

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

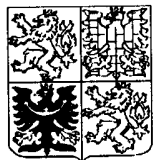
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 3309-98

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14. 10. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.10.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/19745462**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12. 05. 99**  
**(Věstník č. 5/99)**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 08 G 71/04**  
**C 08 L 75/04**

(71) Přihlášovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Rasshofer Werner, Köln, DE;  
Grönen Jürgen, Overath, DE;  
Schmidt Manfred, Dormagen, DE;  
Woynar Helmut, Dormagen, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,  
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty na bási biuretem modifikovaných polyisokyanátů, kombinované stavební díly s použitím těchto polotvrdých polyurethanových pěnových hmot, jakož i způsob jejich výroby**

(57) Anotace:

Řešení se týká polotvrdých polyurethanových pěnových hmot s hustotou od 60,1 do 200 kg/m<sup>3</sup>, získatelných reakcí a/ polyisokyanátové složky s obsahem NCO od 30 do 47 % hmotn., obsahující toluylendiisokyanát s buretovou strukturou a hodnotou NCO v rozmezí od 33 do 47 % hmotn. b/ polyetherpolyolové složky se střední molekulovou hmotností od 1000 do 12000, s funkcionalitou  $\hat{o}$  2 a případně s obsahem pevné látky  $\hat{d}$  50 dílů hmotn. c/ celkové množství vody, vztaženého na 100 dílů b/ až f/, od 0,5 do 8 dílů hmotn., d/ případně další polyolové složky se střední molekulovou hmotností od 62 do 1000 a s funkcionalitou  $\hat{o}$  2, e/ případně dalších o sobě známých pomocných látek, přísad a ochranných prostředků proti ohni a f/ případně dalších nadouvadec, při dodržení čísla NCO od 30 do

180, vztaženo na součet složek b/ až f/. Dále se týká způsobu výroby těchto pěnových hmot a jejich použití v kombinovaných stavebních dílech.

CZ 3309-98 A3

ČESKÉ AKADEMIE VĚD  
odvětví  
720 00 PRAHA 8, BUKOVSKÁ

Polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty na basi biuretem modifikovaných polyisokyanátů, kombinované stavební díly s použitím těchto polotvrdých polyurethanových pěnových hmot, jakož i způsob jejich výroby

### Oblast techniky

Vynález se týká výroby polotvrdých polyurethanových pěnových hmot reakcí biuretem modifikovaného polyisokyanátu na TDI-basi s polyetherpolyoly s použitím vody jako nadouvadla.

### Dosavadní stav techniky

Výroba polyurethanových pěnových hmot je dostatečně známa (*PUR-Handbuch, G.Oertel 1993, Bd. 7, S.236 ff*). Polyurethanové pěnové hmoty se používají například v nábytkářském a automobilovém průmyslu a používají se například k vypěňování plochých útvarů pro použití jako přístrojové desky nebo přihrádky ve vozidlech.

Z automobilového trhu jsou stále silněji vznášeny požadavky na úsporu hmotnosti při stálých fyzikálních vlastnostech pěny. Pro splnění těchto již nyní vznášených požadavků na snížení hustoty, případně hmotnosti, musí se zpravidla u polyolové složky znatelně zvýšit například obsah vody a musí se zvýšenému množství vody přizpůsobit složení. Současné systémy na basi MDI, například polotvrdá vyplňovací pěna Bayfill<sup>R</sup> fy. Bayer AG, se tím ještě obtížněji zpracovávají, protože nynější nástroje a výrobní možnosti nejsou

přizpůsobeny vysokým vnitřním tlakům a výronům plynu a výrobní intervaly pro zpracování pěnových systému jsou stále užší.

Se stoupajícím důrazem se vyžaduje též zvýšení produktivity snížením doby k vyjímání z forem z nynějších asi 4 až 5 minut na < 2,5 minuty. Při tom se nesmějí zhoršit ostatní vlastnosti, zejména dlouhodobá použitelnost.

Úkolem tohoto vynálezu je poskytnutí polotvrdé polyurethanové formovací pěnové hmoty s vysokou tvrdostí pěny, nízkou hustotou a co nejkratším časem k vyjímání z forem.

#### Podstata vynálezu

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že použití biuretem modifikovaného TDI při výrobě polotvrдых polyurethanových formovacích pěnových hmot vede k pěnovým hmotám s dosud nedosažitelnou nízkou hustotou při současně dobré tvrdosti a s krátkým časem k vyjímání s forem.

Předmětem vynálezu jsou tedy polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty s hustotou od 60,1 do 200 kg/m<sup>3</sup>, které se získávají reakcí

- a) polyisokyanátové složky s obsahem NCO od 20 do 47 % hmotnostních, obsahující toluylendiisokyanát s biuretovou strukturou a hodnotou NCO v rozmezí od 33 do 47 % hmotnostních,
- b) polyetherpolyolové složky se střední molekulovou hmot-

ností od 1 000 do 12 000, s funkcionalitou  $\geq 2$  a případně s obsahem pevné látky  $\leq 50$  dílů hmotnostních,

- c) celkového množství vody, vztaženého na 100 dílů b) až f) , od 0,5 do 8 dílů hmotnostních,
- d) případně další polyolové složky se střední molekulovou hmotností od 62 do 1 000 a s funkcionalitou  $\geq 2$ ,
- e) případně dalších o sobě známých pomocných látek, přísad a ochranných prostředků proti ohni a
- f) případně dalších oddělovacích prostředků,

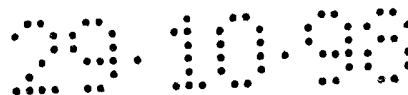
při dodržení čísla NCO od 30 do 180, výhodně od 60 do 140, obzvláště od 80 do 120, vztaženo na poměr a) k součtu složek b) až e) , v otevřených nebo uzavřených formách.

Dalším předmětem vynálezu jsou kombinované tvarové díly z

- A) polotvrdé vnitřní vrstvy polyurethanové pěny,
- B) nosné vnější a/nebo vnitřní vrstvy, například z plastu, kovu, nebo dřevěného materiálu,
- C) vnější vrstvy s pružného potahu z plastu nebo z přírodní suroviny,

vyznačující se tím, že se jako polyurethanová vrstva použijí polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty s hustotou výlisku od 60,1 do 200 kg/m<sup>3</sup>, které se získávají reakcí

- a) polyisokyanátové složky s obsahem NCO od 20 do 47 %



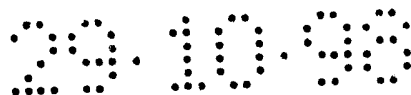
hmotnostních, obsahující toluylendiisokyanát s biuretovou strukturou a hodnotou NCO v rozmezí od 33 do 47 % hmotnostních,

- b) polyetherpolyolové složky se střední molekulovou hmotností od 1 000 do 12 000, s funkcionalitou  $\geq 2$  a případně s obsahem pevné látky  $\leq 50$  dílů hmotnostních,
- c) celkového množství vody, vztaženého na 100 dílů b) až f) , od 0,5 do 8 dílů hmotnostních,
- d) případně další polyolové složky se střední molekulovou hmotností od 62 do 1 000 a s funkcionalitou  $\geq 2$ ,
- e) případně dalších o sobě známých pomocných látek, přísad a ochranných prostředků proti ohni a
- f) případně dalších oddělovacích prostředků,

při dodržení čísla NCO od 30 do 180, výhodně od 60 do 140, obzvláště od 80 do 120, vztaženo na poměr složky a) k součtu složek b) až e) , v uzavřených formách.

Výhodné jsou takové polyurethanové pěnové hmoty podle vynálezu, ve kterých je při výrobě NCO-hodnota TDI s biuretovou strukturou polyisokyanátové složky a) buď v rozmezí od 33 do 40 % hmotnostních, nebo v rozmezí od 40 do 47 % hmotnostních a u nichž se používají jako katalyzátory (složka c)) takzvané polymerní katalyzátory, které byly popsány v DE-A 42 18 840.

Při výrobě polotvrdých pěnových hmot podle vynálezu se může výhodně použít isokyanátová složka a), která byla po



biuretizaci TDI smíchána s TDI, MDI a/nebo s polymerním MDI.

Zvláště výhodně je polyisokyanátová složka složena například takto:

- TDI 80 (2,4 a 2,6 TDI; 80/20 dílů hmotnostních) /  
TDI-biuret / polymerní MDI (NCO: 42 %)
- TDI-biuret / polymerní MDI (NCO: 35 %)
- TDI 80 / TDI-biuret (NCO: 42 %)
- TDI 80 / TDI-biuret (NCO: 40 %)
- TDI 100 / TDI-biuret (NCO: 42 %)
- TDI 80 / TDI-biuret (NCO: 37 %)

Výroba TDI s biuretovou strukturou je již déle známa a je možná různým způsobem, jak je uvedeno v četných patentových spisech. Pro velkovýrobu jsou významné 3 výrobní postupy:

1. Reakce TDI s t-butanolem (DD-A-214 847)
2. Reakce TDI s vodou (DE-A-21 17 575)
3. Reakce TDI s aminem (DE-A-22 61 065, DE-A-11 74 749,  
DE-A-31 14 638)

Všem třem postupům je společná diskontinuální přeměna na biuret. Při tom vznikají u postupů 1 a 2 plynné reakční zplodiny (i-buten, CO<sub>2</sub>), které se musejí likvidovat, případ-



ně odvádět. Navíc se skupiny NCO, vzniklé z aminu, zpětně převádějí na amin, což je ekonomicky málo vhodné. Proto je výhodný postup 3 s aminem. U aminové varianty je nutné pro stále stejnou dobrou přeměnu po celou reakční dobu zachycovat amin v rozpouštědle, které se na konec opět oddestiluje.

Výhodně se TDI s biuretovou strukturou vyrábí kontinuálním postupem reakcí čistých eduktů (TDI + amin), jak je popsáno v EP-A-0 277 353, bez nutnosti dalšího zpracování nebo následujícího odstraňování vedlejších produktů.

Obzvláště výhodně se vyrábí TDI s biuretovou strukturou jednostupňovým kontinuálním postupem, jak je popsáno v DE-A 1 97 07 577 , tak, že se TDI

- a) kontinuálně mísí s organickými diaminy s aromaticky vázanými aminoskupinami v molovém poměru nejméně 8:1 ve směšovací komoře a
- b) přivede se k reakci při teplotě nad 180 °C ,
- c) doba prodlevy reakčních složek, nebo reakční směsi, ve směšovací komoře od spojení výchozích složek činí maximálně 60 sekund.

Pro tento postup se výhodně použije směs z 80 % hmotnostních 2,4-toluylendiisokyanátu a 20 % hmotnostních 2,6-toluylendiisokyanátu (TDI 80), nebo směs TDI 65 nebo TDI 100.

Dalšími výchozími surovinaami jsou organické diaminy s aromaticky vázanými aminoskupinami o molekulové hmotnosti

pod 300. Výhodný je 2,4-toluylendiamin/2,6-toluylendiamin, případně difenylmethandiaminy.

Při biuretizaci se TDI a diaminy kontinuálně přivádějí do reakce v takových hmotnostních poměrech, které odpovídají poměru ekvivalence isokyanátových skupin k aminoskupinám nejméně 8 : 1, přičemž do výpočtu vstupují aminoskupiny jako monofunkční skupiny. Podstatné je, aby se výchozí látky hned po promíchání uvedly do reakce při teplotě nad 180 °C, výhodně nad 200 °C. Zahřátí TDI musí pro známou citlivost těchto sloučenin na teplotu proběhnout v co nejkratším čase, výhodně během času kratšího než 30 sekund.

Kontinuální toky reakčních složek se po popsaném předchozím zahřátí spojují ve směšovací komoře na dobu prodlevy maximálně 60 sekund.

Po průchodu směšovací komorou a případně zadržovací dráhou se reakční směs ochlazuje kontinuálně ve vhodných výměnících tepla plynule, nebo stupňovitě, na teplotu v rozmezí teplot od 120 do 200 °C. Pak se pomocí vysoce účinného chladiče co nejrychleji ochlazuje na teplotu < 50 °C, aby se potlačila dimerizace, probíhající jako vedlejší reakce, která vede k nežádoucí tvorbě pevných látek.

Dalším předmětem vynálezu je způsob výroby polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty s hustotou výlisků od 60,1 až 200 kg/m<sup>3</sup>, reakcí

- a) polyisokyanátové složky s obsahem NCO od 30 do 47 % hmotnostních, obsahující toluylendiisokyanát s biuretovou strukturou a hodnotou NCO v rozmezí od 33 do 47 %

hmotnostních,

- b) polyetherpolyolové složky se střední molekulovou hmotností od 1 000 do 12 000, s funkcionalitou  $\geq 2$  a případně s obsahem pevné látky  $\leq 50$  dílů hmotnostních,
- c) celkového množství vody, vztaženého na 100 dílů b) až f) , od 0,5 do 8 dílů hmotnostních,
- d) případně další polyolové složky se střední molekulovou hmotností od 62 do 1 000 a s funkcionalitou  $\geq 2$ ,
- e) případně dalších o sobě známých pomocných látek, přísad a ochranných prostředků proti ohni a
- f) případně dalších oddělovacích prostředků,

při dodržení čísla NCO od 30 do 180, výhodně od 60 do 140, obzvláště od 80 do 120, vztaženo na poměr složky a) k součtu složek b) až e) , v uzavřených nástrojích.

Proti systémům pro přístrojové desky a podobně, které používají polyisokyanáty MDI dle současného stavu techniky, mají systémy podle vynálezu s biuret-TDI-isokyanáty tyto výhody:

- prvé použití TDI pro přístrojové desky a podobně,
- je možné další vysoké snížení hustoty a hmotnosti,
- nyní jsou možné vyšší obsahy vody,
- polotvrdé pěny jsou co do stupně tvrdosti ve velmi širokém

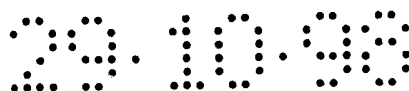
rozmezí měnitelné nad charakteristické číslo,

- pro svou velmi vysokou otevřenost pórů vykazují velmi nízkou citlivost na plyny, takže jsou tím možné velmi rozdílné hmotnosti bez problémů s plynem.

TDI s biuretovou strukturou se výhodně používá jako výchozí surovina pro polotvrdé pěnové hmoty podle vynálezu. Pěnové hmoty podle vynálezu se mohou získávat jako blokové pěnové hmoty, zpravidla však jako výlisky. Výroba tvarované pěny při tom může probíhat jako tak zvaný One-Shot postup. Při tom se použije výše popsany TDI s biuretovou strukturou, případně ve směsi s dalším MDI nebo TDI, zejména s TDI 80, MDI 80/20, TDI 65 nebo TDI 100.

Jako polyolová složka b) se používají polyetherpolyoly, případně jejich směsi, které se vyrábějí známým způsobem alkoxyací vhodných výchozích molekul, nebo směsí, přičemž se k alkoxyaci používá zejména propylenoxid a případně dodatečně ethylenoxid. Mají střední molekulovou hmotnost od 1 000 do 12 000 a střední funkcionalitu  $\geq 2$ . Vhodnými výchozími molekulami jsou například voda, ethylenglykol, propylenglykol, trimethylolpropan, glycerol, pentaerythritol, sorbitol nebo třtinový cukr. Výhodné jsou takové polyetherpolyoly, které vykazují obsah primárních skupin OH vyšší než 50 %, obzvláště výhodně vyšší než 70 %. Takové polyetherpolyoly vznikají koncovým naroubováním ethylenoxidu.

Obzvláště výhodně se používají vysoce reaktivní polyoly. Jde při tom o trifunkční polyoly, které vykazují vedle vysoké molekulové hmotnosti, obvykle mezi asi 4 800 a 6 000 g/mol, nejméně 70 % primárních hydroxylových skupin, takže



jejich hydroxylové číslo leží mezi 35 a 28. Tyto polyoly jsou vytvořeny až z 87 % propylenoxidu, obsahují však výhradně koncové skupiny ethylenoxidu. Ve složce b) se mohou případně použít též polyesterpolyoly.

K polyetherpolyolové složce b) může být jako pevná látka přidáván o sobě známý styrenakrylnitril (SAN) až do obsahu pevné látky 50 hmotnostních dílů. Při výrobě pěnových hmot podle vynálezu se však může zcela upustit od spolupoužití pevných látek v polyetherpolyolové složce b), jakož i od přísady zesíťovací složky c).

Pokud se zesíťovací složka d) přidává, je možné jako taková zesíťovací činidla použít například diethanolamin, triethanolamin, glycerin, trimethylolpropam (TMP), adukty takových zesíťovacích sloučenin s ethylenoxidem, a/nebo propylenoxidem, s hydroxylovým číslem  $< 1\ 000$ , nebo též glykoly s molekulovou hmotností  $\leq 1\ 000$ .

Zvláště výhodné jsou triethanolamin, glycerol, TMP nebo nižší adukty s EO a/nebo PO.

Dále se mohou případně přidat ještě jako další složka e) o sobě známé pomocné látky, přísady, nebo ochranné prostředky proti ohni. Pod pomocnými látkami se při tom rozumějí o sobě známé katalyzátory a stabilizátory.

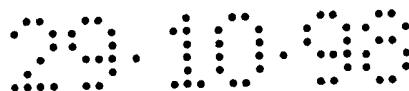
Jako ochranná látka proti ohni je možný například melamin.

Jako případně přidávané pomocné látky a přísady přicházejí v úvahu například katalyzátory o sobě známého druhu, například terciární aminy, jako je triethylamin, tributyl-

amin, N-methylmorpholin, N-ethylmorpholin, N,N,N,N -tetramethyl ethylendiamin, pentamethyldiethylentriamin a vyšší homology (DE-A-2 624 527 a 2 624 528), 1,4-diazabicyklo-(2,2,2)-oktan, N-methyl-N -dimethylaminoethylpiperazin, bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazin (DE-A-2 636 787), N,N -dimethylbenzylamin, N,N-dimethylcyklohexylamin, N,N-diethylbenzylamin, bis- (N,N-diethylaminoethyl)-adipát, N,N,N,N -tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-dimethyl- $\beta$ -fenylethylamin, 1,2-dimethylimidazol, 2-methylimidazol, monocyklické a bicyklické amidiny (DE-A-1 720 633), bis-(dialkylamino)-alkylether (US 3 330 782, DE-A-1 030 558, DE-A-1 804 361 2 618280), jakož i terciární aminy, mající amidové skupiny (výhodně formamidové skupiny) podle DE-A-2 523 633 a 2 732 292). Jako katalyzátory přicházejí v úvahu též o sobě známé Mannichovy báze ze sekundárních aminů, jako je dimethylamin, a aldehydů, výhodně formaldehydu, nebo ketonů, jako je aceton, methylethylketon, nebo cyklohexanon, a fenolů, jako je fenol, nonylfenol nebo bisfenol.

Terciární aminy, mající atomy vodíku aktivní vůči isokyanátovým skupinám, jako katalyzátor jsou například triethanolamin, triisopropanolamin, N-methyldiethanolamin, N-ethyldiethanolamin, N,N-dimethylethanolamin, produkty jejich reakce s alkylenoxidy, jako je propylenoxid, a/nebo ethylenoxid, jakož i sekundárně - terciární aminy podle DE-A-2 732 292.

Jako katalyzátory dále přicházejí v úvahu silaminy s vazbami uhlík-křemík, jak byly například popsány v DE-A-1 229 290, například 2,2,4-trimethyl-2-silamorpholin a 1,3-diethylaminomethyltetramethyldisiloxan.



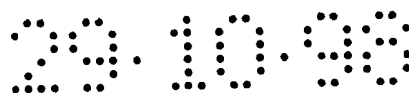
Jako katalyzátory jsou též použitelné dusík obsahující base, jako jsou tetraalkylammoniumhydroxidy, dále hydroxidy alkalických kovů jako je hydroxid sodný, fenoláty alkalických kovů, jako fenolát sodný, nebo alkoholáty alkalických kovů, jako je methylát sodný. Jako katalyzátory se mohou též použít hexahydrotriaziny (DE-A-1 769 043).

Reakce mezi skupinami NCO a atomy vodíku, aktivními dle Zerewitinoffa, se silně urychluje též pomocí laktamů a azalaktamů, přičemž se nejprve tvoří asociát mezi laktamem a sloučeninou s kyselým vodíkem. Takové asociáty a jejich katalytické působení jsou popsány v DE-A-2 062, 2 062 289, 2 117 576, 2 129 198, 2 330 175 a 2 330 211.

Podle vynálezu se mohou použít jako katalyzátory také organické sloučeniny kovů, zejména organické sloučeniny cínu. Jako organické sloučeniny cínu přicházejí v úvahu vedle sirných sloučenin, jako je di-n-cínmerkaptid (DE-A-1 769 367; US-3 645 927), výhodně cínaté soli karboxylových kyselin, jako je octan cínatý, oktoát cínatý, ethylhexoát cínatý a laurát cínatý, a sloučeniny cíničité, například dibutylcínoxid, dibutylcíndichlorid, dibutylcín-diacetát, dibutylcíndialurát, dibutylcínmaleát nebo dioktylcíndiacetát.

Všechny výše uvedené katalyzátory se mohou samozřejmě použít jako směsi. Zvláštní význam při tom mají kombinace organických sloučenin kovů a amidinů, aminopyridinů nebo hydrazinpyridinů (DE-A-2 434 185, 2 601 082 a 2 603 834).

Jako případně použitelné katalyzátory (složka e) se výhodně používají takzvané polymerní katalyzátory, jak byly popsány v DE-A-4 218 840. U těchto katalyzátorů jde



o reakční produkty, (i) trifunkčních nebo výšefunkčních alkoholů s molekulovou hmotností 92 až 1 000 s (ii) intramolekulárními anhydridy karboxylových kyselin. Reakční produkty vykazují (ve statistickém průměru) nejméně 2, výhodně 2 až 5 hydroxylových skupin a nejméně 1,0 až 4 karboxylátové skupiny, přičemž kationty alkalických kovů představují protiionty karboxylátových skupin. U "produktů reakce" výchozích složek (i) a (ii) se může jednat, jak je patrné z obsahu karboxylátových skupin, též o směsi skutečných reakčních produktů s přebytečnými množstvími alkoholů (i).

Vhodnými vícemocnými alkoholy pro výrobu reakčních produktů jsou například glycerol, trimethylolpropan, sorbitol, pentaerythritol, směsi těchto vícemocných alkoholů, produkty alkoxylace vícemocných alkoholů z výše uvedených oblastí molekulových hmotností, nebo směsi takových alkoholů, přičemž se při alkoxylationi použijí propylenoxid a/nebo ethylenoxid v libovolném pořadí, nebo ve směsi, výhodně však výhradně propylenoxid.

Vhodnými intramolekulárními anhydridy karboxylových kyselin pro výrobu reakčních produktů jsou například anhydrid kyseliny maleinové, anhydrid kyseliny ftalové, anhydrid kyseliny hexahydroftalové, anhydrid kyseliny jantarové, anhydrid kyseliny pyromellitové, nebo libovolné směsi takových anhydridů. Obzvláště výhodně se používá anhydrid kyseliny maleinové.

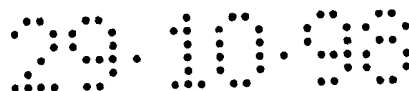
Další zástupci použitelných katalyzátorů, jakož i podrobnosti o působení katalyzátorů, jsou popsány v *Konststoffhandbuch, Band VII, vydáno Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S. 96 -102.*

Katalyzátory se používají zpravidla v množství mezi asi 0,001 a 10 % hmotnostními, vztaženo na celkové množství sloučenin s nejméně dvěma atomy vodíku, schopnými reakce s isokyanáty.

Dalšími případně přidávanými přísadami jsou povrchově aktivní přísady, jako jsou emulgátory a stabilizátory pěny. Jako emulgátory přicházejí v úvahu například sodné soli sulfonátů ricinového oleje, nebo soli mastných kyselin s aminy, jako například diethylaminolejan nebo diethanolaminstearan. Spolu s nimi se jako povrchově aktivní přísady mohou použít též alkalické nebo amonné soli sulfonových kyselin, jako například kyseliny dodecylbenzensulfonové nebo kyseliny dinaftylmethandisulfonové, nebo mastných kyselin, jako je kyselina ricinolejová, nebo polymerních mastných kyselin.

Jako stabilizátory pěny přicházejí v úvahu především polyethersiloxany, zejména rozpustné ve vodě. Tyto sloučeniny jsou obecně uspořádány tak, že je spojen kopolymer ethylenoxidu a propylenoxidu se zbytkem polydimethylsiloxanu. Takové stabilizátory pěny jsou popsány například v US-2 834 748, 2 917 480 a 3 629 308. Zvláště zajímavé jsou často kopolymery polysiloxanu a polyoxyalkylenu, rozvětvené přes allofanátové skupiny podle DE-A-2 558 523.

Dalšími možnými přísadami jsou zpomalovače reakce, například kyselí reagující látky, jako je kyselina chlorovodíková nebo halogenidy organických kyselin, dále pak regulátory pórů o sobě známého druhu, jako jsou parafiny nebo mastné alkoholy nebo dimethylpolysiloxany, jakož i pigmenty, nebo barviva a ochranné prostředky proti ohni o sobě známého druhu, například trischlorethylfosfát, trikresylfosfát nebo



fosforečnan amonný a polyfosfát amonný, dále pak stabilizátory proti vlivům stárnutí a povětrnosti, změkčovadla a látky působící fungistaticky a bakteriostaticky, jakož i plnidla, jako je síran barnatý, křemelina, saze nebo plavená křída.

Další příklady případně podle vynálezu spolupoužitelných povrchově aktivních přísad a stabilizátorů pěny, jakož i regulátorů pórů, zpomalovačů reakce, stabilizátorů, látek potlačujících hoření, změkčovadel, barviv a plnidel, jakož i látek, působících fungistaticky a bakteriostaticky, jakož i podrobnosti o způsobu jejich použití a působení jsou popsány v *Konststoffhandbuch, Band VII, vydáno Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, S.103 - 113.*

Jako případně přidávaná nadouvací složka f) jsou možná všechna nadouvadla, známá při výrobě pěnových hmot PUR. Jako organická nadouvadla přicházejí v úvahu například aceton, ethylacetát, halogensubstituované alkany, jako je methylenchlorid, chloroform, ethylidenchlorid, vinylidenchlorid, monofluortrichlormethan, chlordifluormethan, dichlordifluormethan, dále pak butan, hexan, heptan nebo diethylether, jako anorganická nadouvadla pak například vzduch,  $\text{CO}_2$  nebo  $\text{N}_2\text{O}$ . Nadouvání se může docílit též přísadou látek, rozkládajících se při teplotách nad teplotou místnosti za odštěpování plynů, například dusíku, jako jsou například azosloučeniny, jako je azodikarbonamid nebo nitril kyseliny azoisomáselné. Jako nadouvadlo se výhodně používají fluoral-kany, obsahující vodík (HFCKWc), jakož i nižší alkany, jako je například butan, pentan, isopentan, cyklopentan, hexan, isohexan, případně ve vzájemné směsi a/nebo s přísadou vody. Další příklady nadouval, jakož i podrobnosti o použití nadouval jsou posány v *Konststoffhandbuch, Band VII,*



*vydáno Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München  
1966, str..108 - 109, 453 - 455 a 507 - 510.*

Jako jediné nadouvadlo je však vhodná voda, případně oxid uhličitý.

U polyurethanových pěnových hmot je však překvapivě možné při výrobě dosáhnout velkou šíří zpracovatelnosti (například změn charakteristiky nebo teploty) a dobré fyzikální vlastnosti (například pevnost v tlaku, pevnost v tahu) při značně nad stav dnešní techniky zvýšeném obsahu vody ve složení polyolu. Tak se mohou vyrábět polyurethanové výlisky s výrazně nižší hustotou, případně tvrdostí, než bylo dosud u isokyanátů možné při současném stavu techniky. Polyurethanové pěnové hmoty dále vykazují znatelné zvýšení tvrdosti pouhou změnou směšovacího poměru isokyanátové složky a polyolové složky při totožném obsahu pevné látky proti srovnatelným pěnovým hmotám dle současného stavu techniky. Použití pevné látky je možné případně zcela vynechat.

U polyurethanových pěnových hmot se podle vynálezu může použitím TDI s biuretovou strukturou dosáhnout výrazného zkrácení doby lepidlosti při obsahu katalyzátoru jinak obvyklém pro standardní směsi a tím rychlé vyjímání z forem po ukončení vypěnění. Při tom překvapivě nedochází k výraznému zkrácení doby reakce, které se jinak pozoruje obvykle při zvýšení množství katalyzátoru pro docílení kratších časů pro vyjmutí z forem.

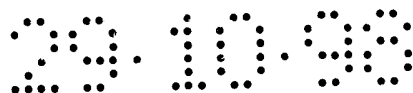
Reagující složky se podle vynálezu přivádějí do reakce o sobě známým jednostupňovým postupem, postupem s prepolymerem nebo postupem se semipolymerem, přičemž se často pou-

žívá například strojní zařízení, které bylo popsáno v US-2 764 565. Podrobnosti o zařízeních na zpracování, která přicházejí též v úvahu podle vynálezu, jsou popsány v *Konststoffhandbuch, Band VII, vydáno Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, str.121 - 205.*

Při výrobě pěnové hmoty se může podle vynálezu provést vypěnění též v uzavřených formách. Při tom se reakční směs vnese do formy. Jako materiál na formy přichází v úvahu kov, například hliník, nebo plast, například epoxidová pryskyřice. Ve formě reakční směs, schopná vypěnění, napění a vytvoří výlisek. Vypěnění formy se při tom může provést tak, že výlisek má na svém povrchu pórovitou strukturu, ale také tak, že výlisek má kompaktní povrch a pórovité jádro. V této souvislosti se podle vynálezu musí postupovat tak, že se do formy vnese tolik vypěnitelné reakční směsi, aby vzniklá pěna formu právě vyplnila. Je však možné pracovat i tak, že se do formy vnese více napěnitelné reakční směsi, než je nutné pro vyplnění vnitřku formy pěnovou hmotou. Ve druhém případě se tak pracuje za tak zvaného "overcharging" (přeplnění); takový postup je znám například z US-3 178 490 a 3 182 104.

Při vypěňování ve formě se používají často o sobě známé "vnější odlučovací prostředky", jako jsou silikonové oleje, vosky, nebo mýdla. Mohou se však použít též tak zvané "vnitřní oddělovací prostředky", případně ve směsi s vnějšími oddělovacími prostředky, jak bylo například uvedeno v DE-A-2 121 670 a 2 307 589.

Podle vynálezu se mohou vyrobit též pěnové hmoty, tuhnoucí za studena (viz například GB-B-1 162 517, DE-A-2 153 086).



Samozřejmě se pěnové hmoty též mohou vyrábět blokovým vypěňováním, nebo o sobě známým postupem s dvojitým dopravním pásem.

Produkty, získatelné podle vynálezu, nacházejí například následující použití: v přístrojových deskách, opěradlech, rukojetích, vyložení polic, ve víkách schránek na rukavice, ve výplních dveří, případně v podobně sestrojených dílcích v jiných průmyslových oblastech.

Výlisky, jako jsou přístrojové desky, obsahují kromě A) polotvrdé polyurethanové pěny podle vynálezu ještě B) nosnou vnější a/nebo vnitřní vrstvu, například z plastů, jako je směs PC/ABS, ABS, ABS-GF, SMA, PP-GMT, z kovu, jako je ocelový plech nebo hliník, nebo dřevěného materiálu, jako jsou celulosová vlákna pojená PP nebo fenolovou pryskyřicí, a C) vnější vrstvu z ohebného povlaku plastu, jako je například ve formě vylitý povlak z PVC, nebo TPO, nebo TPU, hlubokotažený povlak z PVC/ABS, nebo přírodní produkt, jako je kůže.

Následující příklady mají vynález dále vysvětlit, aniž by jej však omezily v jeho rozsahu.

#### Ořiklady provedení vynálezu

##### Výroba volné pěny (laboratoř)

Složky, temperované na 25 °C se přivedly k reakci pomocí míchadla (míchadlo SPW nebo Pendraulik) takto:

Isokyanátová složka se přidala do reakční nádoby, která obsahovala polyolovou složku. Pak se složky v reakční nádobě míchadlem smíchaly. Počet otáček činil 1 400 ot/min, doba míchání 10 sekund.

Stanovení startovací doby:

Startovací doba je doba od začátku smíchávání (ponoření míchadla) až po zřetelně rozeznatelný počátek reakce. Počátek reakce se projeví zvětšením objem reagující směsi.

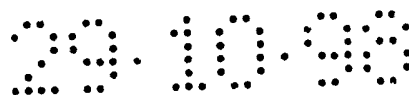
Stanovení času stoupání:

Časem stoupání se rozumí doba mezi počátkem smíchávání a maximálním vertikálním roztažením pěny. U soustav MDI, které v důsledku otevřenosti pórů opět klesnou, se za dobu stoupání bere přechodový bod od fáze stoupání do fáze poklesu, u jiných, které neklesají, je to konec rozpínání pěny.

Výroba tvarových dílů:

Zpracování surovin probíhá postupem reakčního vstřikování (postup RSG). Při tom jde o techniku plnění, při níž se vysoce aktivní kapalně složky v krátkém čase vnášejí do formy pomocí dávkovacího a směšovacího agregátu.

Složky surovin se temperují na teplotu v rozmezí 25 až 30 °C . Před vlastní výrobou tvarového dílu se nejprve daná forma přístrojové desky zahřeje na teplotu asi 40 °C , potřebnou pro proces vypěňování. Pak se odstraní ulpělé zbytky pěny z předchozích pokusů, vyčistí se odvzdušňovací šterbina, případně odvzdušňovací otvory, a pak se vnitřek formy



natře vhodným oddělovacím prostředkem. Poté co se nastaví tlak, teplota, směšovací poměr (= charakteristika) a doba dopravy surovinových složek, případně stroj, proběhne zhotovení tvarového strojním smícháním surovin a řádkovým vnesením vypěnitelné směsi do formy. Po ukončení vnášení se forma uzavře. Po uplynutí doby odstátí formy, specifické pro surovinovou soustavu, se forma otevře a výlisek se vyjme.

Použité suroviny :

Polyether 1: TMP + PO/EO, OH-číslo 28 mg KOH/g, MG\* 6 000

Polyether 2: TMP + PO/EO, OH-číslo 35 mg KOH/g, MG\* 4 800

Polyether 3: 20 % kopolymeru SAN v polyetheru,

OH-číslo: 28 mg KOH/g

Síťovadlo 1: glycerol s OH-číslem 1825 mg KOH/g

Síťovadlo 2: diethanolamin s OH-číslem 1 600 mg KOH/g

Otevírač pórů 1: glycerol/PO/EO s OH číslem 36 mg KOH/g

(Přísedy)

Síťovadlo 4: triethanolamin/PO s OH-číslem 1825 mg KOH/g

Katalyzátor 1: 70% 2,2 -bis(dimethylaminoethyl)ether  
v dipropylenglykolu

Katalyzátor 2: 33% triethylendiamin v dipropylenglykolu

Katalyzátor 3: Desmorapid VP.PU 59IF05 Bayer AG  
(DE-OS 42 18 840)

Katalyzátor 4: Desmorapid VP.PU 59IF06 Bayer AG  
(DE-OS 42 18 840)

Prostředek pro zvýšení přilnavosti 1: Polyester z kyseliny  
(přísada) adipové a 1,6-hexan-

diolu jako 50% roztok v benzylobutylftalátu

Dispergační prostředek 1: směs mastných alkoholů s 12 až 18  
(přísada) atomy uhlíku, alkoxylovaná směsí  
EO/PO na OH-číslo 52.

Pro výrobu pěnových hmot podle vynálezu se použily tyto složky TDI s biuretovou strukturou:

Isokyanát 1: TDI 80/TDI-biuret (NCO: 37 %)

Příprava TDI s biuretovou strukturou proběhla o sobě známým způsobem, jak bylo vysvětleno v popisu a byl smísen odpovídajícím způsobem s TDI 80, TDI 100, případně s polymerním TDI na uvedenou hodnotu NCO.

Polotvrdé pěnové hmoty, vyrobené podle vynálezu, se srovnávaly s polotvrdou pěnovou hmotou dle současného stavu techniky. K tomu byly použity následující isokyanátové složky dle současného stavu techniky.

Isokyanát A: Desmodur MDV 44V20 Bayer AG s obsahem NCO asi 31,5

Následující příklady (příklad 1: srovnávací příklad) jsou uvedeny ve formě tabulky. Při tom uváděné doby reakce, časy nelepivosti a časy pro vyjímání z forem jsou definovány následujícím způsobem:

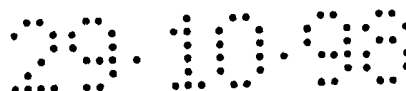
Reakční doby = čas startu - čas vytahování vláken - čas stoupání při charakteristice 100

Čas nelepivosti = čas, při kterém při charakteristice 100

povrch volné pěny již nejeví sklon k lepení

Čas pro vyjímání z forem = čas, po němž se tvarový díl vyjímá z nástroje

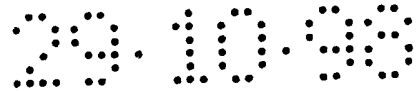
MV 100 = směšovací poměr při indexu 100: 100 dílů hmotnostních polyolové komposice k x dílům hmotnostním isokyanátu.



## T a b u l k a

Porovnání výsledků napěňování při srovnatelné kompozici  
polyolu: příklady 1 až 10

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Polyether 1	71,18	71,18	71,18	70,24	70,24	70,24	70,24	-	-	90,00
Polyether 2	-	-	-	-	-	-	-	75,00	75,00	-
Polyether 3	17,92	17,92	18,32	17,35	17,35	17,35	17,35	20,00	20,00	-
Sítovadlo 1	-	-	-	-	-	1,00	1,00	0,50	0,50	1,00
Sítovadlo 2	-	-	-	3,00	3,00	3,00	3,00	1,00	1,00	0,50
Otv. buněk 1	-	-	-	-	-	-	-	1,50	1,50	-
Sítovadlo 4	2,69	2,69	2,69	8,68	8,68	8,68	8,68	-	-	-
Voda	2,62	2,62	2,22	1,56	1,80	2,30	2,80	2,50	3,80	3,80
Disp. prostř.1	-	-	-	-	-	-	-	5,00	5,00	5,00
Katalyzátor 1	-	-	-	-	-	-	-	0,50	0,50	0,50
Katalyzátor 2	-	-	-	-	-	-	-	0,67	0,67	0,50
Katalyzátor 3	4,00	4,00	4,00	-	-	-	-	-	-	-
Katalyzátor 4	-	-	-	-	1,00	-	-	-	-	-
Černá pasta N	0,95	0,95	0,95	-	-	-	-	-	-	-
Ulpivací pros.	1,95	1,95	1,95	-	-	-	-	-	-	-
Celkem dílů hmotnostních	101,31	101,31	101,31	100,83	102,07	102,57	103,07	106,67	107,97	101,30

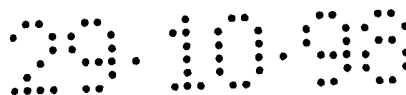


T a b u l k a (pokračování)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MV 100	48,9	41,7	36,7	40,4	43,4	49,4	55,3	40,9	55	58,2
Desmodur	44V20 1.F	isokya- nát 1	isokya- nát 1	isokya- nát 1	isokya- nát 1	isokya- nát 1	isokya- nát 1	isokya- nát 1	isokya- nát 1	isokya- nát 1
Charakter.	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Čas poč. (s)	9	3	5	7	5	4-5	4-5	4	5	7
Čas stoup. (s)	100	100	120	131	80	77	69	64	66	133
Nelepivost(s)	120	>240	>240	>180	-	120	96	123	144	183
Hrubá hust, volné pěny [kg/m <sup>3</sup> ]	45	36	43	67	59	48	41	46	33	26
Výlisek 1*	3020	2600	3000	-	-	-	-	2600	-	-
Výlisek 2**	-	-	-	ca 1750	1930	1700	1690	<1800	1070	1000

\* Výlisek 1 = hmotnost (g) z nástroje na přístrojovou desku 1, prolamovaný kovový nosič, otevřené plnění

\*\* Výlisek 2 = hmotnost (g) z nástroje na přístrojovou desku 2, nosič z částečně nevypěněného plastu, plnění do uzavřené formy



STANOVIS  
1.10.1998

## Patentové nároky

1. Polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty s hustotou od 60,1 do 200 kg/m<sup>3</sup>, získatelné reakcí

- a) polyisokyanátové složky s obsahem NCO od 30 do 47 % hmotnostních, obsahující toluylendiisokyanát, s biuretovou strukturou a hodnotou NCO v rozmezí od 33 do 47 % hmotnostních,
- b) polyetherpolyolové složky se střední molekulovou hmotností od 1 000 do 12 000, s funkcionalitou  $\geq 2$  a případně s obsahem pevné látky  $\leq 50$  dílů hmotnostních,
- c) celkového množství vody, vztaženého na 100 dílů b) až f) , od 0,5 do 8 dílů hmotnostních,
- d) případně další polyolové složky se střední molekulovou hmotností od 62 do 1 000 a s funkcionalitou  $\geq 2$ ,
- e) případně dalších o sobě známých pomocných látek, přísad a ochranných prostředků proti ohni a
- f) případně dalších oddělovacích prostředků,

při dodržení čísla NCO od 30 do 180, vztaženo na poměr a) k součtu složek b) až e) , v otevřených nebo uzavřených tvarovacích nástrojích.

2. Polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hodnota NCO TDI

s biuretovou strukturou polyisokynátové složky a) je buď v rozmezí od 33 do 40 % hmotnostních, nebo v rozmezí od 40 do 47 % hmotnostních.

3. Polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty podle nároku 1 a 2 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako složka e) použijí produkty reakce alespoň trojmocného alkoholu a intramolekulárních anhydridů karboxylových kyselin ve formě soli s alkalickým kovem.

4. Polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty podle nároků 1 až 3,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije isokynátová složka a), která se po provedené biuretizaci smíchá s TDI, MDI a/nebo polymerním MDI.

5. Polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty podle nároků 1 až 4,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako isokynátová složka a) použije jedna z následujících směsí:

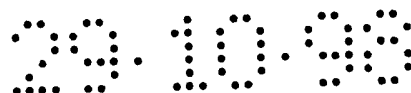
a1) TDI 80 (2,4 a 2,6 TDI; 80/20 hmot. dílů)/TDI-biuret/  
polymení MDI (NCO: 42 %)

a2) TDI 80/TDI-biuret (NCO: 42 %)

a3) TDI 80/TDI-biuret (NCO: 40 %)

a4) TDI 100/TDI-biuret (NCO: 42 %)

a5) TDI 82/TDI-biuret (NCO: 37 %).



6. Polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty podle nároků 1 až 4,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyisokyanátová složka a) obsahuje směs toluylendiisokyanátu, difenylmethandiisokyanátu a/nebo polymerního difenylmethandiisokyanátu.

7. Způsob výroby polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty s hustotou výlisků od 60,1 - 200 kg/m<sup>3</sup>,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat

- a) polyisokyanátová složka s hodnotou NCO od 30 do 47 % hmotnostních, obsahující toluylendiisokyanát s biuretovou strukturou s hodnotou NCO v rozmezí od 30 do 47 % hmotnostních s
- b) polyetherpolyolovou složkou se střední molekulovou hmotností od 1 000 do 12 000, s funkcionalitou  $\geq 2$  a případně s obsahem pevné látky  $\leq 50$  dílů hmotnostních,
- c) celkovým množstvím vody, vztaženým na 100 dílů b) až f), od 0,5 do 8 dílů hmotnostních,
- d) případně další polyolovou složkou se střední molekulovou hmotností od 62 do 1 000 a s funkcionalitou  $\geq 2$ ,
- e) případně s dalšími o sobě známými pomocnými látkami, přísadami a ochrannými prostředky proti ohni a
- f) případně s dalšími nadouvadly,

při dodržení čísla NCO od 30 do 180, výhodně od 60 do 140, obzvláště výhodně od 80 do 120, vztaženo na poměr a) k součtu složek b) až e) v uzavřených nebo v otevřených

formovacích nástrojích.

8. Kombinované tvarové díly z

- A) střední nebo vnější polyurethanové vrstvy,
- B) nosné střední nebo vnější vrstvy například z plastu, kovu, nebo dřevěného materiálu,
- C) vnější vrstvy s pružného potahu z plastu nebo z přírodní suroviny,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako polyurethanová vrstva A) použijí polotvrdé polyurethanové pěnové hmoty s hustotou od 60,1 do 200 kg/m<sup>3</sup>, které jsou získatelné reakcí

- a) polyisokyanátové složky s obsahem NCO od 40 do 47 % hmotnostních, obsahující toluylendiisokyanát s biuretovou strukturou s hodnotou NCO v rozmezí od 33 do 47 % hmotnostních,
- b) polyetherpolyolové složky se střední molekulovou hmotností od 1 000 do 12 000, s funkcionalitou  $\geq 2$  a případně s obsahem pevné látky  $\leq 50$  dílů hmotnostních,
- c) celkového množství vody, vztaženého na 100 dílů b) až f), od 0,5 do 8 dílů hmotnostních,
- d) případně další polyolové složky se střední molekulovou hmotností od 62 do 1 000 a s funkcionalitou  $\geq 2$ ,
- e) případně dalších o sobě známých pomocných látek, přísad

a ochranných prostředků proti ohni a

f) případně dalších nadouvadel,

při dodržení čísla NCO od 30 do 180, výhodně od 60 do 140, obzvláště výhodně od 80 do 120, vztaženo na poměr a) k součtu složek b) až e) v otevřených nebo uzavřených tvarovacích nástrojích.