



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 198 727

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 04 78
(21) PV 2428-78

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 L 75/04

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 15 04 82

(75)

Autor vynálezu

KLOUBEC LUDVÍK,
ČECH JAROSLAV, GOTTWALDOV,
KOPÁL PAVEL ing.CSc.,
ŠULC ŠTEFAN ing.CSc. a
TURČÁNY JOZEF ing., PARTIZÁNSKE

(54) Spôsob stabilizácie mikrobunečnej štruktúry polyuretánových pien v dobe ich prípravy

1

Predmetný vynález rieši spôsob stabilizácie mikrobunečnej štruktúry polyuretánových pien v dobe ich prípravy za použitia vazelinových olejov. Celkom konkrétne sa zameriava na nové druhy stabilizátorov bunečnej štruktúry polyuretánových integrálnych pien.

V posledných rokoch našla v priemysle široké uplatnenie integrálna polyuretánová pena, ktorá kompaktnosťou vonkajšej vrstvy rozšírila aplikačné možnosti tradičného využitia polyuretánových pien. Integrálna pena zvyšuje životnosť polyuretánových pien, zlepšuje ich mechanické vlastnosti a pri výrobe znižuje počet výrobných operácií, pričom sa hneď dosahuje požadovaný finálny tvar výrobku.

Ako je dobre známe, technológia výroby polyuretánových integrálnych pien spočíva v presnom zmiešaní dvoch prúdov tekutín a v naliatí zhomogenizovanej zmesi do dutiny vyhriatej formy. Jeden z reakčných prúdov je označovaný ako izokyanátový a pozostáva buď z chemicky čistého diizokyanátu, alebo zo zmesi polyolov s nadbytkom diizokyanátu s určitým množstvom voľných izokyanátových skupín. Druhý reakčný prúd je označovaný ako tzv. polyelová zložka, ktorá pozostáva z polyésterpolyolu, prípadne polyéterpolyolu molekuly hmotnosti 1 až $4 \cdot 10^3$, z nízkomolekulárneho diolu, nadúvadiel, katalyzátorov a stabilizátora peny.

A práve zloženie stabilizátorov peny, ich dózovanie do reakčnej zmesi, ako i ich koncentrácia, majú významnú úlohu pri zaisťovaní náležitej stabilizácie buniek plynu

v priebehu výroby polyuretánovej peny.

Medzi radou povrchove aktívnych látok uvádzaných v patentovej literatúre ako látky regulujúce veľkosť buniek a ich stabilizáciu pri výrobe ľahčených polyuretánov sú kopoly-méry na báze silikózov a propylenoxidu, prípadne etylenoxidu, adukty nonylfenolu a etylen-oxidu, alkoxilany, polysilylfosfáty, polydimetylsiloxany a blokové kopolyméry polydimetyl-siloxanu. Teda všetko produkty náročnej chemickej syntézy, ktoré sú drahé a nepriaznivo vplyvajú na výsledné ekonomické relácie výrobných procesov.

V niektorých literárnych prameňoch je aj popísané všeobecné použitie parafínových olejov ako stabilizátorov polyuretánových pien. Tieto oleje nie sú schopné vyhovovať do polyuretánových zmesí s vysokou odolnosťou proti mechanickému namáhaniu za nízkych te-plot, rádovo do -20°C , čo je práve potrebné pre podošvové obuvnícke dielce. Pre tieto účely vyhovujú oleje s vysokým obsahom nafténických uhľovodíkov, ktorých použitie popísa-né v literatúre nie je, s fyzikálnymi vlastnosťami, uvedenými v popise vynálezu, ktoré sú rozhodujúce pre dosiahnutie technického účinku spôsobom podľa vynálezu.

Stabilizátory polyuretánových pien majú zmáčacie a emulgačné vlastnosti. Ich úloha spočíva predovšetkým v znížení povrchového napätia roztoku. Ak sa pridávajú v množstve pod určitú kritickú hranicu, tvoria sa veľmi nestabilné bunky, ktoré postupne splývajú, následne nastanie var a príprava peny zlyhá. Pri použití stabilizátora v množstve nad hornú hranicu dosiahne pena požadovanú výšku a potom usedá. Vysvetľuje sa to tvorbou veľmi drobných buniek, ktorých steny sú tenké a majú malú pevnosť, ktorá nestačí na zacho-vanie tvaru, keď sa začne plyn ochladzovať.

Nevýhodou uvedených stabilizátorov je ich slabý emulgačný účinok, ktorý sa prejaví najmä pri dlhších dobách iniciácie. Zamiešaná zmes izokyanátu a polyolovej zložky má sklon k separácii zložiek. Tento jav sa pozoruje najmä u zmesí, ktorých doba začiatku vypeňovania je viac ako 45 sekúnd.

Spomínané nedostatky sa odstraňujú, ak sa ako stabilizácia mikrobunečnej štruktúry polyuretánových pien v dobe ich prípravy uskutočňuje spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sa do polyuretánovej zmesi vpraví hlboko rafinované minerál-ne oleje pripravené viacnásobnou kyselinovou rafináciou olejového destilátu s obsahom aromarického a parafinického, no prevažne nafténického uhlika v množstve 0,1 až 1,5 hmotnostných dielov vazelinových olejov na 100 hmotnostných dielov polyuretánovej peny.

Technický účinok spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že sa dosiahne rovnomernej distribúcie veľkosti plynových buniek. Vzniklá polyuretánová pena je jemná a rovnomerná. Ani pri vyššom rozsahu dávkovania sa nezáíska pena hrubá a pruhovitá. Jemnosť peny nazna-čuje, že vazelinový olej prevažne s nafténickými uhľovodíkmi má výbornú schopnosť nukleá-cie bublín, že znižovaním povrchového napätia prebieha dostatočne rýchlo. Rovnomernosť peny zas nasvedčuje dobrej emulgačnej schopnosti vazelinového oleja pre polyoly a izo-kyanáty. Táto emulgačná schopnosť je výborná i u "pomalých" reakčných zmesí, v ktorých štartovací čas je vyšší ako 45 s. K uvedeným výhodám je potrebné pripočítať nenáročnú prípravu vazelinových olejov oproti zložitým syntézam doteraz používaných stabilizátorov

zo skupiny kopolymérov silikónov a propylenoxidu.

V procese výroby začína tvorba uretánovej peny vzájomným miešaním niekoľkých reakčných látok, ktoré bývajú často vzájemne nerozpustné. Miešanie je doprevádzané nukleáciou plynových bublín, na čo bezprostredne naväzuje iniciácia radu zložitých chemických reakcií. Vlastné vypeňovanie začína vtedy, keď plyn vystupuje z roztoku a vytvára nespojité bunky. Energia potrebná pre vytvorenie novej medzifázy plynu a kvapalnej látky je priamo úmerná povrchovému napätiu a celkovej ploche medzifázy.

Vazelínové oleje vykazujú okrem toho tiež povrchovú aktivitu, vyvolávajú nukleácie znižovaním povrchového napätia a pritom zaisťujú stabilizáciu buniek peny. Vazelínový olej ako povrchove aktívna látka býva v tomto smere najúčinnnejšia, ak je priamo pridávaná do zmesi polyolovej komponenty. Zloženie vazelínového oleja zabezpečuje zníženie povrchového napätia behom zlomku sekundy, bezprostredne ako sa komponenty zamiešajú, čo je zvlášť potrebné u tzv. "ultrarýchlych" zmesí, ktoré sa využívajú najmä pri výrobe tvarovaných polyuretánových výrobkov metódou "in situ", nakoľko sa použitím zvýšenej úrovne katalyzátorov vzniká všetok plyn, alebo jeho prevážna časť, hneď v prvých niekoľkých sekundách vypeňovacieho cyklu. Akonáhle dojde k vytvoreniu bublín v polyuretánovom penovom systéme, musí sa previesť ich stabilizácia, kým bunečná štruktúra nedosiahne dostatočnej pevnosti v dôsledku polymerácie. Medzi nukleáciou bublín a želatináciou polyméru sa hmota kontinuálne expanduje a jednotlivé bubliny musia odolávať značnému namáhaniu v strihu pri výrobe tvarovaných výliskov v uzavretých formách, keď reakčná zmes prekonáva veľkú dráhu pri vypeňovaní dutiny formy.

Hoci všetko, čo bolo povedané, má v podstate obecnú platnosť pre všetky známe stabilizátory polyuretánových pien, uplatňuje sa najmä na týchto úsekoch výrazným spôsobom veľmi dobrá schopnosť vazelínových olejov s vysokým obsahom nafténických uhľovodíkov, použiteľných spôsobom podľa vynálezu k stabilizácii ľahčených hmôt. Chemické zloženie týchto vazelínových olejov zabezpečuje dobrú povrchovú pružnosť i plasticitu vznikajúcej penovej polyuretánovej masy.

Vazelínové oleje s prevažným podielom nafténických uhľovodíkov pre použitie vo funkcii stabilizátorov mikrobunečnej štruktúry polyuretánových pien v dobe ich prípravy spôsobom podľa vynálezu, sú väčšinou bezfarebné a bezzápachové, hlboko rafinované minerálne oleje, vyrobené viacnásobnou kyselinovou rafináciou olejového destilátu. Sú to teda produkty chemického spracovania ropy, v ktorých sa vyskytuje uhlík v aromatickej a parafinickej, no najmä v nafténickej chemickej väzbe. Pre použitie spôsobom podľa vynálezu sa u vazelínových olejov vyžadujú nasledujúce fyzikálne vlastnosti:

Hustota /20 °C/	0,870 až 0,880
Kinematická viskozita/	
20 °C, cSt	22 až 49
Bod vzplanutia v otvorenom	
kelímku, °C	130 až 140

Číslo kyslosti

mg KOH/g

0 až max. 0,03

Popol, %

max. 0,003 až 0,01

Ich množstvo vo vzťahu na 100 hmotnostných dielov polyuretánovej zmesi je 0,1 až 1,5 hmotnostných dielov, čo zaručuje optimálne účinky spôsobu podľa vynálezu. Pri zvyšovaní podielu vazelínových olejov v polyuretánovej zmesi nad hodnotu 1,5 hmotnostných dielov sa ich nukleačné účinky viac nezvyšujú, i keď zvýšené dávkovanie, ku ktorému by mohlo dôjsť napríklad v dôsledku poruchy dávkovacieho zariadenia, nemá vplyv na zhoršenie fyzikálne-mechanických vlastností finálnych výrobkov.

V nasledujúcom popise bude použité vazelínových olejov ako stabilizátora mikrobunečnej štruktúry polyuretánových pien spôsobom podľa vynálezu bližšie osvetlené niekoľkými príkladmi prevedenia.

Príklad 1

Bola pripravená polyuretánová pena s mikrobunečnou štruktúrou zo zložiek:

Difenylmetandiizokyanát modifikovaný polyésteralkoholom	
o mol. hmotnosti 2000 tak, že obsahuje 18 % voľných -NCO skupín	50 hm. d.
Lineárny polyéster pripravený z kyseliny adipovej s butandiolu	
o mol. hmotnosti 2000	41,069 hm. d.
Butandiol	8,5 hm. d.
Trietylendiamín kryštalický	0,23 hm. d.
Vazelínový olej x/	0,1 hm. d.
Voda	0,20 hm. d.
Dibutylcínlaurát	0,008 hm. d.

Podľa uvedenej receptúry sa pripraví najskor modifikovaný difenylmetandiizokyanát, ktorý sa nechá zreagovať s ostatnými zložkami receptúry. Získa sa tak polyuretánový materiál s mikrobunečnou štruktúrou, ktorý pri mernej hmotnosti 600 kg/m³ má nasledovné fyzikálne-mechanické vlastnosti.

Pevnosť v ťahu	6,9 MPa
Modul 100	2,17 MPa
Tažnosť	470 %
Pevnosť v ďalšom trhaní	19,5 N/mm
Tvrdosť	65°ShA

Príklad 2

Podobne ako v príklade 1 sa postupuje z použitím zložiek:

Difenylmetandiizokyanát modifikovaný polyésteralkoholom	
o mol. hmotnosti 2000 tak, že obsahuje 15,4 % voľných -NCO skupín	50 hm. d.

Butandiol	7,4 hm. d.
Trichlórfluórmetan	3,7 hm. d.
Vazelínový olej x/	0,5 hm. d.
Roztok trietyléndiamínu v dipropylenglykole, 33 %-ný	0,3 hm. d.
Dibutylcínidilaurát	0,25 hm. d.

Podľa vyššie uvedenej receptúry sa najprv pripraví modifikovaný difenylmetandiizokyanát s obsahom 15,4 % voľných -NCO skupín. Tento predstavuje jeden reakčný prúd. Druhý prúd pozostáva zo zmesi ostatných zložiek receptúry.

Zreagovaním týchto dvoch zmesí sa získa polyuretánový mikrobunečný materiál, ktorý pri hmotnosti 600 kg/m³ má nasledovné fyzikálne-mechanické vlastnosti:

Pevnosť v tahu	5,50 MPa
Pevnosť v ďalšom trhaní	15,50 N/mm
Tažnosť	430 %
Tvrdosť	68° Sh A

Příklad 3

Odpovedá čo do množstva zložiek a ich podielov v hmotnostných dieloch príkladu 1 s tým rozdielom, že obsah polyéteralkoholu molekulovej hmotnosti 4000, pripraveného z propylénoxidu, odpovedá 31,35 hmotnostným dielom a obsah vazelínového oleja s prevažným podielom nafténických uhľovodíkov odpovedá 1,5 hmotnostným dielom. Fyzikálne-mechanické hodnoty finálneho výrobku z mikrobunečnej polyuretánovej peny zostávajú rovnaké ako u mikrobunečnej štruktúry polyuretánovej zmesi v príklade 2.

x/ Produkt chemického spracovania ropy, v ktorom sa nachádza uhlík v aromatickej parafinovej, ale v prevládajúcom podieli v nafténickej chemickej väzbe s hustotou 0,870 až 0,880/20 °C a s bodom vzplanutia 130 až 140 °C v otvorenom kelímku.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob stabilizácie mikrobunečnej štruktúry polyuretánových pien v dobe ich prípravy za použitia vazelínových olejov, vyznačujúcu sa tým, že sa do polyuretánovej zmesi vpraví hlboko rafinované minerálne oleje pripravené viacnásobnou kyselinovou rafináciou olejového destilátu s obsahom aromatického a parafinického, no prevažne nafténického uhlíka v množstve 0,1 až 1,5 hmotnostných dielov vazelínových olejov na 100 hmotnostných dielov polyuretánovej peny.