



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

197 807
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 09 03 78

(21) PV 1486-78

(51) Int. Cl.³ C 08 J 5/00
// C 08 G 71/00

(40) Zverejnené 31 08 79

(45) Vydané 01 5 82

(75)

Autor vynálezu KRAUSZ ANTON, PARTIZÁNSKE
ZIMAN FRANTIŠEK ing., PARTIZÁNSKE a
POLIEVKA MILAN ing. CSo., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby tvarovaných materiálov

Vynález sa týka spôsobu výroby tvarovaných materiálov, s výhodou tvarovaných častí obuvi ako sú podrážky, na báze syntetických makromolekulárnych látok, najmä na báze polyuretánov.

Tvarovanie sa uskutočňuje tak, že sa na povrch formy nanáša separačný prostriedok v množstve 2 až 10 g.dm⁻², ktorý pozostáva z 60 až 90 % hmot. zmesi kvapalných uhlíkovodíkov, z 0,5 až 5 % hmot. etoxylovaných a/alebo propoxylovaných organických zlúčenín so 4 až 18 atómami uhlíka a z 6 až 35 % hmot. organokremičitej zlúčeniny s tekutým skupenstvom.

Predmetom vynálezu je spôsob výroby tvarovaných materiálov na báze syntetických makromolekulárnych látok, najmä na báze polyuretánov, ktorý zvyšuje produktivitu práce a zlepšuje kvalitu.

Doterajší spôsob výroby tvarovaných a predovšetkým polyuretánových materiálov je založený na náleve, nastrekovaní tekutých komponentov do tvárnic alebo inou technikou spracovania, ako napr. lisovaním, vytlačovaním a pod. Pri výrobe polyuretánových materiálov sa vyrába polymerizačnou reakciou pri zvýšenej teplote a za konštantného tlaku podľa zloženia východiskových komponentov pružná alebo tvrdá, predovšetkým integrálna pena. Vzhľadom na lepivosť materiálov, najmä tekutých komponentov pre polyuretánové materiály, je nutné povrch formy ochrániť separačným prostriedkom. Separčné prostriedky sa nanášajú najčastejšie nastrekovaním tlakovými striekacími pištoľami ako roztok v nízkovráciach organických rozpúšťadlách. Najbežnejšími separačnými prostriedkami sú metylfenylsilikónové a dimetylfenylsilikónové polyméry v koncentrácii 20 % v benzíne. Celková spotreba alkyl- a/alebo aryl-substituovaných silikónových separačných prostriedkov je 1 až 2 g na dm^2 , počítané na aktívnu zložku. Po ukončení tvarovania sa tvarované materiály vyberajú a najmä tvárnice sa musia mechanicky očistiť. Pred vnesením novej dávky materiálu sa na styčné plochy naniesie opäť vrstva separačného prostriedku. Zbytky separačného prostriedku sú na hotových tvarovaných materiáloch nežiaduce a pred ďalšou povrchovou úpravou sa odstraňujú najčastejšie umývaním v organických rozpúšťadlách. V ďalšej fáze sa povrch umytých tvarovaných materiálov podľa potreby buď osúša, alebo sa nanáša povrchová vrstva, napr. laku, látok znižujúcich lepivosť a pod., ktorých adhézia k povrchu môže byť podľa potreby aj veľmi vysoká.

Podľa iných postupov sa používajú separačné prostriedky s dispergovanými čiastočkami vosku, parafínu, mydiel, minerálnych látok, ktoré sa nastrekujú na povrch formy a umožňujú v niektorých prípadoch aj viacnásobný nálev alebo nástrek tekutých predpolymérnych komponentov.

Ako separátory plastických hmôt sa používajú aj nátery na báze očkovaného polyvinylalkoholu 3-glycidyloxy-propyl-tri-metoxysilánu (W. A. Watts, W. K. Pierce: US pat. 3 959 242). Ako činidlá pre uvoľňovanie foriem sa používajú polyméry substituované fluóruhl'ovodíkmi, za použitia napríklad tetrafluóretylénu (V. Brit. pat. 1 437 459). Ako separátory sa niekedy používajú aj látky na báze polyarylénsulfidu (USA pat. 3 979 543).

Nevýhodou známych postupov pri použití tzv. voskových a iných separačných prostriedkov s dispergovanými časticami je, že sa dispergované čiastočky usadzujú na povrchu tvárnice, zanášajú tvarovo náročné vzorky dezénu. Pri pokračujúcej výrobe tvarovaných materiálov dochádza k znehodnoteniu ich povrchu, a tým ich vyradeniu z ďalšieho použitia. Usadené vrstvičky dispergovaných častíc, ako napríklad vosku, veľmi ťažko rozpustné sú v akýchkoľvek organických rozpúšťadlách. Tým je sťažené čistenie tvárnic, ale aj povrchov tvarovaných materiálov, ktoré je prakticky potrebné uskutočňovať so špeciálnymi, ekono-

197 807

micky náročnými rozpúšťadlami, ako je dimetylformamid a obvykle pri zvýšenej teplote.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby tvarovaných materiálov, s výhodou tvarovaných častí obuvi, ako sú podošvy, na báze syntetických makromolekulárnych látok, najmä na báze polyuretánov, tvarovaním s aplikovaným separačným prostriedkom, uskutočňuje tak, že na povrch formy sa nanáša roztok v organickom rozpúšťadle s obsahom sušiny 5 až 40 hmot. % pozostávajúcej z

60 až 90 hmot. % zmesi kvapalných uhl'ovodíkov,

0,5 až 5 hmot. % etoxylovaných a/alebo propoxylovaných organických zlúčenín so 4 až 18 atómami uhlíka a

6 až 35 hmot. % organokremičitej zlúčeniny s tekutým skupenstvom pri teplote miestnosti, s výhodou s viskozitou 50 až 500 mPa.s, v množstve 2 až 10 g.dm⁻².

Pod pojmom kvapalné uhl'ovodíky v tomto vynáleze sa užívajú rôzne zmesi nasýtených alebo nenasýtených uhl'ovodíkov, najmä s otvoreným reťazcom, ale rovnako môžu byť uhl'ovodíky cyklické, prípadne s bočnými reťazcami, ktoré pri bežných teplotových podmienkach, tzn. 18 až 22 °C, sú v kvapalnom skupenstve. Najčastejšie sa takáto zmes získava ako destilačný rez v rôznom teplotovom rozmedzí, pričom sa dajú hodne použiť i rezy s nižším bodom varu, ako sú napríklad rôzne benzíny, petroléter a pod., ale taktiež efektívne a z hľadiska hygieny je výhodné používať destilačné rezy s vyšším bodom varu, ktoré sú aj bežne komerčne dostupné, ako napríklad parafrínový, vazelínový, medicínálny, vretenový, polypropylénový olej, nižšie oligoméry C₃ až C₅ monoclefinických uhl'ovodíkov, a to niekedy aj prípravou zmesi destilačných rezov s rôznymi bodmi varu. Použitie rezov s vyšším bodom varu je efektívne z hľadiska hygieny, najmä v dôsledku nižšieho parciálneho tlaku komponentov za aplikačných podmienok.

Používané etoxylované a/alebo propoxylované organické zlúčeniny sa pripravujú bežnou technikou viažúcou oxirány na organické zlúčeniny, ktoré z hľadiska funkčnosti v aplikovanom systéme je výhodné voliť z organických látok so 4 až 18 atómami uhlíka, pričom z hľadiska priebehu reakcie tieto musia mať aspoň jeden aktívny vodík. Typickými zlúčeninami, ktoré môžu dobre etoxylovať a/alebo propoxylovať, sú organické zlúčeniny, ktoré majú aspoň jednu skupinu -OH, aminoskupiny, ktoré môžu byť navyše substituované. Väčší počet aktívnych vodíkov je z hľadiska aplikačných podmienok nie vždy veľmi priaznivý, vzhľadom na možné interakcie s tvarovanou hmotou. Z hľadiska tejto skutočnosti je niekedy výhodné blokovať aspoň časť -OH skupín etoxylovaných a/alebo propoxylovaných produktov prevedením napríklad na acetal, ester a pod. Počet vnesených etoxylovaných a/alebo propoxylovaných skupín je limitovaný len funkčnými vlastnosťami finálneho produktu a typom jednotlivých komponentov v systéme. Aj udávané rozpätie nie je v svojom ohraničení kritické, môže byť v niektorých prípadoch mierne prekročené.

Významné sú z hľadiska pôsobenia v aplikovanom systéme organokremičité zlúčeniny, ktoré však v spojení s ostatnými zložkami harmonicky umocňujú pôsobenie jednotlivých

komponentov s výsledným, v podstate synergickým, vyšším účinkom. Nanášaný separačný systém môže mať ako organokremičité zlúčeniny buď jednotlivé typy látok, alebo zmesi látok, čo má výhodu v tom, že nevyžaduje náročnú techniku delenia reakčných produktov, a tým priaznivo pôsobí na atraktivnosť postupu podľa vynálezu aj po ekonomickej stránke. Organokremičité zlúčeniny sú pomerne dobre popísané v odbornej literatúre a jediným vymedzením z hľadiska aplikovateľnosti pri postupe podľa vynálezu je ich selektívny výber z hľadiska skupenstva, keď sa vyžaduje kvapalné skupenstvo pri bežných teplotách ("pri teplote miestnosti").

Nanášanie je možné realizovať všetkými bežnými technikami od pracne náročných, ako je nanášanie štetcom, až po vysokomechanizované striekanie pištoľami, automatizovanými systémami viazanými napríklad na pohyb lisovacieho zariadenia. Nanášané množstvo je v porovnaní s inými menšie, no napriek tomu vytvára dostatočne plošne celistvý film na styčných plochách, ktorý zabraňuje lepeniu makromolekulárnych látok o funkčné časti zariadenia.

Výhody postupu podľa vynálezu sú predovšetkým v tom, že napriek zníženému množstvu nanášaného separačného prostriedku sa separačný účinok plne prejavuje, a to aj pri použití komerčne dostupných surovín, pričom postup nevyžaduje osobitnú úpravu používaných zariadení. Okrem ekonomickej otázky veľmi markantne vystupuje priaznivý účinok v bezpečnosti a hygiene práce, keď nanášaním menšieho množstva sa znižuje množstvo výparov, najmä látok s nižším parciálnym tlakom, pričom postup v podstate eliminuje povrchové čistenie a v mnohých prípadoch aj finálnu povrchovú úpravu.

Príklad 1

Na povrch očistenej tvárnice o predpísanej teplote sa nanesie 20 %-ný roztok polypropylénového oleja rozpusteného v benzíne s teplotou varu 60 až 80 °C. Uvedený separačný roztok sa nanesie tlakovou striekacou pištoľou v množstve 1 g/dm². Do takto pripravenej tvárnice sa naleje tekutý polyuretánový systém na báze polyéteralkoholov. Po 4 min polymerizácie pri teplote predohriatej formy 60 °C sa výlisok z tvárnice mechanicky vyberie. Použitím tohto separačného prípravku dochádza k jeho nerovnomernému rozloženiu na povrchu tvárnice, vplyvom jeho vyššieho povrchového napätia a pôsobenia elektrostatických síl. Tento jav je na úkor kvality povrchu výlisku a tiež spôsobuje jeho ťažšie vyberanie z tvárnice. Obdobné výsledky sa dosiahnu v systéme kvapalný uhl'ovodík + etoxylovaný dodecylalkohol. Pokus sa uskutočňuje ako porovnávací.

Príklad 2

Na povrch očistenej tvárnice predpísanej teploty sa nanesie separačný prostriedok, ktorý obsahuje benzín ako rozpúšťadlo v množstve 90 % hmot., polypropylénový olej 7.8 % hmot., polymetylsilikónový olej 2 % hmot. a etoxylovaný C₁₂ až C₁₄ mastný alkohol

197 807

0,2 % hmot.. Separačný prostriedok sa naniesie tlakovou striekačou pištoľou v množstve sušiny na $0,5 \text{ g/dm}^2$. Do takto pripravenej tvárnice sa nastrekne tekutý polyuretánový systém na báze polyesteralkoholov. Po skončení napeňovania sa výlisok z tvárnice vyberie a po doreagovaní sa známym technologickým postupom výlisok finálne upraví. Výhodou použitia tohto separačného prostriedku je ľahké vyberanie výliskov z tvárnic, rovnomerné rozloženie separačného filmu na povrchu tvárnice, čo zaručuje vznik kvalitnej povrchovej vrstvy na hotovom výlisku. Prilnavosť lakového filmu a výsledný vysoký lesk hotového výlisku je prinajmenej rovnomerný s doteraz známym stavom.

Príklad 3

Na povrch očistenej tvárnice predpísanej teploty sa pomocou striekačej tlakovej pištole naniesie separačný roztok zloženia: 83 % hmot. benzínu ako rozpúšťadla, medicínálny olej 13,3 % hmot., polymetylsilikónový olej 3,3 % hmot. a etoxylovaný nonylfenyl v koncentrácii 0,4 % hmot. Do takto pripravenej tvárnice sa naleje tekutý polyuretánový systém na báze polyéteralkoholov. Po ukončení napeňovania sa hotový výlisok z tvárnice mechanicky vyberie. Po finálnej úprave je na výlisku pozorovaný rovnomerný a kvalitný povrch približne porovnateľný so známym stavom.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby tvarovaných materiálov, s výhodou tvarovaných častí obuvi, ako sú podošvy, na báze syntetických makromolekulárnych látok, najmä na báze polyuretánov, tvarovaním s aplikovaným separačným prostriedkom, vyznačujúci sa tým, že na povrch formy sa nanáša roztok v organickom rozpúšťadle s obsahom sušiny 5 až 40 hmot. % pozostávajúcej z

60 až 90 hmot. % zmesi kvapalných uhlíkovodíkov,

0,5 až 5 hmot. % etoxylovaných a/alebo propoxylovaných organických zlúčenín so 4 až 18 atómami uhlíka a

6 až 35 hmot. % organokremičitej zlúčeniny s tekutým skupenstvom, pri teplote miestnosti, s výhodou s viskozitou 50 až 500 mPa.s,

v množstve 2 až 10 g.dm^{-2} .