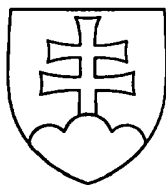


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 21.11.1998
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 197 53 723.5
(32) Dátum priority: 04.12.1997
(33) Krajina priority: DE
(40) Dátum zverejnenia: 07.11.2000
(86) Číslo PCT: PCT/EP98/07498, 21.11.1998

(21) Číslo dokumentu:

845-2000

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷:

C 08G 18/24

C 08G 18/48

(71) Prihlasovateľ: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Haas Peter, Haan, DE;
Brecht Klaus, Burscheid, DE;
Ruckes Andreas, Langenfeld, DE;

(74) Zástupca: Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob výroby celulárnych plastov**

(57) Anotácia:
Spôsob výroby celulárnych tvarovaných plastov na báze polyéterpolyuretánu vo forme reakčnej zmesi pridaním nadúvacej zložky - vody, prípadne s prídavkom organických nadúvadí a aktivátora, pričom reaktory sa nechajú reagovať do dosiahnutia NCO - indexu 70 až 130.

SPÔSOB VÝROBY CELULÁRNYCH PLASTOV

Oblasť techniky

Vynález sa týka výroby tvarovaných plastov na báze polyuretánu z polyéterpolyolov a izokyanátových predpolymérov s použitím vody ako nadúvadla a s použitím špecifickej katalýzy so zlepšeným výťažkom plynu a zlepšenými reakčnými vlastnosťami.

Doterajší stav techniky

Výroba prípadne celulárnych tvarovaných plastov na báze polyuretánu (PUR) so zhutneným povrchom patrí už dlho ku stavu techniky, ako je US-A 40 65 410, US-A 42 18 543, 37 26 952, 13 65 215, 40 33 912, 40 24 090, 40 58 492, 40 98 731, 44 77 602, EP-A 17 928, 44 481 a DE-A 31 33 859.

Tieto tvarované plasty boli tiež používané rad rokov na výrobu podrážok obuvi. Obísť sa bez použitia určitých, halogén obsahujúcich nadúvadiel, ako je monofluórtrichlórmétán (R 11) alebo sekundárnych produktov R 141b a R 134a a nadúvania vodou vedie k technickým problémom, ktoré neboli doposiaľ úplne vyriešené.

Ak je použitá voda, vznikajú hlavne nasledujúce problémy a obtiaže: Čas zdržania pri tvarovaní s pozadím rozmerovej stability v dôsledku tendencie sa rozopínať alebo narastať, pretože tvarové diely pri predchádzajúcich, obvykle používaných časoch, ešte nemôžu byť vystavené zaťaženiu; toto môže byť kompenzované dlhšími časmi zdržania pri tvarovaní, ale výsledkom je pokles produktivity.

Ďalšou veličinou je užší pomer zhutnenia, to znamená kvocient surovej hmotnosti tvarového dielu a surovej hmotnosti voľnej peny. Zatiaľ čo boli skôr používané stupne zhutnenia až do 2,8, pomer pre vodu je podľa skúseností medzi 1,7 a 2,1. Pri vyšších hodnotách je výsledkom rozpínanie a pri nižších hodnotách sú výsledkom problémy s plnením formy.

Podstata vynálezu

Teraz bolo zistené, že použitím určitých kovových katalyzátorov môže byť dosiahnutý vysoký výťažok plynu s vodou ako nadúvadlom a zostávajú zachované skôr dosahované dobré mechanické vlastnosti.

Predmetom predloženého vynálezu je spôsob výroby celulárnych tvarovaných plastov na báze polyéter-polyuretánu vypenením vo forme reakčnej zmesi z

A) najmenej jednej polyéter- a/alebo polyester-polyolovej zložky s vyššou molekulárnou hmotnosťou,

B) izokyanátovej zložky,

C) predlžovačov reťazcov,

D) nadúvadiel,

E) amínových a kovových aktivátorov a

F) ďalších známych pomocných látok a prísad

udržovaním charakteristického indexu 70 až 130, ktorého podstata spočíva v tom, že sa ako nadúvací zložka D) použije voda, prípadne s pridaním organických nadúvadiel a zložka aktivátora E) obsahuje zlúčeninu cínu všeobecného vzorca (I)



v ktorom

R^1 , R^2 znamenajú identické alebo rôzne alkylové zvyšky s 1 až 10 uhlíkovými atómami alebo arylové zvyšky so 6 až 10 uhlíkovými atómami alebo arylalkylové zvyšky a

n znamená číslo od 1 do 4, výhodne 1, 2, 3 alebo 4.

Zložka polyéter-polyolu A) s vyššou molekulárnou hmotnosťou má priemernú OH-funkcionalitu 1,95 až 2,95 a je výhodne zmesou

Aa) najmenej jedného polyéter-polyolu s OH-čísлом v rozsahu 21 až 112, ktorý je získaný alkoxyáciou bifunkčného štartéra, napríklad propylénoxidom ako i etylénoxidom s prevažne primárnymi OH skupinami a

Ab) najmenej jedného polyéter-polyolu s OH-čísлом v rozsahu 20 až 56 a s funkcionalitou štartéra 2,5 až 3,5, ktorý je získaný alkoxyáciou zodpovedajúceho štartéra alebo zmesou štartérov, napríklad propylénoxidom a etylénoxidom s prevažne primárnymi OH koncovými skupinami.

Tieto polyoly môžu obsahovať obvyklé plnidlá, ktoré sú získané očkovaním pomocou styrénu/akrylonitrilu alebo vo forme disperzií polymočoviny adíciou diamínov a diizokyanátov do polyolov.

Zložka polyizokyanátu B) je predpolymér s obsahom NCO 10 až 25 % hmotnostných. Zložka je pripravená reakciou i) diizokyanátodifenylmetánu s ii) zložkou polyolu s rozsahom OH-čísla 20 až 112 a s priemernou OH funkcionalitou 2,0 až 2,5 pričom zložka i) môže obsahovať karbodiimidové skupiny.

Glykoly, ako je 1,2-etándiol a 1,4-butándiol a podobne, sú používané ako zložka C).

Ako aktivátory D) na amínovej strane prichádzajú do úvahy trietyléndiamín, N-metylimidazol a N,N-dimetylbenzylamín, ktoré môžu byť tiež čiastočne neutralizované, ako i prípadne známe cínaté alebo cíničité karboxyláty alebo merkaptidy.

Ako ďalšie pomocné látky a prísady F), ktoré môžu byť prípadne používané, je možné uviesť povrchovo aktívne látky, penové stabilizátory, celulárne regulátory, oddeľovacie činidlá, farbivá, pigmenty, hydrolyzačné stabilizátory, protiplesňové a protibakteriálne látky, svetelné a oxidačné stabilizátory alebo antistatické prostriedky.

Na vykonanie spôsobu podľa vynálezu sú východiskové materiály používané v množstvách, ktoré zodpovedajú izokyanátovému

charakteristickému indexu 70 až 130, hlavne 90 až 110. „Izokyanátový charakteristický index„ je tu chápaný ako kvocient počtu izokyanátových skupín a počtu skupín, ktoré sú reaktívne voči izokyanátovým skupinám, vynásobený 100.

Postup vykonania spôsobu podľa vynálezu je analogický so skôr známymi postupmi. Všeobecne to znamená, že zložky A) a C) až F) sa spoja na „polyolovú zložku„ a reagujú s polyizokyanátovou zložkou B) v jednom stupni v uzatvorenej forme, napríklad uzatvorenej forme z kovu alebo plastu, pričom sú používané obvyklé dvojzložkové miesiace jednotky. Množstvo reakčnej zmesi, zavedené do formy a tiež množstvo vody, použité ako nadúvadlo je vybrané v rozsahu vyššie uvedených rozmedzí tak, aby tvarované penové hmoty mali surovú hustotu 150 až 1000 kg/m³. Produkty spôsobu podľa vynálezu sú polotuhé penové hmoty so zhutneným povrchom, to znamená ich Shore A tvrdosť podľa DIN 53 505 je v rozsahu od 15 do 75.

Ich najdôležitejší odbor použitia je výroba obuvi, napríklad na penové podrážky obuvi alebo vsádzané časti obuvi.

Príklady uskutočnenia vynálezu

V nasledujúcich príkladoch bol udržiavaný izokyanátový charakteristický index 100. Mechanické vlastnosti boli stanovené na testovacích vzorkách s rozmermi 20 x 20 x 1 cm. Všetky percentuálne údaje sa vzťahujú na hmotnostné percentá.

Východiskové materiály

A) Polyéterpolyol

- A1) Polyéterpolyol s OH-číslom 28 so 70 % propylénoxidu a 30 % etylénoxidu a prevažne primárnymi OH skupinami a s propylénglykolom ako štartérom,

A2) Polyéterpolyol s OH-číslo 25 s 80 % propylénoxidu a 20 % etylénoxidu a prevažne primárnymi OH skupinami a s trimetylolpropánom ako štartérom,

A3) Polyéterpolyol s OH-číslo 56 z propylénoxidu s propylénglykolom ako štartérom,

A4) Polyéterpolyol s OH-číslo 56 z propylénoxidu s trimetylolpropánom ako štartérom,

B) Polyizokyanát

B1) Predpolymér, pripravený reakciou 56 hmotnostných dielov 4,4'-diizokyanátdifenylmetánu (MDI) a 2 hmotnostných dielov modifikovaného MDI s obsahom NCO 30 %, pripraveného čiastočnou karbodiimidáciou a zmesou polyolov z 37 hmotnostných dielov polyolu A3) a 5 hmotnostných dielov polyolu A4), pričom sa dosiahne obsah NCO 17,5 %,

C) Katalyzátor podľa vynálezu

Dibutylcínulfid.

12,45 g oxidu dibutylcínoxidu sa pridá do roztoku 24 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ a 200 ml vody a 5 ml etanolu a potom sa po kvapkách pridá 12 g kyseliny octovej. Zmes sa mieša pri teplote miestnosti počas 1 hodiny, potom sa pridá 100 ml metylénchloridu, zmes sa pretrepe a rozdelí sa. Po zahustení sa získa 9,8 g dibutylcínulfidu.

Analýza: S stanovená: 12,5; vypočítaná: 12,3 %,

molekulárna hmotnosť 795 g/mol (osmometricky);

$n = 3$; monoména molekulárna hmotnosť 264 g.

Tabuľka 1

Zložka/ príklad	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Polyol A1	76,5							>	
Polyol A2	10							>	
1,4-butándiol	12							>	
1,2-etándiol	1							>	
Trietyléndiamín	0,3							>	
Stabilizátor DC 190 (firma Air Produkts)	0,2							>	
Voda	0,35	0,3	0,35	0,35	0,3	0,35	0,35	0,35	0,40
Dibutylcínulfid (podľa vynálezu)	0,03	0,03	-	-	-	0,06	0,09	-	-
Dibutylcínmerkaptid	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,02	0,02	0,08	0,02
Prep. B1	90	88	90	90	88	90	90	90	92
Surová hustota (voľná) (kg/m ³)	284	304	340	340	360	268	260	340	283
Surová hustota (forma) (kg/m ³)	550							>	>
Kompresný pomer	1,93	1,8	1,62	1,62	1,52	2,05	2,1	1,62	1,94
Shore A	52	52	50	51	52	51	50	50	49
Uvoľnenie z formy po 3 min.	-	-	-	-	-	+	+	-	-
4 min.	+	+	-	-	-	+	+	-	-
5 min.	+	+	-	-	+	+	+	+	-
6 min.	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Zložka/ príklad	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Bez prasknutia fólie (+)									
S prasknutím fólie (-)									
Štartovací čas	19	18	19	16	17	18	18	15	19
Čas tuhnutia s.	37	32	37	36	32	25	35	30	38
Čas narastania s.	50	50	50	48	50	50	50	50	55
Čas ťiahnutia s. *	75	70	90	90	78	65	63	75	98

* Čas až do predĺženia pri zlomení najmenej 300 %, ktorá je obvyklá pre konečný elastomér

Dibutylcínsulfid, ako katalyzátor podľa vynálezu, dáva výnimočne vysoký výťažok plynu, pričom štartovací čas zostáva prakticky nezmenený dokonca i pri vyšších koncentráciách. Výhodný priebeh nadúvacej reakcie dokonca tiež umožňuje zníženie množstva vody bez významného zvýšenia surovej hustoty voľnej peny v porovnaní s katalýzou bez dibutylcínsulfidu. Výsledkom je možnosť nastavenia pomeru zhutnenia okolo 2,0, ktorý je ideálny pre systémy vodou nadúvaných podrážok. Problémy, ako je rozmerová stabilita alebo plniace vlastnosti formy, môžu byť v dôsledku toho tiež ovládané. Stavba polyméru končí skoro s nezmeneným štartovacím časom, takže je možné dosiahnuť celkovo kratšie časy uvoľnenia z formy bez zníženia kritického štartovacieho času pre formuláciu. Toto je vždy pozorované pri použití bežných aktivátorov. Tak príklady 2, 6 a 7 ukazujú konštantný štartovací čas, teda latentné správanie aktivácie podľa vynálezu napriek zvýšeniu množstva dibutylcínsulfidu.

Vhodnosť katalýzy podľa vynálezu je ďalej ukázaná tabuľkami 2 a 3 nižšie.

Cieľom spoľahlivej výroby, napríklad podrážok obuvi, by mal byť rozsah tolerancie pre zmršťovanie (skrútenie) podrážky v najlepšom prípade 0, maximálne 0,5 %, pretože nástroje sú nastavené na túto hodnotu. Ak je použité ako nadúvadlo voda, nastáva od určitého množstva vody (asi 0,35 dielu) opačný efekt, totiž nárast (roztiahnutie) tvarovanej hmoty. Tento prieťah má často za následok nepoužiteľnosť podrážky, pretože nárast je rôzny v pozdĺžnom a priečnom smere.

Tabuľka 2 - Požadovaný rozsah tolerancie scvrkávania 0 až maximálne 0,5 %

Príklad	1	2	3	4	5	6	7	8	9
po 3 min.	nie	nie	nie	nie	nie	áno	áno	nie	nie
po 4 min.	áno	áno	nie	nie	nie	áno	áno	nie	nie

Tabuľka 3 - Zväčšenie tvarovaného dielu o 0,5 % po čase zdržania vo forme 6 minút

1	2	3	4	5	6	7	8	9
								
nie								
								áno

Príklady 6 a 7 ukazujú obzvlášť výnimočne dobrý celkový výťažok a okrem toho môže byť hmota uvoľnená z formy po 3 minútach s rozmerovou stabilitou, pričom zmrštenie už zodpovedá ideálnemu stavu.

Bežná katalýza, ako v príklade 9, stále ešte vykazuje nárast (rozťahnutie) tvarového dielu po čase zotrvania vo forme 6 minút.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby celulárnych tvarovaných plastov na báze polyéter-polyuretánu vypenením vo forme reakčnej zmesi z

A) najmenej jednej vyššiemolekulárnej polyéterpolyolovej a/alebo polyesterpolyolovej zložky,

B) izokyanátovej zložky,

C) predlžovačov reťazcov,

D) nadúvadiel,

E) amínových a kovových aktivátorov a

F) ďalších známych pomocných látok a prísad,

vyznačujúcich sa tým, že sa ako nadúvací zložka D) použije voda, prípadne s prídavkom organických nadúvacích činidiel a aktivátorová zložka E) obsahuje zlúčeninu cínu všeobecného vzorca (I)



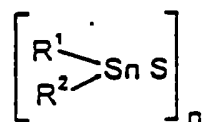
v ktorom

R^1 , R^2 znamenajú identické alebo rôzne alkylové zvyšky s 1 až 10 uhlíkovými atómami, arylové zvyšky so 6 až 10 uhlíkovými atómami alebo arylalkylové zvyšky a

n znamená číslo od 1 do 4,

pričom východiskové materiály sa nechajú reagovať za dodržania NCO-indexu 70 až 130.

2. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že sa ako nadúvací zložka D) použije voda alebo voda a organické nadúvacie činidlá a aktivátorová zložka E) obsahuje zlúčeniny všeobecného vzorca



v ktorom

R^1 a R^2 znamenajú identické alebo rôzne alkylové zvyšky s 1 až 6 uhlíkovými atómami a

n znamená číslo od 1 do 4.