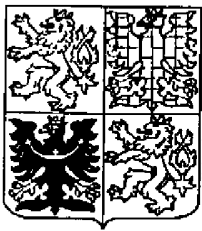


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU (12)

(21) 1872-93

(13) A3

5(51)

C 08 G 18/48

C 08 G 18/64

(22) 09.09.93

(32) 11.09.92

(31) 92/943873

(33) US

(40) 16.03.94

(71) Davidson Textron Inc., Dover, New Hampshire, US;

(72) Pritchard James, Somersworth, New Hampshire, US;
Humphrey William, Dover, New Hampshire, US;

(54) **Reakčním vstříkváním formovaná energii-
absorbující polyurethanová pěna**

(57) Reakčním vstříkváním tvarované energii- absorbující polyurethanová tuhá pěna, připravená reakcí, mezi jiným, roubovaného polymerního polyolu s organickým isokyanátem za použití vody jako nadouvadla.

Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující polyurethanová pěna

Oblast techniky

Vynález se týká energii-absorbující tuhé polyurethanové pěny a způsobů její přípravy.

Dosavadní stav techniky

Ze známého stavu techniky se vynálezu blíží obsah patentu US 4,866,102. V tomto patentu se popisuje tuhá polyurethanová pěna, vytvořená z polyoxyalkylenpolyetherpolyolu zahrnujícího disperzi roubovaného polymeru, alkylenoxidový adukt toluendiami-
nu nebo methyldianilinu, zesíťovací činidlo, organický polyisokyanát, vodu, katalyzátory a přídavné nadouvadlo.

Podstata vynálezu

Vynález poskytuje tuhou pěnu, která má schopnost absorbovat energii a je tvořena roubovaným polymerním polyolem a organickým isokyanátem. Blíže specifikováno, vynález poskytuje reakčním vstřikováním formovanou (RIM - Reaction Injection molded) energii-absorbující polyurethanovou tuhou pěnu obsahující roubovaný polymerní polyol, organický isokyanát, zesíťovací činidla a ostatní složky, jakými jsou katalyzátory a povrchově aktivní činidla. Při praktickém provádění vynálezu se jako nadouvadlo používá voda.

Vynález zejména poskytuje injekčním vstřikováním tvarovanou energii-absorbující polyurethanovou tuhou pěnu obsahující reakční produkt roubovaného polymerního polyolu, kterým je ethylenoxid-propylenoxidovým aduktem propylenglykolu, obsahujícím ethylenoxid jako čepičku se směsí styren-akrylonitrilové disperze, zesíťovací činidlo, organický isokyanát, katalyzátory a vodu jako nadouvadlo.

Vynález poskytuje ojedinělou tuhou pěnu, ve které je obsažen ve srovnání se známými polyurethanovými pěnama přebytek organického isokyanátu. Navíc je tuhá pěna podle vynálezu připravena za použití vody jako jediného nadouvadla a neobsahuje tedy jako nadouvadlo aromatické fluorované uhlovodíky nebo kombinaci těchto fluorovaných uhlovodíků a vody. Tato skutečnost vychází vstříc současným zpřísněným požadavkům postihujícím znečišťování životního prostředí.

Vynález zahrnuje některé konvenční znaky, tzn. využívá o sobě známých reakčních složek, jak to bude patrné z následujícího popisu vynálezu. Podstata vynálezu však spočívá ve výlučné kombinaci těchto reakčních složek, pomocí které se získá tuhá pěna podle vynálezu mající zlepšené vlastnosti oproti dosud známým tuhým pěnám.

V patentu US 4,866,102 je popsán způsob získání obdélníkového průběhu absorpce energie za použití chlorovaných uhlovodíků (CFCs) ve funkci nadouvadla, pomocí kterých se získá požadovaná dutinková struktura a hustota tuhé pěny. Jestliže se tento způsob modifikuje použitím vody jako jediného nadouvadla, má silová deflekční křivka zvýšený sklon a získaná tuhá pěna je ve výše uvedeném smyslu neúčinná.

V rámci vynálezu se používají isokyanurátové sloučeniny společně s roubovanými polymerními polyoly, přičemž vynález umožňuje použít vodu jako jediné nadouvadlo k dosažení požadovaných energii-absorbujících vlastností. Roubovaný polymerní polyol se použije k regulaci velikosti dutinek, jakož i k regulaci množství otevřených dutinek v pěně. Uvedený roubovaný polyol rovněž účinně využívá vodu k nadouvání pěny na nízkou hustotu. Prodlužovače řetězců (nebo zesíťovací činidla) se používají k regulaci molekulové hmotnosti na jednu příčnou vazbu, přičemž důsledkem toho je schopnost regulace jednotné křehkosti pěny. Isokyanurátové vazby rovněž přispívají k dosažení požadované křehkosti pěny a k rozdrčení takové pěny je potom zapotřebí kon-

stantní síly. Přírozenou vlastností isokyanurátových pěn je jejich odolnost proti ohni a jestliže se tedy použijí v kombinaci s polymerním polyolem, mohou být přísady zpomalující hoření v odpovídajících pěnách použity pouze fakultativně. Isokyanurátové pěny jsou rovněž extrémně stabilní a jejich vlastnosti se s časem a působením okolního prostředí mění pouze velmi málo.

Polyoly, které nachází použití v rámci vynálezu jsou polyether/polyesterovými polyoly obsahující polymerní disperzi nebo "roub" a mohou být použity společně s ostatními polyhydroxyl-obsahujícími složkami, které se obvykle používají v průmyslu pěnových hmot. Polymerní polyoly se používají při výrobě pěn s vysokou tvrdostí, které se v tomto případě získají za použití samotných nemodifikovaných polyolů. Plněné polyoly rovněž napomáhají dobrému zpracování pěn zlepšením množství otevřených dutinek. Plněné polymery se normálně vytváří in situ polymerací monomerů v polyolové bázi buď mechanismem volných radikálů nebo postupnou adicí. Existují tři hlavní typy modifikovaných polyolů:

- 1) polyvinyl-modifikované polyethery neboli "polymerní polyoly",
- 2) polyoly obsahující polymočovinové disperze (PHD-polyoly)
a
- 3) polyoly obsahující polyurethanové disperze (PIPA-polyoly).

Roubované polyoly jsou ethylenoxid-propylenoxidové adukty propylenglykolu obsahující ethylenoxid jako čepičku a 15 až 45 % styrenu nebo akrylonitrilu nebo jejich kombinace ve formě disperze. Reprezentativními příklady takových polyolů zahrnují Pluracol 973 a Pluracol 994 (komerčně dostupné u firmy BASF), Voranol 4925 (komerčně dostupný u firmy Doe Chemical, USA) a UCC 3128 (komerčně dostupný u firmy Union Carbide). PHD-polyoly (s polymočovinovou disperzí) jsou tvořeny disperzemi polymočovinových částic v konvenčních polyolech. Tyto polyoly se připraví reakcí diaminu (hydrazinu) s diisokyanátem (toluendiisokyanátem) v přítomnosti polyetherpolyolu. Reprezentativními pří-

klady takových polyolů jsou produkty PHD 9151 a PHD 9184, které jsou komerčně dostupné u firmy Miles Chemical. PIPA-polyoly jsou podobné PHD-polyolům, avšak na rozdíl od nich obsahují dispergované částice polyurethanů vytvořených in situ reakcí isokyanátu a alkanolaminu, například triethanolaminu. Obvykle se uvedený amin vmísí do konvenčního polyolu, například s toluendiisokyanátem, za intenzivního míchání. PIPA-polyoly jsou typicky vyráběny a používány firmami produkujícími pěny, které získaly příslušné patentové licence.

Činidla prodlužující řetězec polymeru, která mohou být použita při přípravě polyisokyanurátové pěny, použitelné v rámci vynálezu, zahrnují aromatické nebo alifatické dusík-obsahující primární nebo sekundární diaminy, katalytické nebo nekatalytické polyoly na bázi polyoxypropylenových derivátů sacharózy a polyoly na bázi sorbitu, přičemž všechny tyto látky jsou velmi dobře známé.

Nejúčinnějším způsobem výroby isokyanurátové pěny je katalytická cyklizace isokyanátu. Katalyzátory použitelné při této cyklizaci jsou označovány jako trimerové katalyzátory a zahrnují různé oxidy, alkokidy, aminy, karboxyláty, hydridy a hydroxidy kvartérního dusíku, fosforu, arsenu a antimonu, jak je to patrné z dále uvedené tabulky 1. Ostatní katalyzátory, které mohou být použity při výrobě pěn podle vynálezu, zahrnují kyseliny, organokovové sloučeniny a jejich kombinace, které jsou uvedeny v dále zařazené tabulce 2.

Urethanovými katalyzátory, které mohou být použity v rámci vynálezu, jsou katalyzátory popsané ve sloupci 8, počínaje řádkou 59, až sloupci 9, konče řádkou 2, patentu US 4,866,102. Takové urethanové katalyzátory jsou velmi dobře známé a jsou komerčně dostupné.

Povrchově aktivní činidla, která mohou být použita v rámci vynálezu, jsou obecně popsána v patentu US 4,866,102 (sloupec 9, řádky 3 až 16) a jsou velmi dobře známými produkty.

Organické polyisokyanáty, které mohou být použity v rámci vynálezu, jsou obecně známé a popsány v patentu US 4,866,102 (sloupec 8, řádky 7 až 36).

V následujících příkladech chemických formulací jsou použity následující složky:

Produkt PI-A je polymerním isokyanátem s funkčností 2,2 a obsahem volného isokyanátu asi 31 %, který je komerčně dostupný pod označením MF-182 (ICI Americas) nebo PAPI-94 (Dow Chemical Company).

Produkt PI-B je polymerním isokyanátem s funkčností 3+ a obsahem volného isokyanátu asi 30,5 %, který je komerčně dostupný u firmy Dow Chemical Company pod označením PAPI 580.

Produkt Thanol R-575 je prodlužovač polymerního řetězce komerčně dostupný u firmy Eastman Chemical. Jiné prodlužovače polymerního řetězce zahrnují Voranol 270-370, který je komerčně dostupný u firmy Dow Chemical Co., a Pluracol 975, který je komerčně dostupný u firmy BASF.

Trimerové katalyzátory K-15, X8136 a TMR-2 jsou komerčně dostupné u firmy Air Products Corporation. Výhodným trimerovým katalyzátorem je katalyzátor X-8136 vzhledem k tomu, že tento katalyzátor nemá "rybí" zápach, který zpravidla má mnoho jiných katalyzátorů. Urethanové katalyzátory DABCO 33-LV a Polycat 5 jsou komerčně dostupné u firmy Air Products Corporation.

Povrchově aktivní činidla DC-5244 a B-8863-T jsou komerčně dostupné u firem Air Products Corporation, resp. Goldschmitt Chemical.

Každá z dále uvedených formulací se připraví buď obvyklou manuální technikou (ručně) nebo za použití stroje HiTech Sure Shot 50 RIM se směšovací hlavou typu Admiral 10/14L. Uvedený stroj je provozován za následujících podmínek:

dopadový tlak: 14 MPa,
teplota isokyanátu: 26,65 °C,
teplota polyolu: 35 °C,
teplota formy: 60,0 až 68,35 °C (výhodně 65,5 °C),
celkové prosazení strojem: 200 až 250 g/s.

Jednotlivé formulace se nastříkují přímo do středu formy po dobu pěti sekund. Po třech až pěti minutách se vytvarované díly z forem vyjmou. Před vlastním testováním se díly vytvrzují po dobu tří dnů při okolní teplotě.

Chemická formulace uvedená v dále zařazené tabulce pod číslem 20 představuje výhodné provedení vynálezu.

V dále uvedených příkladech je pevnost v tlaku, která je uváděna v kilopascálech při 10%, 50% a 70% průhybu, mírou tlaku, který je aplikován konstantní rychlostí a který je potřebný k rozdrcení bloku tuhého pěnového materiálu o rozměrech 25,4 x 25,4 x 6,35 cm. V těchto příkladech činí rychlost posuvu registračního papíru 2,54 cm za minutu při plné výchylce 70 MPa. Cílem je získat obdélníkový průběh zpracování energie, jehož kritériem je poměr 50/10. Poměr 50/10 je pevnost tlaku pěny při 50% průhybu, dělená pevností v tlaku pěny při 10% průhybu. Ideální poměr 50/10 má hodnotu 1. Nicméně přijatelná schopnost zpracovat energii odpovídá až hodnotě poměru 50/10 rovné 2. Z toho je zřejmé, že formulace, jejichž poměr 50/10 se blíží hodnotě 1 a je nižší než 2, jsou výhodnými formulacemi podle vynálezu. Kromě toho jsou výhodnými formulacemi podle vynálezu, jak již bylo uvedeno výše, ty formulace, které obsahují trimero-
vý katalyzátor X-8136.

Hustota nebráněného vzorku (free-rise density) formulace se měří za použití vzorku formulace, který se ručně promísí, nalije do misky a není mu bráněno v nadouvání, přičemž se hustota vypočte z hmotnosti a objemu rezultujícího finálního vzorku. Měření hustoty nebráněného vzorku je pro odborníka v daném oboru rutinní záležitostí.

Tabulka 1

Katalyzátory pro trimeraci isokyanátu

Oxidy	Hydridy	Alkoxidy	Hydroxidy	Aminy	Karboxyláty
Li ₂ O	NaBH ₄	NaOCH ₃	kvartérního	N(C ₂ H ₅) ₃	HCO ₂ ⁻ Na ⁺
(Bu ₃ Sn) ₂ O	R ₃ PBH	KOtBu	N	N(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₄ H ₉	CO ₃ ⁻ (Na ⁺) ₂
R ₃ AsO		boráty	P	N ₂ C ₆ H ₁₂	PhCO ₂ ⁻ Na ⁺ /DMF
			As		CH ₃ CO ₂ ⁻ K ⁺
			Sb		(CH ₃ CO ₂ ⁻) ₂ Ca ²⁺
					mýdla alkalických kovů
					naftenáty
					Pb-oleát, soli
					xantáty

1
7
1

Tabulka 2

Katalyzátory pro trimeraci isokyanátu

Kyseliny	Kombinace	Organokovové sloučeniny
HCl	Aminy/epoxydy	R ₃ Si-SR'
(CO ₂ H) ₂	Aminy/alkoholy	R ₃ Sn-SR'
AlCl ₃ a	Aminy/alkylenkarbonáty	R ₃ Sn-S-SnR ₃
Friedel-Craftsovy katalyzátory	Aminy/alkyleniminy	R ₃ Sn-OR'

1
7
1

Tabulka 2 (pokračování)

Aminy/karboxylové kyseliny	$R_3Pb-NR'_2$
Aminy/peroxydy	$R_3Sb-(OR')_2$
Amoniumhydroxidy/karbamáty	$R_3Sb-(OCOR')_2$
Tetraethylamoniumjodid/fenylglycidylether	$RZn-OR'$
	$RZn-NR'_2$

Formulace	1	2	3	4	5	6	7
Polyolová frakce							
Thanol 575	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Pluracol 973	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Pluracol 994	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
K-15	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
TMR-2	0.00	2.00	3.00	2.00	2.00	2.00	2.30
X-8136							
DABCO 33-LV	2.00	2.00	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00
DC-5244	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
Voda	5.00	5.00	5.00	5.00	6.00	5.00	5.00
POLYCAT 5							
B-8863-T							
Isokyanátový index							
PI-A	200.00	200.00	250.00	200.00	200.00	200.00	300.00
Hustota nebráněn. vzorku	2.16	2.10	2.43	2.14		2.29	3.30
Pevnost v tlaku							
10s	138.30	129.40	128.20	107.30	92.10	105.80	170.80
50s	208.40	219.40	194.00	177.40	153.90	182.70	248.30
70s	301.10	295.80	278.00	244.20	225.00	259.60	336.90
Poměr 50/10 (kpa)	1.51	1.69	1.52	1.65	1.67	1.72	1.55

Formulace	8	9	10	11	12	13	14	15
Polyolová frakce								
Thanol 575	20.00	20.00	20.00	20.00	30.00	40.00	40.00	20.00
Pluracol 973	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
Pluracol 994	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
K-15	2.00	3.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
TMR-2	2.10	3.00	3.00	2.00	2.00	2.00	2.00	3.00
X-8136								
DABCO 33-LV	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	3.00
DC-5244	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
Voda	5.00	5.00	7.50	5.00	5.00	5.00	6.00	5.00
POLYCAT 5			0.80	0.50	0.50	0.50	0.50	
B-8863-T								
Isokyanátový index								
PI-A	250.00	300.00	300.00	200.00	200.00	200.00	200.00	
PI-B								250.00
Hustota nebráněn.vzorku	2.62	2.57	2.30	1.98	2.37	2.76	2.45	2.45
Pevnost v tlaku								
10t	128.30	128.70	144.40	157.00	155.83	161.1	74.46	161.89
50t	198.10	173.50	170.90	194.70	201.56	197.4	92.16	197.31
70t	274.70	261.00	240.50	279.60	285.00	318.10	183.98	266.70
Poměr 50/10 (kpa)	1.54	1.35	1.18	1.24	1.29	1.22	1.23	1.22

Formulace	16	17	18	19	20	21	22	23
Polyolová frakce								
Thanol 575	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
Pluracol 973	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	75.00		
Pluracol 994	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00		75.00	
K-15	2.00	2.00	2.00	2.00	3.00	3.00	3.00	3.00
TMR-2	3.00	3.00	3.00	3.00				
X-8136					3.00			
DABCO 33-LV	3.00	3.00	3.00	1.00	1.00			
DC-5244	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60			
Voda	5.00	6.00	7.00	7.50	7.50			
POLYCAT 5				0.80	0.80			
POLYOL C								75.00
Isokyanátový index								
PI-A					200.00	200.00	200.00	200.00
PI-B	300.00	250.00	250.00	300.00				
Hustota nebráněn.vzorku	2.92	2.86	2.90	2.35	1.80			
Pevnost v tlaku								
10%	150.31	118.40	146.40	125.00	128.00	120.00	112.00	115.00
50%	171.23	145.00	168.10	189.00	168.00	167.00	127.00	171.00
70%	258.10	230.00	242.00	292.00	190.00	257.00	178.00	266.00
Poměr 50/10 (kpa)	1.14	1.22	1.15	1.51	1.30	1.39	1.13	1.49

01.08
1961

P A T E N T O V É

N Á R O K Y

1. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující polyurethanová tuhá pěna, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje reakční produkt roubovaného polymerního polyolu, zesíťovacího činidla, organického polyisokyanátu, katalyzátorů, povrchově aktivních činidel a vody jako nadouvačla.
2. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující polyurethanová tuhá pěna, v y z n a č e n á t í m , že má poměr pevnosti v tlaku při 50% a 10% průhybu mezi 1 a 2.
3. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující polyurethanová tuhá pěna podle nároku 2, v y z n a č e n á t í m , že isokyanátový index je roven asi 200 nebo je vyšší.
4. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující polyurethanová tuhá pěna, v y z n a č e n á t í m , že isokyanátový index je roven asi 200 až asi 350.
5. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující polyurethanová tuhá pěna, v y z n a č e n á t í m , že roubovaný polymerní polyol obsahuje ethylenoxid-propylenoxidový adukt propylenglykolu obsahující ethylenoxid jako čepičku.
6. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující

polyurethanová tuhá pěna, v y z n a č e n á t í m , že roubovaný polymerní polyol dále obsahuje akrylonitril/styrenovou disperzi.

7. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující polyurethanová tuhá pěna, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje nekatalytický polyol na bázi sacharózy jako prodlužovač řetězce.

8. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující polyurethanová tuhá pěna, v y z n a č e n á t í m , že obsahuje reakční produkt

- a) roubovaného polymerního polyolu, který obsahuje ethylenoxid-propylenoxidový adukt propylenglykolu obsahující ethylenoxid jako čepičku s akrylonitril/styrenovou disperzí,
- b) zesíťovacího činidla,
- c) organického polyisokyanátu,
- d) katalyzátorů,
- e) povrchově aktivních činidel a
- f) vody jako nadouvadla.

9. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující polyurethanová tuhá pěna podle nároku 8, v y z n a č e n á t í m , že isokyanátový index je roven asi 200 až asi 350.

10. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující polyurethanová tuhá pěna podle nároku 9, v y z n a č e n á t í m , že disperze tvoří 15 až 45 % roubovaného polymerního polyolu.

11. Reakčním vstřikováním formovaná energii-absorbující

polyurethanová tuhá pěna podle nároku 9, v y z n a č e n á t í m , že má poměr pevnosti v tlaku při 50% a 10% průhybu mezi 1 a 2.

12. Způsob přípravy reakčním vstřikováním formované energii-absorbující polyurethanové tuhé pěny mající poměr pevnosti v tlaku při 50% a 10% průhybu mezi 1 a 2, v y z n a č e n ý t í m , že se uvede v reakci roubovaný polymerní polyol, zesíťovací činidlo, organický polyisokyanát, katalyzátory, povrchově aktivní činidla a voda jako nadouvadlo.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m , že roubovaným polymerním polyolem je ethylenoxid-propylenoxidový adukt propylenglykolu obsahující ethylenoxid jako čepičku a 15 až 45 % roubovací disperze.

Zastupuje :