



NORGE

(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **313555**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁷ C 08 G 18/48, C 08 J 9/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19975512	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1997.12.01	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1997.12.01	(30) Prioritet	1996.12.02, DE, 19649829
(41) Alm. tilgj.	1998.06.03		
(45) Meddeilt dato	2002.10.21		
(71) Patenthaver	Bayer AG, D-51368 Leverkusen, DE		
(72) Oppfinner	Gundolf Jacobs, D-51503 Rösrath, US		
	Peter Haas, D-42781 Haan, DE		
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo		

(54) **Benevnelse** **Mykelastiske polyuretanskumstoffer og en fremgangsmåte for fremstilling derav**

(56) **Anførte publikasjoner** US 5063253

(57) **Sammendrag**

Det er beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av mykelastiske polyuretanskumstoffer ved omsetning av

- A) polyisocyanater eller polyisocyanat-prepolymerer med
- B) polyeterpolyoler
- C) vann
- D) eventuelt drivmidler
- E) aktivatorer, stabilisatorer samt ytterligere i og for seg kjente tillsatsstoffer,

karakterisert ved at det som polyeterpolyoler B) anvendes

- i) minst en polyeterpolyol av funksjonalitet 2,5 til 6,0 ,
- ii) minst en polyeterpolyol med funksjonalitet 1,8 til 2,5,
- iii) minst en polyeterpolyol av funksjonalitet 1,8 til 6,0 med et EO-innhold på minst 50 vekt-% i polyeter-kjeden,

for fremstilling av polyuretanskumstoffer av midlere stukehårdhet ved høy råtetthet.

Foreliggende oppfinnelse vedrører mykelastiske polyuretanskumstoffer og en fremgangsmåte for fremstilling derav, jfr. kravene.

Som mykelastiske skumstoffer finner i prinsippet to store produktgrupper teknisk anvendelse. Dette er for det ene de mykelastiske polyuretanskumstoffene og for det andre latexskumstoffene, som er lignende med hensyn til utnyttelsesprofil.

Likevel eksisterer det mellom de to gruppene forskjeller ved fremstillingen, utgangsproduktene samt de mekaniske egenskapene.

Følgelig er det for latexskumstoffer gitt et noe annerledes forløp av stukeherdekurven ifølge DIN 53 577 henholdsvis ISO 3386, del 1 og 2. Her viser latexskumstoffene ikke noe utpreget stukeherdeplata men derimot en fortløpende økning av stukehårdheten ved økende stukning, sammenlignet med polyuretanskumstoff.

For bestemte anvendelser er nettopp denne karakteristikken ønsket.

US-A 5 063 253 beskriver en polyolformulering som har visse likehetstrekk med foreliggende oppfinnelse. Polyolformuleringen ifølge dette patentet må imidlertid oppvise mer enn 30 % av en eter inneholdende mer enn 50 % etylenoksyd (komponent c). Sammenlignet med US-A 5 063 253 oppnås det ved skumstoffene ifølge foreliggende oppfinnelse høyere bruddforlengelse og spesielt en lavere trykk-deformasjonsrest.

Teknisk oppgave var det følgelig å påvirke stukehårdheten/stukeforløpet til polyuretanskumstoffer på en slik måte at det oppnås en latexlignende eller sågar latexlik oppførsel, og hårdheten skal ligge i det midlere området av stukehårdheter mellom 2,5 og 4,0 kPa.

Det er nå funnet at det ved polyolkomponenter kan innstilles forskjellige funksjonaliteter, dvs. bi- og høyere-funksjonelle polyeterpolyoler med forskjellig kjedeoppbygning i et slikt kurveforløp, uten at verdiene for den blivende defomasjonen øker, og at det samtidig foreligger midlere hårdhetsområder ved høye råtettheter.

Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er følgelig en fremgangsmåte for fremstilling av mykelastiske polyuretanskumstoffer ved omsetning av

A) polyisocyanater eller polyisocyanat-prepolymerer med

- B) polyeterpolyoler
- C) vann
- D) eventuelt drivmidler
- E) aktivatorer, stabilisatorer samt ytterligere i og for seg kjente tillsatsstoffer,

5

kjennetegnet ved at det som polyeterpolyoler B anvendes

- i) 15-70 % av minst en polyeterpolyol av funksjonalitet 2,5 til 6,0 med minst 75 vekt-% propylenoksyd-andel i EO/PO-kjeden,
- ii) 30-80 % av minst en polyeterpolyol av funksjonalitet 1,8 til 2,5, med
10 minst 75 vekt-% propylenoksyd-andel i EO/PO-kjeden,
- iii) 3-15 % av minst en polyeterpolyol av funksjonalitet 1,8 til 6,0 med et etylenoksyd-innhold på minst 50 vekt-% i polyeter-kjeden,

Eventuelt kan alle i og for seg vanlige drivmidler som hydrofluoralkaner eller alkaner
15 som f.eks. pentan, i-pentan eller syklopentan, eller også flytende karbondioksyd, anvendes.

Overraskende er det nemlig funnet at ved polyeterkombinasjonen ifølge oppfinnelsen oppnås det ønskede forløpet av stukningen som ved latex-skum, uten at det ved lineær-
20 andeler bevirkes en økning av trykkdeformasjonen.

Utgangsmaterialer med hensyn til isocyanater er fortrinnsvis aromatiske polyisocyanater som toluylendiisocyanat og difenylmetandiisocyanat, deres blandinger eller deres prepolymerer, hvorved isocyanatene kan være modifisert ved uretan-, urea-, biuret-,
25 alofanat-, karbodiimid- eller uretdiongruppen.

Ved kombinasjonen ifølge oppfinnelsen på polyolsiden lar det seg overraskende godt oppnå følgende mål samtidig:

- lineær økning av stukehårdheten,
- 30 høy råtetthet,
- lav stukehårdhet,
- lav trykkdeformasjon,
- lav fuktigelding og
- høy åpencellethet,

35 idet disse ved skumstoffer ifølge den hittil kjente teknikkens stand ofte står i motsetning til hverandre.

Utgangsmaterialer med hensyn til polyolene er eter- eller ester-polyoler, som som kjent oppnås ved addisjon av alkyleneoksyder som etylenoksyd og/eller propylenoksyd til flerfunksjonelle startere som etylenglykol, propylenglykol, trimetylpropan, sorbit, sukker, etylendiamin eller deres blandinger, eller også ved kondensasjon av dikarboksyler med overveiende bifunksjonelle hydroksykomponenter.

Som skumstabilisatorer E) kommer fremfor alt polyetersiloksaner, fortrinnsvis vannuoppløselige representanter, på tale. Disse forbindelser er generelt oppbygget på en slik måte at et kortere kjedet kopolymerisat av etylenoksyd og propylenoksyd er forbundet med en polydimetylsiloksanrest. Slike skumstabilisatorer er f.eks. beskrevet i US-PS 2 834 748 og 3 629 308 samt US-PS 2 917 480.

Katalysatorer E) av i og for seg kjent type er f.eks. tertiære aminer som trietylamin, tributylamin, N-metylmorfolin, N-etylmorfolin, N,N,N',N'-tetrametyl-etylendiamin, pentametyl-dietylentriamin og høyere homologer (DE-A 2 624 527 og 2 624 528), 1,4-diazabicyklo-(2,2,2)-oktan, N-metyl-N'-dimetylamino-etyl piperazin, bis-(dimetyl-aminoalkyl)-piperazin, N,N-dimetylbenzylamin, N,N-dimetylcykloheksylamin, N,N-dietylbenzylamin, bis-(N,N-dietylaminoetyl)-adipat, N,N,N',N'-tetrametyl-1,3-butan-diamin, N,N-dimetyl- β -fenyletylamin, 1,2-dimetylimidazol, 2-metylimidazol, monocykliske og bicykliske amidiner samt bis-(dialkylamino)-alkyleter som 2,2-bis-(dimetylaminoetyl)-eter.

Som katalysatorer E) kan det også anvendes organiske metallforbindelser, spesielt organiske tinnforbindelser. Som organiske tinnforbindelser kommer, ved siden av svovelholdige forbindelser som di-n-oktyl-tinnmerkaptid, fortrinnsvis tinn(II)-salter av karboksylsyrer, som tinn(II)-acetat, tinn(II)-oktoat, tinn(II)-etylheksoat og tinn(II)-laurat, og tinn(IV)-forbindelsene, f.eks. dibutyltinnoksyd, dibutyltinn-diklorid, dibutyltinn-di-acetat, dibutyl-tinn-dilaurat, dibutyltinnmaleat eller dioktyltinn-diacetat i betraktning.

Ytterligere eksempler på eventuelt medianvendbare komponenter E) ifølge oppfinnelsen er ytterligere tilsatsstoffer og skumstabilisatorer samt cellereguleringsmidler, reaksjonsforsinkere, stabilisatorer, flammehemmende stoffer, myknere, fargestoffer og fyllstoffer samt fungistatisk og bakteriostatisk virksomme stoffer samt enkeltheter vedrørende anvendelses- og virkningsmåten for disse tilsatsmidlene, beskrevet i Kunststoff-Handbuch, bind VII, utgitt av Vieweg og Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1993, 3. opplag, f.eks. på sidene 104 til 127.

Eksempler**Polyol 1**

Polyeterpolyol av OH-tall 46, fremstilt ved addisjon av 10 vekt-% etylenoksyd og 90 vekt-% propylenoksyd til en starterblanding av 90 % glycerol og 10 % propylenglykol med overveiende sekundære OH-grupper.

Polyol 2

Polyeterpolyol av OH-tall 56, fremstilt ved addisjon av propylenoksyd til propylenglykol.

Polyol 3

Polyeterpolyol av OH-tall 36, fremstilt ved addisjon av 70 vekt-% etylenoksyd og 30 vekt-% propylenoksyd til glycerol som starter med overveiende primære OH-grupper.

Polyol 4

Polyeterpolyol av OH-tall 28, fremstilt ved addisjon av 85 vekt-% propylenoksyd og 15 vekt-% etylenoksyd til trimetylolpropan som starter med overveiende primære OH-grupper.

Polyisocyanat 1

Blanding av 80 vekt-% 2,4- og 20 vekt-% 2,6-toluylendiisocyanat.

Polyisocyanat 2

Blanding av 65 vekt-% 2,4- og 35 vekt-% 2,6-toluylendiisocyanat.

Fremstilling av PUR-mykskumstoffer ifølge oppfinnelsen:

For den for fremstilling av blokkskumstoffer vanlige fremgangsmåte på et UBT-anlegg fra fa. Hennecke, D-53754 Birlinghoven, med utstøtning 30 kg/minutt, bringes det til reaksjon:

Eksempel 1:

35 Polyol 1 (komp. Bi)	52 vektdeler
polyol 2 (komp. Bii)	40 vektdeler
polyol 3 (komp. Biii)	8 vektdeler

	stabilisator "OS 20" (Bayer AG)	0,8 vektdeler
	dimetylaminoetanol	0,2 vektdeler
	"Desmorapid PV" (Bayer AG)	0,1 vektdeler
	tinn-2-etylheksoat	0,16 vektdeler
5	vann	2 vektdeler
	isocyanat 1	29,1 vektdeler
	indeks	108
	råtetthet (kg/m ³)	45
	strekkfasthet (kPa)	98
10	bruddforlengelse (%)	200
	stukehårdhet 40 % (kPa)	3,1
	trykkdeformasjonsrest ved 90% kompresjon (%)	1,8

Stukeherdekurven ifølge DIN 53 577 viser ikke det vanlige platået i området på 5 til 15
 15 % stukning, men derimot en tilnærmet platåløs, fortløpende økning av
 stukeherdekurven, tilsvarende forløpet ved latexskumstoffer.

Eksempel 2:

20	Polyol 1 (komp. Bi)	22 vektdeler
	polyol 2 (komp. Bii)	70 vektdeler
	polyol 3 (komp. Biii)	8,0 vektdeler
	stabilisator "OS 20" (Bayer AG)	0,8 vektdeler
	dimetylaminoetanol	0,2 vektdeler
25	"Desmorapid PV"	0,1 vektdeler
	tinn-2-etylheksoat	0,22 vektdeler
	vann	2,0 vektdeler
	isocyanat 1	14,8 vektdeler
	isocyanat 2	14,8 vektdeler
30	indeks	108
	råtetthet (kg/m ³)	45
	strekkfasthet (kPa)	128
	bruddforlengelse (%)	420
	stukehårdhet 40 % (kPa)	3,0
35	trykkdeformasjonsrest ved 90 % kompresjon (%)	3,6

Stukeherdekurven ifølge DIN 53 577 viser for PUR-mykskumstoffer ifølge oppfinnelsen ikke det ved PUR-mykskumstoffer vanlige platået mellom 5 til 15 % stukning, men derimot en tilnærmet platåløs, fortløpende økning av stukeherdekurven tilsvarende latex-skum.

5

Eksempel 3:

	Polyol 4 (komp. Bi)	52 vektdeler
	polyol 2 (komp. Bii)	40 vektdeler
10	polyol 3 (komp. Biii)	8 vektdeler
	stabilisator "OS 20" (Bayer AG)	0,8 vektdeler
	dimetylaminoetanol	0,2 vektdeler
	"Katalysator A1" (Air Products)	0,1 vektdeler
	tinn-2-etylheksoat	0,26 vektdeler
15	vann	2 vektdeler
	isocyanat 1	13,8 vektdeler
	isocyanat 2	13,8 vektdeler
	indeks	180
	råtetthet (kg/m ³)	44
20	strekkfasthet (kPa)	120
	bruddforlengelse (%)	390
	stukehårdhet (kPa)	3,6
	trykkdeformasjonsrest ved 90% kompresjon (%)	2,5

25 Stukehårdheten viser ikke det for PUR-skumstoffer vanlige platået mellom 5 % og 15 % stukning, men derimot en fortløpende økning av stukehårdheten ifølge DIN 53 577.

De ifølge oppfinnelsen fremstilte skumstoffer viser i alle områder en god åpencellethet samt en midlere stukehårdhet ved høy råtetthet. Trykkdeformasjonsresten ved 90 %
30 kompresjon er meget lav, verdiene for fuktigelding ligger overraskende lavt, selv om skumstoffene med en hardhet på ca. 3 kPa (ved 40 % kompresjon) må klassifiseres som relativt myke.

Av disse grunner egner disse skumstoffene seg som elastiske skumstoffkomponenter for
35 fremstilling av høyverdige madrasser og "Presier"-materialer, som f.eks. fjærkjerne-
madrasser og lomme-fjærkjernemadrasser (Taschenfederkernmatratzen).

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for fremstilling av mykelastiske polyuretanskumstoffer ved omsetning
5 av

- A) polyisocyanater eller polyisocyanat-prepolymerer med
- B) polyeterpolyoler
- C) vann
- 10 D) eventuelt drivmidler
- E) aktivatorer, stabilisatorer samt ytterligere i og for seg kjente tillsatsstoffer,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polyeterpolyoler B
15 anvendes

- i) 15-70 % av minst en polyeterpolyol av funksjonalitet 2,5 til 6,0 med
minst 75 vekt-% propylenoksyd-andel i EO/PO-kjeden,
- ii) 30-80 % av minst en polyeterpolyol av funksjonalitet 1,8 til 2,5, med
20 minst 75 vekt-% propylenoksyd-andel i EO/PO-kjeden,
- iii) 3-15 % av minst en polyeterpolyol av funksjonalitet 1,8 til 6,0 med et
etylenoksyd-innhold på minst 50 vekt-% i polyeter-kjeden,

25 hvor prosentdelene av komponentene er angitt relativt til 100 deler av polyolkomponent
B.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det
30 anvendes

- i) en polyeterpolyol av funksjonalitet 2,8 til 4,0, med en propylenoksyd-andel i
EO/PO-kjeden på minst 75 vekt-%,
- 35 ii) en polyeterpolyol med funksjonalitet 1,9 til 2,3, spesielt foretrukket 2,0,
med en propylenoksyd-andel i EO/PO-kjeden på minst 75 vekt-%,

iii) en polyeterpolyol av funksjonalitet 2,5 til 3,5, med et etylenoksyd-innhold på 60 - 90 vekt-% i EO/PO-kjeden.

5 3.

Fremgangsmåte ifølge kravene 1 - 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polyisocyanat anvendes toluylendiisocyanat.

4.

10 Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som polyisocyanater eller polyisocyanat-prepolymerer anvendes eventuelt med uretan-, urea-, biuret-, allofanat-, karbodiimid- eller uretdion-grupper modifisert toluylendiisocyanat eller difenylmetan-diisocyanat eller deres prepolymerer samt deres blandinger.

15

5.

Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som drivmiddel anvendes flytende karbondioksyd.

20 6.

Mykelastiske polyuretanskumstoffer, oppnådd ifølge et av kravene 1 - 5, k a r - a k t e r i s e r t v e d at de oppviser en stukehårdhet i området fra 2,5 til 4,0 kPa.

25 7.

Mykelastiske polyuretanskumstoffer, oppnådd ifølge et av kravene 1 - 5, k a r - a k t e r i s e r t v e d at de oppviser en råtetthet på 35 til 65 kg/m³.