



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

247016
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
A 43 D 25/00

(22) Prihlášené 21 02 85
(21) (PV 1237-85)

(40) Zverejnené 17 04 86

(45) Vydané 15 01 88

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Polyolový komponent pre spojenie polyuretánovej podošvy so zvrškom

1

2

Riešenie sa týka obuvníckeho priemyslu, najmä výroby polyuretánových podošiev.

Riešenie popisuje zloženie receptúry pre výrobu polyuretánovej medzipodošvy priamym napeňovaním na zvršok.

Jeho podstatou je polyolová zložka pre výrobu materiálu zabezpečujúceho spojenie polyuretánovej podošvy so zvrškom, obsahujúca stabilizátor peny na báze kopolyméru etylénoxidu a propylénoxidu a amínový sľefujúci katalyzátor.

Riešenie možno okrem obuvníctva využiť v plastikárskom priemysle pri výrobe polyuretánových plien.

Vynález sa týka výroby obuvi s polyuretánovou podošvou technológiou priameho napeňovania. Celkom konkrétne rieši polyolový komponent pre spojenie podošvy so zvrškom.

Technológia priameho napeňovania polyuretánov na zvršok reprezentuje jednu z najnovších technológií výroby obuvi. Technický je tento výrobný spôsob riešený tak, že najprv sa vyrobí nášlapová časť podošvy z polyolového a izokyanátového komponentu. Víko formy sa vymení za obuvnícky zvršok a do priestoru medzi podošvou a zvrškom sa nastrekne polyuretán, ktorý súčasne vytvorí obsádzku obuvi. Kým od nášlapovej časti polyuretánovej podošvy sa vyžaduje vysoká odolnosť proti odieraniu, medzipodošva má byť flexibilná, nízkej mernej hmotnosti a dobrých tepelnoizolačných vlastností. Tieto technické požiadavky si vynútili samostatné formulácie receptúr pre podošvu a medzipodošvu.

Pre izokyanátový predpolymér a polyolový komponent sú charakteristické dve reakcie. Obe musia byť zosúladené tak, aby vplyvom katalyzátorov reagovali, časovo následne izokyanát — voda tzv. reakcia nadúvania a potom izokyanát — polyol tzv. reakcia gélovania.

Vyváženosť oboch týchto reakcií má veľký význam, pretože príliš rýchla reakcia napeňovania vedie ku kolapsu peny, príliš včasná gelovacia reakcia spôsobuje uzavretosť pórov a tým malé napnenie materiálu.

Priebeh reakcie je regulovaný, ako základnými surovinami izokyanátom, polyolom, nízkomolekulárnym diolom, tak aj pomocnými prostriedkami ako sú stabilizátory a katalyzátory. Katalyticky nezosúladený systém neumožňuje dosiahnuť krátke formovacie časy a tým sa znižuje produktivita výroby. Najčastejšie používaným katalyzátorom je terciárny amín. Často sa však kombinuje s organickými zlúčeninami kovu, pričom je využívaný ich synergický účinok. Z technologického hľadiska je nutné dosiahnuť nielen želané časy formovania výlisku, ale najmä lineárny profil stúpania peny. Dosiahnuť rovnomerný profil stúpania je ťažké, pretože počas fázy stúpania sa značne zvýši teplota v pene a reakčná rýchlosť napriek znižujúcej sa koncentrácii reakčných zložiek stúpa. K tomu prispieva aj autokatalytický účinok tvoriacich sa močovín a uretánových väzieb.

Vysoká rýchlosť stúpania peny v konečnej fáze penenia vedie k vysokým silám trenia a k tvorbe trhlín na povrchu výrobku.

Účinok katalyzátorov je potrebné zosúladiť s pochodom vytvárania peny a jej stabilizácie. Podstatná úloha stabilizátora sa uplatňuje na vnútorných hraničných plochách speňujúcej sa tekutiny. Ako už bolo vyššie poukázané, reakcia izokyanát po-

lyol prebieha oneskorene a v skutočnosti sa uskutočňuje až na konci fázy stúpania peny. Reakcia voda — izokyanát, ktorá prevažuje počas fázy stúpania peny vedie napokon k polymočovine. Vznikajúce močovínové medzistupne sú u vznikajúcej tekutej polyuretánovej hmote nerozpustné a vyzrážajú sa pomerne spontánne ako mikrodisperzná pevná fáza. Vyzrážaním asociovanej močoviny sa značne znižuje stabilita stúpajúcej peny a spravidla dochádza k jej zrúteniu. Preto sa do receptúr na výrobu polyuretánových pien pridáva stabilizátor peny. Technická literatúra doporučuje k tomuto účelu používať kopolyméry na báze silikónov. Sú to produkty náročnej chemickej syntézy, ktoré sú drahé a nepriaznivo vplyvajú na výsledné ekonomické relácie výrobných procesov. Čs. autorské osvedčenie 198 727 popisuje spôsob stabilizácie mikrobunečnej štruktúry polyuretánových pien v dobe ich prípravy použitím vazelinových olejov.

Všeobecne 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 nastane 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. Táto nestačí na zachovanie tvaru, keď sa začne plyn ochladzovať.

Na odstránenie vyššie popísaných nedostatkov slúži polyolový komponent pre spojenie polyuretánovej podošvy so zvrškom pozostávajúci z lineárneho polyesterpolyolu, rozvetveného polyesterpolyolu, nízkomolekulárneho diolu a trietyléndiamínu podľa vynálezu charakteristicky tým, že na 100 hmotnostných dielov obsahuje prídavok 0,1 až 5 hmotnostných dielov organickej zlúčeniny s terciárnym dusíkom a tromi aktívnymi vodíkmi a 0,1 až 5 hmotnostných dielov kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom hydroxylového čísla 30—60 mg KOH/g.

Táto zmes pridaná do polyolového komponentu podľa vynálezu zabezpečí najmä technológiou žiadaný lineárny profil stúpania peny. Reakcia penenia je exotermická a napriek znižujúcej sa koncentrácii reagujúcich látok značne sa zvyšuje teplota reagujúceho média. Amínový katalyzátor s aktívnymi vodíkmi sa však zabudováva do vznikajúcej makromolekuly a tým sa jeho katalytický účinok postupne stráca.

Linearizovaním rýchlosti stúpania peny nedochádza k vysokým silám trenia na rozhraní rastúca pena — forma a k tvorbe trhlín na povrchu výrobku.

Veľmi dobrý stabilizačný účinok na vznik-

kajúcu polyuretánovú penu má kopolymér etylénoxidu s propylénoxidom. Pôsobí najmä proti destabilizačnému účinku vyzrážajúcej sa močoviny. Účinkom tohto kopolyméru nastáva integrácia nerozpustnej močoviny do penovej tekutiny vznikajúceho polyuretánu a to fyzikálnym naviazaním hydrofilných etylénoxidových segmentov stabilizátora na polárne skupiny polymočovín. Synergiu stabilizačného účinku kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom možno pozorovať za použitia trietanolamínu.

V nasledujúcom popise bude použitie kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom, ako stabilizátora mikrobunečnej štruktúry a etanolamínov ako katalyzátorov s dočasným účinkom, spôsobom podľa vynálezu bližšie osvetlené, niektorými príkladmi prevedenia.

Príklad 1

a) Predpolymér — izokyanátová zložka sa pripraví zmiešaním 100 h. d. roztaveného 4,4'-difenylmetán diizokyanátu so 75 h. d. 80 °C teplého lineárneho polyesteru charakterizovaného mol. hmotnosťou 2 000 a hydroxylovým číslom 56 mg KOH/g. Po zreagovaní v priebehu dvoch hodín sa získa predpolymér s obsahom 17 % voľných NCO skupín.

b) Polyolová zložka sa pripraví zhomogenizovaním:

76,50 h. d. lineárneho polyesteru s mol. hmotnosťou 2 000
13,50 h. d. čiastočne rozvetveného polyesteru s hydroxylovým číslom 50 mg KOH/g
7,00 h. d. monoetylenglykolu
0,50 h. d. trietyléndiamínu
0,35 h. d. trietanolamínu
0,55 h. d. kopolyméru etylénoxidu a propylénoxidu s hydroxylovým číslom 47 mg KOH/g
0,40 h. d. destilovanej vody
0,50 h. d. UV stabilizátora indolového typu
0,70 h. d. antioxidant 2,6 terc. butyl p. krezol.

Polyolový komponent je charakterizovaný hydroxylovým číslom 205 mg KOH/g a obsahom vody 0,47 %.

c) Po zhomogenizovaní oboch zložiek v pomere 90 : 100 v prospech polyolovej zložky získame pružnú polyuretánovú penu s veľmi krátkymi odformovacími časmi do 3 minút s nasledovnými fyz. mechanickými vlastnosťami.

merná hmotnosť [kg . m⁻³] 430

tvrdosť [ShA]	48—55
pevnosť v ťahu [MPa]	min. 5
ťažnosť [%]	min. 400
štruktúrna pevnosť [kNm ⁻¹]	min. 8
merná hmotnosť voľne vypenenej peny [kg . m ⁻³]	230

Príklad 2

a) Izokyanátová zložka sa pripraví zmiešaním 100 h. d. roztaveného 4,4'-difenylmetán diizokyanátu so 60 h. d. lineárneho polyesteru charakterizovaného molekulovou hmotnosťou 2 000 a hydroxylovým číslom 56 mg KOH/g.

Zreagovaný predpolymér má 19 % voľných izokyanátových skupín.

b) Polyolová zložka sa pripraví zhomogenizovaním:

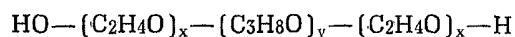
100 h. d. lineárneho polyesteru s molekulovou hmotnosťou 2 000
6,3 h. d. monoetylenglykolu
1,2 h. d. trietanolamínu
0,7 h. d. trietyléndiamínu
0,8 h. d. stabilizátora peny na báze zmesného kopolyméru etylénoxidu a propylénoxidu s hydroxylovým číslom 35 mg KOH na gram
0,6 h. d. destilovanej vody
3,0 h. d. bielej stabilizovanej pasty pripravenej z lineárneho polyesteru UV stabilizátora, antioxidantu a kyslíčnika titaničitého.

Polyolová zložka je charakterizovaná hydroxylovým číslom 195 mg KOH/g a obsahom vody 0,43 %.

c) Po zamiešaní oboch zložiek podľa zákonov stechiometrie má pripravené skúšobná platnička nasledovné fyzikálno-mechanické vlastnosti:

merná hmotnosť [kg . m ⁻³]	450
tvrdosť [ShA]	45—55
pevnosť v ťahu [MPa]	min. 5,5
ťažnosť [%]	min. 375
štruktúrna pevnosť [kNm ⁻¹]	min. 10
merná hmotnosť voľne vypenenej peny [kg . m ⁻³]	250

Ako organické zlúčeniny s terciárnym dusíkom a tromi aktívnymi vodíkmi možno použiť trietanolamín, alebo dietanolamín. Neionový tenzid vyrobený na báze propylénoxidu a etylénoxidu, použitý ako stabilizátor má všeobecný vzorec



PREDMET VYNÁLEZU

Polyolový komponent pre spojenie polyuretánovej podošvy so zvrškom pozostávajúci z lineárneho polyester polyolu, rozvetveného polyesterpolyolu, nízkomolekulárneho diolu a trietyléndiamínu vyznačujúci sa tým, že na 100 hmotnostných dielov obsa-

huje prídavok 0,1 až 5 hmotnostných dielov organickej zlúčeniny s terciárnym dusíkom a tromi aktívnymi vodíkmi a 0,1 až 5 hmotnostných dielov kopolyméru etylénoxidu s propylénoxidom s hydroxylovým číslom 30 až 60 mg KOH/g.