

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **18.04.2002**  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.05.2001**  
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/01112363**  
(33) Země priority: **EP**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.02.2004**  
(Věstník č. 2/2004)  
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/004315**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO2002/094902**

(21) Číslo dokumentu:

**2003 - 3152**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 08 G 18/28**

**C 08 G 18/76**

(71) Přihlašovatel:

HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC, Salt Lake City,  
UT, US;

(72) Původce:

Bleys Gerhard Jozef, Heverlee, BE;  
Geukens Danny Anna Eduard, Olen, BE;  
Verbeke Hans Godelieve Guido, Lubbeek, BE;

(74) Zástupce:

Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Velký měkký polyurethanový elastomer**

(57) Anotace:

Způsob výroby elastomerního polyurethanového materiálu majícího tvrdost Shore A nejvýše rovnou 5, hustotu 500 kg/m<sup>3</sup> nebo vyšší, odpor při 40 % stlačení (CLD) 600 kPa nebo nižší a odrazovou pružnost 25 % nebo nižší, reakcí 1) polymethylenpolyfenylenpolyisokyanátu majícího střední isokyanátovou funkčnost 2,4 nebo vyšší, 2) polymerního polyolu majícího střední ekvivalentní hmotnost alespoň 500 a střední nominální funkčnost 2 až 4 a 3) polymeru majícího nominální hydroxylovou funkčnost 1 a střední ekvivalentní hmotnost alespoň 500, 4) případně za použití o sobě známých přísad a pomocných látek v množství nižším než 5 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyisokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3), přičemž se reakce provádí při indexu 90 až 110 a ekvivalentní množství polymeru 3 činí 25 až 80 %, vztaženo na dostupné NCO-ekvivalenty.

181886/HK

Velmi měkký polyurethanový elastomer

Oblast techniky

Vynález se týká elastomerního polyurethanového materiálu a způsobu výroby takových materiálů. Zejména se vynález týká velmi měkkého elastomerního polyurethanového materiálu a způsobu přípravy takových materiálů za použití monooolu.

Dosavadní stav techniky

Patentový dokument JP-07-324161 popisuje použití polyoxyalkylemonooolů ve funkci změkčovadel při výrobě nenapěněných plastů se zlepšenou vibračně-izolační schopností v určitém teplotním rozmezí.

Patentový dokument US 3 875 086 popisuje výrobu pevných elastomerů reakcí polyisokyanátu, polyolu a monohydroxypolyetherového ukončovače řetězců s cílem dosáhnout změkčení elastomeru. Tyto elastomery mohou obsahovat velké množství plniva.

Patentový dokument WO 01/57104 popisuje výrobu viskoelastických polyurethanových pěn za použití nízkomolekulárních polyolů a monooolu.

Patentový dokument US 4 863 994 popisuje výrobu elastomerů za použití malého množství polyoxyalkylenmonooolu. Uvedený monoool je použit pro přípravu jednofázové nízkoviskozitní směsi použitých polyolů.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu výroby elastomerního polyurethanového materiálu reakcí 1)

polymethylenpolyfenylenpolyisokyanátu majícího střední isokyanátovou funkčnost 2,4 nebo vyšší, výhodně 2,5 až 3,2, 2) polymerního polyolu majícího střední ekvivalentní hmotnost alespoň rovnou 500, výhodně rovnou 700 až 2000, a střední nominální hydroxylovou funkčnost rovnou 2 až 4, výhodně rovnou 2, 3) a polymeru majícího nominální hydroxylovou funkčnost 1 a střední ekvivalentní hmotnost alespoň rovnou 500, výhodně rovnou 500 až 3000, a 4) případně za použití o sobě známých přísad a pomocných látek, přičemž reakce se provádí při indexu 90 až 100, výhodně při indexu 98 až 102, a ekvivalentní množství polymeru 3) činí 25 až 80 %, výhodně 35 až 70 %, vztaženo na dostupné ekvivalenty NCO.

Vynález se dále týká elastomerního polyurethanového materiálu vyrobeného výše uvedeným způsobem.

Vynález se rovněž týká elastomerního polyurethanového materiálu majícího hustotu  $500 \text{ kg/m}^3$  nebo vyšší, odpor při 40% stlačení 600 kPa nebo nižší, a odrazovou pružnost 25 % nebo nižší, přičemž tento materiál je výhodně prostý změkčovadla odlišného od polymeru 3). Tyto materiály jsou velmi měkkými materiály, kterým mohou být použity v interiérech transportních/automobilových vozidel jako loketní opěrky a přístrojové desky, v sedlech jízdních kol a motorek a v podložkách myší a v opěrkách rukou tvořících příslušenství počítačů.

Výrazy použité v rámci vynálezu mají následující významy:

- 1) isokyanátový index nebo NCO-index nebo index:  
poměr NCO-skupin k atomům vodíku schopným reakce s isokyanátem ve formulaci, vyjádřený v procentech:

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{aktivní vodík}]} \quad (\%)$$

NCO-index takto vyjadřuje procentický podíl isokyanátu skutečně použitého ve formulaci vzhledem k množství isokyanátu, které je teoreticky potřebné pro reakci s množstvím vodíku schopného reakce s isokyanátem a použitého ve formulaci.

Je třeba uvést, že zde použitý isokyanátový index je uvažován z hlediska skutečného polymeračního procesu vyrábějícího elastomer zahrnujícího isokyanátovou složku a složky schopné reakce s isokyanátem.

- 2) Výraz "atomy vodíku schopné reakce s isokyanátem" použitý za účelem výpočtu isokyanátového indexu se vztahuje na všechny aktivní vodíkové atomy v hydroxylových a aminových skupinách přítomných v reaktivních kompozicích; to znamená, že za účelem výpočtu isokyanátového indexu při skutečném polymeračním procesu se vychází z toho, že hydroxylová skupina obsahuje jeden reaktivní vodík, primární aminová skupina obsahuje jeden reaktivní vodík a molekula vody obsahuje dva aktivní vodíky.
- 3) Reakční systém: kombinace složek, přičemž polyisokyanáty jsou přechovávány v jednom nebo více zásobnících odděleně od složek schopných reakce s isokyanátem.
- 4) Zde použitý výraz "polyurethanový materiál" se vztahuje na porézní nebo neporézní materiály získané reakcí polyisokyanátů se sloučeninami obsahujícími vodík schopný reakce s isokyanátem, případně za použití nadouvadel, a může zahrnovat porézní produkty získané za použití vody jako reaktivního nadouvadla (reakce vody s isokyanátovými skupinami vede k močovinové vazbě a k oxidu uhličitému a produkuje polyurethanové pěny).
- 5) Výraz "střední nominální hydroxylová funkčnost" zde slouží k vyjádření číselné střední funkčnosti (počet hydroxylových

skupin v molekule) polyolu nebo polyolové kompozice za předpokladu, že to je číselná střední funkčnost (počet aktivních atomů vodíku v molekule) iniciátorů nebo iniciátorů použitých při jejich přípravě, i když v praxi bude tato hodnota poněkud nižší vzhledem k některým koncovým nenasycenostem.

- 6) Výraz "střední" se vztahuje k početnímu průměru, pokud není výslovně uvedeno jinak.
- 7) Výraz "tvrdý blokový poměr" se vztahuje k množství (ve hmotnostních dílech) polyisokyanátu + materiálů schopných reakce s isokyanátem majících molekulovou hmotnost 500 nebo nižší (příčemž polyoly s molekulovou hmotností vyšší než 500 zabudované v polyisokyanátech nejsou vzaty v úvahu), dělenému množstvím (ve hmotnostních dílech) veškerého polyisokyanátu a všech materiálů schopných reakce s isokyanátem.

Polyisokyanát použitý v rámci vynálezu je obecně v daném oboru znám jako difenylmethandiisokyanát (MDI) obsahující homology difenylmethandiisokyanátu mající isokyanátovou funkčnost 3 nebo vyšší (polymethylenpolyfenylenpolyisokyanáty); takové polyisokyanáty jsou v daném oboru známé jako polymerní nebo surové MDI.

Uvedené polyisokyanáty mohou být připraveny fosgenací směsu polyamidů získaných kyselou kondenzací anilinu a formaldehydu.

Výroba jak polyaminových směsí, tak i polyisokyanátových směsí je velmi dobře známa. Kondenzace anilinu s formaldehydem v přítomnosti silných kyselin, například v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové, poskytuje reakční produkt obsahující diaminodifenylmethan společně s

polymethylenpolyfenylenpolyaminy s vyšší funkčností, přičemž přesné složení produktu závisí o sobě známým způsobem mezi jiným také na poměru anilin/formaldehyd. Polyisokyanáty se připraví fosgenací polyaminové směsi a různé podíly diaminů, triaminů a vyšších polyaminů vedou k odpovídajícím podílům diisokyanátů, triisokyanátů a vyšších polyisokyanátů. Relativní podíly diisokyanátu, triisokyanátu a vyšších polyisokyanátů v takových surových nebo polymerních MDI-kompozicích určují střední funkčnost kompozic, tj. střední počet isokyanátových skupin v molekule. Obměňováním podílů výchozích materiálů může být měněna i střední funkčnost polyisokyanátových kompozic.

Isokyanátová funkčnost může být dále zvýšena odstraněním MDI.

Střední isokyanátová funkčnost výhodně činí 2,5 až 3,2. NCO-hodnota těchto polymerních nebo surových MDI je alespoň rovna 29 % hmotnosti.

Polymerní nebo surové MDI obsahují difenylmethandiisokyanát, přičemž zbytek je tvořen polymethylenpolyfenylenpolyisokyanáty s funkčností vyšší než 2 společně s vedlejšími produkty vytvořenými při výrobě takových polyisokyanátů fosgenací.

Polymerními polyoly 2) použitými v rámci vynálezu mohou být libovolné polyoly nebo jejich směsi použité při výrobě polyurethanů a mající střední hydroxylovou ekvivalentní hmotnost alespoň 500, výhodně 700 až 2000, a střední nominální hydroxylovou funkčnost rovnou 2 až 4, výhodně rovnou 2. Těmito polyoly mohou být polyetherpolyoly, polyesterpolyoly,

polyesteramidpolyoly, polythioetherpolyoly, polykarbonát-polyoly, polyacetalpolyoly a polyolefinpolyoly.

Použitelné polyetherpolyoly zahrnují produkty získané polymerací cyklického oxidu, například ethylenoxidu, propylenoxidu, butylenoxidu nebo tetrahydrofuranu, v přítomnosti polyfunkčních iniciátorů. Vhodné iniciátorové sloučeniny obsahují množinu aktivních vodíkových atomů a zahrnují vodu, butandiol, ethylenglykol, propylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, dipropylenglykol, ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin, toluendiamin, diethyltoluendiamin, fenylldiamin, toluendiamin, fenylldiamin, difenylmethandiamin, ethylendiamin, cyklohexandiamin, cyklohexandimethanol, resorcinol, bisfenol A, glycerol, trimethylolpropan, 1,2,6-hexantriol a pentaerythritol. Rovněž mohou být použity směsi iniciátorů nebo/a cyklických oxidů.

Obzvláště vhodné polyetherpolyoly zahrnují polyoxypropylendioly a trioly a poly(oxyethylen-oxypropylen)dioly a trioly získané simultánní nebo sekvenční adicí ethylen- a propylenoxidů na di- nebo trifunkční iniciátory široce popsané v rámci dosavadního stavu techniky. Výhodné jsou kopolymery mající obsah oxyethylenu 5 až 90 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyolu, přičemž tyto polyoly mohou být blokovými kopolymery, neuspořádané/blokové polymery nebo neuspořádané polymery. Obzvláště výhodně mohou být použity směsi uvedených diolů a triolů. Další obzvláště výhodné polyetherpolyoly zahrnují polytetramethylenglykoly získané polymerací tetrahydrofuranu.

Použitelné polyesterpolyoly zahrnují hydroxylovou skupinou ukončené reakční produkty polyhydrických alkoholů, jakými jsou ethylenglykol, propylenglykol, diethylenglykol, 1,4-butandiol,

neopentylglykol, 1,6-hexandiol, cyklohexandimethanol, glycerol, trimethylolpropan, pentaerythritol nebo polyetherpolyoly nebo směsi takových polyhydrických alkoholů, a polykarboxylových kyselin, zejména dikarboxylových kyselin nebo jejich esterotvorných derivátů, jakými jsou například kyselina jantarová, kyselina glutarová a kyselina adipová nebo jejich dimethylestery, kyselina sebaková, anhydrid kyseliny ftalové, anhydrid kyseliny tetrachlorftalové nebo dimethyltereftalát anebo jejich směsi. Rovněž mohou být použity polyesterly získané polymerací laktonů, například kaprolaktonu, v kombinaci s polyolem nebo polymerací hydroxykarboxylových kyselin, jakou je například kyselina hydroxykapronová.

Polyesteramidpolyoly mohou být získány inkluzí aminoalkoholů, například ethanolaminu, do polyesterifikačních směsí.

Použitelné polythioetherpolyoly zahrnují produkty získané kondenzací thiodiglykolu buď samotného nebo společně s dalšími glykoly, alkylenoxidy, dikarboxylovými kyselinami, formaldehydem, aminoalkoholy nebo aminokarboxylovými kyselinami.

Použitelné polykarbonátpolyoly zahrnují produkty získané reakcí diolů, jakými jsou 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, ethylenglykol nebo tetraethylenglykol, s diarylkarbonáty, jakým je například difenylkarbonát, nebo s fosgenem.

Použitelné polyacetalpolyoly zahrnují polyacetalpolyoly připravené reakcí glykolů, jakými jsou například diethylenglykol, triethylenglykol nebo hexandiol, s

formaldehydem. Vhodné polyacetaly mohou být rovněž připraveny polymerací cyklických acetalů.

Vhodné polyolefinpolyoly zahrnují hydroxylovou skupinou ukončené homo- a kopolymery butanu a vhodné polysiloxanpolyoly zahrnují polydimethylsiloxandioly a -trioly. Rovněž mohou být použity směsi polyolů.

Nejvýhodnějšími polyoly jsou polyetherpolyoly mající nominální hydroxylovou funkčnost 2, zejména polyoxyethylenpolyoxypropylendioly mající obsah oxyethylenu 5 až 90 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost diolu, a střední ekvivalentní hmotnost 700 až 2000.

Polymer 3), který bude dále také označován jako "monool", může být zvolen z monoolů majících ekvivalentní hmotnost alespoň rovnou 500.

Výhodnými monooly jsou polyoxyalkylenmonooly mající ekvivalentní hmotnost 500 až 3000, zejména takové polyoxypropylenmonooly, polyoxyethylenmonooly a polyoxyethylenpolyoxypropylenmonooly. Takové monooly se získají alkoxyací monohydrických alkoholů. Monohydrické alkoholy mohou být zvoleny z množiny zahrnující rozvětvené nebo nerozvětvené alifatické, cykloalifatické a aromatické alkoholy, které mají výhodně 1 až 20 uhlíkových atomů a výhodněji 1 až 8 uhlíkových atomů. Příklady alifatických alkoholů jsou methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-butanol, terc.butanol, a jednotlivé izomery pentylalkoholu, hexylalkoholu, oktylalkoholu (například 2-ethylhexanol), nonylalkoholu, decylalkoholu, laurylalkoholu, myristylalkoholu, cetylalkoholu a stearylalkoholu, jakož i mastné alkoholy a voskové alkoholy, které se buď vyskytují v

přírodě nebo které mohou být získány hydrogenací přírodně se vyskytujících karboxylových kyselin. Cyklohexanol a jeho homology jsou příklady cykloalifatických alkoholů. Rovněž mohou být použity aromatické hydroxylové sloučeniny, jakými jsou například fenol, kresol, thymol, karvakrol, benzylalkohol a fenylethanol. Nejvýhodnější jsou výše uvedené alifatické alkoholy obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy. Jestliže je polymerním polyolem 2) polyetherpolyol, potom mohou být tento polymerní polyol 2) a polymer 3) získány společně, například oxyalkylací směsi jednoho nebo více polyhydrických alkoholů a jednoho nebo více monohdrických alkoholů. Nejvhodněji jsou polymerní polyol 2) a polymer 3) získány odděleně a smíseny teprve v rámci jejich použití.

Kromě toho mohou být použity přísady a pomocné látky, které jsou o sobě známe a které se obvykle používají při přípravě polyurethanů. Příklady takových přísad a pomocných látek jsou nadouvadla, prodlužovače řetězců, zesítovadla, katalyzátory zlepšující tvorbu urethanových nebo/a močovinných skupin, činidla usnadňující vyjmutí z formy, změkčovadla, pigmenty, plniva, jako (duté) mikrosféry, uhličitán vápenatý, síran barnatý, saze, dýmavá silika a nanohlinky, barviva, látky zpomalující hoření, látky potlačující tvorbu kouře, antioxidační činidla a superabsorpční polymery. Tyto přísady a pomocné látky jsou definované jako libovolná složka použitá při procesu, která je jiná než polyisokyanát, polymerní polyol a monool.

Celkové množství všech použitých přísad a pomocných látek je nižší než 20 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyisokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3), a výhodně nižší než 10 % hmotnosti, výhodněji nižší než 5 % hmotnosti a nejvýhodněji nižší než 2 % hmotnosti.

V případě, že se použije nadouvadlo, potom může být toto nadouvadlo zvoleno z množiny nadouvadél, které jsou v daném oboru známé. Výhodně se použije voda. Aby byl získán elastomerní materiál mající hustotu  $500 \text{ kg/m}^3$  nebo vyšší, bude množství vody nižší než 1 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyisokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3), které jsou dále označovány jako "3 základní složky". Výhodně se nepoužívá žádné nadouvadlo.

Prodlužovače řetězce jsou sloučeniny schopné reagovat s isokyanátem, které mají dva reaktivní atomy vodíku a mají molekulovou hmotnost nižší než 1000, přičemž těmito sloučeninami jsou například ethylenglykol, butandiol a polyethylenglykol mající molekulovou hmotnost nižší než 1000. V případě, že je prodlužovač řetězce použit, potom jeho množství nebude větší než 5 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost uvedených tří základních složek. Výhodně se však prodlužovače řetězce nepoužívají.

Zesít'ovadla jsou sloučeniny schopné reagovat s isokyanátem, které mají 3 nebo více reaktivních atomů vodíku a ekvivalentní hmotnost nižší než 500, přičemž těmito sloučeninami jsou například glycerol, trimethylolpropan, pentaerythritol, sacharóza a sorbitol. V případě, že se zesít'ovadla použijí, potom jejich množství nebude větší než 5 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost uvedených tří základních složek. Výhodně se však zesít'ovadla nepoužijí.

Příklady katalyzátorů jsou o sobě známé terciární aminy a organokovové sloučeniny, které jsou například popsány v ICI Polyurethanes Book, 2.vydání, 1990, nakl. G.Woods, str. 41 až 45. V případě, že se tyto katalyzátory použijí, potom jejich množství nebude větší než 2 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost

uvedených tří základních složek. Výhodně množství katalyzátorů činí 0,01 až 1 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost uvedených tří základních složek.

Změkčovadla mohou být zvolena z množiny zahrnující změkčovadla známá v daném oboru, přičemž takovými změkčovadly jsou například estery polybázických (výhodně dibázických) karboxylových kyselin s monohydrickými alkoholy. Příklady takových polykarboxylových kyselin jsou: kyselina jantarová, kyselina isoftalová, kyselina trimellitová, anhydrid kyseliny ftalové, anhydrid kyseliny tetrahydroftalové, anhydrid kyseliny hexahydroftalové, anhydrid kyseliny endomethylen-tetrahydroftalové, anhydrid kyseliny glutarové, anhydrid kyseliny maleinové, kyselina fumarová a dimerní a trimerní mastné kyseliny (jako například kyselina olejová), které mohou být smíšeny s monomerními mastnými kyselinami. Vhodnými monohydrickými alkoholy jsou rozvětvené nebo nerozvětvené alifatické alkoholy mající 1 až 20 uhlíkových atomů, jako například methanol, ethanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sek-butanol, terc-butanol a jednotlivé izomery pentylalkoholu, hexylalkoholu, oktylalkoholu (například 2-ethylhexanol), nonylalkoholu, decylalkoholu, laurylalkoholu, myristylalkoholu, cetylalkoholu a stearylalkoholu, jakož i mastné alkoholy a voskové alkoholy, které se vyskytují v přírodě nebo které mohou být získány hydrogenací přírodně se vyskytujících karboxylových kyselin. Cyklohexanol a jeho homology jsou příklady cykloalifatických alkoholů. Rovněž mohou být použity aromatické hydroxylové sloučeniny, jakými jsou například fenol, kresol, thymol, karvakrol, benzylalkohol a fenylethanol. Příkladem široce používaného změkčovadla je dioktylftalát.

Vhodnými změkčovadly jsou rovněž estery kyseliny fosforečné a výše uvedených rozvětvených nebo nerozvětvených alifatických,

cykloalifatických a aromatických alkoholů. Je-li to vhodné, mohou být případně také použity fosforečnany halogenovaných alkoholů, například trichlorethylfosfát. Takové fosforečnany halogenovaných alkoholů jsou obzvláště výhodné také proto, že poskytují nehořlavou úpravu. Samozřejmě mohou být také použity směsné estery výše uvedených alkoholů a karboxylových kyselin.

Mohou být rovněž použita tak zvaná polymerní změkčovadla. Příklady takových komerčně dostupných polymerních změkčovadel jsou polyestery kyseliny adipové, kyseliny sebakové nebo kyseliny ftalové. Jako změkčovadla mohou být rovněž použity fenolalkylsulfonáty, například fenylparafinsulfonáty.

V případě, že se změkčovadla použijí, je jejich množství menší než 5 % hmotnosti a výhodně menší než 2 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost uvedených tří základních složek. Jedno z překvapivých zjištění učiněných v rámci vynálezu je skutečnost, že se v rámci vynálezu získají velmi měkké elastomerní materiály s dobrou kvalitou bez použití změkčovadla odlišného od polymeru 3). Výhodou v tomto případě je, že nedochází k odlučování takového dalšího změkčovadla z elastomerního materiálu, ke kterému by jinak mohlo docházet. Takové odlučování způsobuje některé zdravotní problémy. Jestliže nedochází k takovému odlučování uvedeného dalšího změkčovadla, omezuje se i zamlžování oken vozidel depozitem změkčovadla při použití elastomerního materiálu v interiéru vozidla. Navíc zamezení odlučování změkčovadla poskytuje reprodukovatelnou kvalitu (měkkost) materiálu v průběhu času. Proto se nejvýhodněji změkčovadlo odlišné od polymeru 3) nepoužívá.

Elastomerní materiály se získají sloučením jednotlivých složek a umožněním jejich reakce. Může být výhodné předběžně smísit veškerý polyol 2), polymer 3) a přísady a pomocné látky

v případě, že jsou použity a teprve potom smísit takto získanou směs s polyisokyanátem a následně umožnit reakci takto získané směsi.

Materiály mohou být získány předpolymerovou metodou nebo jednorázovou metodou ("one-shot" method). Materiály mohou být vyrobeny v otevřené nádobě, na dopravníkovém pásu nebo v otevřené nebo uzavřené formě. V případě, že se tyto materiály vyrábějí ve formě, mohou být tyto materiály vyrobeny procesem reakčního vstřikovacího tváření nebo procesem odlévacího tváření.

Získané materiály mají:

- 1) hustotu  $500 \text{ kg/m}^3$  nebo vyšší (DIN 53420); výhodně nejsou nadouvané;
- 2) odpor při 40% stlačení (DIN 53577) 600 kPa nebo nižší a výhodně 10 až 300 kPa;
- 3) odrazovou pružnost (ISO 8307) 25 % nebo nižší a výhodně 0 až 15 %; a
- 4) výhodně mají tvrdý blokový poměr nižší než 0,30 a výhodněji 0,05 až 0,20; výhodně jsou tyto materiály prosté změkčovadla odlišného od polymeru 3) a nejvýhodněji tyto materiály obsahují pouze katalyzátor v množství 0,01 až 1 % hmotnosti, vztaženo na celkovou hmotnost materiálu.

Elastomerní materiály podle vynálezu jsou měkké gelovité materiály s určitou mírou lepivosti. Jejich tvrdost Shore A je výhodně nejvýše rovna 5, výhodněji nejvýše rovna 3 a nejvýhodněji nejvýše rovna 1, v případě, že je tato tvrdost měřena podle normy DIN 53505. Poněvadž jsou tyto materiály nejvýhodněji vyrobeny při indexu pokud možno nejbližším hodnotě

100 a poněvadž jsou tyto materiály vyrobeny nejvýhodněji za použití pokud možno co nejmenšího množství pomocných látek a přísad, dochází u těchto materiálů k omezení množství odloučených produktů a k omezení počtu zbývajících reaktivních skupin. Při vyšším indexu, například při indexu 120, se materiály stávají tvrdšími, zatímco při nižším indexu, například při indexu 85, se získá tekutá pasta.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků a obsahem popisné části.

#### Příklady provedení vynálezu

V rámci těchto příkladů jsou použity následující složky:

- 1) Polyol 1: polyoxyethylenpolyoxypropylendiol mající molekulovou hmotnost 2000, obsah oxyethylenu asi 73 % hmotnosti (neuspořádaná struktura) a primární hydroxylový obsah asi 51 %.
- 2) Polyol 2: polyoxyethylenpolyoxypropylendiol mající molekulovou hmotnost 2300 a obsah oxyethylenu 15 % hmotnosti (uzavřené konce řetězců).
- 3) Monool 1: monomethoxylovaný polypropylenglykol mající molekulovou hmotnost 100.
- 4) Monool 2: monomethoxylovaný polyoxypolyoxypropylendiol mající molekulovou hmotnost asi 985 a obsah oxyethylenu asi 64 % hmotnosti (neuspořádaná struktura).
- 5) Monool 3: monomethoxylovaný polyoxyethylenpolyoxypropylendiol mající molekulovou hmotnost asi 1475 a obsah

oxyethylenu asi 66 % hmotnosti (neuspořádaná struktura).

- 6) Polyisokyanát 1: polymerní MDI mající NCO-hodnotu 30,7 % hmotnosti a isokyanátovou funkčnost 2,7.
- 7) Polyisokyanát 2: polymerní MDI mající NCO-hodnotu 30,35 % hmotnosti a isokyanátovou funkčnost 2,9.
- 8) Diaminobicyklooktan jako katalyzátor v množství 0,25 % hmotnosti, vztaženo na množství použitého diolu.

Polyol a monool se předběžně smísí a následně smísí s polyisokyanátem a ponechají se reagovat v otevřené reakční nádobě. Byly měřeny/stanoveny následující fyzikální vlastnosti získaných produktů:

- obsah monoolu v %: ekvivalentní množství monoolu vyjádřené v procentech, vztaženo k dostupnému množství NCO-ekvivalentů;
- index: vypočten;
- tvrdý blokový poměr: vypočten;
- lepivost: stanovena na základě pocitu při dotyku:  
známka 0: vůbec nelepivý,  
známka 10: extrémně lepivý;
- odpor při 40% stlačení (CLD) v kPa, DIN 53577;
- odrazová pružnost v %: ISO 8307.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1, ve které jsou použita množství jednotlivých složek uvedená ve hmotnostních dílech.

Tabulka 1

| Příklad               | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Polyol 1              | -    | -    | -    | -    | 33.0 | 29.7 | -    | -    | -    | -    | -    | 39.9 |
| Polyol 2              | 36.5 | 43.3 | 39.6 | 35.6 | -    | -    | 36.1 | 32.7 | 41.3 | 36.1 | 32.7 | -    |
| Monool 1              | 51.9 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Monool 2              | -    | 45.1 | 48.7 | 52.4 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Monool 3              | -    | -    | -    | -    | 57.1 | 60.5 | 54.5 | 58.0 | 49.1 | 54.5 | 58.0 | 50.0 |
| Polyisokyanát 1       | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 10.1 |
| Polyisokyanát 2       | 11.6 | 11.6 | 11.6 | 11.7 | 9.9  | 9.8  | 9.5  | 9.4  | 9.6  | 9.5  | 9.4  | -    |
| Obsah monoolu(%)      | 62   | 54   | 58   | 62   | 54   | 58   | 54   | 58   | 48   | 54   | 58   | 46   |
| index                 | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| Tvrďý blokový polymer | 11.6 | 11.6 | 11.6 | 11.7 | 9.9  | 9.8  | 9.5  | 9.4  | 9.6  | 9.5  | 9.4  | 10.1 |
| Lepivost              | 2    | 5    | 6    | 10   | 9    | 10   | 6    | 6    | 2    | 6    | 6    | 10   |
| CLD                   | 56   | 80   | 43   | 17   | 38   | 17   | 31   | 15   | 93   | 31   | 15   | 26   |
| Odrážová pružnost     | ND   | ND   | ND   | ND   | 7    | 4    | 7    | 3    | 7    | 7    | 3    | 5    |

ND = nestanoveno

## P A T E N T O V É      N Á R O K Y

1. Způsob výroby elastomerního polyurethanového materiálu majícího tvrdost Shore A nejvýše rovnou 5 (DIN 53505), hustotu  $500 \text{ kg/m}^3$  nebo vyšší (DIN 53420), odpor při 40% stlačení (CLD) 600 kPa nebo nižší (DIN 53577) a odrazovou pružnost 25 % nebo nižší (ISO 8307), reakcí

- 1) polymethylenpolyfenylenpolyisokyanátu majícího střední isokyanátovou funkčnost 2,4 nebo vyšší,
- 2) polymerního polyolu majícího střední ekvivalentní hmotnost alespoň 500 a střední nominální funkčnost 2 až 4 a
- 3) polymeru majícího nominální hydroxylovou funkčnost 1 a střední ekvivalentní hmotnost alespoň 500,
- 4) případně za použití o sobě známých přísad a pomocných látek v množství nižším než 5 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyisokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3), přičemž se reakce provádí při indexu 90 až 110 a ekvivalentní množství polymeru 3 činí 25 až 80 %, vztaženo na dostupné NCO-ekvivalenty.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že střední isokyanátová funkčnost činí 2,5 až 3,2, polymerní polyol 2) má střední ekvivalentní hmotnost 700 až 2000 a střední nominální hydroxylovou funkčnost 2, polymer 3) má střední ekvivalentní hmotnost 500 až 3000, množství přísad a pomocných látek je nižší než 5 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyisokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3), přičemž index je roven 90 až 110 a ekvivalentní hmotnost polymeru 3) je rovna 35 až 70 %, vztaženo nadostupné NCO-ekvivalenty.

3. Způsob podle nároku 1 a 2, v y z n a č e n ý t í m, že se nepoužije jiné změkčovadlo odlišné od polymeru 3).

4. Způsob podle nároků 1 až 3, v y z n a č e n ý t í m, že se použije katalyzátor v množství 0,01 až 1 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyisokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3).

5. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č e n ý t í m, že polymerním polyolem 2) je polyetherdiol a polymerem 3) je polyoxyalkylenmonool.

6. Způsob podle nároků 1 až 5, v y z n a č e n ý t í m, že index je roven 98 až 102.

7. Způsob podle nároků 1 až 6, v y z n a č e n ý t í m, že se použijí přísady a pomocné látky v množství menším než 2 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyisokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3).

8. Způsob podle nároků 1 až 7, v y z n a č e n ý t í m, že materiál není nadouván, CLD je 10 až 300 kPa a odrazová pružnost je 0 až 15 %.

9. Způsob podle nároků 1 až 8, v y z n a č e n ý t í m, že tvrdý blokový poměr je roven 0,05 až 0,20 a tvrdost Shore A je nejvýše rovna 3 (DIN 53505).

Zastupuje: