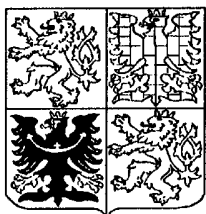


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 27.10.94
(32) 29.10.93
(31) 93/4337012
(33) DE
(40) 14.06.95

(21) 2656-94

(13) A3

6(51)

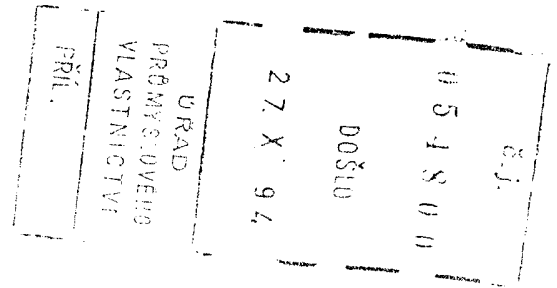
C 08 G 18/76
C 08 G 18/40
C 08 G 18/65
C 08 L 75/04
C 08 J 9/00
B 32 B 5/20

(71) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Liman Ulrich dr., Langenfeld, DE;
Gansen Peter dr., Pittsburgh, PA, US;

(54) **Způsob výroby polotvrdých, urethanové skupiny obsahujících pěnových hmot se zlepšenými vlastnostmi při tečení**

(57) Řešení se týká způsobu výroby polotvrdých, urethanové skupiny obsahujících pěnových hmot reakcí polyisokyanátů se sloučeninami, majícími alespoň dva vůči isokyanátům aktivní vodíkové atomy, s molekulovou hmotností 400 až 10 000, za přítomnosti vody a/nebo organického nadouvadla, popřípadě za přítomnosti sloučenin s alespoň dvěma vůči isokyanátům reaktivními vodíkovými atomy a s molekulovou hmotností 32 až 399 jako zesíťovadly a o sobě pomocných látek a přísad, jehož podstata spočívá v tom, že se jako výchozí polyisokyanáty použijí směsi polyisokyanátů, sestávající z 55 až 87 % hmotnostních 4,4'-difenylnmethandiisokyanátu, 8 až 40 % hmotnostních 2,4'-difenylnmethandiisokyanátu, 0,1 až 4 % hmotnostních 2,2'--difenylnmethandiisokyanátu a 5 až 35 % hmotnostních polyfenylpolymethylenpolyisokyanátů.



Způsob výroby polotvrdých, urethanové skupiny obsahujících pěnových hmot se zlepšenými vlastnostmi při tečení

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby polotvrdých, urethanové skupiny obsahujících pěnových hmot, které mají během procesu vypěňování velmi dobrou schopnost tečení a vzhledem k tomu umožňují také bez chybných míst a lunkrů plnit komplikovaně stavěné uzavřené formy, které jsou obvyklé například ve výrobě automobilů při zhotovování zapěňovaných rozvodných desek.

Dosavadní stav techniky

V DE-OS 4 001 556 jsou pro výrobu měkkých pěnových hmot popsány jako polyisokyanátové komponenty směsi toluendiisokyanátu a difenylmethandiisokyanátu, tyto ale nejsou vhodné pro výrobu rozvodných desek, neboť nemají dostatečnou schopnost tečení při výrobě polotvrdých polyurethanových pěnových hmot. Kromě toho je toluendiisokyanát pro zpracovatele také z průmyslově hygienických hledisek často nežádoucí.

Podstata vynálezu

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že se při použití speciální směsi z difenylmethandiisokyanátu (MDI) a poly-

fenylenpolymethylenpolyisokyanátu (PMDI) může dosáhnout v reakčních směsích, schopných vypěňování, podstatného zlepšení vlastností při tečení. Tyto MDI/PMDI-směsi se liší od dosud známých směsí relativně vysokým obsahem monomerních MDI-isokyanátů, obzvláště 2,4'-MDI. Obvyklá modifikace těchto isokyanátů, například urethanovými skupinami, karbodiimidovými skupinami, isokyanurátovými skupinami nebo močovinovými skupinami, vede ke stejně pozitivním efektům.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob výroby polotvrdých, urethanové skupiny obsahujících pěnových hmot reakcí

- 1) polyisokyanátů se
- 2) sloučeninami, majícími alespoň dva vůči isokyanátům aktivní vodíkové atomy, s molekulovou hmotností 400 až 10 000, za přítomnosti
- 3) vody a/nebo organického nadouvadla, popřípadě za přítomnosti
- 4) sloučenin s alespoň dvěma vůči isokyanátům reaktivními vodíkovými atomy a s molekulovou hmotností 32 až 399 jako zesíťovadly a
- 5) o sobě známých pomocných látek a přísad,

jehož podstata spočívá v tom, že se jako výchozí polyisokyanáty 1) použijí směsi polyisokyanátů, sestávající z :

55 až 87 % hmotnostních 4,4'-difenylmethandiisokyanátu

8 až 40 % hmotnostních 2,4'-difenylmethandiisokyanátu
0,1 až 4 % hmotnostní 2,2'-difenylmethandiisokyanátu a
5 až 35 % hmotnostních polyfenylpolymethylenpolyisokyanátů.

Při výhodné formě provedení se jako výchozí polyisokyanáty 1) použijí směsi polyisokyanátů o následujícím složení :

60 až 75 % hmotnostních 4,4'-difenylmethandiisokyanátu
10 až 25 % hmotnostních 2,4'-difenylmethandiisokyanátu
1 až 3 % hmotnostní 2,2'-difenylmethandiisokyanátu a
20 až 30 % hmotnostních polyfenylpolymethylenpolyisokyanátů

Při výhodné formě provedení se pomocí reakční směsi, vedoucí k pěnové hmotě, vypěňují plastové folie za vytvoření foliových vrstvených pěnových hmot.

Při postupu podle předloženého vynálezu se použijí následující výchozí komponenty :

1. Výše uvedené směsi z isomerů difenylmethandiisokyanátu a polyfenylpolymethylenpolyisokyanátů. Produkty modifikace těchto isokyanátů urethanovými, karbodiimidovými, isokyanurátovými nebo močovinovými skupinami se mohou rovněž použít. Tak jsou vhodné pro modifikaci urethanu (tvorba prepolymeru) polyetherpolyoly a/nebo polyesterpolyoly s funkcionalitou 2 až 4 a molekulovou hmotností 150 až 8000 a jako příklady je možno uvést polypropylenglykoly uvedeného rozmezí molekulové hmotnosti.
2. Výchozí komponenty jsou dále sloučeniny s alespoň dvěma vodíkovými atomy, reaktivními vůči isokyanátovým

skupinám a s molekulovou hmotností zpravidla 400 až 10 000 .

Pod tímto se rozumí vedle sloučenin, majících amino-skupiny, thiolové skupiny nebo karboxylové skupiny, výhodně sloučeniny mající hydroxylové skupiny, především polyethery, polyestery, polykarbonáty, polylaktony a polyamidy, obzvláště sloučeniny, mající 2 až 8 hydroxylových skupin, speciálně takové, které mají molekulovou hmotnost 1000 až 8000 , výhodně 2000 až 4000 , například takové sloučeniny, které mají alespoň 2 hydroxylové skupiny, zpravidla 2 až 8 hydroxylových skupin a výhodně 2 až 4 hydroxylové skupiny, které jsou o sobě známé pro výrobu homogenních polyurethanů s buňkovitou strukturou a které jsou například popsané v DE-OS 2 832 253, str. 11 až 18 . Podle předloženého vynálezu přicházejí v úvahu také směsi různých takovýchto sloučenin.

Zcela obzvláště výhodně se používají polyetherpolyoly, které se získají alkoxyací trifunkčních startovacích molekul, obzvláště trimethylolpropanu a/nebo glycerolu. U alkenoxidů, které se používají u alkoxylačných reakcí, se jedná obzvláště o propylenoxid nebo ethylenoxid, popřípadě o směsi těchto obou alkylenoxidů. Uvedené alkylenoxidy se mohou při alkoxylační reakci použít také postupně. Další v principu vhodné polyoly, které mohou přicházet v úvahu, jsou například popsané v EP-A 0 380 993 .

3. Vedle vody se mohou jako nadouvadla použít rovněž samotné nebo ve směsi s vodou lehce těkavé uhlovodíky s 1 až 6 uhlíkovými atomy nebo organická rozpouštědla

jako je aceton nebo diethylether.

4. Případně spolupoužívané výchozí komponenty jsou sloučeniny s alespoň dvěma, výhodně se 2 až 6 vodíkovými atomy, reaktivními vůči isokyanátům, s molekulovou hmotností 32 až 399. Jako příklady je možno uvést diethanolamin, triethanolamin, ethylenglykol, propylenglykol, 1,4-butandiol, jakož i isomery diethyltoluendiaminu. Sloučeniny 4) jsou ve směsi komponent 2), 3), 4) a 5) obsaženy s 1 až 20 % hmotnostními.
5. Spolupoužité jsou popřípadě o sobě známé pomocné látky a přísady, jako jsou emulgátory a stabilisátory pěny. Jako emulgátory jsou výhodné látky na bázi alkoxylovaných mastných kyselin a vyšších alkoholů.

Jako stabilisátory pěny přicházejí v úvahu především polyethersiloxany, speciálně tyto ve vodě rozpustné látky. Tyto sloučeniny jsou všeobecně stavěny tak, že kopolymer je vystavěn z ethylenoxidu a propylenoxidu s polydimethylsiloxanovým zbytkem. Takovéto stabilisátory pěny jsou například popsány v US-PS 2 834 728, 2 917 480 a 3 629 308. Také se mohou spolupoužít katalysátory, o sobě známé z chemie polyurethanů, jako jsou například terc.-aminy a/nebo organokovové sloučeniny.

Také se mohou spolupoužít retardéry reakce, například kyselí reagující látky, jako je kyselina chlorovodíková nebo organické halogenidy kyselin, dále regulátory komůrek o sobě známých typů, jako jsou parafiny nebo mastné alkoholy, nebo dimethylpolysiloxany jakož i pigmenty nebo barviva, dále stabilisátory vůči vli-

vům stárnutí, změkčovadla a fungistaticky a bakterio-
staticky působící látky, jakož i plnidla, jako je na-
příklad síran barnatý, křemelina, saze nebo plavená
křída. Jako ochranná činidla vůči vzplanutí se použí-
vají o sobě známé prostředky, výhodně produkty kapalné
při teplotě 20 °C .

Další příklady možných případně podle předloženého
vynálezu použitelných povrchově aktivních přídatných
látek a stabilisátorů pěny, jakož i regulátorů buněk,
retardérů reakce, stabilisátorů, látek potlačujících
plamen, změkčovadel, barviv a plnidel, jakož i bate-
riostaticky a fungistaticky účinných látek, jakož
i podrobnosti o účinku a použití těchto přídatných
látek jsou popsány v publikaci Kunststoff Handbuch,
díl VII , vydáno Viewegem a Höchtlenem, Carl Hanser
Verlag, München 1966, např. str. 103 až 113 .

Reakční komponenty se podle předloženého vynálezu
přivedou pomocí o sobě známého jednostupňového postupu, pre-
polymeračního způsobu nebo semiprepolymeračního způsobu
k reakci, přičemž se často využijí strojní zařízení, napří-
klad taková, jaká jsou popsána v US-PS 2 764 565 . Obvykle
se reakce provádí při charakteristických hodnotách 50 až
180 , výhodně 70 až 120 . Způsob podle předloženého
vynálezu je vhodný pro výrobu polotvrdých polyurethanových
pěnových hmot (pěchovací tvrdost 20 až 400 KPa při 40%
deformaci) se surovou hustotou 30 až 500 kg/m³, výhodně
30 až 200 kg/m³, jaké jsou mimo jiné vhodné pro použití
známým způsobem pro vypěňování plastových folií za účelem
výroby foliových vrstvených pěnových hmot pro potahové
účely, popřípadě energii absorbujících tvarových dílů pro

vnitřní prostory motorových vozidel, lodí a jiných dopravních prostředků (přístrojové desky, vyložení vnitřků dveří, opěrky rukou, opěrky hlavy, postranní ochranné nárazníky a podobně).

Plastové folie, vhodné pro tento speciální účel, jsou všechny libovolné krycí vrstvy, které byly dosud používány při výrobě foliových vrstvených materiálů vypěněním plastových folií s polyurethanovými pěnovými hmotami. Jako příklad je možno uvést folie z polyvinylchloridu (PVC), polyurethanu, polymerních směsí z PVC a ABS nebo termoplastických polyolefinů.

Výhodně probíhá provádění způsobu podle předloženého vynálezu tak, že se vnitřní stěny formy alespoň částečně vyloží vypěňovanou plastovou folií a potom se forma vyplní směsí schopnou vypěnění. Jako materiály formy přicházejí v úvahu kovy, jako je například hliník, nebo plasty, jako je například epoxidová pryskyřice. Folie, použité pro vnitřní vyložení formy, se mohou o sobě známým způsobem předformovat, přičemž se využívá známé techniky hlubokého tažení nebo tzv. "Powder-slush".

Podle předloženého vynálezu se může v této souvislosti postupovat tak, že se do formy vnese tolik vypěnitelné reakční směsi, že vytvořená pěna formu přímo vyplní. Může se ale také pracovat tak, že se do formy vnese více vypěnitelné reakční směsi, než je nutné pro vyplnění vnitřku formy pěnovou hmotou. V posledně jmenovaném případě se tedy pracuje za tzv. "overcharging"; takovýto pracovní postup je například známý z US-PS 3 178 490 a 3 182 104 .

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady provedení slouží k dalšímu objasnění způsobu podle vynálezu.

Výroba pěnové hmoty a provedení měření dráhy toku

Výroba pěnové hmoty se provádí metodou ručního vypěnění. Při tom se všechny součásti s výjimkou isokyanátové komponenty smísí a promíchají se po dobu 30 sekund (rychlost míchadla 1000 otáček za minutu). Potom se přidá isokyanátová komponenta a míchá se dalších 10 sekund při teplotě místnosti. Charakteristická hodnota NCO činí ve všech případech 100.

Schopnost tečení reakční směsi se zjišťuje v řadě pokusů, při tom se polyolový přípravek jak je výše popsáno v kádince za míchání při teplotě místnosti přivede k reakci.

V protékacím labirintu, který je popsán R.G. Petrellou a J.D. Tobiasem v J. of Cellular Plastics, 421 - 440, 1989 se zjišťuje dráha toku v centimetrech od výchozího bodu. Plní se zde vždy 250 g (± 4 g).

P ř í k l a d 1 (podle vynálezu)

a) Polyolový přípravek

92 hmot. dílů polyetheru s hydroxylovým číslem 28, vyrobeného propoxylací trimethylolpropanu a následující ethoxylací (hmotnostní poměr PO : EO = 83/17)

0,5 hmot. dílů	diethanolaminu
2,0 hmot. dílů	triethanolaminu
0,25 hmot. dílů	N,N-bis(dimethylaminoropyl)formamidu
0,25 hmot. dílů	premethylovaného tetraethylenpentaminu
1,95 hmot. dílů	vody
0,5 hmot. dílů	sazí, natěsněných ve výše uvedeném polyetheru s hydroxylovým číslem 28 a
2,0 hmot. dílů	OH-funkčního Polyesteru (reakční produkt z kyseliny adipové a 1,6-hexandiolu OHZ ; 160, 50% rozpuštěný v butylbenzylftalátu.

b) Isokyanátová komponenta (obsah NCO : 32,5 %)

15 % hmotnostních	polyfenylpolymethylenisokyanátu
60 % hmotnostních	4,4'-difenylmethan-diisokyanátu
23 % hmotnostních	2,4'-difenylmethan-diisokyanátu a
2 % hmotnostní	2,2'-difenylmethan-diisokyanátu.

Smísí se 100 hmotnostních dílů polyolového přípravku a) se 34,4 hmotnostními díly isokyanátové komponenty b) .

P ř í k l a d 2 (srovnávací)

a) Polyolový přípravek

Stejný jako v příkladě 1

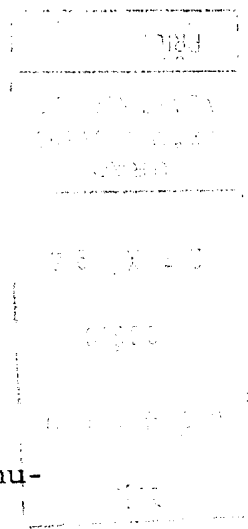
b) Isokyanátová komponenta (obsah NCO : 31,5 %)

55 % hmotnostních	polyfenylpolymethylenisokyanátu
42 % hmotnostních	4,4'-difenylmethan-diisokyanátu
2,5 % hmotnostních	2,4'-difenylmethan-diisokyanátu a
0,05 % hmotnostních	2,2'-difenylmethan-diisokyanátu.

Smísí se 100 hmotnostních dílů polyolového přípravku a) se 44 hmotnostními díly isokyanátové komponenty b) . Srovnání drah toku je provedeno v následující tabulce.

Příklad	dráha toku v cm	poznámka
1	150	podle vynálezu
2	134	srovn. příklad*

* Struktura pěny podle srovnávacího příkladu byla na místech ohybů labyrintu podstatně hrubší než podle příkladu 1 podle vynálezu.



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby polotvrdých, urethanové skupiny obsahujících pěnových hmot reakcí

- 1) polyisokyanátů se
- 2) sloučeninami, majícími alespoň dva vůči isokyanátům aktivní vodíkové atomy, s molekulovou hmotností 400 až 10 000 , za přítomnosti
- 3) vody a/nebo organického nadouvadla, popřípadě za přítomnosti
- 4) sloučenin s alespoň dvěma vůči isokyanátům reaktivními vodíkovými atomy a s molekulovou hmotností 32 až 399 jako zesíťovadly a
- 5) o sobě známých pomocných látek a přísad,

v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e s e j a k o v ý c h o z í
polyisokyanáty 1) použijí směsi polyisokyanátů, sestávající
z :

- | | |
|-------------------------|---|
| 55 až 87 % hmotnostních | 4,4'-difenylmethandiisokyanátu |
| 8 až 40 % hmotnostních | 2,4'-difenylmethandiisokyanátu |
| 0,1 až 4 % hmotnostní | 2,2'-difenylmethandiisokyanátu a |
| 5 až 35 % hmotnostních | polyfenylpolymethylenpolyisokya-
nátů. |

2. Způsob podle nároku 1 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako výchozí
polyisokyanáty 1) použijí směsi polyisokyanátů o následu-
jícím složení :

60 až 75 % hmotnostních 4,4'-difenylmethandiisokyanátu
10 až 25 % hmotnostních 2,4'-difenylmethandiisokyanátu
1 až 3 % hmotnostní 2,2'-difenylmethandiisokyanátu a
10 až 30 % hmotnostních polyfenylpolymethylenpolyisokyaná-
tů.

3
2. Způsob podle nároků 1 a 2 ,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se pomocí reakční
směsi, vedoucí k pěnové hmotě, vypěňují plastové folie za
vytvoření foliových vrstvených pěnových hmot.