



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 200 734

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 05 78
(21) PV 3369-78

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 08 L 75/04

(40) Zveřejněno 31 01 80
(45) Vydáno 30 11 82

(75)

Autor vynálezu KUBĚNA JIŘÍ ing.,
NÁVARA JIŘÍ ing.,
KREPELKA LADISLAV, GOTTWALDOV,
STLOUKAL JOSEF dr., BRTNICE a
GOGELA JINDŘICH ing., BREZOVA

(54) Způsob zpracování zpěnitelných polyuretanových směsí při výrobě tvarovaných předmětů

1

Vynález se týká způsobu zpracování zpěnitelných polyuretanových směsí při výrobě tvarovaných předmětů v uzavřeném prostoru, který je vymezen alespoň dvěma vyhřívanými plochami, vymezujícími a určujícími konečný, a to jak plošný, tak také dutě sférický, popřípadě nepravidelný tvar těchto předmětů.

Výroba polyuretanových pěn smícháváním výchozích složek ve směšovací hlavě je ve světě známa, v mnoha variantách propracována. Tak například umožňuje nejen přípravu nejrozličnějších dílců ve formách /švýcarský pat. 544645/, ale také vzájemné spojování pěny s tkaninou /DBP 1 998 446/, s plastickou fólií při současném jejím vytvarování /USP 2 976 577/, s usní /BP 761112/ apod. Konečná pěna může být připravena v celé škále tvrdostí od tvrdé /BP 760782/ přes elastickou BP 770 632/ až k měkké pěně /kanad. p. 851 625/ v celé škále měrných hmotností, tzn. od struktury v podstatě nenaplněné až po 25 kg/m³ /BP 770631/.

Snad největšího rozšíření našlo použití tzv. integrálních pěn, které jsou ve styku s formou schopny vytvořit zhuštěnou strukturu, dokonale kopírující povrch formy. Tato zhuštěná struktura je při správné volbě směsi natolik odolná vůči otěru nebo mechanickému poškození, že je velmi vhodná k přípravě podešví, včetně přímého nástřiku, nebo odlévání částí sportovní výstroje bez nutnosti obalování /kanadský pat. 969 319/.

Přes tyto příznivé skutečnosti však nebylo dosavadními způsoby možno dosáhnout stavu, kdy jeden z povrchů výrobku vykazuje pohodlnou, měkkou strukturu pěny, zejména u obuvi, kde

se většinou jedná o povrch směřovaný k lidskému tělu, kdežto druhý povrch, většinou vystavený velkému namáhání, má tuhou povrchovou slupku. Daný problém se v současnosti řeší např. spojováním pěn různé měrné hmotnosti /USP 2 908 943/, vyztužováním části struktury např. vláknitou sítí /švédský pat. 344 676/ nebo pomocí tzv. dvoufázového způsobu, podle něhož vrstva, vystavená možnosti poškození, se připravuje z neporézní, homogenní struktury a dutina je vyplněnou pěnou téže látky. Tento postup je nejběžnější a používá se nejen u polyuretanových pěn např. při výrobě podešví, ale i u pěn jiných materiálů, např. polyvinylchloridového plastisolu /USP 3 446 880/.

Uvedené nedostatky se odstraňují zpracováním zpěnitelných polyuretanových směsí při výrobě tvarovaných předmětů v uzavřeném prostoru, který je vymezen alespoň dvěma vyhřívacími plochami, vymezeními a určujícími konečný, a to jak plošný, tak také dutě sférický, popřípadě nepravidelný tvar těchto předmětů, jestliže se postupuje způsobem podle vynálezu, jehož podstatným význakem je skutečnost, že se na zpěnitelnou polyuretanovou směs působí z jedné strany uzavřeného prostoru tepelným nárazem, odvozeným od vyhřívání jedné z vymezení ploch na teplotu v rozmezí od 50 do 110 °C, zatímco ze druhé strany uzavřeného prostoru se na ni působí tepelným útlumem, odvozeným od vyhřívání druhé vymezení plochy na teplotu v rozmezí od 10 do 40 °C. Nejvhodnější alternativou výroby způsobem podle vynálezu je, jestliže se na polotuhé a nejlépe integrální zpěnitelné polyuretanové směsi působí alespoň ze dvou stran odlišným teplem, odvozeným od vyhřívání vymezení ploch na teploty, jejichž celkový teplotní rozdíl nepřevyšuje hodnotu 60 °C.

Velkou výhodou způsobu podle vynálezu je možnost zhotovování tvarovaných výrobků, které mají na jednom povrchu měkkou strukturu s nízkou měrnou hmotností a tenkou slupkou nebo popřípadě i bez slupky, přičemž druhý povrch si zachovává pevnou a odolnou slupku. Způsob podle vynálezu využívá možnosti regulace měrné hmotnosti pěny a tloušťky obalové slupky pomocí teploty styčného povrchu mezi pěnou a formou a je pak velmi jednoduchý.

Způsob podle vynálezu je možno provádět například tak, že se ze směšovací hlavy odeleje zpěnitelná polyuretanová směs do dvoudílné formy, jejíž jedna část a to ta, od které je vyžadován měkký omak, má vyšší teplotu než část druhá, tvarující povrch, od něž žádáme tuhou a odolnou strukturu. Takto je možno pracovat i s formou složenou z více částí, přičemž jednotlivé části formy mají odlišnou teplotu, takže se získá výrobek s různou tuhostí jednotlivých částí v jedné operaci.

Způsob podle vynálezu je nejvhodněji využitelný pro zpracování surovin na tzv. polotuhou integrální pěnu. Jako polyolové složky se využije polyesterů, obvykle na bázi dvojsytných kyselin jako je kyselina adipová, sebaková, popřípadě ftalová apod. a diolů jako etylenglykol, propylenglykol nebo butylenglykol, většinou ve směsi s tri- a polyoly jako glycerin, trimetylolpropan, pentaerytrit apod., nebo polyeterů, např. na bázi polyaduktů diolu s vícemocnými alkoholy. Polyolová složka obvykle obsahuje urychlovače reakce, např. na bázi komplexů, organosloučenin nebo solí kovů, např. cínu, popřípadě na bázi aminosloučenin, které mohou být ve směsi přítomny ve své nereaktivní podobě, nebo mohou být schopny reakce při tvorbě pěny, popřípadě tvořit komponentu zabudovanou v polyolové složce. Pro

zajištění vhodné rychlosti reakce je velmi často v polyolové složce přítomno více druhů urychlovačů. Polyolová složka obvykle dále obsahuje emulgátory, stabilizátory pěny, barviva a jiné komponenty. Ve většině případů obsahuje polyolová složka i nadouvadlo, většinou na bázi fluorovaných uhlovodíků. K tomu lze dodat, že při práci s tepelným spádem je možno k dosažení stejného efektu konečného výrobku obvykle použít nadouvadla méně, než při klasickém zpracování.

Jako izokyanátová složka se používá běžných di- až polyizokyanátů, jako toluendiizokyanát, difenylmetan - 4,4' - diizokyanát apod., přičemž tuhé izokyanáty jako difenylmetan-4,4'-diizokyanát se obvykle používají v lépe zpracovatelné modifikované formě. Není vyloučeno použití prepolymerů s koncovými -NCO skupinami.

Kovněž ve vlastním zpracování složek není rozdíl mezi předloženým způsobem a způsoby klasickými. Pro směšování lze použít nízkotlaký i vysokotlaký způsob a i parametry forem, jako umístění plnicích a odvzdušňovacích otvorů obvykle bývá zachováno. Jedinou podmínkou forem použitelných pro provádění způsobu podle vynálezu je možnost vytvoření tepelného rozdílu mezi povrchem od něž je požadován měkký charakter stěny výrobku a povrchem, který má být tužší. Tento teplotní rozdíl musí být udržován při všech nástřicích, jinak v případě vyrovnání teplot nelze obdržet žádaný charakter výrobku.

Vlastní teploty nejchladnějších částí formy nesmějí klesnout pod 10 °C, nejteplejší nesmějí vystoupit na 110 °C. Toto teplotní rozmezí, charakteristické pro způsob podle vynálezu se nemůže použít pro jeden výrobek, neboť při teplotním rozdílu mezi nejchladnější a nejteplejší částí formy nad 60 °C nelze zajistit dostatečnou teplotu dílu formy a tím reprodukovatelnost výrobků na začátku a konci pracovního cyklu způsobem podle vynálezu.

Pro vlastní provedení způsobu podle vynálezu je žádoucí, aby teplejší část formy měla teplotu vyšší než je tzv. startovací teplota dané směi. Chladnější části formy mohou být i pod touto teplotou, aniž by tato okolnost prodlužovala pracovní cyklus nebo zhoršovala kvalitu pěny.

Jak již bylo uvedeno, způsob podle vynálezu je nejvhodnější pro zpracování polotuhých, nejlépe integrálních pěn. U měkkých a tvrdých pěn jej lze aplikovat v případě, že požadujeme od výrobku proměnnou měrnou hmotnost pěny od jednoho povrchu k druhému.

Podstata způsobu podle vynálezu bude blíže osvětlena následujícími příklady provedení.

Příklad 1

Polyeterpolyolová složka /č. OH 112; obsah vody 0,2 %; obsah nadouvadla trichlorfluor-
metanu 8 %/ se smísí s izokyanátovou složkou z modifikovaného difenylmetan -4,4' - diizokyanátu o obsahu -NCO skupin 22,8 % v poměru 100 : 41. Vzniká směs, která má startovací čas asi 10 s, se nadávkuje do otevřené formy pro jazyk do sportovní obuvi. Dávkování se provádí do chladnější části formy, která bude vytvářet vnější plochu jazyka a ta má teplotu 20 °C. Horní díl formy vytvářející vnitřní plochu jazyka má teplotu 80 °C. Po uzavření formy probíhá 6 min. formovací čas. Výrobek má tuhou vnější slupku silně odolnou proti poškrábání nebo jinému povrchovému poškození, přičemž vnitřní část se charakterem blíží k měkké pění.

Oproti klasickému formování stejné směsi /teplota forem 50 °C/ je výrobek z venkovní části odolnější, dále je celkově lehčí, pevnější a příjemný pro nošení.

Příklad 2

Polyesterpolyolová složka /č.OH 193; obsah vody 0,4 %/ se smísí s izokyanátovou složkou na bázi difenylmetan - 4,4' - diizokyanátu o obsahu 19 % -NCO skupin. Vzniklá směs má startovací čas asi 9 s. Směs se nadávkuje do uzavřené formy na podešve. Spodní část formy vytvářející náslapnou část a obvod polyuretanové podešve má teplotu 50 °C, horní díl formy teplotu 65 °C. Výrobek si zachovává stejně vysokou oděruvzdornost a pevnost jako při formování klasickým způsobem /teplota formy 50 °C/, přičemž měrná hmotnost poklesne asi o 100 kg/m³ a měkkost a ohebnost a pohodlí při nošení se zvýší.

Použije-li se teplota spodní části formy pod 20 °C, lze při přibližně stejné měrné hmotnosti jako u klasického formování dosáhnout stejné odolnosti podešve jako u dvoufázového způsobu používajícího v první části pro vytvoření slupky nenapěněnou směs.

Příklad 3

Polyeterpolyol /č.OH 158; obsah vody 0,15 % a 6 % trichlorfluormetanu/ se smísí s izokyanátovou složkou o obsahu 22,8 % -NCO skupin v poměru 100 : 55. Startovací čas směsi asi 8 s. Směs se nastříkne do formy, jejíž jedna část vytvářející venkovní stranu kloubového chrániče je teplá 30 °C a druhá část pokrytá polyuretanovou plastickou usní je vyhřátá na 70 °C. Po uplynutí formovací doby, tj. asi 5 min, se získá výrobek ve formě chrániče kloubů, jehož vnější část má odolnost blízkou odolnosti podešví, přičemž strana určená ke styku s lidskou pokožkou si zachovává měkký příjemný charakter.

Tento příklad je dokladem využití způsobu podle vynálezu pro přímé vypěňování na plošném substrátu např. usni, plastické usni apod. Hlavní využití má pro přípravu dílců, které jsou v přímém styku s lidskou pokožkou, např. různé typy chráničů na klouby. Při klasickém formování často dochází k nepříjemnému zvýšení tuhosti pěna - substrát - což znamená právě v místech, která jsou ve styku s lidským tělem.

Příklad 4

Ponožka sešitá ze dvou výseků plastické usně tvořené s polyuretanového nánosu na polyamidovém počesaném úpletu se navleče lícem ven na vnitřní kopyto vyhřáté na 65 °C a uzavře do vnější formy o teplotě 25 °C. Do vstřikovacího otvoru se nadávkuje směs polyolové složky na bázi polyeteru /č. -OH 112, obsah vody 0,2 % a obsah trichlorfluormetanu 8 %/ a izokyanátu s 22,8 % -NCO skupin v poměru 100 : 41. Po uplynutí formovací doby se vytvoří bota, na níž se vyřízne prostor pro jazyk, načež se sejme s kopyta. Vlastní bota má dostatečně silnou povrchovou slupku a měkký vnitřní prostor a po našití jazyku včetně opěrky pro patu tvoří vnitřní botu do skeletové sportovní obuvi.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob zpracování zpěnitelných polyuretanových směsí při výrobě tvarovaných předmětů v uzavřeném prostoru, který je vymezen alespoň dvěma vyhřívánými plochami, vymezujícími a určujícími konečný, a to jak plošný, tak také dutě sférický, popřípadě nepravidelný

tvár těchto předmětů, vyznačující se tím, že se na zpěnitelnou polyuretanovou směs působí z jedné strany uzavřeného prostoru tepelným nárazem, odvozeným od vyhřívání jedné z vymezujících ploch na teplotu v rozmezí od 50 do 110 °C, zatímco ze druhé strany uzavřeného prostoru se na ni působí tepelným útlumem, odvozeným od vyhřívání druhé vymezující plochy na teplotu v rozmezí od 10 do 40 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na pevnou, a nejlépe integrální zpěnitelnou polyuretanovou směs působí ze dvou stran odlišným teplem, odvozeným od vyhřívání vymezujících ploch na teploty, jejichž celkový teplotní rozdíl nepřevyšuje hodnotu 60 °C.