

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 256

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05.07.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **01.08.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/00116581**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.05.2003**
(Věstník č. 5/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/EP01/07706**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/010246**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 18/40

C 08 G 18/48

(71) Přihlašovatel:
**HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC, Salt Lake
City, UT, US;**

(72) Původce:
Daunch William Andrew, Brussels, BE;
Leenslag Jan Willem, Tremelo, BE;
Verbeke Hans Godelieve Guido, Lubbeek, BE;

(74) Zástupce:
Hakr Tomáš Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob výroby flexibilní polyuretanové pěny

(57) Anotace:
Způsob přípravy flexibilní polyuretanové pěny zahrnuje reakci při isokyanátovém indexu od 70 do 130, 1) 40 až 65 hmotnostních dílů polyisokyanátového přípravku (polyisokyanát 1) zahrnujícího a) 80 až 100 % hmotn. difenylmethandiisokyanátové (MDI) složky obsahující (spočteno na 100 hmotnostních dílů MDI složky), I) 75 až 100 a s výhodou 85 až 100 hmotnostních dílů difenylmethandiisokyanátů zahrnující 15 až 75 hmotnostních dílů 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a 25 až 85 hmotnostních dílů 2,4-MDI a 2,2'-MDI a/nebo kapalně varianty tohoto difenylmethandiisokyanátu, a II) 0 až 25 hmotnostních dílů homologů difenylmethandiisokyanátů majících isokyanátovou funkcionalitu 3 nebo vyšší; a b) 20 až 0 % hmotn. toluen diisokyanátu; 2) 20 až 45 hmotnostních dílů polyether polyolu (polyol 2) majícího průměrnou molekulovou hmotnost od 4500 do 10000, průměrnou nominální funkcionalitu 2 až 6 a zahrnující oxypropylenové a případně oxyethylenové skupiny, přičemž množství oxypropylenových skupin je alespoň 70 % hmotn., spočteno na hmotnost tohoto polyolu; 3) 3 až 20 hmotnostních dílů polyether polyolu (polyol 3) mající průměrnou molekulovou hmotnost od 700 do 4000, průměrnou nominální funkcionalitu od 2 do 6 a hydroxylové číslo nejvýše 225 mg KOH/g a zahrnující oxyethylenové a případně

oxypropylenové skupiny, přičemž množství oxyethylenových skupin je nejméně 70 % hmotn., spočteno na hmotnost tohoto polyolu; a 4) 2 až 6 hmotnostních částí vody, přičemž množství polyisokyanátu 1), polyolu 2), polyolu 3) a vody jsou 100 hmotnostních dílů.

181 124/HK

Způsob výroby flexibilní polyuretanové pěny

Oblast techniky

Tento vynález popisuje způsob výroby flexibilní polyuretanové pěny.

Dosavadní stav techniky

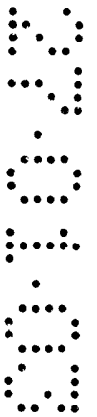
Způsoby výroby flexibilní polyuretanové pěny reakcí polyisokyanátu, jednoho nebo více polyetherpolyolů a vody byla široce popsána.

Jedna z nevýhod současného stavu techniky je, že účinnost nadouvání není optimální. To znamená, že buď nezreaguje část použité vody s polyisokyanátem a tím se neuvolní žádný oxid uhličitý, nebo se oxid uhličitý uvolní příliš brzy a opouští reakční směs bez účinného přispění k růstu pěny.

Další nevýhoda spočívá v tom, že při vysokých stechiometrických koncentracích vody jsou zhoršeny vlastnosti pěny jako jsou hystereze a odpovídající tlakové ustrnutí.

Takto připravené flexibilní polyuretanové pěny dále nemají dostatečnou odolnost vůči zátěži. Za účelem zajištění takových pěn, které by měly zvýšenou odolnost proti zátěži, se často používají polyoly obsahující dispergované částicové materiály. Příklady takovýchto polyolů jsou tzv. polymerní polyoly na bázi SAN, PIPA-polyoly a PHD-polyoly. Pokud má částicový materiál částičky s příliš velkou průměrnou velikostí částic, často je pozorován kolaps pěny.

EP 418039 popisuje způsob výroby PIPA-polyolu a způsob výroby flexibilních polyuretanových pěn s využitím PIPA-polyolu. Částičky PIPA mají velikost spadající do dvou



diskrétních rozmezí, na jedné straně v rozsahu od 100 do 700, s výhodou od 100 do 400 a výhodněji od 100 do 200 nm, a na druhou stranu v rozsahu od 200 do více než 1000, s výhodou až do 1000, výhodněji až do 800 nm. Příklad 2, vzorek 7 ukazuje velikost částic 800 a více než 1000 nm. Když byl experiment opakován, průměrná velikost částic byla určena jako 1,7 μm .

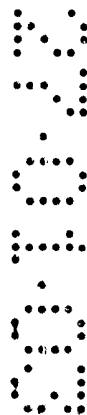
EP 555721 popisuje přípravu flexibilních polyuretanových pěn, kde množství polyolu, mající vysoký oxypropylenový obsah, je relativně vysoké, zatímco množství použitého polyisokyanátu je relativně malé.

WO 96/35744 popisuje způsob výroby flexibilní pěny rozdrčením rigidní pěny získané reakcí relativně vysokého množství polyisokyanátu s nízkomolekulárním polyolem, vysokomolekulárním polyolem a vodou. Flexibilní pěny nevykazují žádné přechody sklo-guma mezi $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$. PIPA polyol může být použit. Tyto pěny vykazují příliš vysoké tlakové ustrnutí pro zátěžové aplikace.

Vznik relativně malých (až do $0,3\text{ }\mu\text{m}$) agregátů močoviny při přípravě flexibilních polyuretanových pěn je jako takový znám, viz Journal of Applied Polymer Science, vol. 35, 601-629 (1988) od J. P. Armistead et al. a Journal of Cellular Plastics, vol. 30, str. 144 (březen 1994) od R. D. Priester et al.

Až donedávna se mělo za to, že zvýšením obsahu tvrdé močovinné fáze budou trpět další důležité vlastnosti jako je objemová pružnost, hystereze a tlakové ustrnutí, viz. Polyurethanes Expo'98, 17-20 září 1998, str. 227 od D. R. Gier et al.

Překvapivě bylo shledáno, že správným výběrem ingrediencí, které jsou jako takové známé pro použití ve flexibilních polyuretanových pěnách a s využitím těchto ingrediencí ve



speciálních vzájemných poměrech, obzvláště s využitím relativně vysokého množství polyisokyanátu, může být snížena hustota pěny a je možné připravit pěny s dobrými zátěžovými vlastnostmi, a to dokonce i když není použit žádný polyol, který obsahuje dispergovaný částečkový materiál. Dále tyto pěny vykazují dobrou vlastnosti tvarové paměti jako třeba tlakové ustrnutí. Bylo zjištěno, že během reakce polyisokyanátu, polyolu a vody se spontánně vytváří částečkový materiál obsahující močovinu a urethan, který, jakmile je pěna připravena, je převážně lokalizován v pěnových vzpěrách, ačkoliv v ingrediencích použitých pro přípravu pěny nebyly žádné částečky; s výhodou alespoň 80% částečkového materiálu je umístěno ve vzpěrách, výhodněji alespoň 90 hmotn.% částečkového materiálu je umístěno ve vzpěrách. Tento in situ vznikající částečkový materiál může mít relativně velikou průměrnou velikost částic a zahrnuje močovinové a urethanové skupiny.

Podstata vynálezu

Tento vynález se tedy zabývá způsobem výroby flexibilní polyuretanové pěny zahrnující reakci při isokyanátovém indexu od 70 do 130, s výhodou od 80 do 120, nejvýhodněji od 100 do 115,

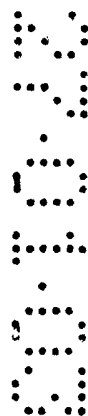
1) 40 až 65 a s výhodou 45 až 63 hmotnostních dílů polyisokyanátového přípravku (polyisokyanát 1) zahrnujícího
a) 80 až 100 hmotn.% difenylmethandiisokyanátové (MDI) složky obsahující (spočteno na 100 hmotnostních dílů MDI složky) 1) 75 až 100 a s výhodou 85 až 100 hmotnostních dílů difenylmethandiisokyanátu zahrnující 15 až 75, s výhodou 25 až 75 a nejvýhodněji 30 až 70 hmotnostních dílů 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a 25 až 85, s výhodou 25 až 75 a

nejvýhodněji 30 až 70 hmotnostních dílů 2,4'-MDI a 2,2'-MDI a/nebo kapalné varianty tohoto difenylmethandiisokyanátu, a 2) 0 až 25 a s výhodou 1 až 15 hmotnostních dílů homologů difenylmethandiisokyanátů majících isokyanátovou funkcionalitu 3 nebo vyšší; a b) 20 až 0 hmotn.% toluen diisokyanátu;

2) 20 až 45, s výhodou 20 až 40 hmotnostních dílů polyether polyolu (polyol 2) majícího průměrnou molekulovou hmotnost od 4500 do 10000, průměrnou nominální funkcionalitu 2 až 6 a s výhodou 2 až 4 a zahrnující oxypropylenové a případně oxyethylenové skupiny, přičemž množství oxypropylenových skupin je alespoň 70 hmotn.% spočteno na hmotnost tohoto polyolu;

3) 3 až 20 hmotnostních dílů polyether polyolu (polyol 3) mající průměrnou molekulovou hmotnost od 700 do 4000 a s výhodou od 1000 do 2000, průměrnou nominální funkcionalitu od 2 do 6 a hydroxylové číslo nejvýše 225 mg KOH/g a zahrnující oxyethylenové a případně oxypropylenové skupiny, přičemž množství oxyethylenových skupin je nejméně 70 hmotn.% spočteno na hmotnost tohoto polyolu; a 4) 2 až 6 hmotnostních částí vody, přičemž množství polyisokyanátu 1), polyolu 2), polyolu 3) a vody jsou 100 hmotnostních dílů.

In situ vzniklý částicový materiál se chová rozdílně od částicového materiálu používaného tradičně při výrobě polyolů jako „polymerní polyoly“, „SAN polymerní polyoly“, „PHD polyoly“ a „PIPA polyoly“: při trhání pěny podle tohoto vynálezu za normálních podmínek *in situ* vzniklý částicový materiál praská podél trhliny a částicový materiál se štěpí na povrchu zlomu pěnových vzpěr (jak může být vidět pomocí skanovací elektronové mikroskopie), zatímco tradiční částicový materiál toto nedělá. Tento vynález se tedy dále zabývá flexibilní polyuretanovou pěnou zahrnující částicový



materiál, který praská při trhání pěny. Dále se tento vynález zabývá flexibilními polyuretanovými pěnama zahrnujícími in situ vzniklým částicovým materiálem obsahujícím močovinové a urethanové skupiny.

Průměrná velikost částic se může široce lišit od 0,1 do 20 μm . S výhodou je velikost částic od 2 do 20 μm , výhodněji od 2,5 do 15 μm a nejvýhodněji od 3 do 10 μm . Částicový materiál je převážně lokalizován ve vzpěrách flexibilní pěny, výhodněji alespoň 80 obj.% částicového materiálu je lokalizováno ve vzpěrách, nejvýhodněji je toto číslo alespoň 90 obj.%. Objemový podíl (% obj.) částicového materiálu v pěně založeno na objemu tuhé části pěny je alespoň 10 obj.% a s výhodou alespoň 15 obj.% a nejvýhodněji od 15 do 40 obj.%.

Tyto flexibilní polyuretanové pěny mají s výhodou hustotu volně narostlého jádra od 5 do 80, s výhodou od 6 do 50 a nejvýhodněji od 8 do 35 kg/m^3 , měřeno podle ISO/DIS 845.

Dále mají flexibilní pěny podle tohoto vynálezu s výhodou poměr Youngova modulu pružnosti E' při $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ku Youngovu modulu pružnosti při $+25\text{ }^\circ\text{C}$ vyšší než 15 (měřeno Dynamickou mechanickou termální analýzou podle ISO/DIS 6721-5).

V kontextu tohoto vynálezu mají následující termíny níže uvedený význam:

1) isokyanátový index nebo NCO index nebo index:

 poměr NCO- skupin k vodíkovým atomům reaktivním vůči isokyanátu přítomných v přípravku, vyjádřený v procentech:

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

[aktivní vodík]

Jinými slovy, NCO-index vyjadřuje procentuálně isokyanát skutečně použitý v přípravku s ohledem na množství isokyanátu teoreticky požadovaného pro reakci s množstvím vodíku reaktivního vůči isokyanátu použitého v přípravku.

Mělo by být zřejmé, že isokyanátový index použitý v tomto textu je uvažován z hlediska tohoto pěnотvorného procesu zahrnujícího isokyanátovou složku a složku reaktivní vůči isokyanátu. Libovolné isokyanátové skupiny spotřebované v předchozím kroku pro přípravu modifikovaných polyisokyanátů (včetně takových isokyanátových derivátů, které se v oboru popisují jako kvazi nebo semi-prepolymery a prepolymery) nebo libovolné aktivní vodíky spotřebované v předchozím kroku (např. reagované s isokyanátem kvůli vzniku modifikovaných polyolů nebo polyamidů) nejsou brány v úvahu při výpočtu isokyanátového indexu. Do výpočtu se zahrnují pouze volné isokyanátové skupiny a volné vodíky reaktivní vůči isokyanátu (včetně těch z vody) skutečně přítomné v pěnотvorném stádiu.

2) Výraz „vodíkové atomy reaktivní vůči isokyanátu“ používaný v tomto textu pro účely výpočtu isokyanátového indexu, označuje celkové množství aktivních vodíkových atomů v hydroxylových a aminových skupinách přítomných v reaktivním přípravku; to znamená, že pro potřeby výpočtu isokyanátového indexu ve skutečném pěnотvorném procesu se jeden hydroxyl považuje za jeden reaktivní vodík, jedna primární aminová skupina obsahuje jeden reaktivní vodík a jedna molekula vody obsahuje dva aktivní vodíky.

3) Reakční systém označuje kombinaci komponent, kde polyisokyanáty jsou drženy v jedné nebo více nádob oddělených navzájem od složek reaktivních vůči isokyanátu.



4) Výraz „polyuretanová pěna“ používaný v tomto vynálezu označuje celulární produkt vzniklý reakcí polyisokyanátů se sloučeninou obsahující vodíky reaktivní vůči isokyanátu, s využitím pěnotvorných činidel a obzvláště zahrnuje celulární produkty získané s vodou jako reaktivním pěnotvorným činidlem (zahrnující reakci vody s isokyanátovými skupinami za vzniku močovinových spojení a oxidu uhličitého a produkující polymočovinovou-polyurethanovou pěnu) a s polyoly, aminoalkoholy a/nebo polyaminy jako sloučeninami reaktivními vůči isokyanátu.

5) Termín „průměrná nominální hydroxylová funkcionalita“ se v textu používá pro indikaci průměrného počtu funkcionality (počet hydroxylových skupin na molekulu) polyolu nebo polyolového přípravku za předpokladu, že toto je průměrný počet funkcionality (počet aktivních vodíkových atomů v molekule) iniciátoru(rů) použitých v jejich přípravě, ačkoliv v praxi bude často trochu menší vzhledem k určitému terminálnímu nenasycení.

6) Slovo „průměrný“ označuje průměrné číslo pokud není uvedeno jinak.

7) Velikost částic částicového materiálu je definována jako číslo udávající průměrný průměr částic a je měřena pomocí fluorescenční mikroskopie mikrotomových řezů vzorků pěny zakotvených na pryskyřici a určuje se pomocí automatické analýzy obrazu založené na principech stereologie popsaných v E. Underwood ve Quantitative Stereology 1970, kapitola 6.4.4, obr. 6.6.c, editovaný Addison-Wesley Publishing Company. Objemový podíl částicového materiálu založený na

objemu tuhé části pěny se určuje podobně. Množství (na bázi objemu) částicového materiálu ve vzpěrách vzhledem k celkovému množství částicového materiálu v pění se určuje pomocí mikroskopie světelného pole s porovnáváním refraktivního indexu.

Difenylmethan diisokyanát může být vybrán z isomerní směsi 4,4'-MDI, 2,4'-MDI a 2,2'-MDI v naznačených množstvích, z jejich kapalných variant, jejich směsí a směsí těchto isomerních směsí s jednou nebo více kapalnými variantami jedné nebo více složek těchto isomerních směsí.

Kapalná varianta je definována jako taková, která je kapalná při teplotě 25 °C, tak jak je vyrobena zavedením urotoniminových a/nebo karbodiimidových skupin do zmíněných polyisokyanátů, jako jsou karbodiimidem a/nebo uretonimnem modifikovaný polyisokyanát mající NCO hodnotu alespoň 20 hmotn.% a/nebo reakcí polyisokyanátu s jedním nebo více polyoly, majícími hydroxylovou funkcionalitu 2 až 6 a molekulovou hmotnost 62 až 500, aby vznikala modifikovaný polyisokyanát mající NCO hodnotu alespoň 20 hmotn.%.

MDI složka může zahrnovat homology difenylmethan diisokyanátu mající isokyanátovou funkcionalitu 3 nebo více. To může být dosaženo smícháním libovolného dříve zmíněného difenylmethan diisokyanátu s polymerním nebo surovým MDI v příslušných množstvích za vzniku MDI složky s naznačenými množstvími 4,4'-MDI, 2,4'-MDI a 2,2'-MDI a homologů majících funkcionalitu 3 nebo více. Polymerní nebo surový MDI zahrnuje MDI a MDI homologa mající isokyanátovou funkcionalitu 3 nebo více a jsou dobře známy v oboru. Vyrábí se fosgenací směsí

polyaminů získaných kyselou kondenzací anilinu a formaldehydu.

Výroba jak polyaminových směsí tak i polyisokyanátových směsí je dobře známa. Kondenzace anilinu s formaldehydem v přítomnosti silných kyselin jako je kyselina chlorovodíková dává reakční produkt obsahující diaminodifenylmethan společně s polymethylenpolyfenylenpolyaminy vyšší funkcionality, přičemž přesné složení závisí známým způsobem mimo jiné na poměru anilin/formaldehyd. Polyisokyanáty se vyrábí fosgenací polyaminové směsi a různé poměry diaminů, triaminů a vyšších polyaminů vedou k odpovídajícím poměrům diisokyanátů, triisokyanátů a vyšších polyisokyanátů. Reaktivní poměry diisokyanátů, triisokyanátů a polyisokyanátů v těchto surových nebo polymerních MDI přípravcích určuje průměrná funkcionality přípravku, to jest průměrný počet isokyanátových skupin v molekule. Změnou vzájemných poměrů výchozích látek může být měněna průměrná funkcionality polyisokyanátového přípravku od trochu více než 2 do 3 nebo ještě více. V praxi se hodnota isokyanátové funkcionality pohybuje v rozmezí od 2,1 do 2,8. NCO hodnota těchto polymerních nebo surových MDI je alespoň 30 hmotn.%. Polymerní nebo surový MDI obsahuje difenylmethandiisokyanát, zbytek jsou polymethylenpolyfenylenpolyisokyanáty s funkcionalitou vyšší než dvě společně s vedlejšími produkty vzniklými ve výrobě těchto polyisokyanátů pomocí fosgenace.

Množství 2,2'-MDI v komerčně nejvíce dostupných polyisokyanátech založený na MDI a/nebo polymerním nebo surovém MDI je nízké; obecně je množství nižší než 5% a často nižší než 2 hmotn.%.

Je tedy zřejmé, že množství 2,2'-MDI ve výše zmíněné MDI složce je nízké, obecně pod 5 hmotn.% a s výhodou pod 2 hmotn.%.

Příklad MDI složky podle tohoto vynálezu je směs 85 hmotn.% DMI zahrnující 50 hmotn.% 4,4'-MDI a 50 hmotn.% 2,4'-MDI a 2,2'-MDI a 15 hmotn.% polymerního MDI zahrnujícího asi 35 hmotnostních dílů 4,4'-MDI, 2 hmotnostní díly 2,2'- + 2,4'-MDI a 63 hmotnostních dílů homologů majících 3 nebo více isokyanátů (na 100 hmotnostních dílů polymerního MDI). Je-li to potřeba, může být použito až 20 hmotn.% toluendiisokyanátu (TDI), spočteno na celkovou hmotnost polyisokyanátového přípravku. Použitý TDI může být 2,4-TDI, 2,6-TDI nebo jejich směsí.

Polyol 2 může být vybrán z polyolů známých v oboru. Polyol 2 může být jeden polyol nebo směs polyolů, splňujících omezení jako je molekulová hmotnost, nominální funkcionalita a obsah oxypropylenových skupin. Polyol 2 může být polyoxypropylenový polyol nebo polyoxypropylenový polyoxyetylenový polyol mající obsah oxypropylenových skupin alespoň 70 hmotn.%.

Oxyetylenové skupiny v těchto polyolech mohou být distribuovány v polymerním řetězci takového polyolu náhodně nebo v blokové formě nebo jako kombinace obou. Obzvláště preferovaný polyol je polyoxypropylenpolyoxyetylenpolyol, kde všechny oxyetylenové skupiny jsou na konci polymerního řetězce (tzv. EO-přiklopené polyoly), obzvláště takové, které zahrnují 10 až 25 hmotn.% oxyetylenových skupin na koncích polymerních řetězců, přičemž zbytek oxyalkylenových skupin jsou oxypropylenové skupiny. Takovéto polyoly jsou široce komerčně známé a dostupné, příklady jsou ArcolTM 1374 od Lyondell a Daltocel F428 a F435. Daltocel je obchodní značka

Huntsman International LLC; Daltocel F428 a F435 jsou dosažitelné od firmy Huntsman Polyurethanes.

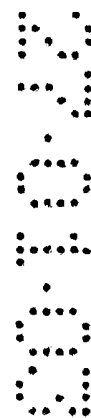
Polyol 3 může být vybrán z polyolů známých v oboru. Polyol 3 může být jediný polyol nebo směs polyolů splňujících podmínky jako jsou molekulární hmotnost, nominální funkcionalita, hydroxylové číslo a obsah oxyethylenových skupin. Polyol 3 může být polyoxyethylenový polyol nebo polyoxyethylenový polyoxypropylenový polyol mající obsah polyoxyethylenových skupin alespoň 70 hmotn.%.

Oxyethylenové skupiny v těchto polyolech mohou být distribuovány v polymerním řetězci takového polyolu náhodně nebo v blokové formě nebo jako kombinace obou. Nejpreferovanější polyoxyethylenové polyoly jsou takové, které mají průměrnou molekulovou hmotnost 1000 až 2000, hydroxylové číslo alespoň 145 mg KOH/g a průměrnou nominální funkcionalitu 2 až 4.

Příklady vhodných polyolů jsou polyoxyethylenglykol mající molekulární hmotnost 1000 až 2000, G2005 od firmy Uniqema a Daltocel F526 od firmy Huntsman Polyurethanes.

Polyol 2 a polyol 3 zahrnují reakční produkty propylenoxidu a případně ethylenoxidu na jedné straně a ethylenoxidu a případně propylenoxidu na straně druhé, s iniciátory obsahujícími od 2 do 6 aktivních vodíkových atomů v molekule. Vhodné iniciátory zahrnují: polyoly, např. ethylenglykol, diethylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol, butandiol, glycerín, trimethylolpropan, triethanolamin, pentaerythritol a sorbitol; polyaminy, např. ethylendiamin, tolylendiamin, diaminodifenylmethan a polymethylenpolyfenylen polyaminy a aminoalkoholy, např. ethanolamin a diethanolamin, a směsi takovýchto inhibitorů.

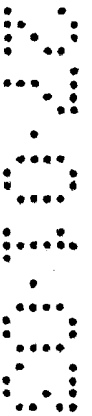
Voda se používá jako jediné nadouvací činidlo.



Jak bylo uvedeno dříve, ve způsobu výroby podle tohoto vynálezu vzniká *in situ* částicový materiál a tedy zde není nutnost mít částicový materiál jako ingredienci použitou pro přípravu pěny. Ovšem, je-li to potřeba, např. z výrobních důvodů nebo pro další zesílení, může být takovýto částicový materiál použit a tedy polyol 2 a/nebo polyol 3 může obsahovat částicový materiál, s výhodou polyol 2 obsahuje částicový materiál. Takto modifikované polyoly označované jako „polymerní“ polyoly jsou plně popsány v současném stavu techniky a zahrnují produkty získané polymerizací jednoho nebo více vinylových monomerů, např. styrenu nebo akrylonitrilu, v polyether polyolu nebo reakcí mezi polyisokyanátem a amino- nebo hydroxy-funkcionalizovanou sloučeninou jako je triethanolamin, v polyetherovém polyolu.

Polymerem modifikované polyoly, které jsou obzvláště zajímavé v souvislosti s tímto vynálezem, jsou produkty získané polymerizací styrenu a/nebo akrylonitrilu v polyoxyethylen-polyoxypropylenových polyolech a produkty získané reakcí mezi polyisokyanátem a amino nebo hydroxy-funkcionalizovanou sloučeninou (jako je triethanolamin) v polyoxyethylenovém polyoxypropylenovém polyolu. Polyoxyalkylenové polyoly obsahující od 5 do 50% dispergovaného polymeru jsou obzvláště užitečné.

Kromě polyisokyanátu mohou být použity polyoly 2) a 3) a voda, jedna nebo více pomocných látek nebo aditiv známých jako takových v oboru výroby polyurethanových pěn. Tyto případné pomocné látky a aditiva zahrnují prodlužovače řetězce a/nebo síťovací činidla; katalyzátory jako jsou sloučeniny cínu, jako třeba oktanoát cínatý a/nebo dibutylcín dilaurát a/nebo terciální aminy jako jsou dimethylcyklohexylamin a/nebo triethylamin a/nebo fosfáty jako jsou NaH_2PO_4 a/nebo Na_2HPO_4 a polykarboxylové kyseliny



jako je kyselina citronová, ethylendiamintetraoctová kyselina a jejich soli; činidla pro stabilizaci pěny nebo surfaktanty, např. siloxanové-oxyalkylenové kopolymery a polyoxyethylenové polyoxypropylenové blokované kopolymery; samozhášecí činidla jako např. halogenované alkyfosfáty jako je trischlorpropylfosfát, melamin, expandovaný grafit, sloučeniny obsahující brom a uhličitan guanidinu, antioxidanty, UV stabilizátory, anti-mikrobiální a anti-fungální činidla a plniva jako je latex, TPU, silikáty, síran barnatý a vápenatý, křída, skleněná vlákna nebo kuličky a polyurethanový odpadní materiál.

Prodlužovače řetězce a síťovací činidla mohou být vybrána ze sloučenin reaktivních vůči isokyanátu známých v oboru, jako třeba polyaminy, aminoalkoholy a polyoly. Obzvláště důležité pro přípravu pěny jsou polyoly a polyolové směsi mající hydroxylové číslo vyšší než 225 mg KOH/g a průměrnou nominální hydroxylovou funkcionalitu od 2 do 8. Vhodné polyoly jsou plně popsány v současném stavu techniky a zahrnují reakční produkty alkylenoxidů např. ethylenoxidu a/nebo propylenoxidu, s iniciátory obsahujícími od 2 do 8 aktivních vodíkových atomů v molekule. Vhodné iniciátory zahrnují: polyoly např. ethylenglykol, diethylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol, butandiol, glycerín, trimethylolpropan, triethanolamin, pentaerythritol, sorbitol a sacharosa; polyaminy např. ethylendiamin, tolylendiamin, diaminodifenylmethan a polymethylenpolyfenylenpolyaminy; a aminoalkoholy, jako např. ethanolamin a diethanolamin, a směsi těchto iniciátorů. Další vhodné polyoly zahrnují polyestery získané kondenzací glykolů a polyolů s vyšší funkcionalitou s polykarboxylovými kyselinami ve vhodných poměrech. Další vhodné polyoly zahrnují hydroxylem



terminované polythioethery, polyaminy, polyesteramidy, polykarbonáty, polyacetály, polyolefiny a polysiloxany. Další vhodné sloučeniny reaktivní vůči isokyanátům zahrnují ethylenglykol, diethylenglykol, propylenglykol, dipropylenglykol, butandiol, glycerín, trimethylolpropan, ethylendiamin, ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin a další iniciátory zmíněné výše.

Množství prodlužovače řetězce a/nebo síťovacího činidla bude obecně nižší než 10 hmotn.% spočteno na množství polyolu 2) a polyolu 3), s výhodou je to méně než 8 hmotn.%.

Reakce polyisokyanátu s polyolem 2, polyolem 3, vodou a případným prodlužovačem řetězce a/nebo síťovacího činidla se provádí při isokyanátovém indexu 70 až 130 a s výhodou 80 až 120 a nejvýhodněji je tento index 100 až 115.

Při provádění způsobu výroby pěn podle tohoto vynálezu mohou být použity známé jednorázové, prepolymerní nebo semipolymerní techniky společně s konvenčními míchacími technikami a pěna může být vyráběna ve formě volně narostlé pěny, ve formě desek, výlisků zahrnujících pěnu v tkaninách a aplikace s litou pěnou přímo na místě, sprejovanou pěnu, napěněnou pěnu nebo lamináty s dalšími materiály jako jsou tuhé desky, plastické desky, plasty, papír nebo kov nebo s další pěnovou vrstvou. Protože tok ingrediencí je relativně dobrý, jsou obzvláště vhodné pro výrobu odlitků flexibilních polyuretanových pěn, protože se minimalizuje požadované množství přeplnění.

V mnoha aplikacích je vhodné, zajistit složky pro výrobu uretanu v předem smíchaném přípravku založeném na primárním polyisokyanátové složce a složce reaktivní vůči isokyanátu. Obzvláště může být použit isokyanátový přípravek, který



obsahuje pomocné složky, aditiva a nadouvací činidla kromě sloučenin (2) a (3) reaktivních vůči isokyanátu, a to ve formě roztoku, emulze nebo disperze. Tento přípravek se poté smíchá s polyisokyanátem za účelem přípravy pěny podle tohoto vynálezu. Pěna se připravuje tak, že se výše zmíněné ingredience nechají reagovat za vzniku pěny až do doby, kdy pěna dále nestoupá. Následně může být pěna rozbita. Pěny podle tohoto vynálezu vykazují dobré zátěžové vlastnosti jako jsou hodnoty kompresní tuhosti bez použití externího plniva s dobrou objemovou pružností, pevností v trhu a odolností (odolnost vůči stárnutí) dokonce i při velmi nízkých hustotách. U konvenčních flexibilních pěn musí být často použito vyšší množství plnidla za účelem získání uspokojivých zátěžových vlastností. Tato vysoká množství plnidla znesnadňuje přípravu vzhledem ke zvýšení viskozity polyolu.

Dalším aspektem tohoto vynálezu je fakt, že i když množství aromatického polyisokyanátu a konkrétněji MDI a polymethylen polyfenylen polyisokyanátu použité pro přípravu pěny je poněkud vysoké, obsah cyklických a konkrétněji aromatických zbytků ve flexibilní pěně je relativně vysoký ve srovnání s konvenčními flexibilními polyuretanovými pěnami. Pěny podle tohoto vynálezu mají s výhodou obsah benzenových kruhů, odvozený od aromatických polyisokyanátů, který je s výhodou od 20 do 40 a nejvýhodněji od 25 do 35 hmotn.% založeno na hmotnosti pěny. Protože mohou být použity polyoly, polymerní polyoly, zhášedla, prodlužovače řetězce a/nebo plnidla, která obsahují benzenové kruhy, celkový obsah benzenových kruhů ve flexibilních pěnách může být vyšší a s výhodou se pohybuje od 20 do 55 a nejvýhodněji od 25 do 50 hmotn.% měřeno pomocí kalibrační infračervené analýzy s Furierovou transformací.



Příklady provedení vynálezu

Vynález je dále ilustrován pomocí příkladů.

Příklad 1

Byl připraven polyisokyanátový přípravek smícháním 84,3 hmotnostních dílů MDI zahrnující 50 hmotn.% 4,4'-MDI a 50 hmotn.% 2,4'- + 2,2'-MDI a 15,7 hmotnostních dílů (pbw) polymerního MDI majícího hodnotu NCO 30,7 hmotn.% a zahrnující 35,4 hmotnostních dílů 4,4'-MDI, 2,3 hmotnostního dílu 2,4'- + 2,2'-MDI a 62,3 hmotnostních dílů homologů majících isokyanátovou funkcionalitu 3 nebo více.

Polyolový přípravek byl připraven smícháním 36,2 hmotnostního dílu Arcol 1374, 9,4 hmotnostního dílu Daltocel F526, 2,9 hmotnostního dílu vody, 0,24 hmotnostního dílu EPK-38-1, surfaktantu od firmy Goldschmidt, 0,34 hmotnostního dílu směsi Irganox 1135 a Irgafos TNPP (50/50 w/w), oba antioxidanty od firmy Ciba.

Polyisokyanátový přípravek (49,8 hmotnostních dílů) a polyolový přípravek (50,3 hmotnostních dílů) byly smíchány a ponechány reagovat za podmínek volného růstu, přičemž isokyanátový index byl 105. Získaná pěna byla flexibilní polyuretanová pěna obsahující částicový materiál zahrnující močovinové a uretanové skupiny jak bylo zjištěno pomocí průzkumu amidické I oblasti s infračervenou mikroskopickou analýzou s využitím vysoko-energetického zdroje a pěna měla následující vlastnosti:

		způsob měření
hustota volně rostlého jádra, kg/m ³	20	ISO/DIS 845
ustrnutí v tlaku při 70 °C, sucho, %	15	ISO 1856



odchylka vyvolaná zatížením při 40% stlačení, kPa	1,4	ISO 3386/1
průměrná velikost částic částicového materiálu, μm	3,9	viz výše
objemový zlomek částicového materiálu spočtený na objem tuhé části pěny, obj.%	20	viz výše
množství částicového materiálu ve vzpěrách založené na množství částicového materiálu v pěně, obj.%	>90	viz výše

Příklad 2

Pomocí skanovacího elektronového mikroskopu byly připraveny obrázky pěny vyrobené z PIPA polyolu, PHD polyolu a z ingrediencí podle tohoto vynálezu. Obrázky ukázaly následující:

Obrázek	měřítka velikosti (μm)	Pěna
1	20	vynález
2	5	vynález
3	20	PIPA
4	5	PIPA
5	20	PHD
6	10	PHD

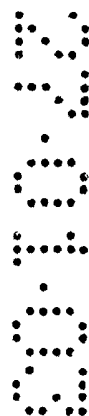
Především je dobře vidět rozdíl ve velikosti částic (porovnej obrázky 1, 3 a 5). Na obrázku 1 jsou viditelné velké částice s čistými hranicemi, na obrázku 3 jsou částice mnohem menší a na obrázku 5 nejsou hranice tak čisté a zdá se, že PHD materiál vytváří konglomeráty s neostře definovanými hranicemi.



Dále obrázky 1 a 2^a jasně ukazují částice rozštěpené na povrchu trhliny pěnových vzpěr. Obrázky 3 až 6 ukazují částicový materiál, který se neštěpí.

Příklad 3

58 hmotnostních dílů Daltocel F428, 30 hmotnostních dílů polyolu X, 12 hmotnostních dílů Daltocel F256, 7 hmotnostních dílů vody, 1,2 hmotnostního dílu B4113 (surfaktant od firmy Goldschmidt), 0,6 hmotnostního dílu D8154 (aminový katalyzátor od firmy AirProducts), 0,1 hmotnostního dílu Niox A1 (katalyzátor od firmy Union Carbide) a 0,3 hmotnostního dílu D33 LV (katalyzátor od firmy AirProducts) byly smíchány v otevřeném 10-ti litrovém kbelíku. Index byl 100. Směs byla ponechána reagovat. Byl získán flexibilní polyuretan mající otevřené buňky a hustota volně rostoucí pěny byla 19 kg/m³. Polyol X je polyoxyethylenový polyoxypropylenový polyol mající nominální funkcionalitu 3, průměrnou ekvivalentní hmotnost kolem 2000, oxyethylenový obsah 28 hmotn.% a obsah koncových Eo skupin 15 hmotn.% a zbytek EO je náhodně distribuován s PO, primární hydroxylový obsah je kolem 85% a obsah monoolu je kolem 12 mol.%.



Patentové nároky

1. Způsob výroby flexibilní polyuretanové pěny,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje reakci při
isokyanátovém indexu 70 až 130,
- 1) 40 až 65 hmotn.% polyisokyanátového přípravku
(polyisokyanát 1) zahrnujícího a) 80 až 100 hmotn.%
difenylmethandiisokyanátové (MDI) složky obsahující (spočteno
na 100 hmotnostních dílů MDI složky) 1) 75 až 100
hmotnostních dílů difenylmethandiisokyanátu zahrnující 15 až
75 hmotnostních dílů 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a 25 až
85 hmotnostních dílů 2,4'-MDI a 2,2'-MDI a/nebo kapalně
varianty tohoto difenylmethandiisokyanátu, a 2) 0 až 25 a
hmotnostních dílů homologů difenylmethandiisokyanátů majících
isokyanátovou funkcionalitu 3 nebo vyšší; a b) 20 až 0
hmotn.% toluen diisokyanátu;
 - 2) 20 až 45 hmotnostních dílů polyether polyolu (polyol 2)
majícího průměrnou molekulovou hmotnost od 4500 do 10000,
průměrnou nominální funkcionalitu 2 až 6 a zahrnující
oxypropylenové a případně oxyethylenové skupiny, přičemž
množství oxypropylenových skupin je alespoň 70 hmotn.%
spočteno na hmotnost tohoto polyolu;
 - 3) 3 až 20 hmotnostních dílů polyether polyolu (polyol 3)
mající průměrnou molekulovou hmotnost od 700 do 4000,
průměrnou nominální funkcionalitu od 2 do 6 a hydroxylové
číslo nejvýše 225 mg KOH/g a zahrnující oxyethylenové a
případně oxypropylenové skupiny, přičemž množství
oxyethylenových skupin je nejméně 70 hmotn.% spočteno na
hmotnost tohoto polyolu; a
 - 4) 2 až 6 hmotnostních dílů vody, přičemž množství
polyisokyanátu 1), polyolu 2), polyolu 3) a vody jsou 100
hmotnostních dílů.



2. Způsob výroby podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyol 3) má hydroxylové číslo nejvýše 145 mg KOH/g.

3. Způsob výroby podle nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyol 3) má molekulární hmotnost 1000 až 2000.

4. Způsob výroby podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že pěna má poměr Youngova modulu pružnosti E' při $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a Youngova modulu pružnosti při $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ je vyšší než 15.

5. Způsob výroby podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že isokyanátový index je 100 až 115, a zahrnuje reakci

1) 45 až 63 hmotnostních dílů polyisokyanátového přípravku zahrnujícího a) 80 až 100 hmotn.% difenylmethandiisokyanátové (MDI) složky obsahující (spočteno na 100 hmotnostních dílů MDI složky) 1) 85 až 100 hmotnostních dílů difenylmethandiisokyanátu zahrnující 30 až 70 hmotnostních dílů 4,4'-difenylmethandiisokyanátu a 30 až 70 hmotnostních dílů 2,4'-MDI a 2,2'-MDI a/nebo kapalně varianty tohoto difenylmethandiisokyanátu, a 2) 0 až 15 hmotnostních dílů homologů difenylmethandiisokyanátů majících isokyanátovou funkcionalitu 3 nebo vyšší; a b) 20 až 0 hmotn.% toluen diisokyanátu;

2) 20 až 40 hmotnostních dílů polyether polyolu majícího průměrnou molekulovou hmotnost od 4500 do 10000, průměrnou nominální funkcionalitu 2 až 4 a zahrnující oxypropylenové a případně oxyethylenové skupiny, přičemž množství



oxypropylenových skupin je alespoň 70 hmotn.% spočteno na hmotnost tohoto polyolu;

3) 3 až 20 hmotnostních dílů polyether polyolu (polyol 3) mající průměrnou molekulovou hmotnost 1000 až 2000, průměrnou nominální funkcionalitu od 2 do 6 a hydroxylové číslo nejvýše 225 mg KOH/g a zahrnující oxyethylenové a případně oxypropylenové skupiny, přičemž množství oxyethylenových skupin je nejméně 70 hmotn.% spočteno na hmotnost tohoto polyolu; a

4) 2 až 6 hmotnostních dílů vody, přičemž množství polyisokyanátu 1), polyolu 2), polyolu 3) a vody jsou 100 hmotnostních dílů.

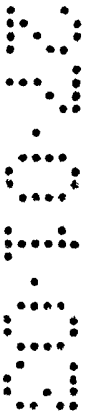
6. Flexibilní polyuretanová pěna, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje *in situ* vzniklý částicový materiál obsahující močovinové a uretanové skupiny.

7. Flexibilní polyuretanová pěna, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje částicový materiál, přičemž tento materiál praská při trhání pěny.

8. Flexibilní polyuretanová pěna podle nároků 6 a 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahrnuje částicový materiál, přičemž tento částicový materiál má průměrnou velikost částic od 2 do 20 μm , obsahuje močovinové a uretanové skupiny a vzniká *in situ*.

9. Flexibilní polyuretanová pěna podle nároků 6 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že průměrná velikost částic je 3 až 10 μm .

10. Flexibilní polyuretanová pěna podle nároků 6 až 9,



v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje 20 až 45 hmotn.% benzenových skupin.

11. Flexibilní polyuretanová pěna podle nároků 6 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje 25 až 40 hmotn.% benzenových skupin.

12. Flexibilní polyuretanová pěna podle nároků 6 až 11, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hustota volně rostoucí pěny je od 5 do 80 kg/m³.

13. Flexibilní polyuretanová pěna podle nároků 6 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hustota volně rostoucí pěny je od 6 do 50 kg/m³.

14. Flexibilní polyuretanová pěna podle nároků 6 až 13, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hustota volně rostoucí pěny je od 8 do 35 kg/m³.

15. Flexibilní polyuretanová pěna podle nároků 6 až 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje alespoň 10 obj.% částicového materiálu spočteno na objem tuhé části pěny.



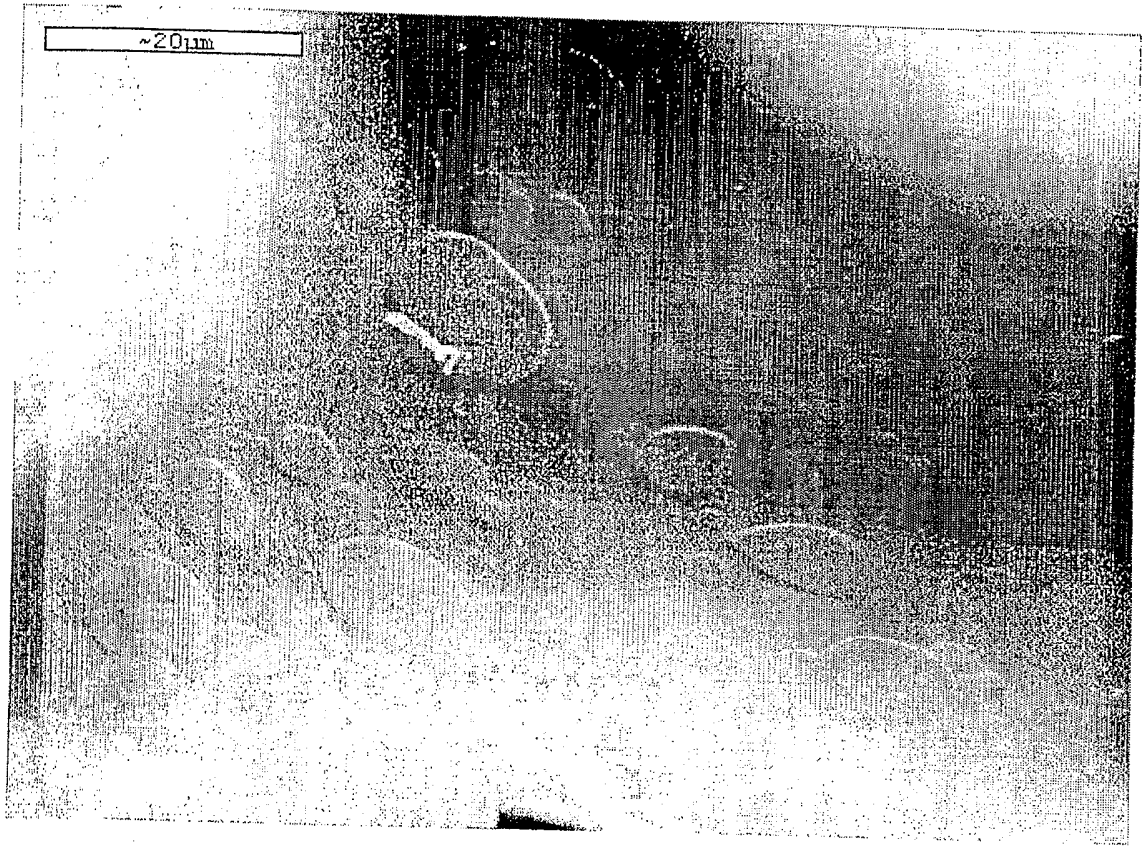
27.01.03

27.01.03

2003-256

1/6

h



OBR. 1

27.01.03

27.01.03

2003/256

2/6



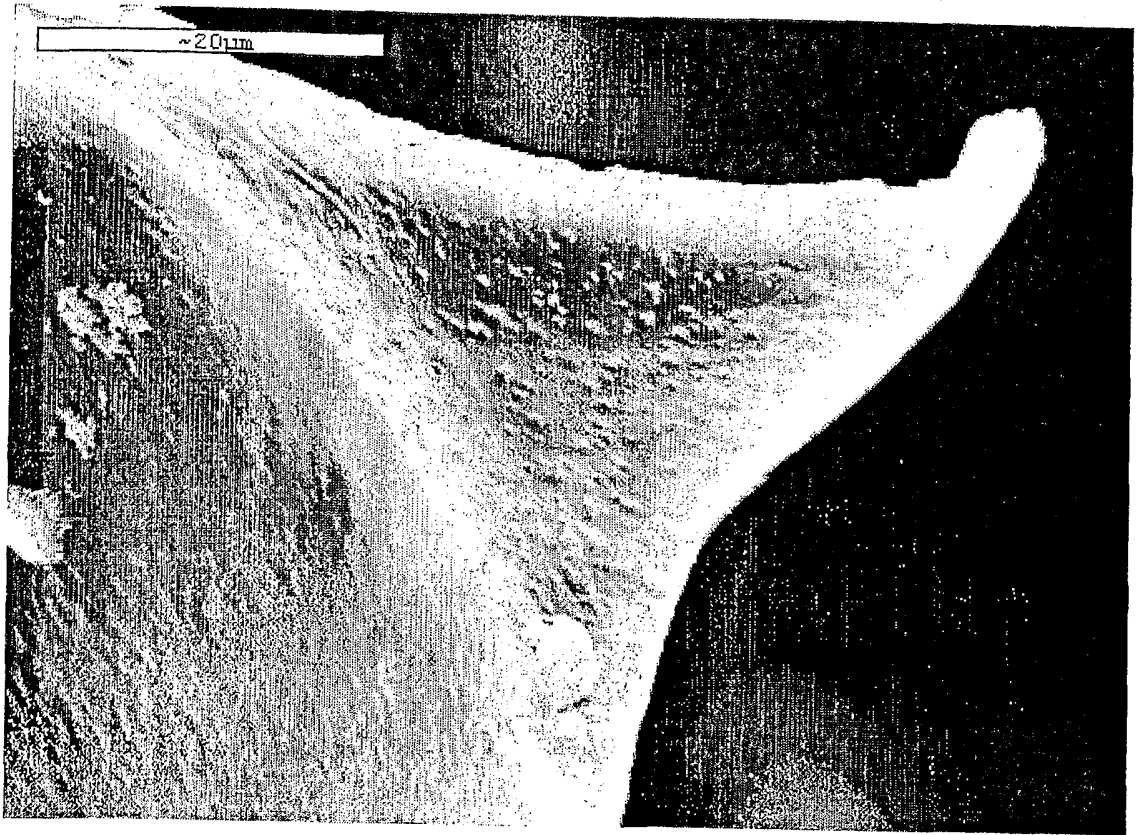
OBR. 2

27.01.03

27.01.03

2003-256

3/6



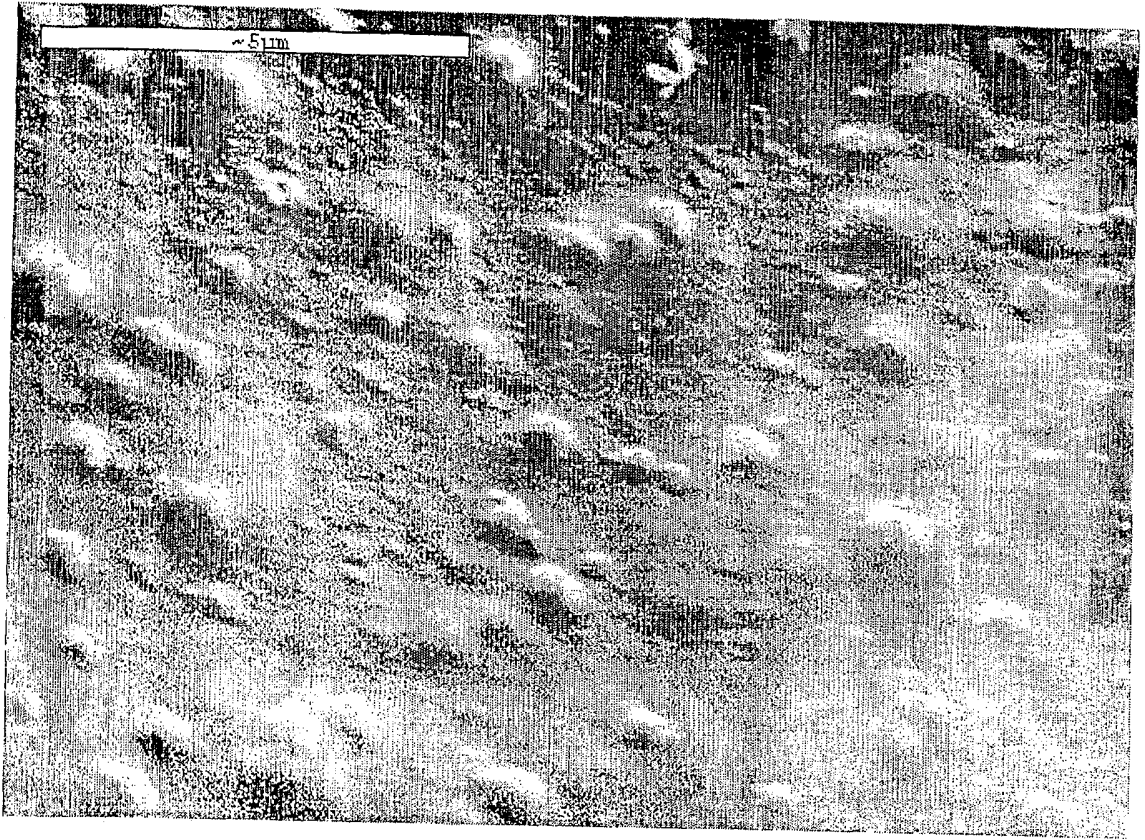
OBR. 3

27.01.03

27.01.03

2003-256

4/6



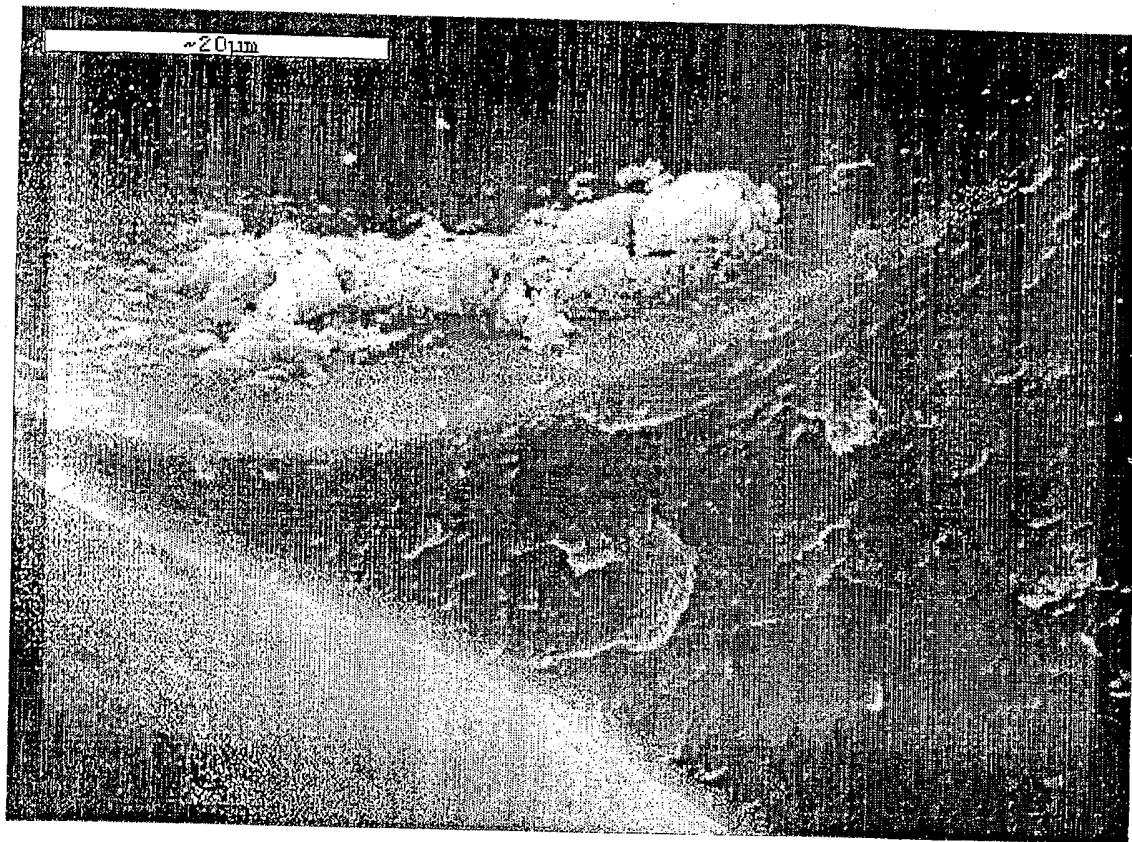
OBR. 4

27.01.03

27.01.03

2003-256

5/6



OBR. 5

27.01.03

27.01.03

2003-256

6/6



OBR. 6