



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

198 741  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 08 G 18/28

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 02 05 78

(21) PV 2784 - 78

(40) Zverejnené 17 09 79

(45) Vydané 30 04 82

(75)

Autor vynálezu BEHULA FRANTIŠEK ing., PARTIZÁNSKE  
KOPÁL PAVEL ing. CSc., PARTIZÁNSKE

(54) Spôsob výroby polyuretánových tvarovaných dielcov

1

Vynález sa týka výroby tvarovaných predmetov z polyuretánových integrálnych pien.

Vynález rieši prípravu tvarovaných dielcov z pružnej integrálnej polyuretánovej peny, ktorá obsahuje určitý podiel diolu a éterdiolu. Materiál má uplatnenie v najrôznejších odvetviach priemyslu /nábytkárstvo, automobilizmus, chladiarenstvo, obuvníctvo a pod./. Celkom konkrétne sa zameriava na náhradu butándiolu 1,4 v receptúrach pre prípravu výrobkov z integrálnych polyuretánových pien zmesou diolu a éterdiolu.

Integrálna polyuretánová pena našla široké uplatnenie v priemysle najmä pre svoju zvýšenú životnosť, zlepšené mechanické vlastnosti, znížený počet výrobných operácií, pričom sa hneď dosahuje konečný tvar výrobku.

Najznámejšia technológia výroby predmetov z polyuretánových pien spočíva v presnom dávkovaní a zmiešaní dvoch prúdov nateperovaných tekutín a v naliatí zhomogenizovanej zmesi do vyhratej a naseparovanej formy. Jeden z reakčných prúdov je nazývaný izokyanátový a pozostáva buď z chemicky čistého diizokyanátu alebo tzv. predpolyméru, čo je chemicky zreagovaná zmes nadbytku diizokyanátu s polyolom tak, že reakčný produkt má určité množstvo voľných izokyanátových skupín. Druhá zložka sa nazýva polyolová a pozostáva z polyésterpolyolov /alebo polyéterpolyolov/ z nízkomolekulárneho diolu, nadúvadiel, katalyzátorov a stabilizátora peny.

Funkcia nízkomolekulárneho dielu /spravidla butándiolu 1,4/ spočíva v znížení priemer-

nej molekulovej hmotnosti reakčného systému a tým vytvoreniu väčšieho množstva uretánových väzieb, ktoré sú nositeľmi fyzikálno-mechanických vlastností vzniklého polyméru. Čím väčšie množstvo butándiolu sa použije, tým majú produkty vyššiu tvrdosť a pevnosť, ale nižšiu ťažnosť a hlavne horšiu odolnosť voči opakovanému ohybu. Preto je potrebné množstvo butándiolu citlivo regulovať fyzikálne mechanické vlastnosti výrobkov, podľa účelu, ktorému majú slúžiť a súčasne zosúladiť rýchlosť polyadičnej reakcie.

Ak sa zamení butándiol za iný nízkomolekulárny diol napr. monoetylénglykol, získajú sa výrobky s vyššou tvrdosťou a nižšou odolnosťou voči opakovanému ohybu za nízkych teplôt. Pri použití vyšších glykolov nedosiahne sa tvrdosť výrobku vyššia ako 70 °Sh A. Tým sa obmedzuje rozsah ich použitia. A ani ďalšie fyzikálno-mechanické vlastnosti nie sú na takej úrovni, ako za použitia butándiolu. Použitím propylénglykolov ako sietovadiel polyuretánových pien sa získajú výrobky veľmi nízkych fyzikálno-mechanických hodnôt a navyše charakteristické reakčné časy peny sa predlžia rádovo o dvojnásobok.

Príprava butándiolu prebieha náročnou syntézou, preto je i jeho cena prakticky trojnásobne vyššia než iných nízkomolekulárnych diolov či éterdiolov, čo nepriaznivo vplýva na cenu výrobku.

Na odstránenie vyššie uvedených nedostatkov slúži spôsob prípravy výrobkov z polyuretánových pien tzv. predpolymérovým spôsobom. Spočíva v príprave dvoch reakčných zložiek a to:

- a/ predpolyméru pripraveného reakciou nadbytku diizokyanátu /najčastejšie 4,4' difenylmetandizokyanátu/ s lineárnym polyolom o molekulovej hmotnosti 2 000/ polyésterpolyol, alebo polyéterpolyol/ - komponent A.
- b/ komponent B je miešaním zhomogenizovaná zmes lineárneho polyolu, rozvetveného polyolu, katalyzátorov, nadúvadiel, stabilizátorov peny vyznačená tým, že obsahuje 7 až 16 hmot. % nízkomolekulárneho diolu s dvomi uhlíkmi v hlavnom reťazci a 2 až 14 hmot. % éterdiolu s počtom 4 až 6 uhlíkov v hlavnom reťazci.

Takto pripravené a na predpísanú teplotu nateperované komponenty sa zmiešajú a po zhomogenizovaní nalejú do vyhriatej a naseparovanej formy. Materiál vyplní dutinu formy a zreaguje na výrobok.

Výhodou použitia diolu a éterdiolu ako súčasti polyolového komponentu je skutočnosť, že ich vhodnou kombináciou a celkovým množstvom v reakčnom systéme možno veľmi citlivo meniť fyzikálno-mechanické vlastnosti výrobkov z polyuretánových pien v žiadanom smere, najmä v tvrdosti, pevnosti, štruktúrnej pevnosti, ako i odolnosti voči odieraniu.

Použitím diolu a éterdiolu vzhľadom k ich chemickej konfigurácii je možné znížiť hladiny katalyzátorov reakcie pri zachovaní charakteristických reakčných časov začiatku reakcie a doby vypeňovania, pričom technologicky nutné časy začiatku reakcie, vypeňovania i sietovania sú veľmi dobre zosúladené. Prakticky to znamená, že štart polyadičnej reakcie začína asi za 5 až 10 s po zhomogenizovaní komponentov, doba vypeňovania trvá asi 6 a 8 násobok štartovacej doby a zosieten. charakterizované stratou lepivosti, nastane po 8 až 10 násobku štartovacej doby. Takto zosúladená, pokojná doba vypeňovania zabezpečuje dokonalé vyplnenie i členitej dutiny formy a umožní vytlačenie vzduchu z formy. Materiál zasietuje až po doko-

nalom vypnení a vyplnení dutiny formy. Týmto spôsobom zosúladené reakčné časy zabezpečia vysokú produkciu kvalitných výliskov, nakoľko umožňujú odformovávať výlisky už za 3 až 5 minút. Prípravok diolu a éterdiolu k polyolom primerane znižuje celkovú mólovú hmotnosť systému na žiadateľnú mieru a tým zabezpečuje vytvorenie potrebného množstva uretánových väzieb, ktoré sú nositeľmi fyzikálno-mechanických vlastností vzniklého polyuretánu. Účinok množstva a vzájomnej kombinácie a éterdiolu na fyzikálno-mechanické vlastnosti udáva tabuľka 1 a 2.

Prípojené príklady prevedenia spôsobov výroby polyuretánových dielcov použitím zmesi diolu a éterdiolu bližšie objasnia podstatu vynálezu.

#### Príklad 1

Reakčná zmes sa pripraví nasledovne:

1. Komponent A: 85 h.d. polyésterpolyolu pripraveného z kyseliny adipovej, butándiolu, monoetylenglykolu a dietylenglykolu o priemernej molekulovej hmotnosti 2 000 a OH čísla 53 až 59 mgKOH/g sa zohreje na 60 °C a za miešania tenkým prúdom vleje do 100 h.d. 4,4'-difenylnmetandiizokyanátu. Zmes sa nechá reagovať 24 hodín. Získa sa reakčný produkt s obsahom 15 %-voľných -NCO skupín.
2. Komponent B sa pripraví navážení a zhomogenizovaním:
  - 68,8 h.d. lineárneho polyésterpolyolu o mol. hmotnosti 2 000
  - 9,0 h.d. rozvetveného polyésterpolyolu o OH čísla 50 až 55 mgKOH/g
  - 13,0 h.d. monoetylenglykolu
  - 5,0 h. d. dietylenglykolu
  - 0,75h.d. 33 %-ný roztok trietyléndiamínu v dietylenglykole
  - 2,0 h.d. metylénchloridu
  - 0,8 h.d. medicínálneho oleja
  - 0,05h.d. dibutylcínlaureátu
  - 0,3 h.d. vody

Komponent A sa nateperuje na teplotu 45 °C, komponent B na 50 °C. Oba komponenty sa zmiešajú v pomere A : B = 100 : 57 a nalejú do dutiny formy. Ich zreagovaním sa získa materiál, ktorý pri mernej hmotnosti 550 kg/m<sup>3</sup> má nasledovné fyzikálno-mechanické vlastnosti:

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| pevnosť v ťahu          | 8,5 MPa  |
| ťažnosť                 | 415 %    |
| tvrdosť                 | 76 °Sh A |
| pevnosť v ďalšom trhaní | 23 N/mm  |
| odolnosť voči odieraniu | 24 mg    |
| modul 100 %             | 2,9 MPa  |

#### Príklad 2

Predpolymér sa pripraví zo zmesi lineárneho polyésterpolyolu o priemernej mol. hmotnosti 2 000 tak, že sa tento zohreje na 60 °C a vleje za miešania do 70 °C teplého 4,4'-difenylnmetandiizokyanátu. Polyol a izokyanát sa miešajú v hmotnom pomere 80 : 100.

Získaný predpolymér obsahuje 16 % voľných NCO skupín.

Polycolová zložka sa pripraví za miešania zhomogenizovaním nasledovných zložiek:

- 64,25 h.d. lineárneho polyéterpolyolu s OH číslom 53 až 59 mgKOH/g  
 15,0 h.d. rozvetveného polyéteralkoholu o priemernej mol. hmotnosti 2 000  
 11,0 h.d. monetylénglykolu  
 9,0 h.d. trietylénglykolu  
 0,35 h.d. kryštalického trietyléndiamínu  
 0,4 h.d. vody

Predpolymér sa zohreje na teplotu 40 °C, polyolová zložka na 45 °C a obe sa zhomogenizujú miešaním v pomere A : B = 100 : 59. Zreagovaním vo forme vyhriatej na 40 °C sa získava materiál, ktorý pri mernej hmotnosti 600 kg/m<sup>3</sup> má nasledovné fyzikálno-mechanické vlastnosti:

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| pevnosť v ťahu          | 8,4 MPa   |
| ťažnosť                 | 470 %     |
| tvrdosť                 | 72 °Sh A  |
| pevnosť v ďalšom trhaní | 24,5 N/mm |
| modul 100 %             | 2,7 MPa   |
| obrusovanie             | 26 mg     |

Príklad: 3

Komponent A sa pripraví chemickou reakciou medzi 60 °C teplým difenylmetan 4,4' diisokyanátom a 60 °C teplým polyéterpolyolom pripraveným z propylénoxidu o priemernej mol. hmotnosti 2 000 tak, aby obsahoval 15 % voľných NCO skupín.

Komplet B je miešaním zhomogenizovaná zmes:

- 12,0 h.d. lineárneho polyéterpolyolu, pripraveného z propylénoxidu o priemernej molekulovej hmotnosti 2 000  
 62,6 h.d. rozvetveného polyéterpolyolu, pripraveného z propylénoxidu o priemernej mol. hmotnosti 4 000 a OH čísla 34 až 38 mgKOH/g  
 14,0 h.d. monetylénglykolu  
 4,0 h.d. dietylénglykolu  
 0,2 h.d. oktoátu cínatého  
 0,6 h.d. 33 %-ného roztoku trietyléndiamínu v dipropylénglykole  
 0,2 h.d. vody  
 5,5 h.d. trichlórfluormetanu  
 0,9 h.d. Surfactant DC-195

Zreagovaním oboch zložiek v pomere A : B = 100 : 60 získava sa materiál, ktorý pri mernej hmotnosti 600 kg/m<sup>3</sup> má nasledovné fyzikálno-mechanické hodnoty:

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| modul 100 %             | 3,3 MPa   |
| pevnosť v ťahu          | 6,9 MPa   |
| ťažnosť                 | 335 %     |
| tvrdosť                 | 74 °Sh A  |
| pevnosť v ďalšom trhaní | 12,5 N/mm |
| odolnosť voči odieraniu | 87 mg     |

Tab. 1 Účinek monoetylénglykolu a dietylénglykolu na fyzikálno-mechanické vlastnosti polyuretánových pien

| Kombinácia |     | Pevnosť<br>v ťahu | Ťažnosť | Štruktúrna<br>pevnosť | Tvrdosť | Prelamovanie |
|------------|-----|-------------------|---------|-----------------------|---------|--------------|
| MEG        | DEG | /MPa/             | /%/     | /N/mm/                | /°Sh/   | /Kc/         |
| 10         | 4   | 7,2               | 457,1   | 18,0                  | 68,5    | 78,15        |
| 10         | 7   | 7,3               | 457,8   | 21,2                  | 70,6    | 47,70        |
| 10         | 10  | 7,4               | 436,1   | 23,6                  | 71,8    | 32,66        |
| 12         | 4   | 7,4               | 422,3   | 20,9                  | 72,8    | 80,16        |
| 12         | 7   | 7,6               | 428,8   | 22,5                  | 74,7    | 97,17        |
| 12         | 10  | 7,9               | 409,2   | 23,1                  | 75,6    | 81,78        |
| 14         | 4   | 8,6               | 410,6   | 23,2                  | 77,7    | 99,51        |
| 14         | 7   | 8,5               | 425,7   | 24,3                  | 79,1    | 101,28       |
| 14         | 10  | 7,8               | 408,9   | 23,8                  | 79,8    | 42,33        |

Tab. 2 Účinek monoetylénglykolu a trietylénglykolu na fyzikálno-mechanické vlastnosti polyuretánových pien

| Kombinácia |     | Pevnosť<br>v ťahu | Ťažnosť | Štruktúrna<br>pevnosť | Tvrdosť | Prelamovanie |
|------------|-----|-------------------|---------|-----------------------|---------|--------------|
| MEG        | DEG | /MPa/             | /%/     | /N/mm/                | /°Sh/   | /Kc/         |
| 10         | 4   | 8,2               | 469,3   | 18,8                  | 72,3    | 28,98        |
| 10         | 7   | 8,0               | 494,8   | 23,5                  | 70,3    | 26,05        |
| 10         | 10  | 8,3               | 502,2   | 22,5                  | 69,3    | 53,63        |
| 12         | 4   | 8,2               | 438,1   | 22,3                  | 75,6    | 69,20        |
| 12         | 7   | 8,5               | 448,6   | 24,6                  | 73,6    | 103,06       |
| 12         | 10  | 7,1               | 452,4   | 22,4                  | 72,3    | 69,35        |
| 14         | 4   | 7,9               | 441,0   | 25,9                  | 80,3    | 60,43        |
| 14         | 7   | 7,6               | 429,2   | 27,2                  | 78,0    | 100,35       |
| 14         | 10  | 7,7               | 421,6   | 22,5                  | 76,6    | 71,21        |

#### P R E D M E T V Y N Á Ľ E Z U

Spôsob výroby polyuretánových tvarovaných dielov tzv. predpolymérovým spôsobom s možnosťou širokej obmeny fyzikálno-mechanických vlastností produktov, vyznačujúci sa tým, že miešanie zhomogenizovaná polyolová zložka obsahuje 7 až 16 hmot. % nízkomolekulárneho diolu s dvomi uhlíkmi v hlavnom reťazci a 2 až 14 hmot. % éterdiolu s počtom 4 až 6 uhlíkov v hlavnom reťazci.