



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 229

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 05 78
(21) PV 3025-78
(32) (31) (33) 13 05 77
(WP C 08 G/198 925)
Německá demokratická republika

(51) Int. Cl.³ C 08 G 18/18

(40) Zveřejněno 29 02 80
(45) Vydáno 01 03 83

(75)
Autor vynálezu

GOREZKA GUDRUN dipl.chem., MUCHELN
HAUK HILMA,
HEINATZ RUTHILD dr.,
KNORR GOTTFRIED dr. dipl.chem.,
NABER BERNHARD dipl.chem.,
TRENTSCH GÜNTHER dr. dipl.chem., SCHWARZHEIDE (NDR)

(54) Způsob výroby elastických, mikrobuněčných polyurethanových integrálních pěnových hmot

1

Cílem vynálezu je výroba elastických, mikrobuněčných polyurethanových hmot pomocí systémů katalyzátorů při poměrně krátkých počátečních dobách a po krátké době zdržení ve formě.

Ke směsi polyesteralkoholů, prodlužovačů řetězců, dispergačních činidel, triethanolaminu, regulátorů velikosti buněk, fyzikálních anebo chemických nadouvadeců, se přidává k urychlení reakce těchto látek s isokyanátem směs 1,4-diazabicyklooktanu a dimethylcyklohexylaminu. Poměr 1,4-diazabicyklooktanu k dimethylcyklohexylaminu činí 1 díl hmot. ku 0,8 až 5 dílům hmot. s výhodou 1 díl hmot. ku 2 dílům hmot.

Způsobem podle vynálezu vyrobené polyurethanové integrální pěnové hmoty se používají například na podrážky bot, technické výlisky ve výrobě vozidel a ve strojírenství a v ortopedické technice.

Vynález se týká způsobu výroby elastických, mikrobuněčných polyurethanových integrálních pěnových hmot, které se používají například na podrážky bot, technické výlisky ve výrobě vozidel, jakož i ve strojírenství a ortopedické technice.

Je známa výroba elastických, mikrobuněčných polyurethanových integrálních pěnových hmot za použití tericárních aminů, jako například 1,4-diazabicyklooktanu, derivátů morfo-

linu a dimethylbenzylaminů.

Tyto aminy se často kombinují se solemi organických kyselin a dvojmocným a čtyřmocným cínem, aby se zkrátila doba zdržení zpěněného výlisku ve formě. Tyto aktivátory na bázi cínu způsobují zhoršení odolnosti vůči opakovanému ohybu, zejména při nízkých teplotách a zvyšují náchylnost pěnové hmoty k hydrolýze. Terciární aminy bez přídavku katalyzátoru nedovolují velmi krátké doby zdržení ve formě, nebo jenom tehdy, když je nutno počítat s velice krátkými počátečními dobami.

Cílem vynálezu je nalézt takový katalyzátorový systém, který umožňuje vytvářet již po nejkratší době při poměrně dlouhých počátečních dobách elastické, mikrobuněčné integrální pěnové hmoty a současně snižovat citlivost polyurethanové integrální pěnové hmoty vůči hydrolýze.

Úkolem vynálezu je výroba výlisků z elastických mikrobuněčných, polyurethanových integrálních hmot pěnových s poměrně dlouhou počáteční dobou a krátkou dobou zdržení ve formě. Úkol je řešen vynálezem tak, že ke směsi polyesterových alkoholů, prodlužovačů řetězců, dispergačních činidel, triethanolaminu, regulátorů velikosti buněk, fyzikálních anebo chemických nadouvadel se k urychlení reakce těchto látek s isokyanátem přidává směs 1,4-diazabicykloektanu a dimethylcyklohexylaminu.

Vynálezem je tedy způsob výroby elastických, mikrobuněčných polyurethanových integrálních pěnových hmot ze složky A, sestávající z polyesterových alkoholů, prodlužovačů řetězců, dispergačních činidel, triethanolaminu, regulátorů velikosti buněk, fyzikálních anebo chemických nadouvadel, a ze složky B, sestávající z modifikovaného 4,4'-difenylmethandiisokyanátu; podstata vynálezu spočívá v tom, že ke složce A se přidává směs 1,4-diazabicykloektanu a dimethylcyklohexylaminu, přičemž 1,4-diazabicykloektan a dimethylcyklohexylamin se přidávají ve hmotnostním poměru 1 ku 0,8 až 5 dílům hmotnostním s výhodou 1 : 2 dílů hmotnostních, a přičemž koncentrace směsi ve složce A činí 0,15 až 5 % hmotnostních.

Pomocí směsi podle vynálezu lze vyrábět elastické, mikrobuněčné polyurethanové integrální pěnové hmoty s velmi krátkými dobami zdržení ve formě. Přitom bylo překvapující, že směsi podle vynálezu vyvolávají podstatně vyšší zrychlení růstu převážně lineárních molekul pěnových hmot, než by bylo možno očekávat od součtu jednotlivých účinností. Jako polyesterových alkoholů se používá kondenzačních produktů kyseliny adipové s ethylenglykolem, propan-1,3-diolem, propan-1,2-diolem, butan-1,4-diolem, hexan-1,6-diolem a molekulovou hmotností 2 000, jednotlivě nebo ve směsi.

Jako prodlužovačů řetězců se používá s výhodou ethylenglykol, jakož i butan-1,4-diol.

Dispergátory jsou například sulfonáty ricinového oleje ve vodném roztoku.

Jako regulátory velikosti buněk se používají speciální produkty na bázi silikonů.

Zatímco jako chemické nadouvadlo se obvykle používá kysličník uhličitý z reakce isokyanátu s vodou, fyzikálními nadouvadly jsou ve většině případů halogenované uhlovodíky, jako například methylenchlorid, trifluortrichlorethan, monofluortrichlormethan nebo jejich

směsi. Ke směsi polyesterových alkoholů, prodlužovačů řetězců, dispergačních činidel, regulátorů velikosti buněk a nadouvadeců se přidává podle vynálezu směs 1,4-diazabicyklooktanu a dimethyloxyklohexylaminu a homogenizuje se pomocí intenzivního míchání. Tato směs tvoří složku A a je stabilní při skladování po dobu několika měsíců.

Složka A se uvádí pro získání elastické, mikrobuněčné, polyurethanové pěnové hmoty do reakce se složkou B, modifikovaným 4,4'-difenylmethandiisokyanátem. Jako složka A se používá s výhodou směs následujícího složení:

65 až 90 dílů hmot. polyesterového alkoholu, mol. hmotnosti 2 000,
10 až 16 dílů hmot. prodlužovače řetězců,
0,2 až 0,7 dílů hmot. triethanolaminu,
0,1 až 0,3 dílů hmot. regulátoru velikosti buněk,
0,05 až 0,25 dílů hmot. sulfonovaného ricinového oleje,
2 až 7 dílů hmot. trifluortrichlorethanu,
0, až 0,5 dílů hmot. vody,
0,1 až 1,0 dílů hmot. 1,4-diazabicyklooktanu a
0,1 až 2,0 dílů hmot. dimethyloxyklohexylaminu.

Tato složka A se uvádí do reakce se složkou B, s výhodou následujícího složení:

20 až 50 dílů hmot. polyesterového alkoholu, mol. hmotnosti 2 000 a
80 až 50 dílů hmot. 4,4'-difenylmethandiisokyanátu,

přičemž část 4,4'-difenylmethandiisokyanátu byla zkapalněna tepelným anebo katalytickým působením. Polyesterový alkohol může být identický s tím, kterého bylo použito ve složce A nebo se může lišit. Intenzivním smícháním složek A a B a vnesením této směsi do mazadlem vytřené, uzavřené a na teplotu 40 až 70 °C ohřáté kovové formy se vyrobí výlisek z elastické, mikroporézní polyurethanové integrální pěnové hmoty, který lze již po dvou minutách vyjmout bez obtíží z formy.

Příklady provedení:

Příklad 1

Složka A sestávající z:

81,90 dílů hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-glykolu a diethylenglykolu,
13,10 dílů hmot. ethylenglykolu,
0,50 dílů hmot triethanolaminu,
0,15 dílů hmot. silikonového oleje,
0,13 dílů hmot. sulfonovaného ricinového oleje,
5,00 dílů hmot. trifluortrichlorethanu,
0,26 dílů hmot. 1,4-diazabicyklooktanu a
0,50 dílů hmot. dimethyloxyklohexylaminu

se uvádí do reakce se složkou B sestávající z:

35,90 dílů hmot. polyesterového alkoholu, který je totožný s tím, kterého se užívá ve složce A,

15,90 dílů hmot. zkapalněného 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a

48,10 dílů hmot. 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.

Isokyanátový index činí 100.

Intenzivním smícháním složek A a B a vnesením této směsi do mazadlem vytřené, uzavřené a na 40 až 70 °C ohřáté kovové formy se získává výlisek z elastické, mikroporézní, polyurethanové integrální pěnové hmoty následujících vlastností:

Počáteční doba:	12 s
Doba zdržení ve formě	120 s
Hustota volně spěněné hmoty	200 kg/m ³
Hustota ve formě zpěněné hmoty	550 kg/m ³
Poměrné prodloužení při přetržení	350 %
Pevnost v tahu	4,2 MPa
Odolnost proti dalšímu trhání	188 N/cm

Příklad 2

Složka A sestávající z:

81,96 dílů hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-glykolu a diethylenglykolu,

12,80 dílů hmot. diethylenglykolu,

0,50 dílů hmot. triethanolaminu,

0,15 dílů hmot. silikonového oleje,

0,13 dílů hmot. sulfonovaného ricinového oleje,

5,00 dílů hmot. trifluortrichlorethanu,

0,26 dílů hmot. 1,4-diazabicyklooktanu a

0,50 dílů hmot. dimethylcyklohexylaminu

se uvádí do reakce se složkou B sestávající z:

35,90 dílů hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-glykolu a diethylenglykolu,

15,90 dílů hmot. zkapalněného 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a

48,10 dílů hmot. 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.

Isokyanátový index činí 100.

Intenzivním smícháním složek A a B a vnesením této směsi do mazadlem vytřené, uzavřené a na teplotu 40 až 70 °C ohřáté kovové formy se získává výlisek z elastické, mikroporézní polyurethanové, integrální pěnové hmoty následujících vlastností:

Počáteční doba:	13 s
Doba zdržení ve formě	120 s

Hustota volně zpěněné hmoty	230 kg/m ³
Hustota ve formě zpěněné hmoty	540 kg/m ³
Poměrné prodloužení při přetržení	330 %
Pevnost v tahu	2,99 MPa
Odolnost proti dalšímu trhání	188 N/cm

Příklad 3

Složka A sestávající z:

77,44 dílů hmot. polyesterových alkoholů mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-glykolu a diethylenglykolu a kyseliny adipové, ethylenglykolu a hexan-1,6-diolu,

15,50 dílů hmot. butan-1,4-diolu,

0,50 dílů hmot. triethanolaminu,

0,15 dílů hmot. silikonového oleje,

0,13 dílů hmot. sulfonovaného ricinového oleje,

5,00 dílů hmot. trifluortrichlorethanu,

0,05 dílů hmot. vody,

0,36 dílů hmot. 1,4-diazabicyklooktanu a

0,50 dílů hmot. dimethylcyklohexylaminu,

se uvádí do reakce se složkou B sestávající z:

35,90 dílů hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-glykolu a diethylenglykolu,

15,90 dílů hmot. zkapalněného 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a

48,10 dílů hmot. 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.

Isokyanátový index činí 100.

Intenzivním smícháním složek A a B a vnesením této směsi do mazadlem vytřené, uzavřené a na teplotu 40 až 70 °C ohřáté kovové formy se získává výlisek z elastické, mikroporézní, polyurethanové, integrální pěnové hmoty následujících vlastností:

Počáteční doba	14 s
Doba zdržení ve formě	100 s
Hustota volně zpěněné hmoty	220 kg/m ³
Hustota ve formě zpěněné hmoty	550 kg/m ³
Poměrné prodloužení při přetržení	360 %
Pevnost v tahu	5,60 MPa
Odolnost proti dalšímu trhání	182 N/cm

Příklad 4

Složka A sestávající z:

77,44 dílů hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-glykolu a butan-1,4-diolu

15,50 dílů hmot. butan-1,4-diolu,

0,50 dílů hmot. triethanolaminu,

0,15 dílů hmot. silikonového oleje,

0,25 dílů hmot. sulfonovaného ricinového oleje,

5,60 dílů hmot. trifluortrichlorethanu,

0,10 dílů hmot. vody,

0,20 dílů hmot. 1,4-diazabicyklooktanu a

0,40 dílů hmot. dimethylcyklohexylaminu,

se uvádí do reakce se složkou B sestávající z:

35,90 dílů hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-glykolu a diethylenglykolu,

15,90 dílů hmot. zkapalněného 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a

48,10 dílů hmot. 4,4'-difenyldiisokyanátu.

Isokyanátový index činí 100.

Intenzivním smícháním složek A a B a vnesením této směsi do mazadlem vytřené, uzavřené a na teplotu 40 až 70 °C ohřáté kovové formy se získává výlisek z elastické, mikroporézní polyurethanové integrální pěnové hmoty následujících vlastností:

Počáteční doba:	14 s
Doba zdržení ve formě	120 s
Hustota volně zpěněné hmoty	220 kg/m ³
Hustota ve formě zpěněné hmoty	550 kg/m ³
Poměrné prodloužení při přetržení	360 %
Pevnost v tahu	5,60 MPa
Odolnost proti dalšímu trhání	182 N/cm

Příklad 5

Složka A sestávající z:

77,44 dílů hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-glykolu a butan-1,4-diolu,

15,50 dílů hmot. butan-1,4-diolu,

0,50 dílů hmot. triethanolaminu,

0,15 dílů hmot. silikonového oleje,

0,25 dílů hmot. sulfonovaného ricinového oleje,

5,60 dílů hmot. trifluortrichlorethanu,

0,10 dílu hmot. vody,
0,20 dílu hmot. 1,4-diazabicyklooktanu a
0,40 dílu hmot. dimethylcyklohexylaminu,

se uvádí do reakce se složkou B sestávající z:

35,90 dílu hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-
glykolu a diethylenglykolu,
15,90 dílu hmot. zkapalněného 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a
48,10 dílu hmot. 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.

Isokyanátový index činí 100.

Intenzivním smícháním složek A a B a vnesením této směsi do mazadlem vytřené, uzavře-
né a na teplotu 40 až 70 °C vyhřáté kovové formy se získává výlisek z elastické, mikropo-
rézní polyurethanové, integrální pěnové hmoty následujících vlastností:

Počáteční doba	14 s
Doba zdržení ve formě	120 s
Hustota volně zpěněné hmoty	180 kg/m ³
Hustota ve formě zpěněné hmoty	550 kg/m ³
Poměrné prodloužení při přetržení	350 %
Pevnost v tahu	5,0 MPa
Odolnost proti dalšímu trhání	192 N/cm

Příklad 6

Složka A sestávající z:

77,44 dílu hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové a ethylen-
glykolu,
15,50 dílu hmot. butan 1,4-diolu,
0,50 dílu hmot. triethanolaminu,
0,15 dílu hmot. silikonového oleje,
0,25 dílu hmot. sulfonovaného ricinového oleje,
5,60 dílu hmot. trifluortrichlorethanu,
0,10 dílu hmot. vody,
0,20 dílu hmot. 1,4-diazabicyklooktanu a
0,40 dílu hmot. dimethylcyklohexylaminu,

se uvádí do reakce se složkou B sestávající z:

35,90 dílu hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-
glykolu a diethylenglykolu,
15,90 dílu hmot. zkapalněného 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a
48,10 dílu hmot. 4,4'-difenyldiisokyanátu

Isokyanátový index činí 100.

Intenzivním smícháním složek A a B a vnesením této směsi do mazadlem vytřené, uzavřené a na teplotu 40 až 70 °C ohřáté kovové formy se získává výlisek z elastické, mikroporézní polyurethanové integrální pěnové hmoty následujících vlastností:

Počáteční doba	12 s
Doba zdržení ve formě	120 s
Hustota volně zpěněné hmoty	200 kg/m ³
Hustota ve formě zpěněné hmoty	550 kg/m ³
Poměrné prodloužení při přetržení	340 %
Pevnost v tahu	5,42 MPa
Odolnost proti dalšímu trhání	191 N/cm

Příklad 7

Složka A sestávající z:

77,44 dílů hmot. směsi polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylenglykolu a diethylenglykolu a z kyseliny adipové, ethylenglyko-
a hexan-1,6-diolu,

15,50 dílů hmot. butan-1,4-diolu,

0,50 dílů hmot. triethanolaminu,

0,15 dílů hmot. silikonového oleje,

0,25 dílů hmot. sulfonovaného ricinového oleje,

5,60 dílů hmot. trifluortrichlorethanu,

0,10 dílů hmot. vody,

0,20 dílů hmot. 1,4-diazabicyklooctanu a

0,40 dílů hmot. dimethylcyklohexylaminu,

se uvádí do reakce se složkou B sestávající z:

35,90 dílů hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylenglykolu a diethylenglykolu,

15,90 dílů hmot. zkapalněného 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a

48,10 dílů hmot. 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.

Isokyanátový index činí 100.

Intenzivním smícháním složek A a B a vnesením této směsi do mazadlem vytřené, uzavřené a na teplotu 40 až 70 °C vyhřáté kovové formy se získává výlisek z elastické mikroporézní, polyurethanové, integrální pěnové hmoty následujících vlastností:

Počáteční doba	14 s
Doba zdržení ve formě	120 s
Hustota volně zpěněné hmoty	240 kg/m ³
Hustota ve formě zpěněné hmoty	550 kg/m ³
Poměrné prodloužení při přetržení	340 %
Pevnost v tahu	4,91 MPa

Odolnost proti dalšímu trhání

212 N/cm

Příklad 8

Složka A sestávající ze:

76,64 dílů hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-
glykolu a diethylenglykolu,
15,50 dílů hmot. butan-1,4-diolu,
0,50 dílů hmot. triethanolaminu,
0,15 dílů hmot. silikonového oleje,
0,25 dílů hmot. vody,
0,25 dílů hmot. 1,4-diazabicyklooktanu a
0,50 dílů hmot. dimethylcyklohexylaminu,

se uvádí do reakce se složkou B sestávající z:

35,90 dílů hmot. polyesterového alkoholu mol. hmotnosti 2 000 z kyseliny adipové, ethylen-
glykolu a diethylenglykolu,
15,90 dílů hmot. zkapalněného 4,4'-difenylmethyldiisokyanátu a
48,10 dílů hmot. 4,4'-difenylmethandiisokyanátu.

Isokyanátový index činí 100.

Intenzivním smícháním složek A a B a vnesením této směsi do mazadlem vytřené, uzavře-
né a na teplotu 40 až 70 °C vyhřáté kovové formy se získává výlisek z elastické, mikropo-
rézní, polyurethanové, integrální pěnové hmoty následujících vlastností:

Počáteční doba	12 s
Doba zdržení ve formě	120 s
Hustota volně zpěněné hmoty	240 kg/m ³
Hustota ve formě zpěněné hmoty	550 kg/m ³
Poměrné prodloužení při přetržení	360 %
Pevnost v tahu	5,01 MPa
Odolnost proti dalšímu trhání	198 N/cm

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby elastických, mikrobuněčných polyurethanových integrálních pěnových hmot ze složky A, sestávající z polyesterových alkoholů, prodlužovačů řetězců, dispergačních činidel, triethanolaminu, regulátorů velikosti buněk, fyzikálních anebo chemických nadouvadec, a ze složky B, sestávající z modifikovaného 4,4'-difenylmethandiisokyanátu, vyznačující se tím, že ke složce A se přidává směs 1,4-diazabicyklooktanu a dimethylcyklohexylaminu, přičemž 1,4-diazabicyklooktan a dimethylcyklohexylamin se přidávají ve hmotnostním poměru 1 ku 0,8 až 5 dílů hmotnostních, s výhodou 1 : 2 dílů hmotnostních, a přičemž koncentrace směsi ve složce A činí 0,15 až 5 % hmotnostních.