomerním polyurethanovým polymerem nebo elastomerním polyurethanem, modul pružnosti při 100% prodloužení horní vrstvy je nižší než 9,8 MPa, vyšší než 3,3 MPa, poměr modulu pružnosti při 100% prodloužení pro horní neporézní a spodní porézní vrstvu je 1 : 2 až 3 : 2 a modul pruž-

nosti při 100% prodloužení lepidla je nižší, než modul pružnosti pro horní a spodní vrstvu.

Základní vrstvou nepravidelně se křížících vláken z polyurethanového elastomeru, probíhajících rovnoběžně s povrchem a vázaných k sobě v místech svého křížení je s výhodou materiál, vyrobený podle US patentové přihlášky č. 486 567, podané 8. července 1974 (Fine a deTora, odpovídající NSR již vyložená přihláška č. 2 207 725).

Materiál podle vynálezu je znázorněn v obr. 1—9, přičemž na obr. 1A—9A jsou znázorněny odpovídající mikrofotografie z elektronového mikroskopu, na nichž je možno vidět příčné průřezy materiálu podle vynálezu po proříznutí tohoto materiálu žiletkou ve směru kolmém k jeho povrchu. Je nutno zdůraznit, že u tohoto typu fotografií je nutno počítat s velkou ohniskovou hloubkou, takže ve skutečnosti je možno vidět strukturu materiálu do hloubky. Bílé pruhy, které se nacházejí na povrchu materiálu, např. pruh A na obr. 1 vznikají odrazem od horních částí povrchu mimo rovinu příčného řezu. Zvlněný nebo nepravidelný povrch horní části materiálu podle vynálezu je způsoben alespoň zčásti tím, že papír, na němž materiál je uložen je zrnitý nepravidelným způsobem, takže po odlití horní vrstvy materiálu podle vynálezu na tento papír má vrstva topografii, podobnou zrnité přírodní kůži. Měřítka pro obr. 1—9 je uvedeno pro všechny obrázky na obr. 1, měřítka pro obr. 1A až 9A je uvedeno v obr. 1A, z něhož je zřejmé, že jde o větší zvětšení. Další podrobnosti a problémy, týkající se elektronové mikrofotografie jsou uvedeny např. v US patentovém spisu č. 3 764 363 (Civardi aj.). V tomto spisu jsou také diskutovány problémy kůži podobného lomu.

Obr. 1B až 9B jsou grafy, sestavené na základě měření z obr. 1—9. Tyto grafy udávají podíl pevného materiálu v každém ze vzorků na základě jeho struktury. V každém z obr. 1—9B je na ordinátě nanesen lineární podíl pevného materiálu v řezu, přičemž vzdálenosti podle druhé osy udávají vzdálenost mezi čarami, mezi nimiž bylo měření prováděno. Například v obr. 1B jde o řez mikrofotografií 1A podél čáry 3—3.

V tomto řezu byly spočítány úseky kompaktního materiálu a součet těchto úseků byl označen f. Stejným způsobem byly získány označeny jako 100 procent. Pak byl proveden druhý řez, který ležel 30 mikronů pod prvním řezem podle čáry 3—3 na obr. 1 a opět bylo provedeno měření kompaktních úseků podél této čáry, výsledek byl označen f. Stejným způsobem byly získány ostatní body z obr. 1B.

Měření nebylo prováděno v oblastech, které byly vně příčného řezu. Například oblast 9 v obr. 1A je jasně částí vlákna, které leží pod rovinou příčného řezu, a proto

tato oblast nebyla měřena. Na druhé straně oblast 10 v obr. 1A byla měřena, protože šlo o řez povrchem této vlákna, takže oblast ležela v rovině příčného řezu. Je zřejmé, že touto technikou je možno získat obecný hrubý přehled o změnách procenta kompaktních úseků nebo obráceně, o změnách podílu porézních oblastí ve vzorku. Je samozřejmé, že dojde k určitým chybám měření, a že existují i rozdíly mezi různými oblastmi větší části tétoho materiálu.

Na obr. 1 a 1A je znázorněn materiál, popsán podrobněji v následujícím příkladu 1. Tento materiál byl vyroben nanesením pevné vrstvy elastomerního kompaktního polyurethanu na dočasnou podložku, a to na papír, běžně užívaný k tomuto účelu, pak byla nanesena vrstva lepidla, kterým byl roztok elastomerního polyurethanu v těkavém rozpustidle a obě vrstvy pak procházely mezi dvěma ždímacími válci pod tlakem, pak bylo rozpustidlo odpařeno zahřátím a materiál byl mechanicky sejmuto z papíru. Je běžné, že ždímací válce sestávají z jednoho válce, který má pevnou osu a druhého válce, na nějž se aplikuje tlak, například hydraulickým válcem nebo jiným vhodným způsobem. Výsledným produktem není materiál podle vynálezu s výhodnými vlastnostmi pro použití v čalounictví, materiál nemá měkkost a vzhled kůže ani lom, podobný lomu kůže. Z obr. 1 a 1A je zřejmé, že lepidlem vznikla vrstva 13, která je pevně spojena s původní polyurethanovou vrstvou 11 a je od ní odlišitelná pouze slabým rozdílem v odstínu, lepidlo však neproniklo do struktury vláknitého materiálu téměř vůbec. Kombinace horní vrstvy a lepidla tvoří v podstatě neporézní vrstvu, jejíž tloušťka je značně větší než 70 μm , jak je možno změřit na obr. 1.

Celková tloušťka této vrstvy je 80 až 100 μm a někdy i více. Přitom dochází k rychlému vzrůstu objemu pórů téměř pod neporézní vrstvou. Např. z obr. 1B je zřejmé, že podle horizontální čáry 3—3 je podíl kompaktního materiálu v rovině řezu 80 až 90 procent. Podle čáry 60 μm nad čarou 3—3 je tento podíl 100 procent, což není na obr. 1B znázorněno, podle čáry o 30 mikrometrů pod čarou 3—3 je tento podíl pouze 50 procent a 120 mikrometrů pod čarou 3—3 je 40 procent, což je charakteristické pro ne zpracovaný vláknitý materiál.

Na obr. 2 a 2A je znázorněn produkt jehož výroba bude podrobněji popsána v příkladu 2. Tento produkt sestává z těchto vrstev jako produkt z obr. 1, avšak vrstvy k sobě nebyly stlačeny. V tomto případě rovněž nemá produkt žádoucí vlastnosti ani lom, podobný lomu kůže. Z obr. 2 a 2A je zřejmé, že na původní podkladovou vrstvu 16 byla uložena vrstva 17 lepidla, takže neporézní vrstva má tloušťku 100 mikrometrů nebo více, přičemž téměř nedochází k pronikání lepidla do vrstvy 16. To je zřej-

mé i z obr. 2B. Protože povrch materiálu na obr. 2 je šikmý, byly paralelní čáry pro měření rovněž šikmé. Bod, označený **g** na obr. 2B znamená měření, které bylo provedeno podle čáry, rovnoběžné s povrchem 17/16 a procházející odpovídajícími vyvýšeninami **P** a **P₁**. Další měření byla prováděna podle čar, rovnoběžných s čarou první.

Na obr. 3 a 3A je znázorněn produkt, jehož výroba bude podrobněji popsána v příkladu 3. Jde o podobný produkt jako v příkladu 1 a na obr. 1, avšak na povrch vláknitého podkladového materiálu se nejprve uloží vrstva polymerního latexu, který předem vyplní povrchovou vrstvu tohoto materiálu, načež se teprve nanáší lepidlo v příslušném rozpustidle. Je zřejmé, že těsně pod původní v podstatě neporézní vrstvou **21**, o tloušťce 40 až 50 mikrometrů se nachází vrstva **22** lepidla, která je porézní a má nízkou specifickou váhu a poměrně velké dutiny **23**.

Alespoň některé z těchto dutin jsou spolu vzájemně spojeny. Dutiny mohou být způsobeny dočasným zachycením par rozpustidla v průběhu zahřívání. Produkt má měkký, kůži dlaně podobný omak a jeho lom je také podobný lomu kůže.

Na obr. 3B znamená bod **h** měření, které bylo provedeno podle horizontální čáry, která právě procházela horními částmi dutin **23**, ostatní měření byla provedena v čarách, rovnoběžných s touto čarou. Je zřejmé, že dochází k prudkému poklesu kompaktního podílu těsně pod horní vrstvou a že obsah pevných látek těsně pod touto vrstvou je o něco vyšší než na obr. 1B, což znamená, že lepidlo proniklo podstatně dále než 100 mikrometrů pod horní vrstvu. 100 až 200 mikrometrů pod horní vrstvou je podíl pevných látek obvykle pod 50 procent.

Na obr. 4 a 4A je produkt, jehož výroba bude popsána v příkladu 4, jde o podobný produkt jako na obr. 1, k jehož výrobě bylo užito elastomerního polyurethanového latexu, přičemž tento latex byl jako lepidlo nanesen na zvlhčenou podkladovou vláknitou vrstvu. Je zřejmé, že horní vrstva **24** o tloušťce 20 až 30 μm je spojena s vláknitou vrstvou výběžky **25**, **26**, **27** lepidla, které pronikají do horní části vláknité vrstvy a tím zpevňují vazbu mezi jednotlivými vlákny. Výsledný produkt má kůži podobný omak i lom.

Protože na obr. 4 je horní vrstva vlnitá, což bylo způsobeno zrnitostí papíru, na němž byla tato vrstva vytvořena, nebyla první čtyři měření podílu pevných látek prováděna podél rovných čar. Výsledky v obr. 4B byly tedy získány podél čar, sledujících vlnitý povrch, jak je označeno bodem **j** na obr. 4B. Další výsledné body jsou označeny křížky, bod **k** znamená měření, provedené 15 μm pod povrchem, body **l**, **m** a **n** znamenají měření, provedená 15, 45 a 75

μm pod tímto měřením. Bod **o** znamená měření podle přímé horizontální čáry dalších 30 mikronů níže, měřeno podle pravého okraje mikrofotografie, a to již pod zvlněnou částí. Všechna další měření byla již prováděna podle přímek, rovnoběžných s přímkou pro toto měření. Z obr. 4B je zřejmé, že lineární podíl pevných látek prudce klesá pod horní vrstvou a pak se udržuje mezi 30 a 50 procenty do vzdálenosti vyšší než 100 μm pod povrchem, což opět prokazuje průnik lepidla.

Na obr. 5 a 5A je znázorněn produkt, jehož výroba je podrobněji popsána v příkladu 5, a který je podobný produktu z obr. 1, protože při jeho výrobě bylo rovněž užito elastomerního polyurethanového latexu jako lepidla, přičemž tento latex byl nanášen na vláknitou vrstvu. I v tomto případě je horní vrstva spojena s vláknitou vrstvou výběžky, avšak v podstatě neporézní vrstva má větší tloušťku vzhledem k přítomnosti téměř kontinuální vrstvy lepidla, takže tloušťka této vrstvy je ve většině plochy výsledného materiálu přibližně 50 μm . Produkt má použití pro celou řadu účelů, jeho kvalita je však nižší než u produktu z obr. 4.

Z obr. 5B je zřejmé, že lineární podíl pevných látek je poměrně vysoký, a to vyšší než 50 procent, a to i v oblasti 100 až 200 μm pod neporézní vrstvou.

Na obr. 6 a 6A je znázorněn materiál, jehož výroba bude podrobněji popsána v příkladu 6, jde o podobný materiál jako na obr. 1, vyrobený s použitím elastomerního polyurethanového latexu, který se nanáší na suchou vláknitou vrstvu s použitím zarážky, která brání přiblížení válců na více než 10 až 20 mil, tj. 250 až 500 μm mimo tloušťku papíru. Touto modifikací se získá struktura, v níž tloušťka původní horní vrstvy je poněkud zvýšena přítomností lepidla, takže tloušťka neporézní vrstvy je přibližně 50 μm nebo o něco nižší a tato vrstva je spojena s vláknitou vrstvou výběžky **28**, **29**, **30**, **31**, které nezvyšují podíl pevných látek ve spodní zóně tolik, jako je tomu na obr. 5. Tyto výběžky jsou od sebe vzdáleny tak, že tvoří o hodně méně než polovinu, např. třetinu neporézní vrstvy svými bázemi. Výsledný produkt má kůži podobný omak i lom.

Stejně jako tomu bylo na obr. 4 a 4B, je i na obr. 6 neporézní vrstva zvlněná a první čtyři měření na obr. 6B byla provedena ve vlnitých čarách, odpovídajících zvlnění této vrstvy podle konfigurace **s** z obr. 6B. Výsledné body jsou označeny křížky. Další měření pak byla prováděna v horizontálních čarách, první z těchto měření bylo prováděno podle čáry, vzdálené 10 μm od poslední zvlněné čáry, měřeno na pravém okraji mikrofotografie.

I v tomto případě došlo k prudkému poklesu podílu pevných látek, tj. mezi 30 až

50 procent těsně pod neporézní vrstvou a pak se tato hodnota pohybovala v rozmezí 30 až 60 procent do poměrně velké vzdálenosti pod tuto vrstvu.

Na obr. 7, 7A, 8 a 8A jsou znázorněny produkty, vyrobené způsobem podle příkladu 7 a 8. Produkty jsou obdobné produktu z obr. 6 a mají vláknité vrstvy o různé hustotě, jak je uvedeno v příkladech 7 a 8. Na obr. 7B a 8B jsou uvedeny výsledky měření, která byla prováděna podle horizontálních čar od 100 μm pod horní vrstvou. 100 až 200 μm pod horní vrstvou je podíl pevných látek u produktu z obr. 7B roven 50 až 70 procent, u produktu z obr. 8B je tato hodnota 35 až 50 nebo 60 procent.

Na obr. 9 a 9A je znázorněn produkt, který byl vyroben bez použití adhesiva tak, že vlákna byla tvořena a uložena přímo na horní vrstvu, a to přímo na papíře.

Produkt měl kůži podobný lom, avšak odolnost proti otěru byla podstatně nižší než u materiálů z obr. 3, 4, 6, 7 a 8. Bylo zřejmé, že horní vrstva na produktu z obr. 9 a 9A není tak dobře spojena s horními vlákny a tato vlákna opět nejsou dobře spojena s dalšími vlákny jako v případě, že se pojiva užije a celá horní vrstva je z tohoto důvodu méně zesílena. Je také zřejmé, že existují oblasti, v nichž jsou vlákna nedostatečně vytvořena. Body na obr. 9B odpovídají měření, která byla provedena podle horizontálních čar, přičemž první z nich byla uložena těsně pod horní vrstvou.

Je zřejmé, že ve všech materiálech, které jsou vyobrazeny na výkresech, má nižší část, tj. třetina až polovina materiálu nižší hustotu, a to pod 0,4 g/cm³, například 0,2 až 0,3 g/cm³.

V následujících příkladech, které jsou uvedeny k osvětlení vynálezu je polyurethan základní vrstvy typicky polyéterpolyurethan ve 20% tetrahydrofuranovém roztoku, vyrobený běžným způsobem z polytetramethylenglykolu o střední molekulové hmotnosti 1000, 1,4-butandiolu a 4,4'-difenylnmethandisokyanátu s obsahem dusíku 4,5 procent, střední molekulová hmotnost 25 000 a vnitřní viskozita při 25 °C v tetrahydrofuranu 10 Pa. Film, odlitý z tohoto materiálu má pevnost v tahu 30 MPa, prodloužení při přetržení 470 procent a modul 25 procent při 4 MPa.

Před tvorbou vláken a spodní vrstvy se mísí s nehořlavými látkami, jako jsou hexabrombifenyl, dodávaný jako BP-6 nebo kysličník antimonitý, a to v množství 5 procent, vztaženo na hmotnost polyurethanu a s pigmenty, které se přidávají v množství přibližně 1 procento.

Horní vrstva se vytvoří tak, že se na podložku s povrchem, který není adhesivní, např. na papír, běžně k tomuto účelu užívaný nanese vrstva roztoku elastomerního polyurethanu v těkavém rozpustidle a toto rozpustidlo se odpaří. Je například mož-

no užít 35% roztoku polyester polyurethanu, který se běžně dodává jako Witcobond Y-343 firmou Witco Chemical.

Jde o 35% roztok poměrně stálého alifatického polyurethanového elastomeru ve směsi rozpustidel (25 proc. dimethylformamidu, 35 procent isopropylalkoholu, 15 procent toluenu, 25 procent methylcellosolvu), polyurethan má prodloužení při přetržení 475 procent, teplota měknutí 120 až 150 °C, pevnost v tahu 35 až 49 MPa (ASTM D-412), modul 100, 200 a 300 procent prodloužení při 5,6, 7,5 a 14 MPa. Roztok rovněž obsahoval dispergovaný kysličník antimonitý a hexabrombifenyl BP-6 a pigmenty. Poměr polymeru ke kysličníku antimonu byl 20 : 1, k hexabrombifenyly 20 : 1 a k pigmentu 3 : 1.

Papír s uvedenou vrstvou se pak nechá projít pecí, zahřátou například na 150 až 163 °C, čímž dojde k odstranění v podstatě všeho rozpustidla. V případě, že se užije adhesiva, nanese se pak tento materiál na papír s povlakem v tenké vrstvě. Může jít o roztok v těkavém rozpustidle nebo o disperzi, jako je viskosní latex. V případě adhesiva latexového typu může jít o vodnou disperzi elastomerního polyurethanového ionomeru kationtového nebo aniontového typu, jak je popsáno například v publikaci Dieterick, Koberle a Witta Polyurethan Ionomers a New Class of Block Polymers v Angew. Chem. Intern. Edit. Vol. 9 (1970) čl. 1, str. 40 až 50 a v citacích, které jsou v této publikaci uvedeny. Je také možno včlenit do materiálu zahušťovací látku, jako například ve vodě rozpustný vysokopolymerní materiál, čímž je možno dosáhnout zvýšení viskozity.

V následujících příkladech jsou díly a procenta míněny hmotnostně.

Příklad 1

V tomto příkladu má vláknitá vrstva jako substrát hustotu 0,23 g/cm³ a tloušťku 1,17 mm. Jako lepidla se užívá dvousložkové lepidlo s obsahem rozpustidla běžného typu, přičemž toto lepidlo sestává ze směsi 150 hmotnostních dílů polyurethanu s nízkou molekulovou hmotností a s koncovými hydroxylovými skupinami alkoholického typu (Impranil C) a 22,4 hmotnostních dílů reakčního činidla s nízkou molekulovou hmotností a s obsahem terminálních isokyanátových skupin (Mobay CB-75 nebo Vorite 144, adiční produkt toluendisokyanátu a trimetylolpropanu) ve 350 dílech rozpustidla, které je směsí stejného dílu dimethylformamidu a methylethylketonu, s obsahem 7,5 dílů kysličníku antimonitého, 7,5 dílů BP-6 (hexabrombifenyl) a 46,4 dílů koncentrované disperze pigmentů v methylethylketonu.

Toto lepidlo se nanese ve vrstvě 0,2 mm silné (tloušťka za vlhka) na podložní pa-

pír, načež se okamžitě na tuto vrstvu lepidla za vlhka nanese vláknitá vrstva a celek se nechá projít ždímacími válci a pak se nechá sušit při 150 °C k odstranění rozpustidla, načež se papír odstraní.

Příklad 2

Opakuje se postup podle příkladu 1, přičemž se užije substrátu s hustotou 0,27 g/cm³ při tloušťce 0,8 mm, načež se vnese latexové lepidlo v tloušťce 0,2 mm za vlhka. Lepidlem je směs 110 dílů Impranil DLN Dispersion, což je mléčný latex s obsahem 40 % aniontového termoplastického alifatického polyesterpolyurethanu s pH 6 až 7, přičemž rozměr částic tohoto lepidla je 0,1 až 0,2 mikrometru a viskozita 22 Pa, měřeno přístrojem Brookfield LVG při teplotě 20 °C, Spindle č. 1 při 12 otáčkách za minutu, 4,8 dílů Impranil Thickener PW (zahušňovadlo sestávající z vodného roztoku polyvinylpyrrolidonu) a 11,6 dílů 30% vodné disperze přípravku Oncor 75 RA (činnidla proti vzplanutí, které sestává z kysličníku autimonitního s příměsí kysličníku křemičitého).

Polyurethan v přípravku Impranil DLN je polyurethan, který při tloušťce 0,1 mm má pevnost v tahu přibližně 24 MPa, prodloužení při přetržení 700 %, 100% modul 1,7 MPa a tvrdost ve stupnici Shore A 80. přičemž nabobtnání při teplotě místnosti v trichlorethylenu je 450 %, ve vodě 10 % a v perchlorethylenu 250 %.

Při výrobě laminátu nebylo užito tlaku, laminát byl sušen při teplotě 120 °C 3 minuty před odstraněním podkladového papíru.

Příklad 3

Opakuje se postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že povrch vláknité vrstvy je předem vyplněn, jak bylo dále popsáno, než se uvede ve styk s lepidlem za vlhka.

Ve stupni, v němž dochází k předběžnému plnění se nanese polyurethanový latex na povrch vláknité vrstvy a na této vrstvě se usuší. K tomuto účelu se s výhodou užije latex, který sestává ze směsi 450 dílů přípravku Geon Latex 660 × 2, který sestává z disperze polyvinylové pryskyřice o hmotnostní koncentraci 49,1 % v netěkavém rozpustidle, 162 dílů vody a 135 dílů přípravku Carboset K 718, jde o zahušňovadlo typu roztoku polyakrylátu sodného ve vodě. Tento latex se nanáší na vláknitou vrstvu tak, že se na tuto vrstvu nejprve uloží vrstva o tloušťce 0,125 mm za vlhka, na tuto vrstvu, nanesenou na podkladový papír se pak nanese vrstva, která má být předem vyplněna za vlhka, přičemž substrát sám je předem navlhčen, jak bude dále popsáno v příkladu 4, načež se na takto upravený materiál aplikuje tlak, a to na 1 mi-

nutu při teplotě místnosti. Pak se mechanicky odstraní podkladový papír a předem vyplněný substrát se suší například při teplotě 150 °C 3 minuty, čímž dojde k proniknutí latexu vláknitou vrstvou a k jeho fixaci v této vrstvě, takže na podkladovém papíru nezůstane téměř žádný zbytek latexu.

Tento stupeň je možno řídit tak, že se předem v průběhu několika jednoduchých pokusů zjistí nejvýhodnější podmínky pro jeho provádění, protože výsledkem tohoto stupně má být materiál, který je ještě poněkud prostupný pro rozpustidlo, tak aby při nanesení rozpustidla nedocházelo k rozrušení této vrstvy a ke tvorbě nežádoucích otvorů, na druhé straně však nesmí být předem vyplněný materiál příliš propustný. Jinak totiž dojde ke vzniku materiálu s nežádoucími vlastnostmi, tak, jak je znázorněno na svrchu popsaných materiálech z obr. 1 a 1A, kdežto porézní materiál žádaného typu je znázorněn na obr. 3 a 3A.

Příklad 4

Opakuje se postup podle příkladu 1, užije se substrátu s hustotou 0,30 g/cm³ při tloušťce 0,8 mm a latexového lepidla, které se nanáší v tloušťce 0,2 mm za vlhka. Lepidlo je téhož typu jako v příkladu 3 s tím rozdílem, že podíl složek je 100 dílů přípravku Impranil DLN Dispersion, 5,7 dílů Impranil Thickener PW a 13,4 dílů Oncor 75 RA. Před uvedením vláknité vrstvy ve styk s vlhkou vrstvou lepidla se vláknitá vrstva zvlhčí vodou, která obsahuje 0,1 % povrchově aktivního činidla, s výhodou dioktylsulfosukcinátu sodného, pak se vláknitý materiál ždíme a nechá se zvlhčit vodou po odstranění tlaku, například tak, že se nechá projít dvojicí ždímacích válců nad povrchem vodní lázně, takže při uvolnění materiálu po ždímání může vláknitá vrstva přijmout 80 až 100 % hmot. vody, vztaženo na suchou hmotnost této vrstvy. Po opuštění lázně se vláknitá vrstva znovu ždíme tak, aby v ní zbylo ještě 25 až 35 proc. hmot. vody, vztaženo na sušinu vláknité vrstvy. Výsledná vlhká vláknitá vrstva se uloží na vlhkou vrstvu lepidla a výsledný vrstvený materiál se nechá znovu projít válci.

Vzniklý laminát se suší při teplotě až 163 °C k odstranění vody před odstraněním podkladového papíru. Pak je možno laminát zbarvit potiskem a povléknout navrchu velmi tenkou vrstvou elastomerního polyurethanu.

Příklad 5

Opakuje se postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se jako lepidla užije latexu z příkladu 4. Lepidlo má v tomto případě tloušťku 0,2 mm za vlhka a jeho su-

šení se provádí při teplotě 150 °C. Vláknitá vrstva, užitá jako substrát v tomto příkladu má hustotu přibližně 0,33 g/cm³ a tloušťku 0,8 mm.

Příklad 6

Opakuje se postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se jako lepidla užije latexu z příkladu 4 a při použití ždímacích válců se užije zarážky, která nedovolí, aby štěrbina mezi válci byla menší než 250 mikrometrů kromě tloušťky podkladového papíru. Vláknitá vrstva užitá jako substrát v tomto příkladu má specifickou hmotnost 0,26 g/cm³ a tloušťku přibližně 0,9 mm. Získaný laminát se pak barví potištním a povléká se na povrchu velmi tenkou vrstvou elastomeru polyurethanu.

Příklad 7

Opakuje se postup podle příkladu 6 s tím rozdílem, že vláknitá vrstva, užitá jako substrát má specifickou hmotnost 0,22 g/cm³ a tloušťku přibližně 1,2 mm, přičemž lepidlo se ukládá v tloušťce přibližně 0,25 milimetru za vlhka a pak se suší při teplotě 150 °C.

Příklad 8

Opakuje se postup podle příkladu 7 s tím rozdílem, že se jako substrátu užije vláknitého materiálu se specifickou hmotností 0,27 g/cm³ při tloušťce 1 mm.

Dobrych výsledků bylo dosaženo při použití vláknitého substrátu při průměrné specifické hmotnosti 0,2 až 0,35 g/cm³ a při tloušťkách 700 až 1300 mikrometrů, přičemž výsledný materiál měl hmotnost 250 až 300 g/m². Střední průměr jednotlivých vláken substrátu leží v typických příkladech v oblasti 5 až 20 mikrometrů, s výhodou 10 až 15 mikrometrů při středním průměru nižším než 10 denier na vlákno, s výhodou 1 až 5 denier na vlákno, substrát má prodloužení při přetržení daleko nad 250 %, například 400 % nebo ještě více, má měkký omak, je možno jej snadno stisknout mezi dvěma prsty až na 50 % jeho původní tloušťky, mimoto materiál odpuzuje vodu, tak, že v případě nanesení kapky vody zůstává tato kapka na povrchu, aniž by se vsákla.

Výhodné produkty podle vynálezu mají prodloužení při přetržení daleko nad 200 proc. obvykle 300 až 500 %, například 350 až 450 %, a jsou v podstatě izotropní.

Zvláště dobrých vlastností výsledného materiálu je možno dosáhnout v případě, že předem vytvořená povrchová vrstva má tloušťku 20 až 50 mikrometrů a 100% modul přibližně týž jako materiál základní vrstvy, dobrých výsledků se dosáhne také v případě, že poměr 100% modulu povr-

chové vrstvy a základní vrstvy materiálu je v rozmezí 1 : 2 až 3 : 2, například 0,7 : 1 až 1 : 1, přičemž lepidlo, které spojuje povrchovou vrstvu se základní vrstvou má nižší 100% modul, než je modul povrchové vrstvy nebo vrstvy podkladového materiálu, takže modul lepidla je například 1/3 nebo 1/4 modulu podkladové vrstvy.

Jde například o případ, kdy vláknitá vrstva z polyurethanu má 100% modul přibližně 7 MPa, povrchová vrstva má modul nižší než 10 MPa, například 5,6 MPa, a lepidlo má 100% modul nižší než 200, například nižší než 3,5 MPa. Vhodný materiál je například materiál, jehož 100% modul je nižší než 3,5 MPa, například 1,4 až 2,8 MPa, přičemž jako povrchová vrstva se užije vrstva se 100% modulem, například 14 MPa, i když se za těchto okolností získá již pevnější produkt, který po natažení například na 100 až 200 % a opětném uvolnění se pomaleji vrací do původního tvaru, přičemž na jeho povrchu již zůstávají stopy nebo rýhy po původním přetěžení, kdežto nejvýhodnější produkty mají po natažení a opětném uvolnění svůj původní vzhled. 100% modul povrchové vrstvy je vyšší než 3,5 až 4,2 MPa a jeho prodloužení při přetržení je alespoň 350%.

Jak již bylo uvedeno, může lepidlo s předem vytvořenou povrchovou vrstvou tvořit dvojvrstevnou, v podstatě neporézní svrchní vrstvu, přičemž tyto dvě vrstvy, v případě, že jsou přítomny, mají různé vlastnosti, nižší vrstva, bohatší na lepidlo má odlišné vlastnosti od povrchového povlaku. Jak již bylo svrchu uvedeno, může lepidlo ve formě výběžků zesilovat vazbu mezi jednotlivými vlákny, zejména v tom případě, že výběžek lne ke dvěma křížícím se vláknům současně, nebo může popřípadě vytvářet další vazby mezi vlákny. Při výhodném provedení podle vynálezu je toto zesílení a vytvoření nové vazby pevnější než původní struktura vláknitého materiálu.

Povrchová vrstva vrstveného materiálu sestává obvykle z pigmentovaného polymeru typu, který je odolný proti ultrafialovému světlu, jde například o alifatické polyurethany, včetně polyurethanů cykloalifatických, tento typ polymerů je v literatuře dobře znám. Základní vláknitá vrstva může být provedena z polymeru, který je na světlo citlivý, jako jsou známé aromatické polyurethany, protože tato vrstva již je chráněna povrchovou vrstvou.

Z následujících vyobrazení i z toho, co bylo předem uvedeno, je zřejmé, že tloušťka horní, v podstatě neporézní zóny produktu podle vynálezu je s výhodou nižší než 100 mikrometrů a v některých výhodných provedení podle vynálezu je struktura této vrstvy charakteristická svou přítomností prázdných prostůrků, jejichž rozměry v příčném průřezu mají velikost alespoň

30 × 30 mikrometrů, takže vyplňují alespoň jednu třetinu, například jednu polovinu i více zóny pod horní neporézní vrstvou.

Podkladové papíry pro tvorbu polyurethanové horní vrstvy jsou v oboru dobře známy. Tyto materiály byly popsány například v US patentových spisech č. 3 574 106, 3 650 880, 3 684 637 a ve vyložené přihlášce č. T 896 018 (str. 111, 654 podané 2. 1. 1971, 896 O.G.19). Podkladový papír je obvykle tvarován tak, aby vznikl reliéf na povrchu ukládaného materiálu, například zrnitý, kůži podobný povrch. Podkladový papír se dodává v mnoha vzorech, například „bufalo“, „gloveskin“, „kid grain“, „hicalf“, „box calf“, „continental calf“, „scotch grain“, „seville“, „bison“ apod. Tyto materiály je možno získat například od různých dodavatelů jako S. D. Warren s různou hloubkou vzorků. Produkty podle vynálezu si obvykle tento vzorek podržují bez nutnosti dalšího vzorování. Měřením široké rýhy přibližně ve středu povrchové vrstvy na obr. 8 a 8a znamená šířku vzorku přibližně 30 mikrometrů.

Místo elastomerního polyurethanu je však možno užít i jiných ohebných polymerů. Výborných výsledků bylo dosaženo například s emulzí akrylového polymeru (například Rohm a Baas Rhoplex N-45, s obsahem 56 až 68 % pevných látek, viskozitou přibližně 150 Pa a průměrnou velikostí částic 0,4 až 0,5 μm). Do oboru vynálezu spadá také použití ve vodě nerozpustných elastomerních materiálů, odlišných od polyurethanů pro výrobu povrchové vrstvy a pro vlákno substrátu i pro výrobu lepidla. Elastomery tohoto typu jsou v oboru dobře známy, například z publikace „Elastomers, Synthetic“ v Encyclopedia of Polymer Science and Technology sv. 5 (1966), John Wiley a Sons, jde zejména o různé typy elastomerů, které jsou v této publikaci uvedeny na straně 406 až 420. Zvláště vhodné jsou ty elastomery, které jsou rozpustné a nevyžadují následnou vulkanizaci k dosažení vysoké pevnosti v tahu.

Je samozřejmé, že může být zapotřebí k získání výhodných struktur užít vhodného zařízení jeho úpravy. Bylo například zjištěno, že při použití laboratorního zařízení bylo nutno určitý typ latexového lepidla s vysokou viskozitou a poměrně velkou velikostí částic, například 1 mikrometr, ředit, aby bylo možno dostatečně snížit viskozitu tohoto ředidla, například ze 1700 Pa na 100 Pa, avšak téhož latexu bylo možno užít s úspěchem bez zředění v případě, že byl vyroben v továrním zařízení. Jde patrně o to, že při provádění postupu ve větším měřítku se dosáhne rovnoměrnějších výsledků. Tentýž závěr je možno učinit také pokud jde o tlak mezi ždímacími válci, přičemž při zvyšování tohoto tlaku může dojít k zatlačení lepidla do větší hloubky a k zábraně příliš velké tloušťky povrchové vrstvy, která by mohla být příčinou nedostatečné

hloubky průniku lepidla do vláknité struktury podkladové vrstvy. Všechny tyto podmínky pro zajištění dokonalého výsledku je nutno před výrobou materiálu podle vynálezu pokusně zjistit zejména podle zařízení, které je k dispozici.

V jednom provedení vynálezu se vláknitá podkladová vrstva předem zpracovává ke zvýšení svého modulu a/nebo odolnosti proti roztržení ve směru, kolmém k hornímu a spodnímu povrchu. Toto zpracování je možno provést například tak, že se podkladová vrstva předem impregnuje zředěným latexem, který obsahuje například 10 až 20 % dispergovaného polymerního lepidla, čímž je možno zesílit vazby mezi jednotlivými vlákny i v částech materiálu, vzdálených od povrchu této vrstvy. Lepidlo, jehož se k tomuto účelu užívá může být jakéhokoli vhodného typu, může jít například o elastomerní polyurethan nebo kopolymer vinylchloridu s ethylenem (například Monsanto Monflex). Množství takto přidaného polymeru k podkladové vrstvě může tvořit méně než 10 %, například 1 až 2 až 5 % hmotnosti vláknitého substrátu. Bude tedy toto množství obvykle menší než množství polymeru, který se užívá jako lepidla při laminaci a jehož množství je obvykle vyšší než 15 % a nižší než 40 %, například 20 nebo 25 až 30 % hmotnosti vláknitého materiálu. Při praktickém provádění vynálezu se substrát, impregnovaný latexem s výhodou uvádí ve styk s vrstvou lepidla, užitého k laminaci před usušením impregnačního činidla.

V následujícím příkladu bude uvedeno přibližně ošetření vláknité vrstvy svrchu uvedeným způsobem.

Příklad 9

Vláknitá podkladová vrstva z příkladu 1 při tloušťce 1,66 mm a hmotnosti 0,23 g/cm³ se impregnuje 20% vodnou disperzí polyurethanu Impranal DLH Disperison, zředěným vodou na obsah 20 % pevných látek. Množství impregnačního činidla je 4,5 %, vztaženo na sušinu. Vlhký impregnovaný substrát se laminuje do tloušťky 46 mikrometrů silnou polyurethanovou horní vrstvou, která byla předem uložena na podkladový papír a potažena vrstvou lepidla v tloušťce 0,2 mm jako v příkladu 2. Vlhký impregnovaný substrát se položí přímo na vrstvu lepidla. Laminace se provádí tak, že se všechny tři vrstvy, to znamená vlhký substrát, lepidlo a povrchová vrstva stlačí mezi dvěma listy podkladového papíru na tloušťku 1,8 milimetru pomocí válce. Laminát se pak usuší a tvrdí 4 minuty při teplotě 149 °C. Po odstranění podkladového papíru je povrchová vrstva potažena velmi tenkou vrstvou polyamidu s obsahem matovacího činidla, jde například o přípravek Witco TC-1,

což je 13% roztok polyamidu v ethylalkoholu s obsahem 2 % kysličníku křemičitého jako matovacího činidla ve formě disperze, přičemž tento materiál se nanáší zařízením Mayer Rod č. 18, které zajistí nanesení tohoto materiálu v množství přibližně 3,5 až 10,5, v průměru 7 g na m². Tento laminát se pak 1 minutu tvrdí při teplotě 149 °C. Výsledný produkt je měkký, jeho lom je podobný kůži a materiál má velmi dobré vlastnosti pokud jde o pevnost v tahu a ostatní důležité konstanty, například prodloužení při tvrzení. Materiál je vhodný pro použití v čalounictví.

Impranil DLH je mléčný latex, který obsahuje 40 % aniontového, termoplastického, alifatického polyesterpolyurethanu s vysokou molekulovou hmotností, s rozměrem části 0,1 až 0,4 mikrometru, specifickou hmotností 1,1 a viskozitou 0,22 Pa, měřeno přístrojem Brookfield LVF při teplotě 20 °C. Bylo užito 12 otáček za minutu. Typické fyzikální vlastnosti 0,1 až 0,2 mm silných filmů, vyrobených ze svrchu uvedeného materiálu jsou uvedeny v následující tabulce:

Pevnost v tahu	410 MPa
prodloužení při přetržení	600 až 700 %
100% modul	4,9 až 5,6 MPa
tvrdost Shore A	93

Zvláště krásný vzhled a strukturu je mož-

Prodloužení %	5	10	50	100	200	300	650
Napětí v MPa	0,11	0,14	0,35	1,7	2,1	2,4	21
5HS	15		50	250	300	350	3000
při uvedeném	0,21	0,49	1,4	1,7	2,1	2,4	21
prodloužení DLN	30	70	205	250	300	350	3000

Teplota měknutí pro 5HS, zjištěná při použití kolorimetru, v němž je možno měřit změny specifického tepla je poměrně široká, například 195 až 250 °C. Pro lepidlo DLN je teplota měknutí rovněž široká, 175 až 260 °C. Příklad emelastomerních lepidel s nízkou teplotou měknutí mohou být lepidla Mobay Chemical Corp. polyurethane latex KA8100 a KA8066, zvláště vhodná lepidla jsou tvořena směsí svou uvedených lepidel, přičemž větší část směsi je tvořena

no zajistit u laminátu podle vynálezu za horka, při vyšší teplotě je možno totiž materiálu dodat vzhled zvrásněné kůže a mimoto zlepšit lom materiálu. Tento postup se provádí tak, že se laminát zahřívá na teplotu přibližně 120 °C, načež se nechá zchladnout na vzduchu a pak se provádí zvrásnění nebo obdobné zpracování, načež se materiál opět nechá zchladnout na teplotu místnosti nebo se uloží znovu při teplotě 120 °C do vhodné komory, kde se ponechá několik minut, například 10 minut a pak se nechá znovu zchladnout. Při postupu se užívá zařízení, které se jinak běžně užívá k témuž účelu pro materiály, povlékané polyurethanem. Postup je zvláště účinný v případě, že elastomerné lepidlo má poměrně nízký modul při 10% prodloužení, například méně než 0,35 MPa, měřeno na odlévaném filmu z uvedeného lepidla, nebo v případě, že elastomerní lepidlo má nízkou teplotu měknutí, s výhodou pod 150 °C. Zvláště vhodným lepidlem je například lepidlo Millmaster Onyx „Polyurethane Latex 5HS“ s 10% modulem přibližně 0,14 MPa, přičemž křivka prodloužení tohoto materiálu při stoupajícím napětí, měřeno na odlitém filmu z tohoto materiálu je charakterizována údaji, které jsou uvedeny v následující tabulce, která rovněž uvádí vlastnosti lepidla, při jehož použití nedošlo k dobré struktuře materiálu (DIN z příkladu 2):

lepidlem KA8100, výhodným poměrem mezi lepidla KA8100 s KA8066 je například 2 : 1, například 70 : 30 nebo 5 : 1, například 85 : 15. Obě uvedená lepidla jsou podrobně popsána na straně 46 publikace, vydávané Morbsy Chemical Corporation „Compounding Guide for Polyurethane Latices KA8066 a KA8100 in Adhesive Applications“, kde na straně 2 jsou uvedeny ve formě následující tabulky fyzikální vlastnosti těchto materiálů:

	KA 8066	KA 8100
Vlastnosti latexu:		
náboj částic	aniontový	aniontový
průměr částic v mikrometrech	0,2	0,1
obsah pevných látek v %	40	50
viskozita při 25 °C		
Pa (Brookfield RVT, SO 2, 50 RPM)	0,07 Pa	0,5 Pa
pH	7,0	7,5
povrchové napětí (N/cm)	0,000 44	0,000 50
hmotnost g/l	890	910
specifická hmotnost g/cm ³		
20 °C	1,8	1,10
Vlastnosti filmu:		
rychlost krystalizace	vysoká	nízká
vzhled	matný, tuhý	čistý, ohebný
prodloužení při přetržení (%)	560	700
napětí při přetržení MPa	32	15
Set bresk (%)	32	9
modul MPa	13	2,4
100%	1850	350
	14	3,1
200%	2000	450
	14,5	3,5
300%	2050	500

V různých výhodných provedeních podle vynálezu se nacházejí vlákna podkladového materiálu, má velkou pevnost ve švu bez ci kapalného lepidla nebo jsou proti nabotnění chráněna i v případě, že se užije vodný roztok.

Postup podle vynálezu umožňuje výrobu produktů velmi lehkých a vysoce ohebných, jejichž povrch má výbornou mechanickou odolnost a není zřejmé, že by byl podložen vláknitým materiálem ani při natahování materiálu, má velkou pevnost ve švu bez nutnosti zesílení tohoto materiálu tkaninou, pleteninou nebo jehlovým materiálem. Přesto do oboru vynálezu spadá případná kombinace se zesilujícím materiálem, například tak, že se materiál podle vynálezu spojí s kruhovou pleteninou. Jak již bylo uvedeno,

je výrobek podle vynálezu tažný v mnoha směrech, a je tedy možno jej použít na čalounění, zejména pokud jde o moderní nábytek s mnoha zakřiveními. Tato schopnost také umožňuje, aby materiál do vysokého stupně nabyl svých původních rozměrů po namáhání, kterému je podroben při použití jako potahový materiál. Například v případě, že materiál pro sedací plochy má v tomto směru špatné vlastnosti, po čase se deformuje. Při použití materiálu podle vynálezu k této deformaci nedochází a materiál si zachovává svůj hladký povrch. Materiál podle vynálezu je charakterizován následujícími vlastnostmi při protažení. Měření byla prováděna v cyklech po 3 minutách při použití konstantního napětí, po němž následovaly 3 minuty uvolnění.

% prodloužení	% konečného prodloužení	Počet cyklů	%
35	9	1	6,4
		2	9,3
		3	9,3
140	35	1	8,7
		2	10,7
		3	11,4
200	50	1	9,9
		2	11,6
		3	12,9

Materiál podle vynálezu je rovněž vhodný k výrobě sedacího nábytku s třemi rozměry čalouněných ploch, je však možno jej užít i k dalším účelům, například jako materiál na výrobu obuvi. Při použití na svršky je možno materiál podle vynálezu vyrobit s větší specifickou hmotností a menší ohebností při zachování dostatečné měkkosti, jak bude dále popsáno.

100% modul povrchové vrstvy, základní vrstvy a lepidla je možno stanovit běžným způsobem, přičemž se užívá filmů, odlitých z každého z těchto materiálů při stejnosměrné šířce filmu a souvislém filmu. Způsob výroby těchto filmů i způsob jejich zkoušení je odborníkům znám. Postup se provádí například podle normy ASTM D412. Roztok elastomeru, použitého pro horní vrstvu (například Witcobond Y 343) v 35% roztoku, tak jak bylo svrchu uvedeno bez pigmentů a bez látek, znesnadňujících vzplanutí je možno odlít například v tloušťce 0,38 až 0,50 mm za vlhka na dočasnou podložku, kterou může být hladný povrch, jako papír, sklo apod., načež se takto získaný film suší při teplotě 95 °C 2 minuty při vyšší teplotě, například 150 °C. Pak se film sejme z podložky a podrobí se zkouškám latex, jehož se užívá pro výrobu lepidla je možno odlít podobným způsobem a sušit na vzduchu přes noc při teplotě místnosti a pak zahřát na 1 až 2 minuty na 120 °C k odstranění zbytku vody. Elastomer má vlastnosti, charakteristické pro tyto materiály, může proto být žádoucí poprášit jeho povrch mastkem, což usnadňuje sejmutí a zkoušku s usušeným filmem.

Roztok polymeru, jehož se užívá k výrobě vláken může obsahovat vysoce těkavá rozpustidla, například tetrahydrofuran. V tomto případě může být nutné užít různých opatření, která umožňují vznik souvislého filmu. Je například možno tetrahydrofuranový roztok polyurethanu bez látek proti vzplanutí a bez pigmentu odlít podobným způsobem jako svrchu a okamžitě chránit proti kondenzaci par z ovzduší, například tak, že se těsně nad odlitý film uloží skleněná deska, aniž by se filmu dotýkala. Takto chráněný film se pak uloží do komory, v níž se ponechá při vakuu 99 750 Pa a při teplotě místnosti 16 hodin k odstranění rozpustidla, zbytek rozpustidla je pak možno odstranit uložením filmu bez ochranné skleněné desky za týchž podmínek, avšak při vyšší teplotě, například 60 stupňů Celsia.

Svrchu uvedené úvahy se týkaly materiálu zvláště vhodného k čalounění. Nyní bylo zjištěno, že je možno získat výborný materiál pro obuvnické svršky změnami při impregnaci nebo jiném typu zpracování za vzniku hustšího a soudržnějšího materiálu, je například možno měnit způsob výroby materiálu podle vynálezu tak, že se zajistí vyšší průnik lepidla do vláknité vrstvy,

čímž dojde ke zvýšení specifické hmotnosti materiálu alespoň o 0,4 g/cm³, obvykle v rozmezí 0,4 až 0,7 g/cm³, s výhodou 0,4 až 0,6 g/cm³.

Na obr. 10 až 15 a na odpovídajícím obr. 10a jsou znázorněny mikrofotografie, které byly provedeny pomocí elektronového mikroskopu pro řadové fotografie, jak bylo svrchu uvedeno. Obrázky znázorňují produkty, vhodné pro výrobu obuvnických svršků.

Na obr. 10 je znázorněn příčný řez hotového svršku, vyrobeného z materiálu, znázorněného na obr. 1 až 9.

Na obr. 10a je znázorněn příčný řez produktem z obr. 10, na němž je znázorněn čarou C—C úhel, tvořený průřezem dvou rovinných řezů, které jsou vzájemně uloženy v pravém úhlu a svírají pravý úhel také s materiálem, jak je to znázorněno na obr. 10.

Na obr. 10B, C a D jsou znázorněny příčné průřezy materiálem z obr. 10 v rovinách, které jsou k materiálu rovnoběžné, a to v různých hloubkách. Obr. 10C znázorňuje řez přibližně v polovině mezi horním a spodním povrchem, obr. 10B znázorňuje řez v přibližně 1/4 šířky materiálu od shora a obr. 10D znázorňuje řez ve vzdálenosti přibližně 1/4 tloušťky materiálu ze spodu. Na obr. 10B—1, 10C—1, 10D—1 jsou znázorněny řezy z obr. 10B, 10C a 10D s tím rozdílem, že bylo užito většího zvětšení.

Na obr. 10E a 10E—1 jsou ve dvou zvětšeních pohledy shora na hotový povrch materiálu, znázorněného na obr. 10.

Na obr. 10F je zvětšený pohled na část materiálu z obr. 10.

Obr. 11 je příčný řez obdobným materiálem podle vynálezu, který byl zhotoven odlišným způsobem a je vhodný jako podkladová vrstva, na niž je ještě nutno nanést vrstvu povrchovou.

Na obr. 11A a 11A—1 jsou znázorněny pohledy shora v různém zvětšení na povrch materiálu z obr. 11.

Na obr. 11B je znázorněn ve zvětšeném měřítku pohled shora na část materiálu z obr. 11.

Obr. 12 znázorňuje pohled shora na hotový produkt, vzniklý uložením povrchového materiálu na povrch materiálu, obdobného produktu z obr. 11.

Na obr. 13 je znázorněn příčný průřez jiným materiálem, vhodným jako podkladová vrstva.

Na obr. 13A, 13B a 13C jsou znázorněny příčné průřezy materiálem z obr. 13 v rovinách, rovnoběžných k tomuto materiálu, stejně jako na obr. 10B, 10C a 10D v jedné čtvrtině od horního povrchu materiálu, v polovině šířky materiálu a 1/4 šířky materiálu od dolního povrchu.

Na obr. 13D je znázorněn pohled shora na materiál z obr. 13.

Na obr. 14 je znázorněn příčný řez jiným

typem materiálu, vhodným jako podkladová vrstva.

Na obr. 15 je znázorněn příčný řez dalším materiálem, který je vhodný jako podkladová vrstva.

Na obr. 10 a odpovídajících obr. 10A, 10B atd. je znázorněn produkt, vyrobený způsobem podle příkladu 6. To znamená, že se latexové lepidlo nanese na podkladový papír, na nějž již je uložena povrchová vrstva a tyto dvě vrstvy se pak přitlačí na vláknitou podkladovou vrstvu a všechny tři vrstvy se nechají projít štěrbinou mezi dvěma válci s předem stanovenou šířkou.

Při výrobě svršku z obr. 10 se však užije latexu s nižší viskozitou a v takovém množství, aby tento latex pronikl pokud možno celou tloušťkou vláknitého materiálu. Poměr latexu k vláknitému materiálu, vztaženo na sušinu je v tomto produktu v rozmezí 1 : 4 až 1 : 3 a hmotnost produktu je 550 g/m², povrchová vrstva váží 70 g/m² a vláknitá vrstva před zpracováním váží 340 g/m².

Materiál z obr. 10 si uchovává svůj vláknitý charakter, jak je zřejmé z obr. 10B až 10D a 10B—1 až 10D—1, na nichž jsou znázorněny příčné řezy v různé hloubce materiálu. Z těchto vyobrazení je také zřejmé, že si vlákna uchovávají také své náhodné křížení ve směru rovnoběžném k povrchu materiálu, přičemž mezi těmito zkříženými vlákny se nacházejí výběžky a můstky, vytvořené lepidlem. Příčné řezy, vytvořené v pravém úhlu vzhledem k rovině materiálu ukazují, že v oblasti pod povrchovou vrstvou je struktura materiálu obdobná struktuře z obr. 6 až 8. Potvrzením této struktury je také vytvoření úhlů ze dvou kolmo na sebe ležících řezů na obr. 10A. Na rozdíl od struktury, znázorněné na obr. 6 až 8 však se výběžky lepidla na obr. 10 a 10A rozšiřují podstatným způsobem, a to alespoň na 80 % tloušťky materiálu. Je zřejmé, že by bylo možno v případě potřeby znovu impregnovat i méně impregnovanou část vláknité vrstvy, tj. část, která je znázorněna ve spodní části obr. 10 a 10A, například tak, že by se na tuto stranu znovu nanese latex. Je tedy možno například vycházet z produktů, znázorněných na obr. 6 až 8, do nichž lepidlo vniklo pouze částečně a aplikovat totéž lepidlo, například elastomerní latex z druhé strany, čímž je možno dosáhnout úplné impregnace této vrstvy, což má za následek zvýšení specifické hmotnosti o více než 0,4. Poměr vláken se pak změní na 1 : 4, 1 : 3 nebo více. Tento postup je možno provést před odstraněním podkladového papíru. Pro celou řadu použití je však výhodnější zachovat méně impregnovanou zadní část materiálu, tak, jak je to znázorněno na obr. 10 a 10A, protože pak má materiál daleko měkčí omak.

Při výrobě materiálu z obr. 10 se suší vláknitá vrstva, impregnovaná latexem na

podložce, například podkladovém papíru a tím se zároveň tato vrstva chrání proti smrštění v průběhu sušení latexu. Přesto dojde k malému snížení tloušťky, čímž se zároveň vlákna k sobě přiblíží, počáteční tloušťka vláknité vrstvy je například 1,3 mm a konečná tloušťka 1,13 mm včetně 0,037 mm povrchové vrstvy.

Pokud jde o propustnost pro póry, mikrofotografie ukazují například na obr. 10B a 10D, že přes přítomnost lepidla je struktura impregnované vláknité vrstvy velmi otevřená, to znamená, že si uchovává četné prostory mezi křížícími se vlákny, tudíž pak může procházet pára. Rychlost prostupu páry závisí z větší části na povaze povrchové vrstvy. Na obr. 10 a 10A je znázorněn materiál, jehož povrchová vrstva je dostatečně tenká (20 až 40 mikrometrů) k průchodu vodní páry přesto, že na mikrofotografiích povrch této vrstvy (obr. 10E a 10E—1) není možno vidět viditelné póry, které by pronikaly celou tloušťkou této vrstvy při zvětšení 200×.

Zlepšení prostupu páry povrchovou vrstvou je možno dosáhnout především při použití tenčí vrstvy, například 5, 10 nebo 15 mikrometrů. Tuto propustnost je možno zlepšit také tak, že zpevnění povrchové vrstvy se alespoň z části provádí koagulací rozpustidla, v němž materiál pro povrchovou vrstvu není rozpustný. Je tedy například možno uvést vodný roztok latexu ve styk s povrchovou vrstvou, která ještě obsahuje větší množství rozpustidla, mísitelného s vodou, v němž je nerozpustný materiál pro povrchovou vrstvu. Například při sušení této vrstvy na podkladovém papíru svrchu uvedeným způsobem je možno povrchovou vrstvu usušit jen částečně a nebo ji vůbec nesušit, takže ještě stále obsahuje větší množství rozpustidla, například dimethylformamidu při styku s vodným roztokem latexu.

Povrch materiálu je možno zpracovávat ještě různými dalšími způsoby, které jsou v oboru známy a popsány, například v US patentech č. 3 764 363, 3 481 766, 3 481 767 a 3 501 326 a o nichž byla zmínka také v příkladu 6.

V jiném provedení může být vytvořena povrchová vrstva až po impregnaci vláknité vrstvy. To znamená, že se jako podkladová vrstva pro obuvnický svršek užije impregnovaná vrstva se specifickou hmotností alespoň 0,4 g/cm³ místo substrátu, běžně užívaného pro tento účel, například jehlového netkaného impregnovaného polyesterového materiálu. Na tento substrát je pak možno uložit poměrně tenkou vrstvu s tloušťkou například 500 mikrometrů, přičemž tato vrstva sestává z mikroporézního elastomerního urethanu, prostupného pro vodní páru, který se pak podrobí následnému povrchovému zpracování běžným způsobem, který byl popsán například v US pa-

tentech č. 3 873 406, 3 764 363, 3 481 766, 3 481 767 a 3 501 326.

Některé materiály, vhodné jako obuvnické svršky jsou znázorněny na obr. 11, 13, 14 a 15.

Na obr. 11 je znázorněn příčný řez materiálem s hustotou přibližně $0,51 \text{ g/cm}^3$, tento materiál byl vyroben tak, že vláknitý podkladový materiál byl impregnován latexem a sušen při poměru sušiny impregnačního činidla a vláken 1 : 4 v zahřívaném lisu s jednou horkou deskou, přičemž druhá deska je uchovávána na teplotě místnosti. Mikrofotografie byla pořízena v úseku, v němž je vidět také část povrchu s otevřenou vláknitou strukturou, jak je možno vidět také z pohledu shora při různých zvětšeních na obr. 11A a 11A—1. Obr. 11 také ukazuje vliv různého zahřátí v průběhu sušení. Spodní část materiálu na obr. 11 byla ve styku s horkou deskou lisu a má podstatně vyšší hustotu než zbytek materiálu. Z obr. 11 je také zřejmé, že spodní část materiálu má také hustší vlákna. V případě, že se jako substrát užije materiál, jehož hustota se v různé hloubce mění, je možno horní povrchovou vrstvu nebo mikroporézní vrstvu opatřenou povrchovou vrstvou uložit na hustší nebo méně hustý povrch tohoto materiálu. Povrchová vrstva může v některých případech být opatřena póry, které procházejí celou touto vrstvou a jsou viditelné i při malém zvětšení, například $20\times$.

Takto prostupná povrchová vrstva je znázorněna například na obr. 12. Při výrobě tohoto produktu byla povrchová vrstva nanesena na méně hustou stranu impregnované stlačené podkladové vrstvy. Produkt z obr. 12 má dobrý lom a krásný vzhled i příjemný omak. Jeho odolnost proti otěru je daleko lepší než tytéž vlastnosti materiálu před nanesením povrchové vrstvy.

Podkladová vrstva pro výrobu obuvnických svršků může být vyrobena také tak, že se impregnuje za současného stlačení v průběhu sušení. Různé produkty, vyrobené tímto způsobem jsou znázorněny na obr. 13 až 15. V materiálu na obr. 13 až 13D je poměr lepidla k vláknu 1 : 4 a materiál a v průběhu čištění poněkud smrští, takže jeho hmotnost, která je 600 g/m^2 a specifická hmotnost, která je $0,44 \text{ g/cm}^3$ jsou vyšší než tytéž konstanty materiálu z obr. 10, přestože oba tyto produkty byly vyrobeny z vláknitého materiálu s podobnou hmotností. Odolnost materiálu z obr. 13 je o něco nižší než odolnost materiálu z obr. 10. Produkt, znázorněný na obr. 14 byl také vyroben z vláknité vrstvy se specifickou hmotností $9,8 \text{ g/cm}^3$ stejným způsobem jako materiál z obr. 13, avšak bylo užito většího množství impregnačního činidla, poměr činidla k vláknům byl 1 : 25. Smrštění bylo 25 až 30 %, materiál z obr. 14 je odolnější než materiál z obr. 13, avšak o něco méně odolný než materiál z obr. 10.

I když obsah impregnačního činidla je poměrně vysoký, materiál je stále dobře prostupný pro vodní páry. Například produkt o tloušťce 1,8 mm, znázorněný na obr. 15 s poměrem impregnačního činidla a vláken 1 : 2,4 a se specifickou hmotností přibližně $0,52 \text{ g/cm}^3$ má prostupnost pro vodní páru $145 \text{ g/m}^2/\text{h}$. U produktu s poměrem impregnačního činidla vláken 1 : 1,3 při specifické hmotnosti $0,71 \text{ g/cm}^3$ byl prostup páry 54 g/m^2 . Tento produkt byl vyroben dvojí impregnací vláknitého materiálu tímtož latexem po předchozím usušení.

Dalším možným způsobem pro výrobu obuvnických svršků je spojení obou popsaných postupů. Vláknitý podkladový materiál je možno impregnovat latexem v poměru například 10 až 30 hmotnostních dílů suché hmotnosti činidla na 100 hmotnostních dílů vláken a ještě za vlhka před úplným usušením se tento materiál přitlačí na vrstvu lepidla na povrchové vrstvě nebo na dočasně podložce, například papíru a všechny vrstvy se pak usuší. Substrát, popsaný v příkladu 13 při obsahu 65,3 % vlhké hmotnosti lepidla KA 8066, tj. 22,3 % sušiny je možno užít pro substrát z příkladu 9. Je také možno užít různých kombinací vrstev s různou hustotou a s různým obsahem lepidla. Substrát například může mít horní vrstvu impregnovanou lepidlem s poměrně vysokým modulem, 100% modul může být například 7,0 až 14,0 MPa, jako je tomu u lepidla KA 8066, kdežto spodní vrstva tohoto materiálu je impregnována lepidlem s podstatně nižším modulem, například 100% modul tohoto lepidla je v rozmezí 1,4 až 7,0 MPa, jako tomu je u lepidla KA 8100.

Množství každého lepidla v různé vrstvě se může pohybovat například v rozmezí impregnačního činidla k množství vláken 1 : 10 až 1 : 2,5, s výhodou 1 : 5 až 1 : 4, horní vrstva může obsahovat stejné množství vláken jako spodní vrstva a může mít stejnou tloušťku, nebo může obsahovat menší množství vláken a být tenčí než spodní vrstva, například 175 až 350 g/m^2 pro horní vrstvu a 350 až 525 g/m^2 pro spodní vrstvu. Dvouvrstevný substrát tohoto typu může být měkký, protože obsahuje poměrně velké množství lepidla ve spodní vrstvě, může však být velmi odolný vzhledem k horní vrstvě, která obsahuje lepidlo s vysokým modulem. Obě vrstvy k sobě lnou na základě stlačení, které se obvykle provádí za vlhka, načež se obě vrstvy společně suší. Horní vrstva může být ještě opatřena vrstvou povrchovou.

Substráty podle vynálezu, například materiály z příkladů 11, 13, 14 a 15 mají dobrý lom i bez povrchové vrstvy. Mají také dobré vlastnosti při ohybu a stáčení. Při ohnutí nebo stočení se materiály vždy volně vrací do původní polohy. Po návratu do této polohy má být povrch materiálu úplně hladký.

Materiály pro výrobu obuvnických svršků, například, tak, jak byly svrchu popsány obsahují zkřížená elastomerní vlákna, která probíhají rovnoběžně vzhledem k povrchu materiálu. Polymerní pojivový materiál line k vláknům, hmotnostní poměr lepidla k vláknům, je v rozmezí 1 : 10 až 6 : 10 nebo 7 : 10, s výhodou 2 : 10 až 5 : 10 nebo méně. Podíl a uložení lepidla v materiálu je takové, že vnitřní část materiálu si uchovává strukturu zkřížených vláken s rovnoběžným průběhem vláken vzhledem k povrchu materiálu, s otevřenými průchody mezi křížícími se vlákny a s vysokým obsahem póřů, které tvoří 2/5 až 2/3 nebo 3/4 objemu materiálu.

Při výhodném provedení materiálu podle vynálezu tvoří lepidlo nepravidelné útvary, uložené v blízkosti křížících se vláken a zasahující do tohoto zkřížení. Jde zejména o překřížení tří, čtyř nebo většího počtu vláken. Na obr. 10F je například možno vidět v příčném řezu útvar 41, tvořený lepidlem, jímž prochází pět křížících se vláken. Útvar 41 je sám částí většího výběžku lepidla, který je uložen ve středu obr. 10F. Z tohoto většího výběžku 42 ještě vybíhají menší výběžky, které spojují vždy dvě vertikálně od sebe vzdálená vlákna, například výběžek 43 spojuje vlákno 44.

Struktura je obdobná struktuře v horní části obr. 4 až 8 a 4A až 8A. Zvětšený snímek na obr. 11B ukazuje podobnou strukturu výběžku 46, do něhož je zavzat velký počet křížících se vláken. Jak je zřejmé z obr. 10A, lepidlo zasahuje do vláknité struktury ve formě nepravidelných výběžků, jimiž jsou vlákna pevněji spojena. Lepidlo samo je zcela neporézní i při zvětšení 300, jehož bylo užito na obr. 10F, a tak se odlišuje od obvyklých mikroporézních koagulovaných lepidel, která se obvykle nacházejí v impregnovaných netkaných materiálech, užívaných pro obuvnické svršky. Tyto materiály jsou uvedeny například v publikaci O. Fukushima „Construction of Man-Made Leather“ v J. Coated Fabrics sv. 5 (July 1975) str. 3 až 15, zejména na obr. 2 až 4 a stranách 8 a 9 tohoto článku.

Při výrobě obuvi může být užito materiálu podle vynálezu pro výrobu svršků místo kůže, přičemž se tyto svršky jinak zpracovávají běžným způsobem na pánskou i dámskou obuv, jak je popsáno například v příručce „How American Shoes are Made“, 1961, United Shoe Machinery Company.

Produkty podle vynálezu se dobře zpracovávají a svršky z těchto materiálů jsou pohodlné, měkké, příjemné na omak, velmi odolné proti protržení a otěru.

Příklad 10

Materiál z tohoto příkladu je znázorněn na obr. 10. Při jeho výrobě bylo užito obdobného způsobu jako v příkladu 6. To zna-

mená, že latexové lepidlo bylo aplikováno na povrchovou vrstvu, uloženou na podkladovém papíru a obě vrstvy pak byly přitlačeny na vláknitou vrstvu a celek byl stlačen mezi válci s předem určenou šířkou šterbiny. Při výrobě materiálu z příkladu 10 však bylo užito latexu s tak nízkou viskozitou a v takovém množství, že latex se dostal v podstatě do celé tloušťky vláknité vrstvy.

Vláknitý substrát v příkladě 1 o hmotnosti 340 g/m² při tloušťce 1,2 mm se laminuje na předem vytvořenou polyurethanovou povrchovou vrstvu o tloušťce 0,037 mm na podkladovém papíru při použití vodné disperze aniontového typu polyurethanu.

Povrchová vrstva se vytvoří tak, že se na podkladový papír složí film o tloušťce 0,23 milimetrů z roztoku polyurethanu s viskozitou 7,4 Pa s obsahem 35 % polyurethanu, kterým je alifatický polyurethan s vysokou stálostí, popsáný na str. 12 US patentové přihlášky č. 512 265, načež se rozpustidlo odpaří.

Vodný roztok lepidla sestává z 30 dílů přípravku KA 8066, 1,9 dílů přípravku Impranil P. W. a 1,8 dílů vody. Toto lepidlo se nanese na povrchovou vrstvu v tloušťce 12 mil. za vlhka a podkladová vrstva se pak uloží na vlhké lepidlo, načež se všechny tři vrstvy včetně podkladového papíru nechají projít šterbinou mezi válci o šířce 0,63 mm a pak se nechají projít sušicí pecí o délce 10,5 m a teplotě 118 °C rychlostí 3,6 m za minutu, to znamená celkový pobyt každé části materiálu v peci 3 minuty. Pak se odstraní podkladový papír. Použitým papírem byl papír typu S. D. Warren's T/K Cem CIS Corinthian s tloušťkou 0,23 mm.

Produkt má velmi dobrý lom. Propustnost tohoto produktu pro vodní páry je 46 g/m²/h. Síla, jíž je nutno použít k protržení materiálu je 0,059 MPa v podélném směru a 0,056 MPa v příčném směru. Materiál je tedy v podstatě anisotropní, což znamená, že rozdíl v pevnosti v různém směru je obvykle nižší než 20 % a obvykle nižší než 10 %, například 5 %, jak bylo svrchu uvedeno pro tento materiál.

Příklad 11

Produkt z příkladu 11 má tloušťku 1,63 milimetrů a je možno jej vyrobit tak, že se na sebe uloží dvě vláknité vrstvy, impregnované za vlhka. Před impregnací každé z těchto vrstev je stejně jako v příkladu 1 každá vrstva silná 1,4 mm a má specifickou hmotnost 0,234 g/cm³. Laminace se provádí tak, že se jedna vrstva uloží na druhou a obě dvě se současně impregnují 30% vodním roztokem lineárního polyurethanu, který se připraví tak, že se zředí vodou polyurethanový latex KA 8066 (Mobay Chemical Co.). Množství impregnačního činidla je 23,4 hmotnostních %, vztaženo na sušinu a cel-

kovou hmotnost výsledného materiálu. Tento materiál se pak uloží mezi dva listy podkladového papíru a stlačí se na tloušťku 1,63 mm ve vyhřívaném lisu na 90 sekund, přičemž horní deska lisu je zahřáta na 160 stupňů Celsia a dolní deska nastavena na 38 °C. Pak se laminát vyjme z lisu a zahřeje na 5 minut na 121 °C k odstranění zbytku vody. Výsledný substrát je možno dále zpracovávat jakýmkoli způsobem, například postříkáním, tiskem nebo laminací povrchové vrstvy nebo fólie na jednu stranu tohoto materiálu, čímž se získá výsledný materiál pro výrobu chemických svršků.

Příklad 12

Produkt z obr. 12 se vyrábí z impregnovaného produktu například z příkladu 11. Před sušením se materiál potiskne dvěma průchody tiskařským válcem s 5 čarami na mm při použití hnědého pigmentovaného 10% roztoku elastomerního polyurethanu v dimethylformamidu. Pak se produkt 5 minut čistí ve vzduchu, teplém 121 °C, pak se znovu potiskne týž způsobem a znovu se 5 minut suší při teplotě 121 °C, načež se postupně potiskne tmavěčerveně zbarveným roztokem elastomerního polyurethanu s obdobnými vlastnostmi a čirým roztokem elastomerního polyurethanu, který je odolný proti působení světla, přičemž mezi oběma těmito postupy se materiál usuší.

Příklad 13

Materiál podle příkladu 13 je znázorněn na obr. 13.

Tento materiál je možno vyrobit tak, že se impregnuje pravoúhlá část vláknitého substrátu z příkladu 1 o rozměrech napří-

klad 21 × 28 cm s tloušťkou 1,35 mm o hmotnosti 0,242 g/cm³ tak, aby materiál přijal za vlhka 65,3 %, tj. 22,3 % sušiny aniontového, vysokomolekulárního, termoplastického polyurethanu KA 8066, který se nanáší ve formě 40% vodné disperze.

Impregnovaný substrát se suší 10 minut ve vzduchu o teplotě 140 °C. V průběhu sušení se tento materiál smrští plošně přibližně o 25 %.

Tento materiál má při šířce 2,5 cm pevnost v tahu 0,030 MPa, prodloužení při přetržení je přibližně 350 %, síla, již je zapotřebí k protažení materiálu o šířce 2,5 cm je následující: 5 % 3,4, 25 % 7,3, 100 % 14,3, 300 % 35,5 a síla, již je zapotřebí k dosažení protřetí jazykovitého tvaru je 5,9 M 6,1 T.

Příklad 14

Produkt z obr. 14 se vyrábí stejně jako produkt z příkladu 13 s tím rozdílem, že obsah sušiny impregnačního činidla je přibližně 40 %.

Příklad 15

Produkt z obr. 15 se vyrábí jako produkt z příkladu 13 při použití vláknitého substrátu z příkladu 1 o tloušťce 2,27 mm při hmotnosti 0,224 g/cm³. Materiál přijímá 42 % impregnačního činidla a plošné smrštění je menší než 20 %.

Při použití k výrobě obuvnických svršků má materiál obvykle tloušťku 0,8 až 2,0 milimetrů, s výhodou 0,9 až 1,8 mm. Produkty z jednotlivých příkladů mají následující tloušťku:

Příklad	10	11	12	13	14	15
tloušťka (mm)	1,1	1,6	1,6	1,3	1,2	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Potahový materiál, v lomu podobný kůži, vhodný pro čalounění a výrobu svršků, o tloušťce 0,8 až 1,6 mm a prodloužení při přetržení více než 200 %, složený ze spodní porézní vrstvy a horní neporézní vrstvy, vázané na spodní vrstvu, vyznačující se tím, že spodní základní porézní vrstva je tvořena nepravidelně se křížícími vlákny, probíhajícími paralelně s povrchem této vrstvy, se středním průměrem 5 až 20 μm, která jsou k sobě vázaná v místech svého styku a jsou tvořena elastomerním polyetherpolyurethanem, který je vyroben z polyalkylenglykolu, s výhodou polytetramethylenglykolu, alkandiolu, s výhodou 1,4-butandiolu a diisokyanátu, například 4,4'-difenylmethandiisokyanátu, přičemž hustota vrstvy je

0,2 až 0,35 g/cm³, horní neporézní vrstva o tloušťce 20 až 50 μm je tvořena polymerem, který je odolný proti vlivu ultrafialového světla, s výhodou alifaticky polyurethanovým polymerem, přičemž horní neporézní vrstva a spodní neporézní vrstva jsou k sobě vázány od sebe vzdálenými výběžky lepidla, zasahujícími z horní neporézní vrstvy do spodní porézní vrstvy, které je tvořeno akrylovým polymerem, elastomerním polyurethanovým polymerem nebo elastomerním polyurethanem, modul pružnosti při 100% prodloužení horní vrstvy je nižší než 9,8 MPa, vyšší než 3,3 MPa, poměr modulu pružnosti při 100% prodloužení pro horní neporézní a spodní neporézní vrstvu je 1 : 2 až 3 : 2 a modul pružnosti při 100% pro-

dloužení lepidla je nižší, než modul pružnosti pro horní a spodní vrstvu.

2. Materiál podle bodu 1, vyznačující se tím, že horní neporézní vrstva je vázána k základní vrstvě od sebe vzdálenými výběžky lepidla, zasahujícími z horní vrstvy do vláknité spodní vrstvy, přičemž výška výběžků tvoří méně než polovinu délky uvedené vrstvy a spodní třetina základní spodní porézní vrstvy má hustotu nižší než $0,4 \text{ g/cm}^3$.

3. Materiál podle bodu 2, vyznačující se tím, že obsahuje větší dutiny, jejichž rozměr je v příčném řezu alespoň $30 \text{ } \mu\text{m}$, přičemž tyto dutiny tvoří alespoň třetinu oblasti těsně pod horní neporézní vrstvou.

4. Materiál podle bodu 2 vyznačující se tím, že poměr modulů pružnosti při 100% prodloužení pro horní a spodní vrstvu je 1 : 2 až 3 : 2 a užitě elastomerní lepidlo má modul pružnosti nižší než horní i spodní vrstva.

5. Materiál podle bodu 2, vyznačující se tím, že modul pružnosti při 100% prodloužení horní vrstvy je nižší než $9,8 \text{ MPa}$ a vyšší než $3,3 \text{ MPa}$ a užitě elastomerní lepidlo má modul pružnosti nižší než spodní vrstva.

6. Materiál podle bodu 5, vyznačující se tím, že modul pružnosti pro horní vrstvu je $5,5 \text{ MPa}$ a modul pružnosti elastomerního lepidla je $1,4$ až $2,7 \text{ MPa}$.

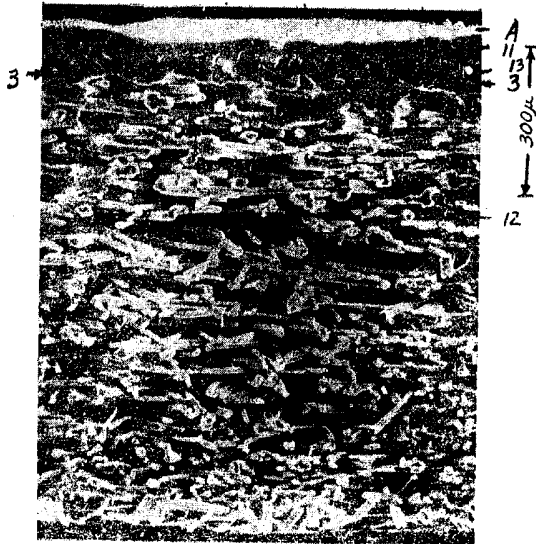
7. Způsob výroby materiálu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se připraví neporézní film o tloušťce 20 až $50 \text{ } \mu\text{m}$, z polymeru, odolného proti účinku ultrafialového záření, s výhodou z alifatického polyurethanového polymeru, a tento film se spojí lepidlem se základní vrstvou o hustotě $0,2$ až $0,35 \text{ g/cm}^3$, tvořenou nepravidelně se

křížícími vlákny, probíhajícími paralelně vzhledem k povrchu vrstvy při středním průměru 5 až $20 \text{ } \mu\text{m}$ spojenými v místech svého křížení a sestávajícími z elastomerního polyetherpolyurethanu, vyrobeného z polyalkylenglykolu, s výhodou polytetramethylenglykolu, z alkandiolu, s výhodou $1,4$ -butandiolu a diisokyanátu, s výhodou $4,4'$ -difenylmethandiisokyanátu, přičemž lepidlo, jímž se spojí základní spodní porézní vrstva s horní neporézní vrstvou, sestává z emulze akrylového polymeru, z roztoku elastomerního polyurethanu nebo z polymeru elastomerního polyurethanu ve formě emulze, přičemž se postupuje tak, že se na horní vrstvu na podkladovém papíru nanese vrstva latexového lepidla a spodní vrstva se uloží na vrstvu tohoto lepidla, načež se nechají projít všechny vrstvy, a to papír, horní vrstva, lepidlo a základní spodní vrstva štěrbinou mezi ždímacími válci.

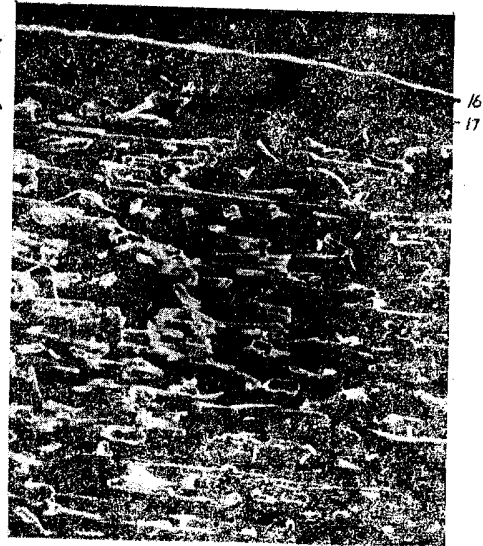
8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že na horní vrstvu se ještě na podkladovém papíru nanese vrstva latexového lepidla a spodní vrstva se přitiskne k vrstvě tohoto lepidla průchodem všech vrstev, a to horní vrstvy, papíru, lepidla a základní spodní vrstvy, mezi ždímacími válci za současného zahřívání a odpaření vody a late u, načež se podkladový papír z výsledného materiálu odstraní.

9. Způsob podle bodu 8, vyznačující se tím, že se štěrbina mezi ždímacími válci nastaví na velikost alespoň $0,25$ až $0,50 \text{ mm}$ navíc k tloušťce vrstvy podkladového papíru.

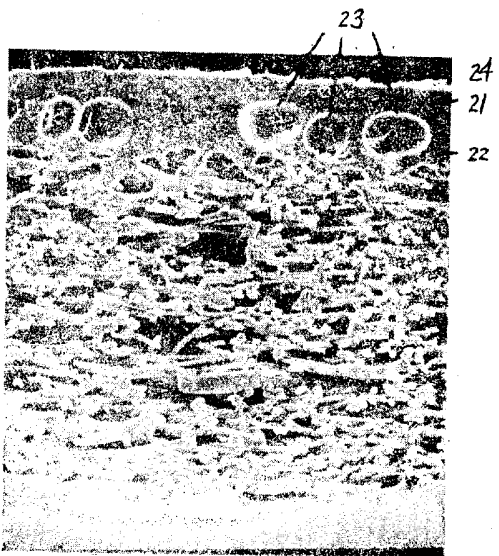
10. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se produkt zahřívá a současně se v něm mechanicky tvoří rýhy a vrásky při teplotě alespoň $38 \text{ } ^\circ\text{C}$.



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4



Obr. 1 a



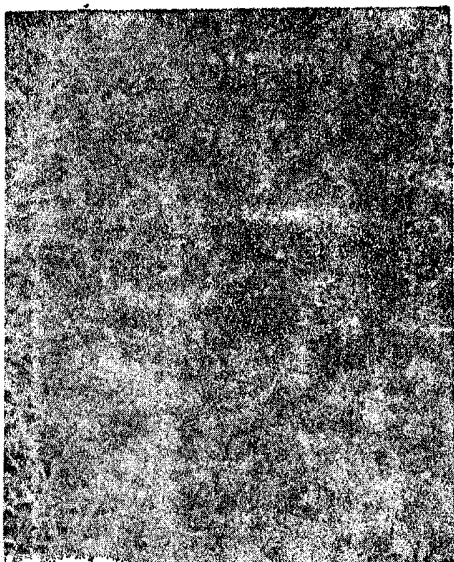
Obr. 2 a



Obr. 3 a

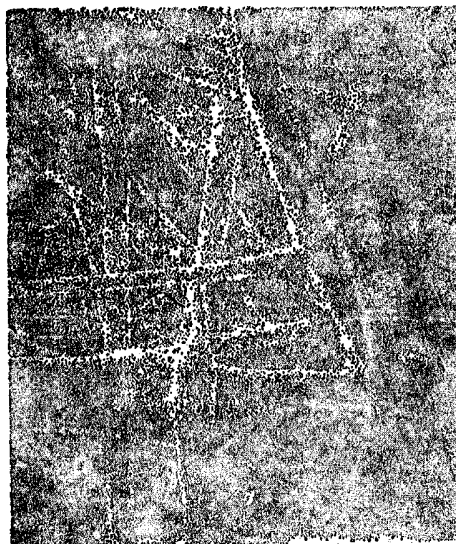


Obr. 4 a



Obr. 2 a

300 μm

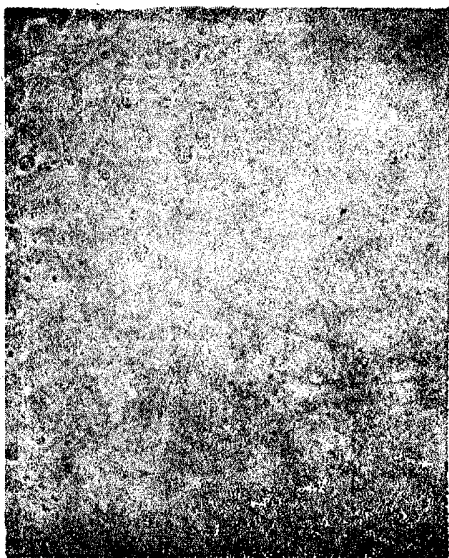


Obr. 2 a-1

100 μm

Obr. 12

300 μm



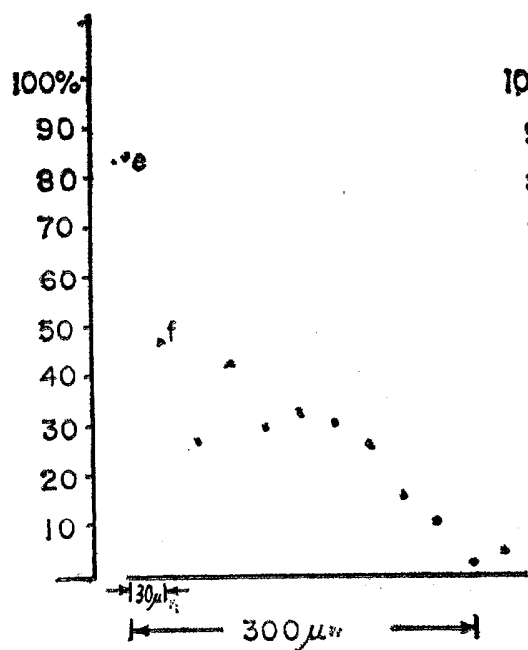
Obr. 2 b

100 μm

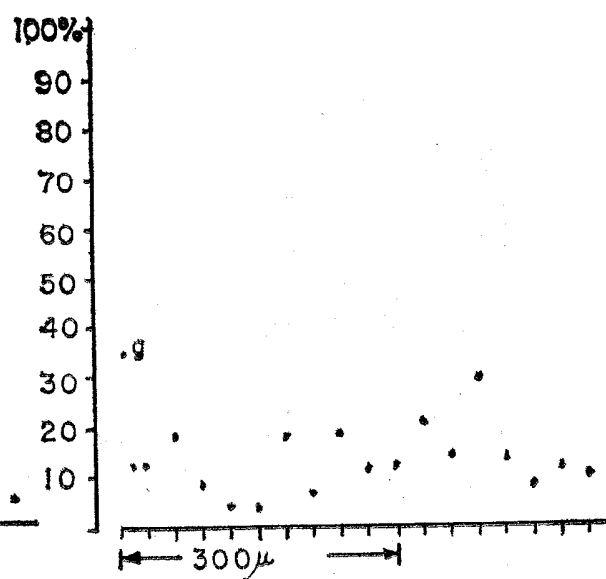


46

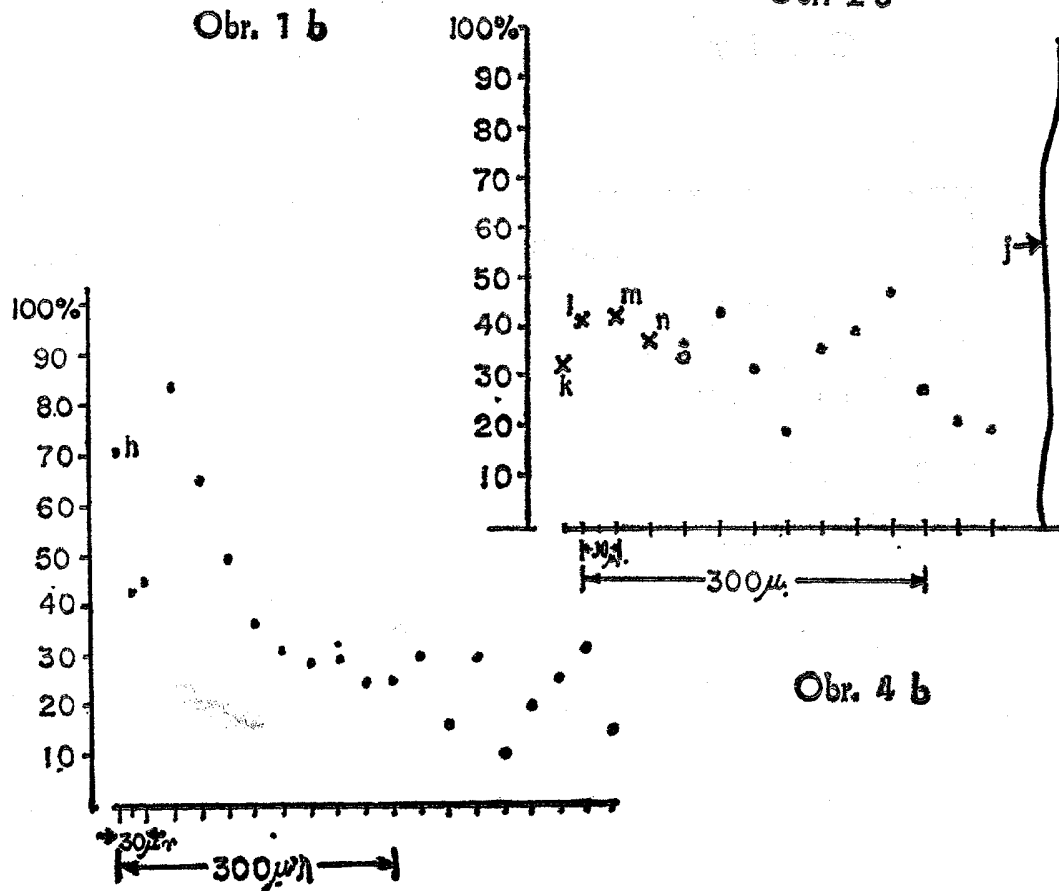
350



Obr. 1 b



Obr. 2 b



Obr. 4 b

Obr. 3 b



Obr. 5 a



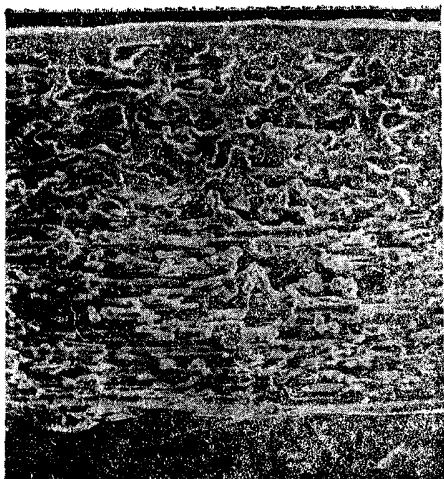
Obr. 6 a



Obr. 7 a



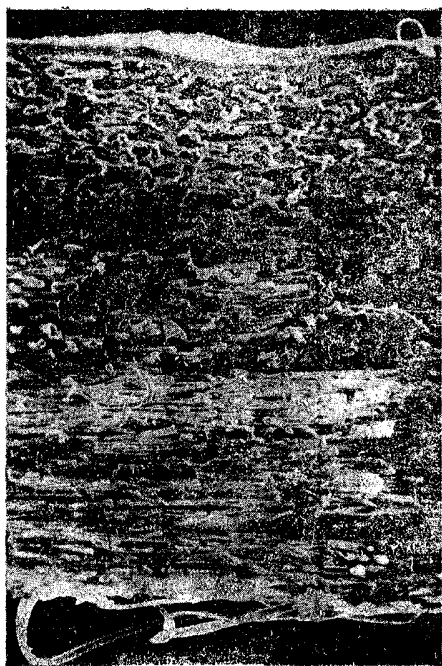
Obr. 8 a



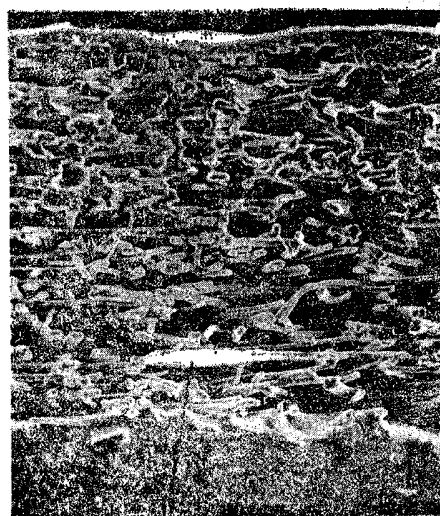
Obr. 5



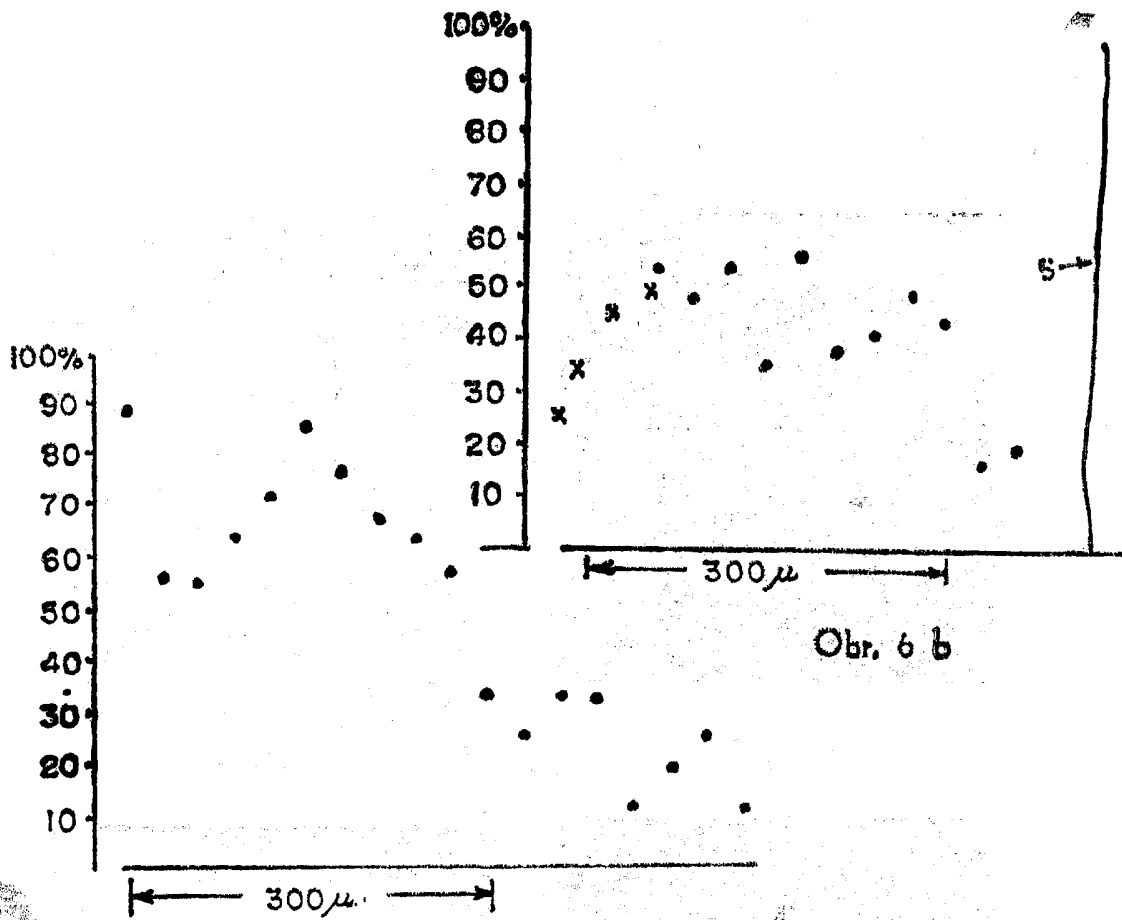
Obr. 6



Obr. 7

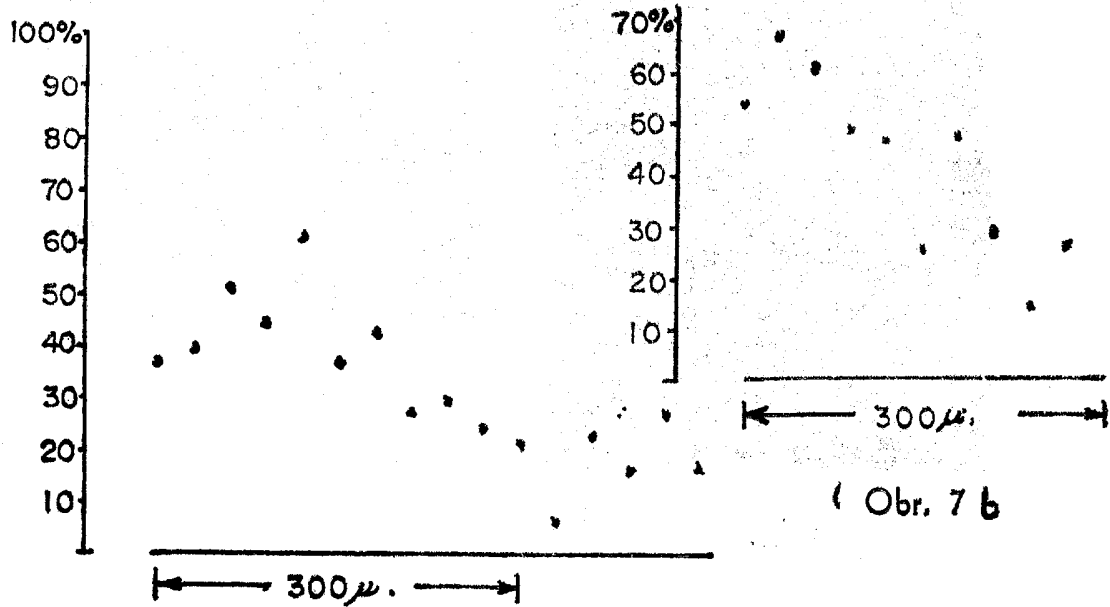


Obr. 8



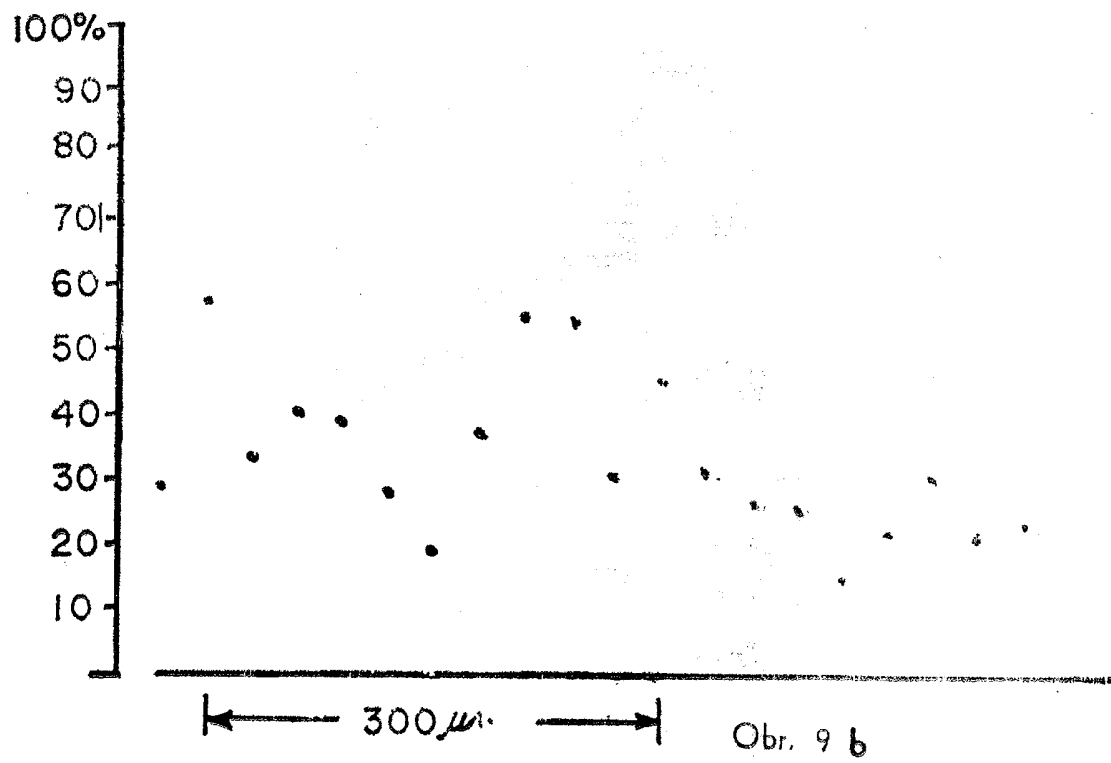
Obr. 6 b

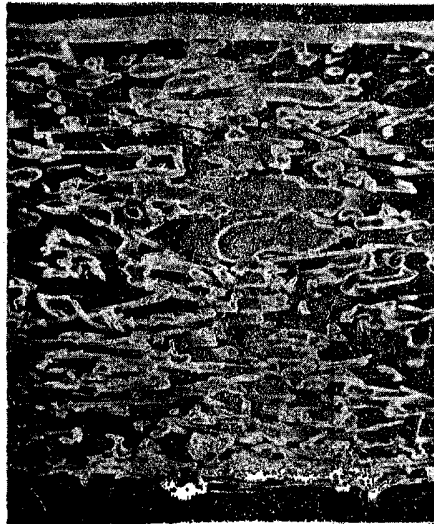
Obr. 5 b



(Obr. 7 b

Obr. 8 b





Obr. 9

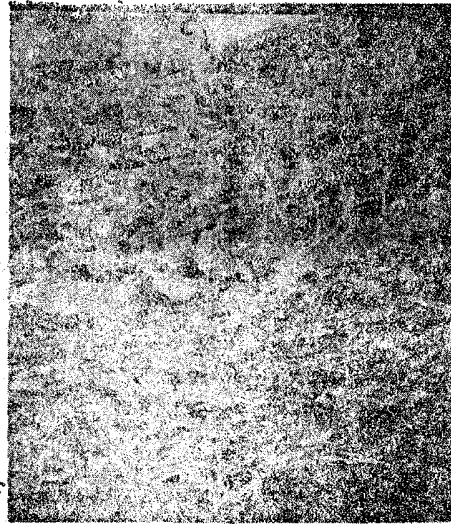


Obr. 9 a

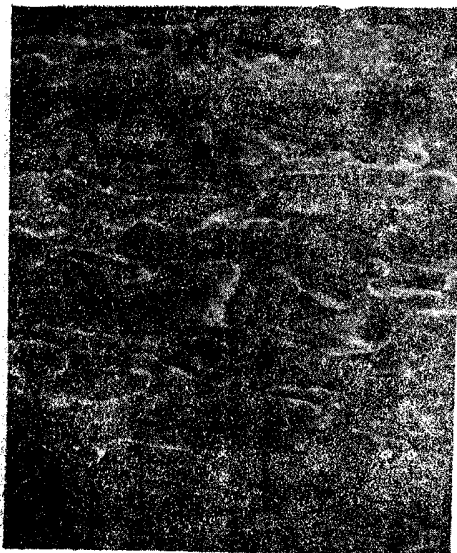
Obr. 10



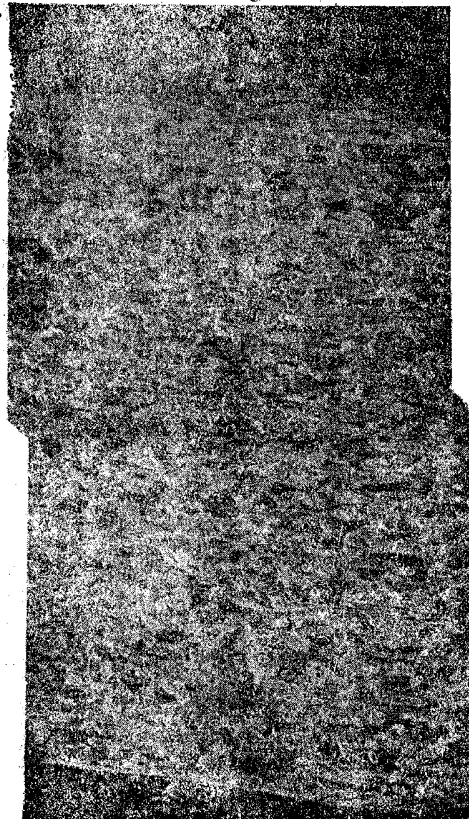
Obr. 10 a



Obr. 10 f



Obr. 2



Obr. 10 b

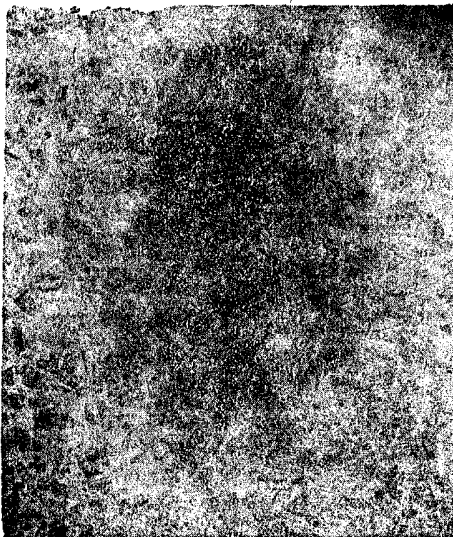


Obr. 10 c

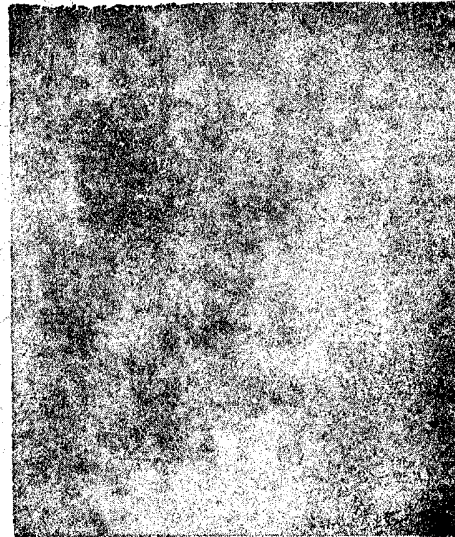


10B,C,D,E:
←300μ→

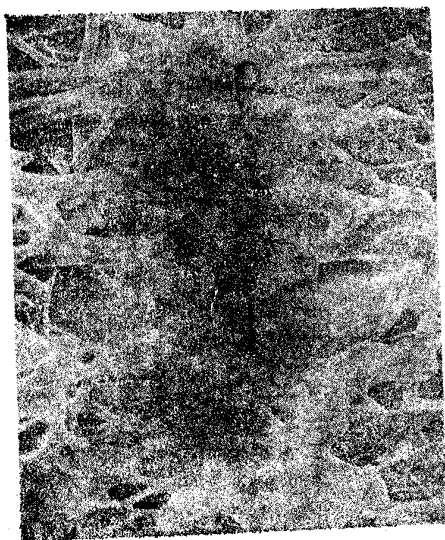
Obr. 10 d



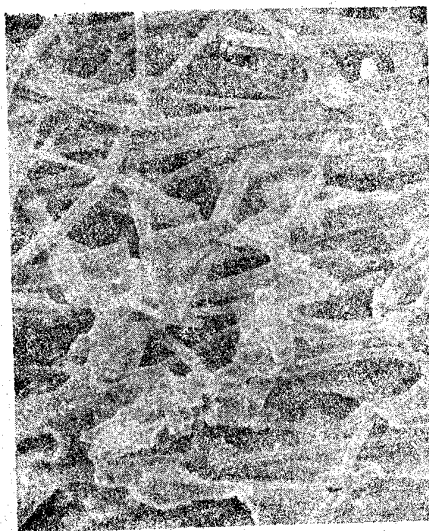
Obr. 10 e



Obr. 10 b-1

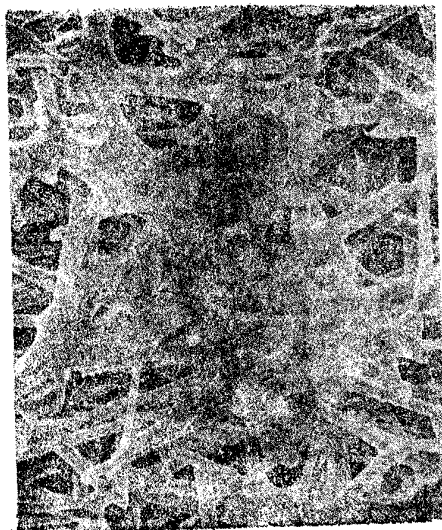


Obr. 10 c-1

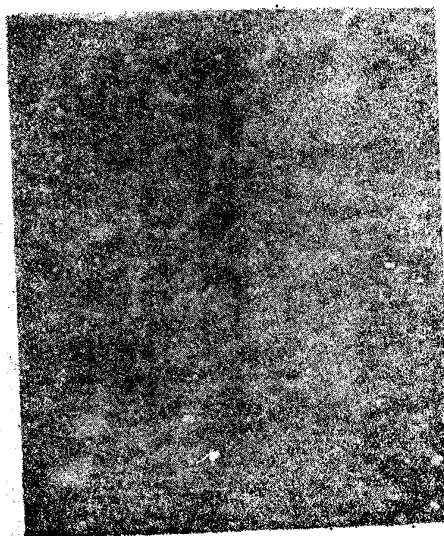


• 5-1, E-1, 100μ →

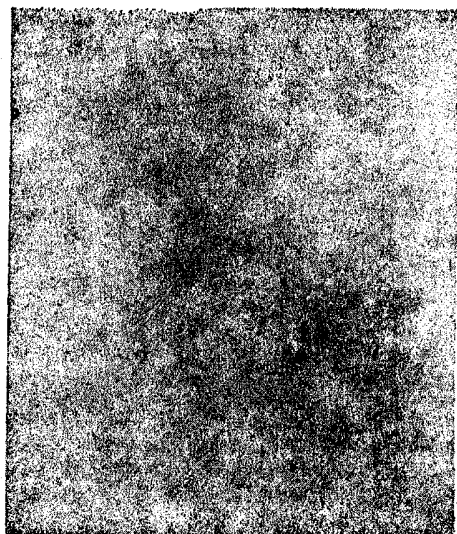
Obr. 10 d-1



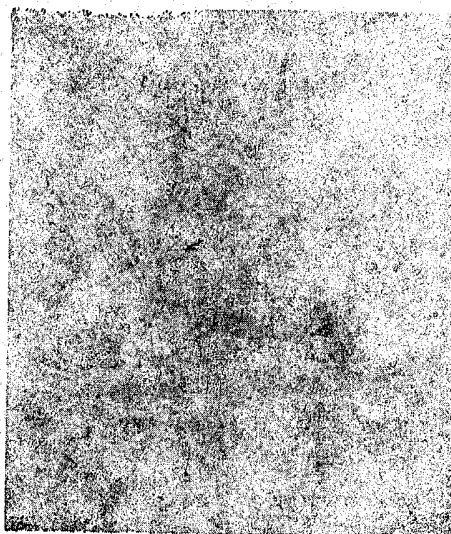
Obr. 10 e-1



Obr. 13 a



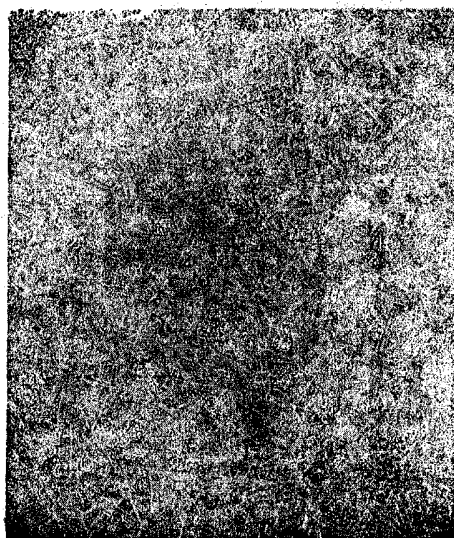
Obr. 13 b



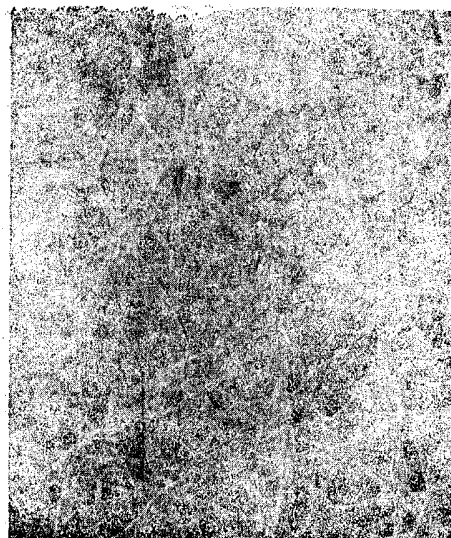
Obr. 13 c

Fig. 13A, B, C, D:

300 μ



Obr. 13 d



Obr. 13



Obr. 14



13, 14, 15:

← 300μ →

Obr. 15

