

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 4595

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16.12.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **17.12.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19858270**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 32 B 27/40

B 32 B 31/06

(71) Přihlašovatel:

TICONA GMBH, Kelsterbach, DE;
ERNST SONDERHOFF GMBH & CO. KG, Köln, DE;

(72) Původce:

Platz Reinhold, Mühlthal, DE;
Danilow Detlef, Much, DE;
Link Alfred, Bergheim, DE;
Krämer Norbert, Dormagen, DE;
Langerbeins Klaus, Pulheim, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kompaudní tělesa z technických termoplastů a
polyurethanových elastomerů za použití
adhezních prostředků**

(57) Anotace:

Způsob výroby kompaudního tělesa z nejméně jednoho
polárního termoplastu, obzvláště technického termoplastu a
nejméně jednoho vypěněného nebo nevypěněného
polyurethanového elastomeru, přičemž se nejprve formuje
tvarový díl z termoplastu. Tento díl se opatří zcela nebo
částečně prostředkem pro zlepšení přilnavosti na bázi laků a
polyurethanových pryskyřic nebo laků z akrylových pryskyřic,
které obsahují rozpouštědla. Následně se podle potřeby
nastříká plošně nebo v pruzích povlak nebo nejméně jeden
další tvarový díl z polyurethanových elastomerů, a tak je
termoplastický materiál spojen s polyurethanovým materiálem.

100. 10. 1990
120 00 PRAHA 2, HOLEŠOVSKÁ

Kompaudní tělesa z technických termoplastů a polyurethanových elastomerů za použití adhezních prostředků

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby kompaudních těles z polárních termoplastů a polyurethanových elastomerů, při němž se termoplastický materiál ošetří adhezním prostředkem obsahujícím rozpouštědla a rovněž takto vyrobených a vyrobitelných kompaudních těles. Použitím adhezního prostředku je možné dosáhnout ulpění polyurethanových elastomerů na plastických hmotách, které bez použití adhezního prostředku nevykazují žádnou přilnavost.

Dosavadní stav techniky

K polárním termoplastům patří obzvláště tak zvané technické termoplasty, nazývané také vysoce hodnotné polymery, které se vyznačují vynikajícími termickými, mechanickými a chemickými vlastnostmi a proto se s výhodou používají jako technické materiály. Na základě dobré pevnosti a tvrdosti ve spojení s vynikající vratnou elasticitou nacházejí tvarové díly z nich vyrobené časté a mnohostranné použití ve všech oblastech denního života, příkladně při stavbě vozidel a zařízení, pro skříně, klávesnice a západková spojení. Vynikající kluzné vlastnosti a vlastnosti při tření zdůvodňují dále jejich použití pro mnohé pohyblivé díly jako části soukolí, vratné kladky, ozubená kola a posuvné páky.

Často však vykazují tvarové díly tohoto druhu nízký faktor mechanického tlumení, což v některých případech použití vyvolává potřebu použití měkkých tlumicích prvků. Kromě toho je při vestavbě tvarových dílů navíc často potřebné těsnění v místech spojení nebo vysoká tvrdost povrchu tvarových dílů, podle okolností ve spojení s nízkým koeficientem kluzného tření potom vede ke sklouzávání přiléhajících předmětů, čímž může být příkladně omezena jistota ovládání obsluhovacích prvků nebo řadicích prvků. Z těchto důvodů se stále častěji používají kombinace tvrdých a měkkých materiálů, aby se vzájemně zkombinovaly vlastnosti těchto materiálů. Tvrdý materiál má přitom ovlivnit pevnost stavebního dílu nebo tvarového dílu, měkký materiál přebírá na základě jeho elastických vlastností funkci těsnění nebo tlumení vibrací a hluku a ovlivňuje změnu povrchové charakteristiky. Důležité při tomto použití je dostatečná přilnavost mezi tvrdou a měkkou komponentou.

Často se připravují těsnění, tlumicí prvky a tak dále separátně z měkkého materiálu a obvykle v dodatečném pracovním kroku se na něj mechanicky ukotví nebo přilepí tvarový díl z termoplastu, což způsobuje dodatečnou vícepráci a částečně i značné náklady.

Novou a hospodárnou metodou je vícekomponentní vstříkové lití. Přitom se příkladně na předem vytvarovanou první komponentu nastříkne druhá komponenta. Držení mezi oběma složkami by přitom mělo být pokud možno adhezivní, může se ale ještě často zlepšit tvarovaným klíčovým spojením, příkladně vytvořením zářezů. Dobré základní držení mezi oběma složkami, příkladně chemickou afinitou, je zpravidla předpokladem pro jeho praktické použití a má tak pro tento způsob velký význam.

Obecně známé jsou mezi jiným kombinované díly vyrobené vstřikovým litím s více komponentami z polypropylenu a polyolefinových elastomerů nebo elastomerů styren-olefin, polybutylentereftalátu s polyesterovými elastomery nebo elastomery styren-olefin. Také polyamidy vykazují přilnavost k velmi mnoha měkkým složkám.

Známé jsou také tvarové díly z polyacetalu s přímo tvarovanými funkčními prvky, které se vyrábějí za použití nezesíťovaného kaučuku (DE-C 44 39 766). Pevnost spoje takových kompaudních těles však není uspokojivá. Rovněž taková kompaudní tělesa, která sestávají mezi jiným z polyacetalu, kaučukového kopolymeru, zpevňujícího plniva, zesíťujícího prostředku a případně dalších přísad se popisují v DE-A 9611272. Obzvláště dobrého držení polymerních komponent se zde dosahuje vulkanizací kaučukového podílu. Tento dodatečný krok je ovšem pro zvýšenou vulkanizační teplotu a dobu hodnocen jako nevýhodný.

Další přihláška (německá patentová přihláška č. 197 43 134.8) se týká způsobu výroby kompaudních těles z polyacetalu a měkké komponenty vyrobené tak, že se v prvním kroku vystříkne do tvarové formy polyacetal a ve druhém kroku se nastříkne materiál s menší tvrdostí a přitom se spojí s polyacetalem. Přitom se pro menší tvrdost použije termoplastický polyurethanový elastomer (TPE-U) s tvrdostí Shore A 65 až Shore D 75. Toto rozmezí tvrdosti je však pro mnohá použití příliš vysoké. Navíc vykazují popsané termoplastické polyurethanové elastomery známé nevýhody při zpracování, jako je příkladně přijímání vlhkosti, tím podmíněná tepelná nestabilita a kolísání schopnosti téci a rovněž problémy při vyjímání z formy.

K získání tlumicích prvků se nabízí použití vypěněných elastomerů, které obecně vykazují nižší tvrdost než odpovídající kompaktní elastomery. V posledních letech se proto prosadily postupy, při nichž se po odebrání tvrdého materiálu z formy pro vstřikové lití na něj ve druhém pracovním kroku nanese měkké těsnění z pěnového elastomeru. K tomu jsou obzvláště vhodné jednosložkové nebo dvousložkové polyurethany. K dosažení vysokých výkonů při výrobě pomocí relativně rychlého vytvrzení bez požadavku na delší dobu sušení jsou obzvláště výhodné adiční zesítující dvousložkové polyurethanové systémy. S ohledem na rozdílnost základních chemických látek a podmínek při zpracování měkkých a tvrdých komponent zde ovšem často dochází k problémům s přilnavostí.

Ke zlepšení přilnavosti na termoplastických hmotách je obecně obvyklé povrch umělé hmoty ožehnout nebo zpracovat jiným oxidativním postupem, příkladně ošetřením korunou nebo plasmou.

Obecně je také známé ovlivnění přilnavosti vzájemně na sobě neulpívajících materiálů použitím prostředku pro zlepšení přilnavosti. Prostředek pro zlepšení přilnavosti přitom musí mít takové složení, aby měl k oběma materiálům vstupujícím vzájemně do spojení vysokou chemickou afinitu, aniž by přitom tyto materiály chemicky napadal.

Zatímco se v mnoha případech, ať už jde o přilnavost plastické hmoty na kov, sklo nebo jiný materiál, našlo řešení, vzniká u určitých technických termoplastů problém dosáhnout dostatečně silného a trvalého spojení s polyurethanovými elastomery. Na druhé straně jsou právě tyto technické termoplasty zajímavé pro mnohá použití, příkladně při stavbě

automobilů, kde má být z nich vyrobený tvarový, konstrukční nebo funkční díl opatřen těsněním. Pro taková těsnění jsou opět obzvláště vhodné polyurethanové elastomery.

Vznikl tedy požadavek připravit způsob výroby kompaundního tělesa z technických termoplastů a polyurethanových elastomerů, u kterých nebude docházet k uvedeným nevýhodám a omezením.

Podstata vynálezu

Překvapivě bylo nyní objeveno, že s použitím čirých laků nebo adhezního základování, které jsou koncipovány pro použití na kovových površích, jako prostředku pro zlepšení přilnavosti získá adhezní spojení technických termoplastů a jiných polárních termoplastů s polyurethanovými elastomery. U vhodných systémů prostředků pro zlepšení přilnavosti se jedná o polyurethanové pryskyřičné laky a laky akrylových pryskyřic obsahující rozpouštědla, které mohou být podle potřeby modifikovány přídavkem plniv, pigmentů nebo zesilujících složek.

Použitím těchto systémů pro zlepšení přilnavosti podle vynálezu se mohou příkladně těsnicí nebo tlumicí prvky z polyurethanových elastomerů pevně nanést nebo naformovat přímo na tvarové díly z polárních termoplastů, aniž by byly potřebné zářezy nebo další montážní kroky. Bez použití těchto systémů pro zlepšení přilnavosti by nebylo možné vyrobit obzvláště s polyacetalu a polyestery žádné spojení s polyurethanovými elastomery. Dokonce obecně obvyklé techniky jako naleptání, ošetření plazmou (koronový výboj) nebo ožehnutí povrchu tvarového dílu z termoplastu nevedou k požadovanému výsledku.

Vynález se proto týká způsobu výroby kompaudního tělesa z nejméně jednoho polárního termoplastu a nejméně jednoho pěnového nebo nepěnového polyurethanového elastomeru, přičemž se nejprve formuje tvarový díl z polárního termoplastu, tento se opatří zcela nebo částečně systémem pro zlepšení přilnavosti na bázi laků polyurethanových pryskyřic nebo laků akrylových pryskyřic obsahujících rozpouštědla, následně se podle potřeby nastříká plošně nebo v pruzích povlak nebo nejméně jeden další tvarový díl z polyurethanových elastomerů, a tak je termoplastický materiál spojen s polyurethanovým elastomerem s pomocí prostředku pro zlepšení přilnavosti.

Vynález se týká obzvláště také kompaudních těles vyrobitelných způsobem podle vynálezu.

Kompaudní tělesa podle vynálezu tvoří přitom tvarový díl z termoplastu, na kterém je částečně nebo úplně vytvořen povlak polyurethanovým elastomerem nebo na který se přímo naformuje jeden nebo několik tvarových dílů z polyurethanového elastomeru, zvaných také funkční místa. Může se přitom příkladně jednat o plochý tvarový díl, který na jedné straně má vrstvu z polyurethanového elastomeru nebo o libovolně vytvořený tvarový díl, na který se polyurethanový elastomer nanese v pruzích v podobě tak zvaných provazců.

Příklady pro kompaudní tělesa podle vynálezu jsou obecně tvarové a funkční díly opatřené těsněním, tlumicími, připevňovacími nebo dalšími funkčními prvky, které mají pomocí termoplastického materiálu požadovanou tvarovou stabilitu a pomocí povlaku z elastomeru požadované vlastnosti tření,

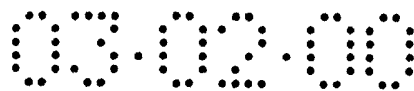
funkci těsnění, akustiky, haptiky nebo optiky. K tomu lze příkladně počítat skříně a uzavírací systémy a rovněž díly karoserie a vozidel v nejširším smyslu.

Kompaktní tělesa mohou ale také sestávat z jednoho nebo několika tvarových dílů z termoplastu libovolné podoby, na které jsou přímo naformovány jeden nebo několik tvarových dílů libovolné podoby z polyurethanových elastomerů. Výrazu "přímo naformovat" je třeba v rámci vynálezu rozumět tak, že se funkční prvek nastříkne přímo na tvarový díl, se kterým má vytvořit pevné spojení, obzvláště způsobem vícesložkového vstřikového lití.

V každém případě se přilnavost mezi termoplastickým materiálem a polyurethanovým elastomerem ovlivní systémem zlepšení přilnavosti podle vynálezu, který se nanese na tvarový díl z termoplastu před tím než se nastříkne polyurethanový elastomer.

U systémů pro zlepšení přilnavosti podle vynálezu se obecně jedná o lak polyurethanové pryskyřice nebo lak z akrylové pryskyřice obsahující rozpouštědlo. Tyto systémy mohou být podle potřeby modifikovány plnivy jako talek, baryt a oxid zinečnatý, a rovněž pigmenty, obzvláště funkčními pigmenty, čímž se může příkladně dosáhnout nepatrného tepelného expanzního koeficientu a dobré adheze k polárním a nepolárním povrchům.

Podíl pevné látky v laku činí obvykle více jak 40 % hmotnostních, často ale také více než 50 nebo 60 % hmotnostních a přizpůsobuje se požadovaným podmínkám spojení a zpracování.



Jako rozpouštědla obsahuje systém pro zlepšení přilnavosti v podstatě organická, to znamená alifatická a/nebo aromatická rozpouštědla, přičemž může být výhodné použít směsi různých rozpouštědel. Vhodnými rozpouštědly jsou například butylacetát, xylen, ethylbenzen a benzylalkohol a rovněž jejich směsi. Rozpouštědlo ovlivňuje na jedné straně zpracovatelnost laku, například při natírání nebo nastřikování, a rovněž v důsledku minimálního změknutí kontaktní plochy hluboké proniknutí funkční složky systému pro zlepšení přilnavosti do mikrostruktury tvrdé termoplastické nosné komponenty.

S výhodou se podle vynálezu použije lak s akrylovou pryskyřicí zesíťující urethanem. Tento lak se může použít samotný nebo společně se zesíťující komponentou, která zesíťuje hydroxylové nebo aminové funkce obsažené v akrylové pryskyřici. Jako zesíťující komponenta se může například dodat bi-, tri- nebo vícefunkční isokyanát. Použité množství zesíťujícího prostředku přitom závisí na množství a funkcionalitě zesíťující komponenty z akrylové pryskyřice a rovněž na požadovaném stupni zesíťení.

Zvláštnost systému pro zlepšení přilnavosti používaného podle vynálezu spočívá v tom, že se obecně může používat na polární a nepolární povrchy, to znamená obzvláště pro mnohé termoplasty s polárními skupinami. Přizpůsobení systému pro zlepšení přilnavosti pro určité tvrdé-měkké komponenty (tvrdé = termoplast, měkké = elastomer) se může provádět změnou druhu a množství plniv, pigmentů, rozpouštědel a zesíťujících prostředků. Systém pro zlepšení přilnavosti vykazuje dobrou přilnavost k polyurethanu, neboť převládá chemická podobnost a polární skupiny. Další výhodou je vznikající matový povrch naneseného prostředku pro zlepšení přilnavosti vznikající po vysušení, to znamená po odpaření rozpouštědla,

který navíc ovlivňuje mechanické zakotvení polyurethanového elastomeru.

Výroba kompaundních těles se provádí obecně známými metodami a způsoby. Hospodárný a výhodný je způsob, při němž se nejprve vyrobí tvarový díl z termoplastu, příkladně způsobem vstřikového lití, následně se provede vytvoření povlaku s látkou pro zlepšení přilnavosti a potom se polyurethanový elastomer nanese v provazcích nebo plošně nebo se nastříkne jako tvarový díl. Při tom je možné nanést polyurethanový elastomer na plochu ošetřenou látkou pro zlepšení přilnavosti ještě před tím, než proběhne úplná reakce a nebo se vysuší. Prostředek pro zlepšení přilnavosti se s výhodou může nanášet nástřikem, jaký je obvyklý při lakování. Měkký polyurethanový materiál se s výhodou zpracovává jako dvousložkový a může se, obzvláště jestliže se pokládá ve formě provazců, s výhodou nanášet mísicím a dávkovacím zařízením pro malé výkony nanášení (asi 0,1 až 100 g/sekunda).

Pevnost spojení při zatížení tahem mezi tvarovým dílem z termoplastu a polyurethanovým elastomerem, které se dosáhne způsobem podle vynálezu, závisí obecně na tom, zda se polyurethanový elastomer použije ve vypěněné nebo nevypěněné formě. V případě nevypěněných polyurethanových elastomerů je pro mnohé aplikace žádoucí pevnost spoje nejméně $0,3 \text{ N/mm}^2$. V případě vypěněných polyurethanových elastomerů je dosažitelná pevnost spoje 0,1 až $1,0 \text{ N/mm}^2$. Při vyšším zatížení tahem je nutno počítat s trháním elastomeru. Pro funkční díly je vhodné dosáhnout podle zatížení lepší přilnavosti.

Ve smyslu vynálezu dochází obecně ke spojení mezi polárními, obzvláště technickými termoplasty a polyurethanovými elastomery, jestliže při odtažení obou těchto dílů kom-paudního tělesa dochází převážně ke koheznímu lomu, to zna-mená jestliže přitom součásti jedné složky ulpí na druhé složce. Pokud se nechá polyurethanový elastomer stáhnout z termoplastu, aniž by zůstaly zbytky elastomeru na termop-lastu nebo naopak zbytky termoplastu na elastomeru, pak se jedná o adhezní lom a nedochází k dostatečnému ulpění.

K polárním termoplastům podle vynálezu patří obecně polymery s polárními funkčními skupinami v hlavním řetězci, příkladně ve strukturních stavebních prvcích řetězce nebo v substituentech, obzvláště však tak zvané technické termoplasty. Z technických termoplastů jsou pro mnohá pou-žití obzvláště výhodné vysoce kvalitní polymery, které mají teplotu tání nad 100 °C, obzvláště nad 200 °C. Vysoce kva-litní polymery se příkladně popisují v Ullmann s Encyclopä-dia of industrial Chemistry, 5. Auflage, VCH Verlagsgesells-chaft mbH, Weinheim-New York 1992, in G.W.Becker, D. Braun : Kunststoffhandbuch Bd. 3/3, Carl Hanser Verlag, München 1994.

Podle vynálezu patří k technickým termoplastům obzv-láště polyacetal, polyestery, polyarylsulfidy, polykar-bonáty, polyftalamidy, polyetherimidy, polyetheretherketony, syndiotaktický polystyren (SPS), cykloolefinopolymery a ka-palně krystalické polymery (LCPs). Termoplasty se mohou používat jednotlivě nebo jako směs nebo jako předsměs s jed-nou nebo několika jinými termoplastickými, termosetickými nebo elastomerními plastickými hmotami. Termoplasty mohou obzvláště obsahovat také jiné polymerní přísady, příkladně

k modifikaci chemických nebo mechanických vlastností termoplastů pro určité použití, nebo ke zlepšení přilnavosti.

Jako technické termoplasty se mohou vedle nově vyrobených produktů používat také recykláty první, druhé a vyšších generací a rovněž směsi nově vyrobených produktů a recyklátů, které případně obsahují přísady a přídavné látky a/nebo se modifikují přimísením jiných kompatibilních polymerů.

Polyacetaly jsou obecně známé a popisují se příkladně v DA - 29 47 490. Jedná se zde obecně o tak zvané polyoxymethyleny (POM), které zpravidla obsahují nejméně 80 % molových, s výhodou nejméně 90 % molových oxymethylenových jednotek ($-\text{CH}_2\text{O}-$). Pojem polyoxymethyleny přitom zahrnuje jak homopolymery formaldehydu nebo jeho cyklické oligomery jako trioxan nebo tetroxan, tak i odpovídající kopolymery z formaldehydu nebo jeho cyklických oligomerů, obzvláště trioxan a cyklické ethery, cyklické acetaly a/nebo lineární polyacetaly.

Použité polyacetaly mají obecně index tání (MFR-hodnota 190/2, 16) od 0,5 do 75 g/10 minut (ISO 11 33). Mohou se použít také modifikované typy POM, příkladně předsměsi POM s TPE-U (termoplastický polyurethan - elastomer), s MBS (methylmetakrylát/butadien/styren-core-shell-elastomer), s methylmetakrylát/akrylát-core-shell-elastomer, s PC (polykarbonát) se SAN (kopolymer styren/akrylonitril) nebo s ASA (kompaktní kopolymer akrylát/styren/akrylonitril).

Polyestery obsahují s výhodou polymerované jednotky, které se odvozují od esterů nejméně jedné aromatické dikarboxylové kyseliny, obzvláště kyseliny tereftalové, ky-

seliny isoftalové nebo kyseliny 2,6-naftalendikarboxylové, a nejméně jednoho lineárního alifatické dialkoholu, obzvláště ethylenglykolu, 1,3-propandiolu nebo 1,4-butandiolu, nebo polymerní jednotky, které se odvozují od tetrahydrofuranu. Polyestery tohoto druhu se popisují příkladně v Ullmann s Encyclopädia of industrial Chemistry, Barbara Elvers, Vol. A21, kapitola Polyestery (strany 227 - 251), VCH, Weinheim-Basel-Cambridge-New York, 1992. Polyestery mohou být jak homopolymery, tak ikopolymery těchto základních prvků. Obzvláště výhodné jsou polybutylentereftalát a polyethylen-tereftalát a rovněž poly(butylentereftalát)-co- butylenisof-talát).

Polyesterové suroviny mohou být také pomocí nakonden-zování modifikovány malými podíly alifatických dikarboxylo-vých kyselin jako příkladně kyselina glutarová, kyselina adipová nebo kyselina sebaková nebo polyglykoly jako diethy-lenglykol, triethylenglykol nebo také výše molekulární poly-ethylenglykoly a rovněž mohou obsahovat polymerované jednot-ky, které se odvozují od hydroxykarboxylových kyselin, s vý-hodou kyseliny hydroxybenzoové nebo hydroxynaftalenkarboxy-lové.

Polyarylensulfidy jsou mezi jiným známé také jako po-lyarylenthioestery. K nim patří tepelně odolné polymery, které jsou vybudovány z arylensulfidových skupin. Základem arylenových jednotek jsou přitom jedno- nebo víceřetězové aromatické sloučeniny jako fenylene, bifenylene, naftalen, antracen nebo fenanthren, které mohou být jednou nebo násobně substituovány. Výhodnými polyarylensulfidy jsou fenylensulfidy, které jsou příkladně známy pod obchodními jmény ^RFortron a ^RRyton.

Polykarbonáty se popisují příkladně v "Encyclopädia of



Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, New York 1988, Vol. 11, strany 648 - 718, na které se tímto

odkazuje. Polykarbonáty se příkladně nabízejí pod jménem ^RMakrolon (Bayer AG).

Cykloolefinové polymery popisuje H. Cherdron, M. Brekner a F. Osan v Die Angewandte Makromolekulare Chemie (223), 121, 1994, na které se tímto odkazuje. Cykloolefinové polymery se příkladně nabízejí pod jménem ^RTopas (Ticona GmbH).

Polyetherketony (PEEK) jsou komerčně dostupné od firmy Victrex Deutschland GmbH, kapalně krystalické polyestery jsou příkladně dostupné pod jménem ^RVectra (Ticona GmbH) a polyetherimidy pod jménem ^RUltem (General Electric).

Podle vynálezu se mohou používat jak jednosložkové, tak i dvousložkové polyurethanové elastomery. Obzvláště výhodné je použití adičně zesíťujících, dvousložkových polyurethanových systémů z měkké pěny. Polyurethanové elastomery používané podle vynálezu se přitom skládají z vícefunkčních alkoholů (polyolů) s krátkým, středně dlouhým nebo dlouhým řetězcem, které jsou vybudovány na bázi polyesterů nebo na bázi kopolymerů propylenoxid/ethylenoxid (etherpolyol) a jejichž koncové hydroxylové skupiny se zesíťují vícefunkčními isokyanáty.

Komponenta A dvousložkového systému měkké pěny obsahuje kromě uvedených polyolů také vodu, katalyzátory a jiná aditiva obvyklá při zpracování polyurethanů. Navíc může obsahovat obvyklé stabilizátory, pomocné prostředky pro zpracování nebo dodatečné prostředky ke zlepšení přilnavosti,

příkladně na bázi modifikovaných silanů, a rovněž 0 až 70 % hmotnostních anorganických plniv.

Komponenta B takových systémů sestává převážně z bifunkčních a vícefunkčních isokyanátů. Obvykle jsou to aromatické isokyanáty jako difelynmethandiisokyanát (MDI) a toluendiisokyanát (TDI) nebo alifatické isokyanáty. Změnou složení a rovněž směšovacích poměrů komponent A a B je možné vyrábět modifikované a podle potřeby vypěněné nebo nevypěněné polyurethanové elastomery s rozdílnými vlastnostmi. Pojem polyurethanový elastomer přitom nezahrnuje takzvané termostické polyurethanové elastomery (TPE - U).

Obecně může jak termoplastický materiál, tak i polyurethanový elastomer obsahovat obvyklé přísady. Zde lze uvést příkladně stabilizátory, nukleační činidla, prostředky pro usnadnění vyjmutí z formy, kluzné prostředky, plniva a zpevňující látky, pigmenty, saze, prostředky pro ochranu proti světlu a plameni, antistatika, změkčovadla a optické vyjasňovače. Písady mohou být v obvyklých množstvích.

Vedle již zmíněných oblastí použití se mohou kompaudní tělesa podle vynálezu používat jako spojovací prvky ve formě fitinků, spojek, válečků, usazení, jako funkční díly s integrovanými těsníci a/nebo tlumíci vlastnostmi a rovněž jako neklouzavé a optimálně pohmatné prvky. K nim patří obzvláště při stavbě automobilů používané skříně jako skříně dveřních zámků, skříně otvíračů oken, těsnicí prvky posuvných střech a rovněž jednotky centrálního zamykání, vnitřních a vnějších obkladů, blatníků, nárazníků a podobně, jakož i pojistkové skříně a elektrické rozdělovače, pohonné a motorové skříně, skříně k oddělení mokrých a suchých prostor, dále upevňovací prvky s integrovaným těsněním jako

klipsy s těsnicími kroužky nebo plochami, ozdobné lišty s integrovanými těsnicími pásy, těsnicí prvky k vyrovnání roztažných spár, upevňovací prvky s dobrými tlumicími vlastnostmi, příkladně klipsy s jádrem tlumicími vibrace a hluk, pohonné části jako ozubená kola s tlumicími elementy, ozubená soukolí s integrovanými flexibilními spojkami, neklouzavé a pohmatově příznivé prvky jako jsou řadicí páky nebo tlačítka nebo ovládací plochy elektropřístrojů, nástrojů, psacích potřeb a tak dále jakož i řetězové články s elastickým povrchem.

Následující příklady mají odborníkům vynález více přiblížit, aniž by tím byla podstata vynálezu omezena.

Příklady provedení vynálezu

V příkladech podle vynálezu se používají následující systémy podle vynálezu :

Strukturní lak Percotex 449 RAL 5015 (Spies Hecker GmbH, Köln) :

směs polyurethanových pryskyřic, pigmentů a/nebo plniv, a organických rozpouštědel (asi 35 % hmotnostních).

Percotex LA-Haft-/Grund 040 RAL 6013 a RAL 7035 (Spies Hecker) :

směs OH-funkčních akrylových pryskyřic, pigmentů a/nebo plniv jako talek, baryt, oxid zinečnatý a další funkční pigmenty, a organická rozpouštědla (asi 40 % hmotnostních).

Čirý lak Helacryl pro lehké kovy (Spies Hecker) :
směs OH-funkčních akrylových pryskyřic a organických
rozpouštědel (asi 50 % hmotnostních).

Ke srovnání se použijí prostředky pro zlepšení přilnavosti založené na vodném základu : prostředek pro zlepšení přilnavosti Baydur PU (Rhein Chemie Rheinau, GmbH, Mannheim) :

vodné polyurethanové disperze bez dalších plniv, asi
40 % hmotnostních polyurethanového podílu.

Jako tužidlo se použije tužidlo Percotex 3840 (Spies Hecker), tužidlo neobsahující silikon obsahující asi 26 % hmotnostních organických rozpouštědel a asi 75 % hmotnostních alifatických isokyanátů (příkladně hexamethylen-diisokyanát). Tužidlo se smísí s prostředkem pro zlepšení přilnavosti v poměru 10 : 1 (1 hmotnostní díl tužidla na 10 hmotnostních dílů prostředku pro zlepšení přilnavosti).

Jako polyurethanový elastomer se nanese 1 z dále uvedených dvousložkových polyurethanových pěnových systémů (Ernst Sonderhoff GmbH, Köln), přičemž se obě komponenty A a B směšují vždy přímo při nanášení v dávkovacím zařízení :

Komponenty A	Komponenta B	Směšovací poměr
Fermapor K31-9124	K31-B5	3,5 : 1
Fermapor K31-9299-1	K31-B-RF	6 : 1
Fermapor K31-9260-2	K31-B (normální)	6 : 1

Složení komponenty A :

bi- a vícefunkční
polyetherpolyoly

50 - 95 % hmotnostních

barevné pigmenty	0 - 20 % hmotnostních
zahušťovadla nebo tixotropní prostředky	0,1 - 6 % hmotnostních
voda	0,1 - 6 % hmotnostních
bi- nebo vícefunkční glykoly s krátkým řetězcem	0,1 - 10 % hmotnostních
sekundární a terciární aminové katalyzátory	0,1 - 2 % hmotnostních
cínové katalyzátory	0,01 - 0,5 % hmotnostních
plniva, podle okolností	
funkcionalizovaná	0 - 50 % hmotnostních
další funkční aditiva	0 - 30 % hmotnostních.

Složení komponenty B :

Difenylmethandiisokyanát,	
(MDI), monomer	10 - 95 % hmotnostních
polymry MDI	0 - 50 % hmotnostních
deriváty MDI (prepolymery atd)	0 - 80 % hmotnostních.

P ř í k l a d 1

Z obchodně dodávaného polyoxymethylenového kopolymeru (typy Hostaform^R firmy Ticona GmbH, Keisterbach) se způsobem vstřikového lití vyrobí vzorkové desky. Na ochlazený tvarový díl se bez další předúpravy nanese pomocí dávkovacího zařízení (Ernst Sonderhoff GmbH, Köln) prostředek pro zlepšení přilnavosti obsahující rozpouštědlo. Na tento povlak se po úplném vysušení, to znamená po odpaření rozpouštědla nanese rovněž s použitím dávkovacího zařízení polyurethanový elastomer ve formě provazce. Takto připravené kompaudní těleso se po asi 24 hodinách posuzuje z hlediska soudržnosti. K tomu se manuálně stahuje polyurethanový řetězec a způsob

trhání řetězce se subjektivně posuzuje podle následujících kritérií :

++	kohezní lom
+	převážně kohezní lom asi 30 - 50 % kontaktní plochy kohezní lom
-	adhezní lom, potřebná střední síla k separaci
--	adhezní lom, potřebná malá síla k separaci

Ke srovnání byl povrch vzorkových desek zcela neošetřen, čištěn ethanolem, podroben ošetření korunou nebo ožehnut, případně na něj byl nanesen prostředek pro zlepšení přilnavosti na vodném základě. Nanesení polyurethanového provazce a posouzení chování při separaci se provede jak je výše popsáno. Výsledek šetření přilnavosti je pro rozdílné polyurethanové pěnové systémy shrnut v tabulkách 1a a 1b.

Tabulka 1a : Přilnavost 2-K PU-pěny na polyoxymethylen

Polyurethanový pěnový systém	Fermapor K31- 9124/K31-B5			
	Hostaform 9021	Hostaform 9021 GF20	Hostaform S9063	Hostaform S9064
Neošetřený	--	--	--	--
Čištěný ethanolem	--	--	--	--
Ošetřen korunou	--	-	--	--
Ožehnutý	-	-	+	+
Percotex 449	-	+	+	-

Tabulka 1a : dokončení

Polyurethanový pěnový systém	Fermapor K31- 9124/K31-B5			
Percotex 6013 bez tužidla	o	++	++	++
Percotex 6013 s tužidlem	o	++	++	++
Percotex 7035 bez tužidla	o	++	+	+
Percotex 7035 s tužidlem	o	++	+	+
Helakryl bez tužidla	o	+	o	-
Helakryl s tužidlem	-	+	o	o
Baydur	--	-	--	-

Tabulka 1b : Přilnavost 2-K PU-pěny na polyoxymethylen

Polyuretanový pěnový systém	Fermapor K31-9299/K31-B-RF	
	Hostaform 9021	Hostaform 9021 GF 20
Termoplast		
Neošetřený	--	-
Čištěný ethanolem	--	-
Ošetřen korunou	--	-
Ožehnutý	-	-
Percotex 449	o	+
Percotex 6013 bez tužidla	o	++

Tabulka 1b : dokončení

Polyuretanový pěnový systém	Fermapor K31-9299/K31-B-RF	
Percotex 6013 s tužidlem	o	++
Percotex 7035 bez tužidla	o	+
Percotex 7035 s tužidlem	o	++
Helakryl bez tužidla	o	+
Helakryl s tužidlem	o	++
Baydur	-	-

Pokusy dokládají, že použitím systémů pro zlepšení přilnavosti obsahujících rozpouštědla se může výrazně zlepšit přilnavost polyurethanové pěny na polyacetalu. Při tom je v zásadě nepodstatné, zda se prostředek pro zlepšení přilnavosti použije s přísadou nebo bez přísady tužidla. Obzvláště dobré přilnavosti se dá dosáhnout, jestliže polyacetal obsahuje skelná vlákna (GF 20 = 20 % hmotnostních skelných vláken) nebo dispergovaný termoplastický polyurethan (TPU) (S 9063 nebo S 9064). Použití tužidla k prostředku pro zlepšení přilnavosti závisí na dané kombinaci polyacetalu a polyurethanové pěny.

P ř í k l a d 2

Z obchodně dostupného polybutylentereftalátu (Celanex^R, Ticona GmbH) s 20, případně 30 % hmotnostními podíly skelných vláken se vyrobí vzorkové desky jako v Příkladu 1 a ošetří se prostředkem pro zlepšení přilnavosti obsahující rozpouštědla. Ke srovnání se povrch vzorkových desek neošetří vůbec, vyčistí se ethanolem, podrobí se ošetření korunou nebo se ožehne, případně se nanese prostředek pro zlepšení přilnavosti založený na vodě. Nanášení polyurethanového provazce a posouzení chování při odtrhávání se provádí stejně jak je popsáno výše. Výsledky vyšetřování přilnavosti jsou shrnuty v Tabulce 2.

Tabulka 2 : Přilnavost 2-K PU-pěny na polyester

Polyuretanový pěnový systém	Fermapor K31- 9124/K31-B5		Fermapor K31- 9299-1/K31-B-RF	
	Celanex GF 20 %	Celanex GF 30 %	Celanex GF 20 %	Celanex GF 30 %
Termoplast				
Neošetřený	--	--	-	-
Čištěný ethanolem	--	-	-	-
Ošetřen korunou	--	o	-	-
Ožehnutý	-	o	-	-
Percotex 449	o	+	o	+
Percotex 6013 bez tužidla	+	++	+	+
Percotex 6013 s tužidlem	+	++	+	+
Percotex 7035 bez tužidla	o	+	o	+

Tabulka 2 : dokončení

Polyuretanový pěnový systém	Fermapor K31- 9124/K31-B5		Fermapor K31- 9299-1/K31-B-RF	
	Celanex GF 20 %	Celanex GF 30 %	Celanex GF 20 %	Celanex GF 30 %
Percotex 7035 s tužidlem	o	+	+	+
Helakryl bez tužidla	-	+	o	-
Helakryl s tužidlem	-	o	+	-
Baydur	-	-	-	-

P ř í k l a d 3

Z obchodně dostupného polyfenylensulfidu (Fortron^R, Ticona GmbH) a obchodně dostupného polymeru LCP (kapalně krystalický polyester Vectra^R, Ticona GmbH) se vyrobí vzorkové desky stejné jako v Příkladu 1 a ošetří se prostředkem pro zlepšení přilnavosti obsahující rozpouštědla. Nanášení polyurethanového provazce a posouzení chování při odtrhávání se provádí stejně jak je popsáno výše. Výsledky vyšetřování přilnavosti jsou shrnuty v Tabulce 3.

Tabulka 3 : Přilnavost 2-K PU-pěny na polyfenylensulfid
a polymer LCP

Polyuretanový pěnový systém	Fermapor K31-9299-1/K31-B-RF			
Termoplast	Fortron 1140 L4	Fortron 6165 A4	Vectra E 130	Vectra E 1301
Percotex 6013 bez tužidla	++	++	++	++
Percotex 6013 s tužidlem	++	++	++	++
Percotex 7035 bez tužidla	++	++	++	++
Percotex 7035 s tužidlem	++	++	++	++

P ř í k l a d 4

Z obchodně dostupného polyamidu PA66 a obchodně dostupného polypropylenu (PP) s podílem skelných vláken 40 % hmotnostních (srovnávací příklad) se vyrobí vzorkové desky popsané v Příkladu 1 a ošetří se prostředkem pro zlepšení přilnavosti. Ke srovnání se povrch vzorkových desek neošetří vůbec nebo se ožehne, případně se nanese prostředek pro zlepšení přilnavosti založený na vodě. Nanášení polyurethanového provazce a posouzení chování při odtržení se provádí stejně jak je popsáno výše. Výsledky šetření přilnavosti jsou shrnuty v Tabulce 4.

Tabulka 4 : Přilnavost 2-K PU-pěny na polyamid
a polypropylen

Polyuretanový pěnový systém	Fermapor K31-9260/K31-B (normální)	
	PA66	PP GF 40 %
Termoplast		
Neošetřený	-	--
Ožehnutý	o	++
Percotex 449	+	--
Percotex 6013 bez tužidla	++	--
Percotex 6013 s tužidlem	++	--
Percotex 7035 bez tužidla	++	--
Percotex 7035 s tužidlem	++	--
Helakryl bez tužidla	+	--
Helakryl s tužidlem	+	--
Baydur	-	--

Zatímco u polyamidu je možné rovněž pozorovat výrazné zlepšení přilnavosti použitím prostředku pro zlepšení přilnavosti obsahujícího rozpouštědlo (s přídavkem nebo bez přídavku tužidla, nelze u nepolárního polypropyleny dokonce ani při vysokém podílu skelných vláken zjistit nějaké zlepšení přilnavosti.

Všechny pokusy dokládají, že použití prostředku pro zlepšení přilnavosti založeného na vodě (Baydur) nelze dosáhnout žádného zlepšení přilnavosti.

Příklad použití : skříň-dveřního zámku s těsnicím provazcem : z Hostaformu se způsobem vstřikového lití vyrobí skříň dveřního zámku pro vozidlo, který po obvodu vykazuje hladkou hranu, kterou se dveřní zámek při montáži s tlumicím efektem připevní na dveře vozidla. Na tuto hranu se pomocí dávkovacího zařízení Percotex LA nanese Haft-/Grund 040 (RAL 7035) jako prostředek pro zlepšení přilnavosti. Ještě před úplným vysušením rozpouštědla se druhým dávkovacím zařízením nanese na předem ošetřenou hranu po obvodu formou provazce dvojsložkový polyurethanový pěnový systém Fermapor K31-9124/K 31-B5 v poměru 3,5/1.

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
122 00 PRAHA 2, Hálkova 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby kompaudního tělesa z nejméně jednoho polárního termoplastu a nejméně jednoho polyurethanového elastomeru, přičemž se nejprve formuje tvarový díl z polárního termoplastu, tento se opatří zcela nebo částečně prostředkem pro zlepšení přilnavosti na bázi akrylových pryskyřic nebo polyurethanových pryskyřic obsahujících rozpouštědla, následně se podle potřeby nastříká plošně nebo v pruzích povlak nebo nejméně jeden další tvarový díl z polyurethanových elastomerů, a tak je termoplastický materiál spojen s polyurethanovým elastomerem s pomocí prostředku pro zlepšení přilnavosti.
2. Způsob podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že prostředek pro zlepšení přilnavosti obsahuje dvousložkový lak z akrylové pryskyřice zesilující urethanem a případně funkční pigmenty a/nebo plniva.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polyurethanový elastomer nanese na termoplastický materiál opatřený prostředkem pro zlepšení přilnavosti před tím, než je ukončeno zesílení urethanem a/nebo fyzikální vysušení prostředku pro zlepšení přilnavosti.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se polyurethanový elastomer nanáší ve formě těsnicího manžety způsobem nanesení provazce.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako polární
termoplast se vybere technický termoplast ze skupiny
zahrnující obzvláště polyacetal, polyestery, polyarylsul-
fidy, polykarbonáty, polyftalamidy, polyetherimidy, poly-
etheretherketony, syndiotaktický polystyren, cykloolefinko-
polymery, kapalně krystalické polymery nebo jejich směs nebo
jako předsměs s jednou nebo několika jinými plastickými
hmotami.
6. Způsob podle nároku 5,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako technický
termoplast použije homopolymer polyoxymethylenu, kopolymer
polyoxymethylenu, polybutylentereftalát, polyethylenterefta-
lát, kapalně krystalický polyester nebo polyfenylensulfid.
7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použijí běžně ob-
chodně dodávané polyurethanové elastomery na bázi polyetheru
a difenylmethandiisokyanátu.
8. Kompaudní tělesa z technického termoplastu a podle
volby vypěněného nebo nevypěněného polyurethanového elasto-
meru vyrobitelná některým z výše uvedených způsobů,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že pevnost spoje ov-
livněná prostředkem pro zlepšení přilnavosti mezi termoplas-
tem a polyurethanovým elastomerem činí nejméně $0,3 \text{ N/mm}^2$ pro
nevypěněné polyurethanové elastomery a $0,1$ až 1 N/mm^2 pro
vypěněné polyurethanové elastomery.
9. Kompaudní tělesa podle nároku 8 ve formě tvarového dí-
lu, který je zcela nebo částečně povrstven polyurethanovým
elastomerem.

10. Kompaudní tělesa podle některého z nároků 8 a 9 ve formě tvarového dílu z technického termoplastu, na který je doformován nejméně jeden další tvarový díl z polyurethanového elastomeru.

11. Kompaudní tělesa podle některého z nároků 8 až 10 ve formě uzavřené skříně opatřené těsnicí manžetou.