



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 09 10 78

(21) PV 6526 - 78

(40) Zverejnené 17 09 79

(45) Vydané 01 8 82

198 931

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 J 9/16

(75)
Autor vynálezu KOPÁL PAVEL ing. CSc., TURČÁNY JOZEF ing., BEHULA FRANTIŠEK ing., PARTIZÁNSKE

(54) Spôsob výroby dielcov z modifikovanej tvrdej polyuretánovej peny

1

Predmetný vynález rieši problém výroby obuvníckych tvarovaných dielcov zo špeciálne modifikovanej tvrdej polyuretánovej peny. Celkom konkrétne sa zameriava na spôsob výroby obuvníckych kopyt, klinov, skeletov a podpätkov.

Obuvnícke kopytá sa doteraz vyrábajú v prevažnej miere z dreva a čiastočne opracovaním predliskov z plastických hmôt. Teražšie drevené kopytá spôsobujú radu ťažkostí a súčasným požiadavkám modernej mechanizovanej výroby budú vyhovovať stále menej.

Nesplňajú už požiadavky výroby na stálosť tvaru, životnosť a fyzikálne mechanické hodnoty. Kopytá z termoplastických materiálov sa vyrábajú z predtvarovaných dielcov mechanickým opracovaním na presné kopyto. Ich nevýhodou je vysoká merná hmotnosť a značné množstvo odpadu, vznikajúceho pri opracovaní do žiadaného tvaru. Termoplasty používané pri výrobe kopyt, /najčastejšie PE/ sú materiály vysokokryštalické, u ktorých pri rozmernejších výrobkoch dochádza pri rýchlejšom chladnutí k vnútornému pnutiu. Po vyfrézovaní kopyta z predlisku často dochádza účinkom týchto síl k deformáciám kopyta, ktoré sa najvýraznejšie objavujú pri ušľachťovaní obuvi, kde sa používa teplota okolo 140 °C. Pre odstránenie vnútorného pnutia je potrebná teplota výliskov vo formách. Týmto sa podstatne zvyšuje množstvo foriem, čo je ekonomicky nevýhodné.

V posledných rokoch sa v priemysle rozšírilo uplatnenie polotuhých integrálnych polyuretánových pien. Integrálny povrch zvyšuje životnosť polyuretánových pien a zlepšuje ich

198 931

mechanické vlastnosti. Ich použitím sa znižuje počet výrobných operácií, pričom sa hneď dosahuje požadovaný finálny tvar výrobku.

Ako je dobre známe, technológia výroby tvrdej polyuretánovej peny spočíva v presnom zmiešaní dvoch prúdov nateperovaných tekutín a v naliatí zhomogenizovanej zmesi do dutiny vyhriatej formy. Jeden z reakčných prúdov je označovaný ako A-komponent, alebo izokyanátový a pre tvrdú penu sa takmer výlučne používa surový difenylmetán diizokyanát. Druhý reakčný prúd býva označený ako polyolová zložka alebo B-komponent, ktorá pozostáva z rozvetveného polyéterpolyolu pripraveného z propylénoxidu, diolu a triolu, nízkomolekulárneho diolu alebo ich zmesi, katalyzátorov a atabilizátora peny.

Obuvnícke tvarované dielce, menovite kopytá, vyrobené z tvrdej polyuretánovej peny sa vyznačujú nízkou mernou hmotnosťou, dostatočnou pevnosťou a tvrdosťou pri namáhaní a majú požadovanú hladkosť povrchu, odolávajú v obuvníctve bežne používaným rozpúšťadlom ako sú acetón, benzín, etylacetát a pod. Ich povrch sa ľahko čistí od zvyškov lepidiel. Ďalšou výhodou polyuretánových kopyt je predovšetkým nezrovnateľne väčšia možnosť uchovania tvarovej a rozmerovej stálosti, a to aj pri zavedení náročných stabilizačných postupov zvrškov obuvi striedavým vlhčením a nasledujúcim ohrevom a sušením. Nová, moderná postupne automatizovaná obuvnícka technológia si tieto pracovné operácie priamo vynucuje. Obuvnícke kopyto z polyuretánu je výhodné aj preto, že jeho geometria nie je ovplyvnená hygrometriou výrobných podmienok, a to ani v dielenských ani skladových podmienkach. Uvedené výhody vo výrobe je potrebné dokresliť potrebami vylúčenia nedostatkových prírodných materiálov ako je drevo.

Ak sa však použijú pre prípravu obuvníckych dielcov, zvlášť kopyt komerčné systémy, nedosahujú sa požadované vlastosti, najmä rázová húževnatosť je nedostatočná. Použitie surového polyfenylénu polymetylén polyizokyanátu, ako jedného komponentu, má za následok nerovnomerné zamiešanie surovín vzhľadom k veľmi rozdielnej viskozite komponentov. Pri 25 °C je zdanlivá viskozita izokyanátovej zložky meraná výtokovým pohárikom s priemerom dýzy 6 mm 23 s, kým viskozita polyolového komponentu za tých istých podmienok je 44 až 50 s.

Odstránenie uvedených nedostatkov rieši spôsob výroby modifikovanej integrálnej tvrdej polyuretánovej peny zabezpečujúci výrobkom ako sú kopytá, klíny, podrážky a pod. minimálnu rázovú húževnatosť 260 Ncm cm⁻² a rovnomerné fyzikálno-mechanické vlastnosti v celom objeme výrobku. Dosiahne sa to tým, že izokyanátová zložka pripravená zmiešaním 85 až 95 hmot. dielov polyfenylén polymetylén polyizokyanátu a 5 až 15 hmot. dielmi polyéterpolyolu vyrobeného z propylénoxidu, diolu a triolu, charakterizovaného mólovou hmotnosťou 3 000 až 5 000 a OH číslom 30 až 50 mg KOH/g sa podľa zákonov stechiometrie mieša s polyolovou zložkou, ktorá okrem bežne známych ingredientov je charakterizovaná tým, že obsahuje 6 až 20 hmot. dielov dietylenglykolu a 10 až 60 hmot. dielov polyéterpolyolu vyrobeného z propylénoxidu, diolu a triolu, charakterizovaného mólovou hmotnosťou 3 000 až 5 000 a OH číslom 30 až 50 mg KOH/g. Namiesto dietylenglykolu je možné s rovnakým výsledkom použiť aj tripropylenglykol.

Spôsob výroby tvrdej polyuretánovej peny podľa vynálezu, podľa ktorého sa viskozita

A-komponentu upravuje pridaním 5 až 15 hmot. dielov polyéterpolyolu na báze propylénoxidu charakterizovaného mólovou hmotnosťou 3 000 až 5 000 a OH číslom 30 až 50 mg KOH/g sa dosiahne zvýšenie viskozity polyfenylén polymetylén polyizokyanátu na úroveň polyolového komponentu.

Nadmerná krehkosť výrobku je odstránená podľa vynálezu tým, že ako polyolový komponent sa použije miešaním zhomogenizovaná zložka pozostávajúca z rozvetveného polyéterpolyolu budovaného na báze propylénoxidu charakterizovaného OH číslom v rozmedzí 350 až 500 mg KOH/g fyzikálnych a chemických nadúvadiel a amínovaných katalizátorov. Pre zosietenie je použitý dietylén glykol alebo tripropylén glykol v množstve 6 až 20 hmot. dielov. Na zvýšenie priemernej hmotnosti systému sa použije polyéterpolyol pripravený z etalén glykolu, triolu, propylénoxidu charakterizovaného mólovou hmotnosťou 3 000 až 5 000 a OH číslom 30 až 50 mg KOH/g, v množstve 10 až 60 hmot. dielov.

Pokrok dosiahnutý spôsobom výroby obuvníckych dielov podľa tohoto vynálezu spočíva v tom, že prídavkom polyolu do surového polyfenylén polymetylén polyizokyanátu sa dosiahne vyrovnanie viskozít oboch reakčných zmesí - izokyanátovej a polyolovej. Tým sa podstatnou mierou napomôže homogenizácii zložiek a k dosiahnutiu fyzikálnych vlastností výrobkov, k odstráneniu tzv. predstihu jedného z komponentov pri vstupe do zmiešavacieho priestoru, a tak sa zabráni následnému vytváraniu buď lepiivých miest alebo vrstiev materiálu o znížených mechanicko-fyzikálnych vlastnostiach.

Úpravou reakčnej zmesi podľa vynálezu dosiahne sa požadovanej rázovej húževnatosti pri zachovaní potrebnej tvrdosti. Kým bežná receptúra pre polyuretánovú tvrdú penu poskytuje výrobky o rázovej húževnatosti 25 Ncm cm^{-2} použitím B-komponentu podľa vynálezu dosiahne sa rázovej húževnatosti min. 260 Ncm cm^{-2} .

Účinok vysokomolekulárneho polyéterpolyolu na rázovú húževnatosť tvrdých polyuretánových pien je uvedený v tabuľke 1 a graficky znázornený na obrázku. Ako z obrázka vyplýva, rázová húževnatosť stúpa v závislosti od použitých nízkomolekulárnych diolov v poradí: 1-butándiolu, 2-tripropylén glykolu, 3-dietylén glykol.

Podstatu vynálezu bližšie vysvetľujú nasledovné príklady, v ktorých sú uvedené niektoré z najvýhodnejších prevedení systému podľa vynálezu doložené parametrami, v ktorých sa najviac prejavuje technický účinok vynálezu.

Príklad 1

a/ A-komponent

90 hmot. dielov polyfenylén polymetylén polyizokyanátu

sa zmieša s 10 hmot. dielmi polyéterpolyolu na báze propylénoxidu, diolu a triolu o mol. váhe 4 000 a OH čísle 36 mg KOH/g.

b/ B-komponent

Polyolová zložka sa pripraví zhomogenizovaním nasledovných chemikálií:

1/ Polyéterpolyol vyrobený polyadícíou propylénoxidu na polyalkohol charakterizovaný OH číslom 450 mg KOH/g 40 hmot. dielov

2/ Vysokomolekulárny polyéterpolyol o m-1.

váhe 4 000 s OH číslom 36 mg. KOH/g pri-

198 931

pravený z propylénoxidu, diolu a triolu	45 hmot. dielov
3/ Dietylenglykol	8 hmot. dielov
4/ Dabco 33 LV	2 hmot. diely
5/ Minerálny olej	1 hmot. diel
6/ Voda	1 hmot. diel
7/ Trichlórfluór metán	3 hmot. diely

Oba komponenty sa pri teplote miestnosti zmiešajú stechiometrii odpovedajúcimi pomermi a nasledujú do naseparovanej a vytemperovanej formy. Materiál vyplní dutinu formy a zreaguje vo výrobok s kompaktným hladkým povrchom, ktorého rázová húževnatosť je min. 260 Ncm cm⁻².

Príklad 2

a/ 87 hmot. dielov polyfenylén polymetylén polyizokyanátu sa zmieša s 13 hmot. dielmi polyéterpolyolu vyrobeného z propylénoxidu, diolu a triolu charakterizovaného mol. váhou 4 000 a OH číslom 36 mg KOH/g. Tým je pripravený komponent A.

b/ Polyolová zložka je miešaním zhomogenizovaná zmes nasledovných látok:

1/ Polyéterpolyol vyrobený polyadícíou propylénoxidu na polyalkohol charakterizovaný OH číslom 360 mg KOH/g	35 hmot. dielov
2/ Vysokomolekulárny polyéterpolyol vyrobený z triolu, diolu a propylénoxidu charakterizovaný OH číslom 35 mg KOH/g a mol. hmotnosťou 4 000	42 hmot. dielov
3/ Tripropylenglykol	16 hmot. dielov
4/ Dabco 33 LV	2,5 hmot. dielov
5/ Voda	1,0 hmot. dielov
6/ Minerálny olej	0,8 hmot. dielov
7/ Freón 11	2,7 hmot. dielov

Zmiešaním oboch zložiek podľa stechiometrie voľných - NCO skupín izokyanátovej zložky a OH čísla polyolovej zložky, naliatím zamiešanej zmesi do vyhriatej a naseparovanej formy, získa sa produkt dostatočne tvrdý a pružný, ktorého rázová húževnatosť je minimálne 260 Ncm cm⁻².

Tabuľka 1. Účinok vysokomolekulárneho polyéterpolyolu na rázovú húževnatosť tvrdých polyuretánových pien

hmot. d. polyéterpolyolu							
sietovadlo	0	10	20	30	40	50	60
BG /Butándiol/	24	27	34	45	54	73	min.260
DEG /Dietylenglykol/	29	56	83	115	153	min.260	min.260
TPG /Trietylenglykol/	42	63	88	109	141	min.260	min.260

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby modifikovanej integrálnej tvrdej polyuretánovej peny zabezpečujúci výrobkom ako sú kopytá, klíny, podpätky a pod. minimálnu rázovú húževnatosť 260 Ncm cm⁻² a

rovnomené fyzikálno-mechanické vlastnosti, vyznačujúce sa tým, že polyizokyanátová zložka pripravená zmiešaním 85 až 95 hmot. dielov polyfenylén polymetylén polyizokyanátu a 5 až 15 hmot. dielmi polyéterpolyolu vyrobeného z propylénoxidu, diolu a triolu, charakterizovaného mólovou hmotnosťou 3 000 až 5 000 a OH číslom 30 až 50 mg KOH/g, sa podľa zákonov stechiometrie mieša s polyolovou zložkou, ktorá obsahuje rozvetvený polyéterpolyol vyrobený polyadíciou propylénoxidu na polyalkohol, katalyzátor trietyléndiamín, fyzikálne aj chemické nadúvadlá, minerálny olej alebo tripropylénglykolu na stabilizáciu peny, 6 až 20 hmot. dielov dietylénglykolu alebo tripropylénglykolu a 10 až 60 hmot. dielov polyéterpolyolu vyrobeného z propylénoxidu, diolu a triolu, charakterizovaného mólovou hmotnosťou 3 000 až 5 000 a OH číslom 30 až 50 mg KOH/g.

1 výkres

