



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

222892
(11) (B1)

(22) Prihlášené 14 12 81
(21) (PV 9285-81)

(40) Zverejnené 30 11 82

(45) Vydané 15 03 86

(51) Int. Cl.⁵
C 08 G 18/14
C 08 L 75/06

(75)
Autor vynálezu

BEHULA FRANTIŠEK ing., KOPÁL PAVEL ing. CSc., TURČÁNY JOZEF
ing., PARTIZÁNSKE

(54) Spôsob výroby maloobjemových mikrobunečných polyuretánov

1

2

Spôsob výroby maloobjemových mikrobunečných polyuretánov priamym napeňovaním na vláknité materiály.

Vynález sa týka odborov 726, 727, 728, 729, 731.

Rieši nový progresívny spôsob stabilizácie polyolového komponentu pre výrobu maloobjemových tvarovaných polyuretánových dielcov, priamo napenených na prírodné vláknité materiály.

Použitím stabilizačného systému podľa vynálezu je možné pripraviť zmes polyolov, diolov, katalyzátorov a pigmentov, ktorá je stabilná voči rozvrstveniu min. 48 hod., a ktorá dáva po zamiešaní s izokyanátovou zložkou penu s veľmi jemnou štruktúrou a vynikajúcou adhéziou k prírodným vlákni-
tým materiálom.

Vynález je možné využiť v hore spomenutých odboroch.

Predmetný vynález sa týka spôsobu výroby maloobjemových mikrobunečných polyuretánov s integrálnym povrchom. Spôsob výroby s použitím tenzidov a ochranného koloidu v polyolovom komponente zabezpečuje jemnú rovnomernú štruktúru peny, dobré tečenie materiálu za súčasnej tvorby polyméru, dokonalé zmáčanie povrchu a dobrú súdržnosť s vláknitými najmä celulóзовými materiálmi. Celkom konkrétne sa zameriava na prípravu nových druhov výrobkov pre vnútorné vybavenie obuvi.

V posledných rokoch našla v priemysle široké uplatnenie integrálna polyuretánová pena, ktorej kompaktnosť vonkajšej vrstvy a bunečné jadro, rozšírili aplikačné možnosti tradičného využitia polyuretánových pien. Integrálna pena zvyšuje životnosť výrobkov, zlepšuje ich mechanické vlastnosti a dáva im výborné tepelné a izolačné vlastnosti. Z ekonomického hľadiska je výhodná tým, že znižuje počet výrobných operácií, pričom sa hneď dosahuje požadovaný tvar výrobku.

Technológia výroby polyuretánových integrálnych pien spočíva v presnom zmiešavaní dvoch natemperovaných tekutín (izokyanátový a polyolový komponent) a v naliatí zhomogenizovanej reakčnej zmesi do dutiny vyhriatej a naseparovanej formy. Jedna zložka je buď chemicky čistý izokyanát, alebo zreagovaná zmes polyolu s nadbytkom izokyanátu.

Druhá zložka, označovaná ako polyolový komponent, pozostáva z lineárnych a rozvetvených polyesteralkoholov, nízkomolekulárnych diolov, napeňovadiel, nastavovadiel, katalyzátorov, stabilizátorov mikrobunečnej štruktúry a farbív. A práve zloženie tohto polyolového komponentu spôsobuje problémy pri výrobe maloobjemových výrobkov a súčasne významne ovplyvňuje vlastnosti výsledného produktu. Pred spracovaním musia byť jednotlivé zložky komponentu dôkladne zhomogenizované. Ide o zmes látok rôznej chemickej povahy, rôznych mŕľových hmotností čo spôsobuje, že jednotlivé zložky sa ľahko oddeľujú a komponent sa rozvrství. Tomuto sa zabráňuje miešaním materiálu a jeho cirkuláciou počas spracovania. Ale ani miešanie nezaručuje vznik stabilnej jemnej emulzie, čo sa následne prejavuje pri miešaní s izokyanátovou zložkou zhoršenou kvalitou polyuretánovej peny. Nedostatok sa zvlášť markantne prejavuje pri výrobe nízkohmotnostných výrobkov nerovnomerne vypenenými miestami, mramorovaním a pod.

Ďalším nedostatkom komerčne dostupných polyuretánových systémov je, že poskytujú pomerne tvrdé peny s 45–90 ShA, ktoré nie sú vhodné na výrobu dielcov pre vnútorné vybavenie obuvi, u ktorých sa požaduje tvrdosť 20–40 ShA a vysoká pružnosť.

Znížiť tvrdosť na túto požadovanú hodnotu len znížením množstva sietovadiel nevedie k úspechu, pretože sa značne predĺ-

žia odformovacie časy. I pri použití veľmi účinných katalyzátorov sú v rozmedzí 7–10 min.

Pre mnohé aplikácie v obuvníckej výrobe je potrebné polyuretan priamo napeniť na iný materiál napr. napínanie stielky, useň a pod. Pre tieto účely je potrebné zostaviť receptúru tak, aby reakčná polyuretánová zmes dobre zmáčala povrch materiálu a tým došlo i k lepšiemu spojeniu týchto materiálov.

Čsl. autorské osvedčenie č. 198 727 uvádza iba povrchové aktívne látky na regulovanie veľkosti vznikajúcich buniek a ich stabilizáciu pri výrobe ľahčených polyuretánov. Ak sa pridávajú v množstve pod určitú kritickú hranicu, tvoria sa veľmi nestabilné bunky, ktoré postupne splývajú, následne nastane var a príprava peny zlyhá.

Spomínané nedostatky vytvárania nerovnomernej emulzie polyolového komponentu pred spracúvaním, nerovnomerná štruktúra polyuretánovej peny (mramorový efekt), zvýšená tvrdosť materiálu, dlhé formovacie časy výrobku, nedostatočná súdržnosť s vláknitými materiálmi sa odstraňujú, ak sa použije polyolová zložka s obsahom 60 až 90 hmot. dielov rozvetveného polyolu o mol. hmotnosti 2000 a hydroxylového čísla 47 až 53 mg KOH/g, 0,5 až 2,5 hmot. dielov dinaftylmetándisulfonanu sodného a 0,05 až 2,0 hmot. dielov karboxymetylcelulózy.

Technický účinok spôsobu výroby maloobjemových mikrobunečných polyuretánov priamym napeňovaním na vláknité materiály podľa vynálezu spočíva v tom, že sa dosiahne rovnomerného rozptýlenia jednotlivých tekutín polyolového komponentu vo forme veľmi jemnej a hlavne až 48 hodín stálej emulzie. Vzniká emulzia znižuje povrchové napätie pri homogenizovaní polyolovej zložky s izokyanátovou. Tým vznikne polyuretánová pena rovnomerných vlastností, jednotného vyfarbenia bez tzv. pomarančového efektu. Vzniklý materiál má požadovanú mäkkosť, vznikajúce flexibilné vlastnosti a krátke 3 až 5minútové odformovacie časy. Pritom karboxymetylcelulóza nielenže pôsobí ako ochranný koloid polyolového komponentu, ale spolu s dinaftylmetándisulfonanom sodným znižuje povrchové napätie na rozhraní polyuretán – vláknitý materiál a svojou chemickou príbuznosťou k celulóзовým materiálom zabezpečuje kvalitné spojenie oboch materiálov.

Prítomnosť tenzidu a ochranného koloidu v polyolovom komponente po zmiešaní s predpolymérom, zabezpečujú výborné tokové vlastnosti materiálu i pri zvyšujúcej sa viskozite spôsobenej polymeračnou reakciou, čo dovoľuje pripraviť aj tenké členité výrobky.

Predložené príklady prevedenia spôsobov výroby maloobjemových mikrobunečných polyuretánov priamym napeňovaním na

vláknité prírodné materiály bližšie objasnia podstatu vynálezu.

Príklad 1

Predpolymér sa pripravil zo zmesi lineárneho polyesterpolyolu o priemernej molekulovej hmotnosti 2000 tak, že sa tento zohrial na 60 °C a vliat za miešania do 70 °C teplého 4,4 difenylmetándiizokyanátu. Polyol a izokyanát sa miešal vo váhovom pomere 80 : 100. Získal sa predpolymér, ktorý obsahuje 16,4 % voľných NCO skupín.

Polyolová zložka pozostáva z nasledovných chemikálií:

- 12,50 hmot. d. lineárneho polyesterpolyolu o mol. hmotnosti 2000 a OH čísla 53—59 miligramov KOH/g
- 80,00 hmot. d. rozvetveného polyolu o priemernej mol. hmotnosti 2000 a OH čísla 47—53 mg KOH/g
- 0,75 hmot. d. Dinaftylmetándisulfonan sodný
- 5,00 hmot. d. dietylenglykolu
- 1,00 hmot. d. 5%-ného vodného roztoku karboxymetylcelulózy
- 1,50 hmot. d. Kysličník železitý — červený
- 0,50 hmot. d. Sadze
- 0,40 hmot. d. Trietylendiamín

Po navážení sa polyolová zložka zhomogenizuje intenzívnym miešaním. Oba komponenty sa natemperujú na teplotu 50 °C a zmiešajú v pomere predpolymér — polyolová zložka 100 : 180. Zhomogenizovaný materiál sa na naleje do vyhratej a naseparovanej formy, v ktorej na víku je výkroj z vláknitého materiálu.

Vo forme sa materiál vypení a za 3—5 minút zreaguje.

Takto pripravená polyuretánová pena má nasledovné fyzikálno-mechanické vlastnosti:

Pevnosť v ťahu: 3,1 MPa

Ťažnosť: 310 %
Štruktúrna pevnosť: 5 N/mm
Tvrdosť: 25 ShA
Merná hmotnosť: 420 kg/m³

Príklad 2

Bola pripravená polyuretánová pena s mikrobunečnou štruktúrou zo zložiek:

Difenylmetándiizokyanát modifikovaný polyesteralkoholom o mol. hmotnosti 2000 tak, že obsahuje 17 % voľných — NCO skupín 35,70 hmot. d.
Lineárny polyesteralkohol pripravený z kyseliny adipovej a butandiolu, molekulovej hmotnosti 2000 8,80 hmot. d.
Rozvetvený polyesteralkohol pripravený z diolu, triolu a kys. adipovej, hydroxylového čísla 47—53 mg KOH/g 49,80 hmot. d.
Dipropylenglykol 3,90 hmot. d.
5%-ný vodný roztok karboxymetylcelulózy 0,44 hmot. d.
Dinaftylmetándisulfonan sodný 0,55 hmot. d.
Kysličník železitý — žltý 0,60 hmot. d.
Trietylendiamín 0,26 hmot. d.

Podľa receptúry sa pripraví najskôr modifikovaný difenylmetándiizokyanát. Ostatné zložky receptúry sa zhomogenizujú miešaním. Oba komponenty sa vytemperujú na teplotu 50 °C a zmiešajú. Reagujúca zmes sa vleje do formy na celulózový materiál. Reakcia je ukončená za 3—5 minút.

Získa sa polyuretánový penový dielec pre vnútornú výstelku obuvi týchto vlastností:

Pevnosť v ťahu: 3,2 MPa
Ťažnosť: 290 %
Tvrdosť: 28 ShA
Merná hmotnosť: 400 kg/m³

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby maloobjemových mikrobunečných polyuretánov na báze izokyanátov, alebo ich predpolymérov a polyolového komponentu pozostávajúceho z lineárneho polyesteru, nízkomolekulárneho diolu, stabilizátora mikrobunečnej štruktúry, katalyzátora a nastavovadla vyznačujúci sa tým, že

do polyolovej zložky sa za miešania pridá 60 až 90 % hmot. dielov rozvetveného polyesteru molekulovej hmotnosti 2000 a hydroxylového čísla 47 až 53 mg KOH/g, 0,5 až 2,5 hmot. dielov dinaftylmetándisulfonu sodného a 0,05 až 2,0 hmot. dielov karboxymetylcelulózy.