



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

197 030

(11)

(B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 31 03 78

(21) PV 2059-78

(51) Int. Cl.³ B 29 C 1/04

(40) Zverejnené 31 07 79

(45) Vydané 01 4 82

(75)

Autor vynálezu BIELEK JÁN ing. a

KOPÁL PAVEL ing. CSo., PARTIZÁNSKE

(54) Ochranný prostriedok pre separáciu foriem pri spracovaní reaktívnych polymérov

Vynález sa týka ochranného prostriedku pre separáciu foriem pri spracovaní reaktívnych polymérov, napr. pri výrobe tvarovaných dielcov z polyuretánov, ktoré majú širokú oblasť použitia v obuvníckom priemysle.

Ochranný prostriedok obsahuje 0,01 až 4 hmot. % silikónového polyméru na báze ϵ, ω -dihydroxypolydiorganosiloxánu o viskozite 500 až 1 000 000 mPas, 0,01 až 5 hmot. % katalyzátora tverenia organokovovými soľami karbonových kyselín, 0,2 až 10 hmot. % silikónového oleja s lineárnou štruktúrou o viskozite 10 až 5 000 mPas a 77 až 99,67 hmot. % rozpúšťadla na báze chlorovaných uhľovodíkov, alkylaromátov alebo benzínov.

Vynález sa týka ochranného prostriedku pre separáciu foriem pri spracovaní reaktívnych polymérov, napríklad pri výrobe tvarovaných dielcov z polyuretánov, ktoré majú širokú oblasť použitia v obuvníckom priemysle na výrobu klínov, podrážiek, podrážok, kopyt a pod. Rovnako ich možno použiť pri výrobe dielcov z polyuretánov pre automobilový, nábytkársky a kožiarsky priemysel metódou "in situ".

V posledných rokoch prudko rastie produkcia tzv. reaktívnych polymérov na výrobky presného tvaru, s kompaktným povrchom a ľahčným bunkovým jadrom. Typickými predstaviteľmi týchto polymérov sú polyuretány vyrábané metódou "in situ". Hlavnou výhodou spomínanej technológie je príprava polyuretánových penových hmôt priamo v tvare požadovaného dielca. Odpadá pritom nákladné zariadenie na prípravu vlastného polyméru, jeho pregranulovanie s nadúvadlom a vypnenie do požadovaného tvaru tak, ako to býva pri spracovávaní klasických plastov na ľahčené výrobky.

Vzhľadom k tomu, že základné zložky k príprave takýchto výrobkov sú veľmi reaktívne, chemicky sa viažu na každú látku s aktívnym vodíkom. Preto je potrebné pred naliatím reakčnej zmesi vytvoriť na povrchu formy tenký, inertný film, ktorý by zabránil naviazaniu reakčnej zmesi na povrch formy, bol hydrofóbny a znižoval povrchové napätie medzi formou a výrobkom a tým uľahčoval vyberanie výliskov. Ak sa výrobok ďalej upravuje, napríklad lakovaním, od separačného prostriedku sa požaduje jeho ľahké odstránenie z povrchu predmetu (napr. ponorením do kúpeľa organického rozpúšťadla).

Výber separačných prostriedkov je závislý od zloženia reakčného systému, ktorý napríklad u polyuretánov môže byť polyéterový, polyesterový, nadúvaný chemicky alebo fyzikálne. Tieto prostriedky sú väčšinou roztoky silikónových olejov, silikónových polymérov v ľahko prechavých rozpúšťadlách, alebo roztoky a disperzie voskov, prípadne kombinácie silikónov a voskov.

Ak sa použijú na separáciu iba silikónové oleje, halogénalkány prítomné v reakčnej zmesi rozpúšťajú nimi vytvorený film, a tým sa ich separačný účinok stráca. Silikónový olej, preniknutý do povrchovej vrstvy reakčnej zmesi, zrieduje systém, a tým spomaľuje rýchlosť reakcie na povrchu predmetu.

Ak sa použijú silikónové polyméry, vytvorený ochranný film má podstatne vyššiu viskozitu. Halogénalkány prítomné v reakčnej zmesi ho nerozpustia, ale hydroxylové skupiny, ktorými je makromolekula silikónového polyméru terminovaná, reaguje s izokyanátmi, čo má za následok postupné chemické naviazanie reakčnej zmesi na separačnú vrstvu a rýchle znečisťovanie (zanášanie) foriem. Z týchto dôvodov sa k separácii najčastejšie volia kombinácie silikónových polymérov a olejov. Ich použitie poskytuje relatívne dobré separačné účinky, ale po niekoľkodňovom používaní sa povrch foriem postupne zanáša zreagovanou zmesou separačného prostriedku s polyuretánom. Nareagovaná zmes sa po prerušení výroby odstraňuje rozpúšťaním v tetrahydrofuráne alebo v dimetylformamide.

Podobne obmedzené použitie majú i separačné prostriedky z voskov. Obmedzujúcimi faktormi sú najmä: prítomnosť aktívneho vodíka v reťazci makromolekuly vosku, bod topenia,

187 030

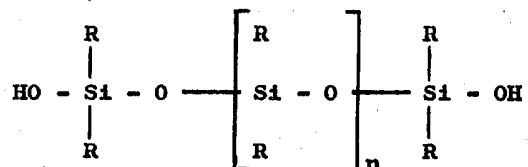
reakčná schopnosť, kryštalizačné vlastnosti a povrchové napätie. Pri nízkom bode topenia vosku dochádza vplyvom reakčného tepla pri reagovaní izokyanátu s polyolmi k jeho roztaženiu a následnému vstrebaniu do hmoty polyuretánu, a tým k strate jeho ochranných vlastností. Vyšší bod topenia vosku má za následok zanášanie foriem pri viacnásobnej aplikácii. Retenčná schopnosť a kryštalizačné vlastnosti vosku sú základnými predpokladmi tvorby a stálosti jeho disperzie pri príprave separačných prostriedkov. Povrchové napätie, ako výsledok kohéznych a adhézných vlastností určuje, či vyberanie výliskov z formy prebieha na hraničnej ploche separačný prostriedok - polyuretán. Výber vhodného vosku, ako základnej zložky, je preto veľmi náročný a účinný separačný prostriedok je možné dosiahnuť len rozsiahlymi a časovo náročnými sériami skúšok.

Ak sa ochranná vrstva na povrchu formy vytvorí zo silikónového kaučuku, siet'ovadla a katalyzátora, výlisky sa pri vyberaní z formy trú o separačnú vrstvu "na sucho", čo sťažuje ich vytahovanie.

Obdobou tohto spôsobu je vytvorenie teflónového filmu na povrchu formy. Takto upravené formy umožňujú vylisovať niekoľko tisíc výliskov bez obnovenia separačnej vrstvy. Nevýhodou tohto spôsobu vytvárania dlhodobého separačného účinku je, že po nastriekaní teflónovej disperzie treba formu zahrievať 20 až 30 minút pri teplote 350 °C. Pri nedostatočnom nastriekaní všetkých miest na forme, alebo poškodení teflónového filmu, je potrebné celý proces opakovať. Okrem toho iné než celokovové formy použitie tohto spôsobu vytvárania ochrannej vrstvy vylučujú.

Uvedené nedostatky sa odstránia vytvorením ochrannej vrstvy z prostriedku podľa vynálezu, ktorý má nasledovné zloženie: 0,01 až 4 hmotnostné percentá siet'ovadla pre silikónové polyméry zo skupiny látok, ako sú polyalkoxysiloxany s počtom uhlíkov v alkyle 1 až 6, látky na báze dekaetoxytetrasiloxanu alebo na báze polymetylhydrosiloxanov lineárnych alebo cyklických, 0,01 až 4 hmotnostné percentá silikónového polyméru na báze ω -dihydroxypolydiorganosiloxanu o viskozite od 500 do 1 000 000 mPa.s, 0,01 až 5 hmotnostných percent katalyzátora siet'ovania, ktorými sú organokovové soli karbonových kyselín kovov najvhodnejšie cínu, olova, kobaltu, alebo zinku, 0,2 až 10 hmotnostných percent silikónového oleja s lineárnou štruktúrou o viskozite od 10 do 5 000 mPa.s. Pre jednoduché nanášanie na povrch členitých foriem sa uvedená zmes rozpustí v 99,67 až 77 hmotnostných percent benzínu, prípadne chlorovaných uhľovodíkov alebo v toluéne.

Po nanesení tejto zmesi na povrch vyhriatej formy, najčastejšie striekaním, dôjde k odpareniu rozpúšťadiel a ω -dihydroxypolydiorganosiloxan nasledovnej štruktúry

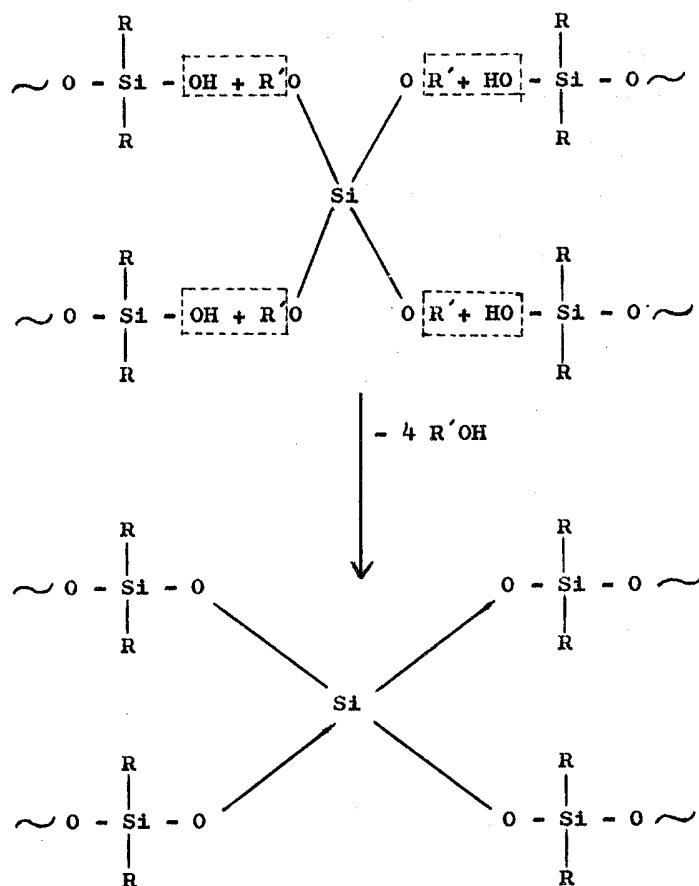


$n = 500$ až $1\,000\,000$

R = aryl, alkyl s počtom uhlíkov 1 až 4

začne reagovať so sieťovadlom. Ako sieťujúca zložka sa používajú polyalkoxysiloxany, ktorých alkyly majú menej než 6 atómov uhlíka. Do tejto skupiny patrí tiež etylsilikát 40, ktorý je vzhľadom ku svojej dobrej stabilite, ľahkej dostupnosti, nízkej cene najpoužívanejším sieťovadlom. Chemické zloženie etylsilikátu 40 zodpovedá vzorcu dekaetoxytetrasiloxanu. Druhú najdôležitejšiu skupinu sieťovadiel tvoria polymetylhydrosiloxany lineárne, alebo cyklické, prípadne iné zmesi. Sieťovadlá tejto skupiny sú veľmi účinné a sú vhodné predovšetkým v tých prípadoch, kde je potrebné, aby vulkanizácia prebehla v čo najkratšom čase.

Vhodnými katalyzátormi sú kovové, alebo organokovové soli karbónových kyselín celého radu kovov, najvýhodnejšie však oínu, olova, kobaltu, alebo zinku. Mechanizmus vytvorenia priestorovej siete možno obeone znázorniť nasledovnou schémou:



Účinok vynálezu spočíva v kombinácii nasledujúcich vlastností: katalyzátory urýchľujúce reakciu sieťovania $\int_0^\infty$ -dihydroxypolydiorganosiloxan pôsobia tiež ako rapídne katalyzátory na reakciu izokyanátov a polyolov v povrchovej vrstve predmetu. Tým dochádza k urýchlenému končeniu reakcie, teda k strate lepivosti povrchu polyuretánu, umožňujú tak ľahšie vyberanie výliskov z formy. Silikónový olej, ktorý je jednou zo zložiek separačného prostriedku, pôsobí ako lubrifikačná vrstva pri trení povrchov polyuretán - forma v štádiu vyberania výliskov. Silikónový olej pôsobí ďalej ako značko-

197 030

vadlo a napučiavadlo siete v procese tvorby ochrannnej vrstvy. Optimálna hustota siete zabráňuje vstrebávaniu tejto vrstvy do polyuretánu, avšak umožňuje jej rozpustenie v organických rozpúšťadlách v prípadoch, keď sa požaduje následné farbenie a lakovanie vyrobeného dielca. Vyššie spomínaný silikónový olej zostane aj po umytí v organických rozpúšťadlách v nepatrnom množstve v povrchovej vrstve dielca a pôsobí pri jeho farbení a lakovaní ako povrchovoaktívna látka, čím sa dosiahne rovnomerné vyfarbenie a nalakovanie dielca. Rýchla strata lepidlosti povrchu polyuretánu a jeho rýchle doreagovanie uľahčuje vyberanie dielca z formy a dovoľuje skrátiť technologické časy odformovania dielcov, čím sa dosiahne vyššia produktivita.

Príklady prevedenia:

Príklad 1

V 90 hmotnostných percent benzínu s destilačným rozmedzím 60 až 80 °C sa rozpustí 0,02 hmotnostného percenta etylsilikátu 40, 0,03 hmotnostného percenta silikónového polyméru o viskozite 1000 mPas, 3 hmotnostné percentá diizobutylcínkacaponátu a 6,95 hmotnostného percenta silikónového oleja o viskozite 500 mPas. Zmes sa zhomogenizuje miešaním a striekaním sa nanesie na povrch foriem vyhriatych na teplotu 40 až 60 °C. Potom sa do formy naleje zhomogenizovaná polyuretánová zmes, uzavrie sa a 3 min. je dutina formy vyplnená reakčnou zmesou, ktorá je zreagovaná na povrchu tak, že je možné výrobok odformovať.

Príklad 2

Pre polyéterové polyuretánové systémy napeňované fyzikálne, možno k vytvoreniu ochranného povrchu s výhodou použiť zmes nasledovného zloženia: v 82 hmotnostných percentách trichlóretylénu sa rozpustí 3,5 hmotnostného percenta tetrahydrofurfurylsilikátu, 0,5 hmotnostného percenta silikónového polyméru o viskozite 5000 mPas, 5 hmotnostných percent di-n-butylocínkacaponátu a 9 hmotnostných percent silikónového oleja o viskozite 200 mPa.s. Po zhomogenizovaní tejto zmesi sa do nej za miešania tenkým prúdom naleje 15 hmotnostných percent roztaveného vosku o číslе kyslosti 50, vzhľadom k hmotnosti základnej zmesi. Vytvorená zmes sa nanesie na povrch vyhriatej formy minimálne 30 sekúnd pred naliatím reakčnej zmesi. Po 3,5 min. je možné výrobok odformovať.

Príklad 3

Pre vytváranie ochrannej vrstvy na formách pri výrobe tvrdej polyuretánovej zmesi sa používa nasledovné zloženie separačného prostriedku:

96 hmotnostných percent zmesi benzínu s destilačným rozmedzím 60 až 80 °C a trichlóretylénu v pomere 1 : 1,

0,03 hmotnostného percenta lineárneho polymetylhydrosiloxanu o viskozite 500 mPa.s,
0,05 hmotnostného percenta silikónového polyméru o viskozite 500 000 mPa.s,
0,20 hmotnostného percenta di-n-butyloindilaurátu,
3,72 hmotnostného percenta silikónového oleja o viskozite 500 mPa.s.

Po zhomogenizovaní sa zmes nanáša striekaním na povrch foriem, ktorých teplota je 40 až 60 °C. Povrchová vrstva je zreagovaná za 3 minúty. Po uplynutí tejto doby je možné výlisok odformovať.

Vyššie uvedené separačné prostriedky je možné použiť na ochranu lisovacích foriem pri spracovávaní iných reaktívnych polymérov, ako sú napr. epoxidové živice, fenol-formaldehydové, melamínové alebo polyesterové živice.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Ochranný prostriedok pre separáciu foriem pri spracovaní reaktívnych polymérov, vyznačujúci sa tým, že obsahuje 0,01 až 4 hmotnostné percentá siet'ovadla pre silikónové polyméry, 0,01 až 4 hmotnostné percentá silikónového polyméru na báze ω -dihydroxy-polydiorganosiloxanu o viskozite od 500 do 1 000 000 mPa.s, 0,01 až 5 hmotnostných percent katalyzátora siet'ovania tvoreného organokovovými soľami karbonových kyselín kovov najvýhodnejšie cínu, olova, kobaltu alebo zinku, 0,2 až 10 hmotnostných percent silikónového oleja s lineárnou štruktúrou o viskozite od 10 do 5 000 mPa.s a 99,67 až 77 hmotnostných percent rozpúšťadla na báze ohlorkovaných uhl'ovodíkov, alkylaromátov alebo benzínov.

2. Ochranný prostriedok podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že siet'ovadlo pre silikónové polyméry je zo skupiny látok, ako sú polyalkoxysiloxany, kde počet uhlíkov v alkyle je 1 až 6, látky na báze dekaetoxytetrasiloxanu, látky na báze polymetylhydrosiloxanov lineárnych alebo cyklických.

3. Ochranný prostriedok pre separáciu foriem podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že obsahuje navyše 0,1 až 20 hmotnostných percent vosku o číisle kyslosti 0,1 až 60, vo vzťahu k hmotnosti základnej zmesi.