



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

213 312 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 03552
(22) A bejelentés napja: 1992. 06. 11.
(30) Elsőbbségi adatok:
714 799 1991. 06. 13. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 92/04954
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 92/22595

(51) Int. Cl.⁶

C 08 G 18/12
C 08 G 18/42
C 08 G 18/48
C 08 G 18/65

(40) A közzététel napja: 1995. 11. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1997. 05. 28.

(72) Feltalálók:

Broos, Rene, Bornem (BE)
Maccari, Bruno, Carpi (IT)
Paap, Frans, Meedhuijzen (NL)

(73) Szabadalmazók:

The Dow Chemical Co., Midland, Michigan (US)
Dow Italia S.p.A., Milánó (IT)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás poliuretánhab előállítására láncvégi izocianátcsoportot tartalmazó prepolimerből

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás mikrosejtes, 100–1000 kg/m³ sűrűségű poliuretánhab előállítására szolgál, amelynek során vizet tartalmazó habosítószer jelenlétében reaktív körülmények között aktív hidrogént tartalmazó, poliéter-poliolból vagy poliészter-poliolból és adott esetben lánchosszabbító szerből álló anyagot izocianátkompozícióval érintkeztenek. Az eljárás során legalább 50 tömeg% mennyiségben láncvégi izocianát prepolimert tartalmazó, 180–300 izocianát-tömegékvivalensű izocianátkompozíciót használnak, ahol prepolimerként a poliizocianát össztömegére vonatkoztatva legalább 70 tömeg% 4,4'-metilén-difenil-izocianátot tartalmazó szerves poliizocianát és izocianáttal reaktív kompozíció reakciójában kapott prepolimert használnak, ahol

- 60–300 molekulatömegű 1,2-dipropilénglikolt, tripropilénglikolt, trimetilol-propánt, glicerint, ezek elegyét és propilén-oxiddal képzett adduktumait és
- az indítóanyagra vonatkoztatva molekulánként 2–4, izocianáttal reaktív hidrogénatomnak megfelelő átlagos funkcionalitású, 3000–12000 molekulatömegű poli(oxi-alkilén)-poliolt vagy azok keverékét tartalmazó, izocianáttal reaktív kompozíciót alkalmaznak, ahol az a) és b) komponenseket 0,01:1–0,25:1 tömegarányban használják, a poliéter- és poliészter-poliol, valamint adott esetben a lánchosszabbító szer össztömegére vonatkoztatva 0,05–2 tömeg% vizet tartalmazó habosítószert alkalmaznak, és az izocianátkompozíció mennyiségét a jelen lévő poliéter-poliol és víz izocianáttal reaktív hidrogénatomjaira vonatkoztatva 0,8–1,3 izocianátcsoportot biztosító értéknek választják.

A találmány poliuretánhab előállítására vonatkozik. A találmány közelebből mikrosejtes poliuretánhab előállítására vonatkozik lágy szegmensű, láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimerből.

Bizonyos célokra, így cipőtalpként felhasznált poliuretán elasztomertől jó fizikai tulajdonságokat, így többek között kopásállóságot, rugalmasságot és tartósságot várnak el. Jellemző módon ilyen polimer állítható elő poliészter-poliolnak láncvégi izocianátot tartalmazó poliészter-poliol bázisú prepolimerrel víz jelenlétében lejátszódó reakciója útján, vagy pedig poliéter-poliolnak kemény szegmensű, láncvégi izocianátot tartalmazó poliéter-poliol alapú prepolimerrel habosítószer jelenlétében végbemenő reakciója útján, ahol a habosítószer főleg fizikai habosítószer, így triklór-fluor-metán. Poliuretánhab ilyen típusú eljárással történő előállítását számos szabadalmi dokumentumban ismertetik (EP 235888, EP 175733, US A 3 591 532, US A 3 901 959, US A 4 647 596 és US A 4 757 095).

A kis molekulatömegű polioloiból vagy dioloiból kapott, láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimereket gyakran „kemény szegmensű” prepolimerekként jelölik szemben az általában nagy molekulatömegű polioloiból vagy dioloiból előállított „lágy szegmensű” prepolimerekkel. A „kemény szegmensű” és „lágy szegmensű” elnevezés a polimer elasztomerek morfológiájából származik, amely szerint különálló fázisú, elkülönült tartományok különböztethetők meg. Ilyen tartományok felismerhetők termoanalitikai eljárásokkal, és egymástól eltérnek többek között az átmeneti üvegesedési hőmérséklet tekintetében. A polimerek lágy szegmenseit általában a szobahőmérsékletnél alacsonyabb átmeneti üvegesedési hőmérsékletű tartományoknak tekinthetjük, míg a kemény szegmensű tartományok átmeneti üvegesedési hőmérséklete meghaladja a szobahőmérsékletet vagy akár a kristallitok olvadáspontját. A jelenlegi felfogás ebben fogalható össze, és ezért a lágy szegmensű prepolimerek besorolása összefügg az elasztomer lágy szegmensű fázisának képződésével, ezzel szemben a kemény szegmensű prepolimerek pedig az elasztomer kemény szegmensű fázisával kapcsolatosak. A kemény és lágy szegmensű fázisok kapcsán az anyag szerkezete és tulajdonságai között fennálló kapcsolatokat a szakirodalom tárgyalja [Redman: Developments in Polyurethanes (szerk.: J. M. Buist) I. kötet, Elsevier, London, 1978]. A prepolimer típusának megkülönböztetése a prepolimer előállítása során használt poliol molekulatömegének alapján önkényes, azonban kemény szegmensű prepolimereknek tekintik a legfeljebb 150 tömegékvivalensű dioloiból vagy trioloiból kapott prepolimereket.

Poliéter-poliol alapú poliuretán-polimer előállítása során kemény szegmensű prepolimerek használata korlátozza és megnehezíti a fizikai habosítószer esetleges helyettesítését többek között vízzel. Ha az alapvető habosítószerként vizet használunk, a kapott polimer fizikai tulajdonságai, különösen rugalmassága, kopásállósága és keménysége hátrányosan alakulnak. Ezenkívül hátrányt szenved a gyártási folyamat, minthogy megnő a fröccsöntött termékek gyártási ideje. A földi légkörre és

az ózonszintre vonatkozó környezetvédelmi szempontok miatt kívánatos, hogy bizonyos fizikai habosítószerként alternatív habosítószerrel váltsunk fel. Különösen kívánatos ilyen alternatív habosítószerként víz használata. A fentiek alapján igény mutatkozik poliuretánhab új előállítási eljárásának kidolgozására, különösen mikrosejtes poliuretánhab elasztomerek esetén, amelynek során alapvető habosítószerként lehetővé válik víz használata. E célból vizsgálat tárgyává tettük lágy szegmensű prepolimerek használatát poliéter-poliol alapú poliuretánhabok előállítása során.

Lágy szegmensű prepolimerek használata poliuretánhab előállítása során ismert (EP 22 617 és EP 398 304), ezenkívül megismerhető a szakirodalomból a lágy szegmensű prepolimerek alkalmazása poliuretánhab elasztomerek előállítása során is (US A 4 190 711, US A 4 532 316, US A 4 559 366 és US A 4 374 210). US 4 377 645 alapján méretállandó poliuretánhab előállítása ismerhető meg olyan prepolimerből, amely poli[oxi-(2-4 szénatomos)alkilén]-diol és metilén-difenil-izocianát molekulánként 3 vagy 4 hidroxicsoportot tartalmazó, kis molekulatömegű poliol jelenlétében kapott reakcióterméke. A diol kis molekulatömegű poliolhoz viszonyított molaránya 4 : 1 – 8 : 1. US A 4 321 333 láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimert ismert, amelyet poliizocianát és poliolkeverék reakciójában állítottak elő, ahol a poliolkeverék 15–70 tömeg%, legalább 1000 molekulatömegű poliolt és 85–30 tömeg% 115–300 molekulatömegű poliolt tartalmazott. Ilyen mennyiségű kis molekulatömegű poliol a prepolimernek kemény szegmensű jelleget kölcsönözött. Bár ilyen prepolimer használható poliuretánhab elasztomerek víz jelenlétében történő előállítására, a kapott polimer fizikai tulajdonságai nem elégítik ki a jelenlegi gyakorlati követelményeket. Ezért szükségesnek látszik láncvégi izocianátot tartalmazó lágy szegmensű prepolimer alternatív vagy módosított típusainak kidolgozása. Ezenkívül kívánatos, hogy az ilyen lágy szegmensű prepolimerek tegyék lehetővé alapvető habosítószerként vizet használatát, és kedvező gyártási körülmények, valamint fizikai tulajdonságok mellett biztosítsanak polimer gyártmányokat.

A fentiek alapján a találmány eljárás mikrosejtes, 100–1000 kg/m³ sűrűségű poliuretánhab előállítására, amelynek során vizet tartalmazó habosítószer jelenlétében reaktív körülmények között aktív hidrogént tartalmazó, poliéter-poliolból vagy poliészter-poliolból és adott esetben lánchosszabbító szerből álló anyagot izocianátkompozícióval érintkeztetünk. Az eljárás során legalább 50 tömeg% mennyiségben láncvégi izocianát prepolimert tartalmazó, 180–300 izocianát-tömegékvivalensű izocianátkompozíciót használunk, ahol prepolimerként a poliizocianát össztömegére vonatkoztatva legalább 70 tömeg% 4,4'-metilén-difenil-izocianátot tartalmazó szerves poliizocianát és izocianáttal reaktív kompozíció reakciójában kapott prepolimert használunk, ahol

a) 60–300 molekulatömegű 1,2-dipropilénlikolt, tripropilénlikolt, trimetilol-propánt, glicerint, ezek elegyét és propilén-oxiddal képzett adduktumait és

b) az indítóanyagra vonatkoztatva molekulánként 2–4, izocianáttal reaktív hidrogénatomnak megfelelő átlagos funkcionalitású, 3000–12000 molekulatömegű poli(oxi-alkilén)-poliolt vagy azok keverékét tartalmazó, izocianáttal reaktív kompozíciót alkalmazunk, ahol az a) és b) komponenseket 0,01:1–0,25:1 tömegarányban használjuk, a poliéter- és poliészter-poliol, valamint adott esetben a lánchosszabbító szer össztömegére vonatkoztatva 0,05–2 tömeg% vizet tartalmazó habosítószer alkalmazunk, és az izocianátkompozíció mennyiségét a jelen lévő poliéter-poliol és víz izocianáttal reaktív hidrogénatomjaira vonatkoztatva 0,8–1,3 izocianátsoportot biztosító értéknek választjuk.

Meglepő módon azt állapítottuk meg, hogy ilyen, láncvégi izocianát-tartalmú prepolimert tartalmazó izocianátkompozíció alkalmazása mikrosejtes poliuretánhabok előállítása során lehetővé teszi habosítószerként víz alkalmazását, ugyanakkor kívánatos gyártási és fizikai tulajdonságokkal rendelkező terméket biztosít.

Az egyértelműség érdekében megjegyezzük, hogy a leírásban a „poli(oxi-alkilén)-poliolt” kifejezés a láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimerre és annak előállítására vonatkozik; a „poliéter-poliol” vagy „poliészter-poliol” kifejezések pedig a poliuretánhab előállítására vonatkoznak. A „polioxialkilén-poliolt” és „poliéter-poliolt” kifejezések nem zárják ki egymást kölcsönösen.

Az előbbiek értelmében a találmány poliuretánhab, közelebbről mikrosejtes poliuretánhab előállítási eljárására vonatkozik, amelynek során víz jelenlétében reaktív körülmények között izocianátkompozíciót aktív hidrogént és poliéter- vagy poliészter-poliolt tartalmazó anyaggal reagáltatunk. Az izocianátkompozíció a jelen lévő poliolt és víz izocianáttal reaktív hidrogénatomjaira vonatkoztatva 0,8–1,3, előnyösen legalább 0,9, még előnyösebben 0,95–1,1, legelőnyösebben legfeljebb 1,05 izocianátsoportot biztosító mennyiségben van jelen.

A poliuretánhab előállítására alkalmazott eljárásban használt izocianátkompozíció izocianát-tömegkvivalense 180–300, előnyösen 200–280. Az izocianátkompozíció össztömegére vonatkoztatva legalább 50 tömeg%, előnyösen legalább 75 tömeg%, még előnyösebben legalább 80 tömeg% láncvégi izocianát prepolimert tartalmaz. Ha az izocianátkompozíció nem teljes mértékben prepolimerből áll, a maradék része lehet egy vagy több hagyományos poliizocianát vagy kevésbé előnyösen poliuretánhabok előállítása során használt, 80–150 izocianát-tömegkvivalensű láncvégi izocianát prepolimer. Alkalmos további hagyományos izocianátok lehetnek többek között a szakirodalomban ismertetett alifás vagy előnyösen aromás poliizocianátok (US A 4 065 410, US A 3 401 180, US A 3 454 606, US A 3 152 162, US A 3 492 330, US A 3 001 973, US A 3 394 164 és US 3 124 605). Alkalmos hagyományos aromás poliizocianátokra példa a 2,4- és/vagy 2,6-toluol-diizocianát (TDI) és különösen a 2,4'- vagy 4,4'-metilén-difenil-izocianát (MDI), p-fenilén-diizocianát, polimetilén-polifenil-poliizocianátok és ezek elegyei.

Az izocianátkompozíció láncvégi izocianát prepolimer komponensének izocianát-tömegkvivalense 180–300, előnyösen 200–280, még előnyösebben 210–255. Az e tartományon kívül eső izocianát-tömegkvivalensű prepolimerok víz jelenlétében lefolytatott előállítás esetén nem biztosítják a kívánt gyártási körülményeket és a kapott polimerok kedvező fizikai tulajdonságait.

Az előzőekben ismertetett, láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimert úgy állítjuk elő, hogy reaktív körülmények között 4,4'-metilén-difenil-izocianátot tartalmazó szerves poliizocianát moláris feleslegét legalább 70 tömeg%, izocianáttal reaktív kompozícióban alaposan elkeverjük, ahol a kompozíció

a) 60–300 molekulatömegű, elágazó lánccú diolként vagy triolként 1,2-dipropilén-glikolt, tripropilén-glikolt, trimetilol-propánt, glicerint, ezek elegyét és propilén-oxiddal képzett adduktumait és

b) az indítóanyagra vonatkoztatva molekulánként 2–4, izocianáttal reaktív hidrogénatomnak megfelelő átlagos funkcionalitású, 3000–12 000 molekulatömegű poli(oxi-alkilén)-poliolt vagy azok alkotó keverékét tartalmaz.

Tárolható prepolimer előállítása szempontjából az a) és b) komponenseket célszerűen 0,01:1–0,25:1, előnyösen 0,05:1–0,20:1, még előnyösebben 0,07:1–0,15:1 tömegarányban használjuk. Az izocianáttal reaktív kompozícióval reagáló szerves poliizocianát olyan mennyiségben van jelen, amely biztosítja, hogy a kapott prepolimer izocianát-tömegkvivalense a fenti legyen.

A prepolimer előállítása során a 4,4'-metilén-difenil-izocianát a poliizocianát össztömegére vonatkoztatva előnyösen legalább 90 tömeg%, előnyösebben legalább 92 tömeg%, még előnyösebben legalább 94 tömeg% mennyiségben van jelen. Ha a prepolimer előállítása során kisebb mennyiségű 4,4'-metilén-difenil-izocianátot használunk, a kapott prepolimer – ha poliuretánhab előállítására használjuk – nem biztosítja a polimer elvárt fizikai tulajdonságait. A prepolimer előállítása során használt poliizocianát maradék része – ha nem 4,4'-metilén-difenil-izocianát – előnyösen módosított metilén-difenil-izocianát, így karbodiimid csoportokat tartalmazó módosított metilén-difenil-izocianát, továbbá nyers polimer poliizocianát, így metilén-difenil-amin nyers elegyeinek foszgénevezése útján kapott polimer poliizocianátok vagy azok elegyei, 2,2'-metilén-difenil-izocianát és különösen 2,4'-metilén-difenil-izocianát. A prepolimer előállításához használt, izocianáttal reaktív kompozíció, az elágazó lánccú diolt vagy triolt tartalmazó

a) komponens molekulatömege előnyösen 100–200. Az elágazó lánccú kifejezésen azt értjük, hogy a diol- vagy triolmolekula váza legalább egy tercier vagy kvaterner centrumot tartalmaz, amely általában szénatom. Tercier szénatomhoz legfeljebb egy hidrogénatom kapcsolódik, kvaterner szénatomhoz nem kapcsolódik hidrogénatom.

A prepolimer előállításához használt alkalmas elágazó lánccú diolok és triolok többek között lehetnek 1,2-dipropilén-glikol, tripropilén-glikol, trimetilol-propán, glicerint és ezek elegyei, valamint alkilén-oxiddal, különösen propilén-oxiddal lejtátszódo reakcióikkal kapott kis molekulatömegű adduktumaik. Hasonló molekulatö-

megü lineáris diolok vagy triolok alkalmazása nem biztosítja a prepolimer elfogadható tárolhatóságát.

A prepolimer előállításához használt, izocianáttal reaktív kompozíció b) komponense, a poli(oxi-alkilén)-poliol átlagos molekulatömege előnyösen 4000–9000, még előnyösebben legfeljebb 7000. Ezenkívül a poli(oxi-alkilén) poliol átlagos funkcionalitása 2–3, előnyösebben 2,25–3. A prepolimerek előállításához hasznos poli(oxi-alkilén)-poliolok többek között a 2–4 szénatomos alkilén-oxidokból származtatott poliolok, így a poli(oxi-tetrametilén)-poliolok, különösen a poli(oxi-propilén) és poli(oxi-propilén-oxi-etilén)-poliolok. Ha a poli(oxi-alkilén)-poliol oxi-etilén-egységeket tartalmaz, az ilyen poliol legfeljebb 50 tömeg%, előnyösen legfeljebb 35 tömeg% oxi-etilén-egységet tartalmaz, ahol ezek az egységek lehetnek belső és/vagy láncvégi blokkok és/vagy lehetnek a poli(oxi-alkilén)-poliolon belül véletlen eloszlásban. A fenti mennyiséget meghaladó oxi-etilén-tartalmú poliolok használata nem kívánatos a prepolimer előállítása során, minthogy bizonyos esetekben, amikor a kapott prepolimert azt követően poliuretánhab gyártási eljárásában használjuk, a polimer keménysége nem kívánt mértékű lehet. Alkalmas és előnyös poli(oxi-alkilén)-poliolok a VORANOL kereskedelmi néven forgalomba hozott gyártmányok, így a VORANOL CP 4711, VORANOL CP 4702 és VORANOL CP 6001 (gyártó cég: Dow Chemical Company, US).

A találmány szerinti eljárásban az előzőekben ismertetett, a prepolimert tartalmazó izocianátkompozíciót poliéter-poliolt és/vagy poliészter-poliolt tartalmazó poliollal reagáltatjuk a poliuretánhab előállítására.

Alkalmas poliészter-poliolok lehetnek többek között kétbázisú karbonsavakból, előnyösen alifás, kétbázisú, az alkilén csoportban 2–12 szénatomot tartalmazó karbonsavakból és többértékű alkoholokból, előnyösen diolokból előállított poliolok. Ezek a savak lehetnek alifás kétbázisú karbonsavak, így glutársav, pimelinsav, parafasav, nonándisav, szbacinsav, undekándisav, dodekándisav, előnyösen szukcinsav és adipinsav; cikloalifás dikarbonsavak, így 1,3- és 1,4-ciklohexán-dikarbonsav, valamint aromás dikarbonsavak, így ftálsav és tereftálsav. Két- és többértékű, különösen kétértékű alkoholok példái az etilén-glikol, dietilén-glikol, propilén-glikol, dipropilén-glikol, 1,3-propándiol, 1,10-dekándiol, glicerin, trimetilol-propán, előnyösen 1,4-butándiol és 1,6 hexándiol. Ha a poliészter-poliolok előállítására háromértékű alkoholokat használunk, mennyiségüket úgy kell megválasztani, hogy a funkcionalitás értéke legfeljebb 2,8, előnyösen 2–2,3 legyen. A találmány szempontjából előnyös poliészter-poliolok azok, amelyeknek hidroxil-tömegekvivalense 500–3000, előnyösebben 500–2000, a funkcionalitás értéke pedig 2–3, előnyösen 2–2,5.

Az izocianát-kompozícióval való reakció szempontjából alkalmas poliéter-poliolok átlagos funkcionalitása 1,7–3,0, átlagos hidroxil-tömegekvivalense pedig 1000–3000. Az ilyen poliéter-poliolok átlagos funkcionalitása előnyösen 1,75–2,7, még előnyösebben legfeljebb 2,5. Ezen poliéter-poliolok átlagos hidroxil-tömeg-

ekvivalense előnyösen legalább 1500, előnyösebben 1700–2500, legelőnyösebben legfeljebb 2200. Az ilyen poliéter-poliolok a poliol teljes hidroxiltartalmára vonatkoztatva adott esetben és kedvező módon legalább 75%, előnyösen legalább 80%, még előnyösebben 85% primer hidroxilcsoportot tartalmazhatnak. Ilyen poliéter-poliolokat jellemző módon aktív hidrogéntartalmú indítóanyagoknak egy vagy több alkilén-oxiddal lefolytatott reakciója útján kaphatunk, amelynek során az indítóanyag mennyiségét úgy választjuk meg, hogy a kívánt jellegű és tömegekvivalensű hidroxilcsoportot kapjuk. Ilyen alkilén-oxidok általában a 2–4 szénatomos alkilén-oxidok, többek között az 1,4-butilén-oxid, 2,3-butilén-oxid és különösen a propilén-oxid, valamint az etilén-oxid. Ilyen alkalmas, aktív hidrogénatomot tartalmazó indítóanyagok többek között a poliolok, poliolok poliéteradduktumai, poliaminok és egyéb, molekulánként több aktív hidrogénatomot tartalmazó, a szakirodalomban ismertett vegyületek (US A 4 500 422). A poliuretánhab előállítási eljárásában alkalmas poliéter-poliolok előállításához előnyös indítóanyagok többek között az etilén-glikol, propilén-glikol, butilén-glikol, glicerin, 1,1,1-trimetilol-propán, 1,1,1-trimetilol-etán, α -metil-glikozid, 2–8 szénatomos alkilén-diaminok, így az etilén-diamin és hexametilén-diamin, valamint azok elegyei. Különösen előnyösek a glikol indítóanyagok vagy ilyen glikolok alkoxilezett adduktumai.

A találmány szerinti eljárásban poliuretánhab előállításához kereskedelmi forgalomban kapható és előnyös poliéter-poliolok a VORANOL kereskedelmi nevű gyártmányok, így a VORANOL EP 1900 és VORANOL CP 6055 (gyártó cég: The Dow Chemical Company, US).

A fentiekben ismertetett poliolokon kívül a poliuretánhab előállítási eljárásához alkalmas poliolok magukban foglalják a szakirodalomban ismertetett, a poliéter-poliolokon alapuló úgynevezett polimer poliolokat (US A 4 394 491). A hasznos polimer poliolok között vannak polimer diszperziók, így folytonos poliéter-poliol fázisban lévő vinilmonomer-polimerek, különösen sztirol-lakrilnitril kopolimerek. Hasonlóképpen hasznosak az úgynevezett poliizocianát-poliaddíciós (PIPA) poliolok (polikarbamid-poliuretán részecskék poliolban lévő diszperziói) és poliolban, így PHD poliolokban lévő polikarbamid-diszperziók. Vinil típusú kopolimer poliolok megismerhetők a szakirodalomból (US A 4 390 645, US A 4 463 107, US A 4 148 840 és US A 4 574 137).

Ha a találmány szerinti eljárással poliuretánhabot állítunk elő, a poliéter- vagy poliészter-poliolt adott esetben és kedvező módon lánchosszabbító szerrel együtt használjuk. A lánchosszabbító szer jelenléte biztosítja a kapott poliuretánhab kívánt fizikai tulajdonságait, különösen keménységét. A találmány szerinti eljárással lánchosszabbító szer jelenlétében előállított jellemző poliuretánhab Shore A keménysége 20 A és 80 A között, előnyösen 35 A és 75 A között, még előnyösebben 45 A és 70 A között van. Ilyen keménységű poliuretánhab előállításához a lánchosszabbító szer a poliéter-poliol és a lánchosszabbító szer együttes tömegére vonatkoztatva kedvezően 2–20 tömeg% mennyiségben van jelen. A

láncosszabbító szer mennyisége előnyösebben 5–15 tömeg%, még előnyösebben 8–13 tömeg%.

A láncosszabbító szert az jellemzi, hogy az izocianáttal reaktív anyag, különösen izocianáttal reaktív szerves, kétfunkciós anyag, amelynek tömegekvivalense legfeljebb 150, előnyösen legfeljebb 100. Alkalmas láncosszabbító szerek jellemző példái többek között többértékű alkoholok, alifás diaminok, így poli(oxi-alkilén)-diaminok, aromás diaminok és azok elegyei. Előnyös láncosszabbító szerek a dihidroxivegyületek, különösen a glikolok. Az alkalmas láncosszabbító szereket szemléltető vegyületek többek között az 1,2-etándiol, 1,3-propándiol, 1,4-butándiol, 1,5-pentándiol, 1,6-hexándiol, 1,2-propándiol, 1,3-butándiol, 1,5-hexándiol, 1,4-ciklohexándiol, 1,4-ciklohexán-dimetanol, etilén-diamin, 1,4-butilén-diamin és 1,6-hexametilén-diamin. Láncosszabbító szerként használhatók az etoxilezett hidrokinnhoz hasonló vegyületek is. Az említett láncosszabbító szereket alkalmazhatjuk külön-külön vagy kombinálva vagy egyéb vegyületekkel együtt, amely vegyületek lehetnek dietilén-glikol, dipropilén-glikol, etanol-amin, N-metil-dietanol-amin és N-etil-dietanol-amin, valamint alifás karbonsavak alifás diolokkal vagy triolokkal lefolytatott észterezése útján kapott adduktumok, így az előzőek szerint a diol/triol 1 mol mennyiségére számítva 0,01–1,08 mol savval kapott termékek. Bár a találmány szerinti, poliuretánhab előállítására szolgáló eljárásban valamennyi fent említett láncosszabbító szert alkalmazhatjuk, különösen előnyösnek bizonyul 1,4-butándiol, 1,6-hexándiol, neopen-til-glikol, 1,4-ciklohexándiol, etilén-glikol, bisz-hidroxietoxi-benzol, etoxilezett hidrokinn-glicerinnel és dietilén-glikollal külön-külön vagy együtt alkalmazva. Különösen előnyös láncosszabbító szer az 1,4-butándiol.

A fentiek értelmében a poliuretánhabot vizet tartalmazó habosítószer jelenlétében állítjuk elő. A habosítószer olyan mennyiségben van jelen, hogy 100–1000 kg/m³, előnyösen 250–850 kg/m³, még előnyösebben 350–700 kg/m³ sűrűségű termék előállítását biztosítsa. A kívánt sűrűségű poliuretánhab habosítószer-szükségletének legalább 50 mol%-át, előnyösen legalább 75 mol%-át, legelőnyösebben teljes mennyiségét víz biztosítja. A víz reagál az izocianátcsoportokkal, ezáltal naszcensz szén-dioxid keletkezik, ennek következtében a habot alkotó reakciótermék kitágul és sűrűsége csökken. A jelenlévő víz mennyisége a polioliol és az adott esetben jelen lévő láncosszabbító szer össztömegére vonatkoztatva jellemzően 0,05–2 tömeg%, előnyösen 0,1–1,5 tömeg%, még előnyösebben 0,2–0,8 tömeg%.

Szükség esetén – és többek között héj kialakítása céljából – a habosítószer csekély mennyiségű fizikai habosítószer is tartalmazhat, ami alacsony forráspontú folyadék. Az ilyen folyadék általában inert szerves vegyület, amely a reakcióhő hatására elpárologhat, és amelynek forráspontja általában alacsonyabb, mint 100 °C. Alkalmas szerves vegyületek többek között a halogénezett szénhidrogének, így a metilén-klorid, triklór-fluor-metán, diklór-difluor-metán, diklór-fluor-metán, diklór-tetrafluor-etán, 1,1,2-triklór-1,2,2-tri-

fluor-etán, 1,1,1-triklór-etán, 1,1,1-triklór-difluor-etán és 1,1,1-triklór-fluor-etán. Ezen alacsony forráspontú folyadékok egymással és/vagy szénhidrogénekkel, így levegővel, nitrogénnel vagy szén-dioxiddal alkotott elegyeik alakjában is használhatók. Szénhidrogének és azokhoz keveredett gázok a fent említett típusú, alacsony forráspontú folyadékok nélkül is jelen lehetnek. Ilyen fizikai habosítószereket jellemzően 0,1–10 tömeg%, előnyösen 2–8 tömeg%, még előnyösebben 2–6 tömeg% mennyiségben használunk a polioliol és az adott esetben alkalmazott láncosszabbító szer össztömegére vonatkoztatva.

A poliuretánhab találmány szerinti előállítás során adott esetben további kedvező hatású adalékok lehetnek jelen, ilyenek többek között katalizátorok, felületaktív anyagok, töltőanyagok, pigmentek, égést késleltető anyagok, antioxidánsok és antisztatizáló szerek. Az ilyen típusú adalékok alkalmazása a szakember számára ismert, ezért ilyen szempontból a szakirodalomra utalunk.

Alkalmas katalizátorok a terciér aminok és fémorganikus vegyületek (US A 4 495 081). Ha katalizátorként amint használunk, az kedvező esetben 0,1–3 tömeg%, előnyösen 0,1–1 tömeg%, még előnyösebben 0,4–0,8 tömeg% mennyiségben van jelen a polioliol és az adott esetben jelen lévő láncosszabbító szer össztömegére vonatkoztatva. Ha a katalizátor fémorganikus vegyület, kedvezően 0,001–0,2 tömeg%, előnyösen 0,002–0,1 tömeg%, még előnyösebben 0,01–0,05 tömeg% mennyiségben van jelen a polioliol és az adott esetben alkalmazott láncosszabbító szer össztömegére vonatkoztatva. Különösen hasznos katalizátorok az amin-katalizátorok esetén a trietilén-diamin, bisz(N,N-dimetil-amino-etil)-éter és di(N,N-dimetil-amino-etil)-amin, a fémorganikus vegyületek esetén pedig az ón-oktoát, dibutil-ón-dilaurát és dibutil-ón-diacetát. Amin és fémorganikus katalizátor együtt is kedvezően alkalmazható.

Alkalmas felületaktív anyagok magukban foglalják a különböző szilikon felületaktív anyagokat, előnyösen polisziloxán és poli(oxi-alkilén) blokk-kopolimereit. Ilyen felületaktív anyagokra példaként említhetők a DC-193 és Q4-3667 kereskedelmi nevű termékek (gyártó cég: Dow Corning, US), valamint a Tegostab B4113 kereskedelmi nevű termék (gyártó cég: Goldschmidt, US). Ha felületaktív anyagokat alkalmazunk, azok mennyisége 0,1–2 tömeg%, előnyösen 0,2–1,3 tömeg% a polioliol és az adott esetben alkalmazott láncosszabbító szer össztömegére vonatkoztatva. Egyéb alkalmas felületaktív anyagok magukban foglalnak szilikonmentes felületaktív anyagokat, így poli(alkilén-oxid) típusú vegyületeket.

Alkalmas pigmentek és töltőanyagok többek között a kalcium-karbonát, grafit, korom, titán-dioxid, vas-oxid, timföldtrihidrát, vallasztonit, aprított vagy folytonos üvegszálak, poliészterek és egyéb polimerszálak.

Az izocianátkompozíció poliéter-polioliollal való alapos elkeverésére alkalmas módszerek többek között a szakirodalomban is ismertetett reaktív fröccsöntési eljárásoknak megfelelő egyterű eljárás [G. Oertel: Polyurethanes Handbook, Hanser Publishes, München, ISBN 0-02-948920-2 1985]. Mikrorejte és elasztomer poliuretán-

habok előállítására szolgáló egyéb alkalmas eljárások is ismertek (US A 4 297 444, US A 4 218 543, US A 4 444 910, US A 4 530 941 és US A 4 269 945).

A találmány szerinti eljárással előállított poliuretánhab előnyösen mikrosejtes poliuretánhab. Ilyen terméket jellegzetesen úgy állítunk elő, hogy a reakciópartnereket szobahőmérsékleten vagy azt kevéssé meghaladó hőmérsékleten rövid ideig alaposan keverjük, majd a kapott elegyet nyitott öntőformába öntjük vagy zárt öntőformába injektáljuk, ahol az öntőformát mindkét esetben hevítjük. Az elegy a reakció során felveszi az öntőforma alakját, ezáltal előre meghatározott szerkezetű poliuretánhabot állítunk elő, amelyet kellő mértékű kikeményedés után annak veszélye nélkül távolíthatunk el az öntőformából, hogy nagyobb deformáció lép fel, mint amelyet a termék végső felhasználása megenged. A termék kikeményedése szempontjából az öntőforma alkalmas hőmérséklete jellemzően 20–150 °C, előnyösen 35–75 °C, még előnyösebben 45–55 °C. Ilyen hőmérsékleteken általában kellően kikeményedett terméket távolíthatunk el az öntőformából a reagensek alapos elkeverését követően 1–10 perc, még jellemzőbb módon 1–5 perc múlva. Az optimális kikeményedési körülmények függenek az adott esetben használt komponensektől, beleértve a katalizátorokat, valamint a termék előállításánál használt mennyiségüktől, továbbá a gyártott termék méretétől és alakjától is.

A találmány értelmében előállított poliuretánhab alkalmas különböző gyártmányok, így görgők, ajtótomítések, bevonatok, gumiabroncsok, törlőlapátok, tömítések, gumiszalagok és különösen cipőtalp előállítására.

A következőkben a találmányt nem korlátozó értelmű példákkal szemléltetjük. Egyéb utalás hiányában a %-ban vagy részekben megadott mennyiségek tömegre vonatkoznak.

Az alábbiakban ismertetett módon láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimereket állítunk elő és használunk poliuretánhab készítésére. A poliuretánhabot úgy állítjuk elő, hogy a prepolimert tartalmazó izocianát-kompozíciót alaposan elkeverjük a poliolkompozícióval, ehhez kis nyomású, nagy nyírási igénybevétellel járó keverési viszonyok mellett működő adagolóegységet használunk, majd a kapott elegyet 45 °C hőmérsékleten termosztált, 20×20×1 cm méretű öntőformába öntjük. Az elegyet bizonyos ideig hagyjuk keményedni, mielőtt a kapott poliuretánhabot eltávolítjuk az öntőformából. A kapott mikrosejtes termékek ismertetett fizikai tulajdonságait az alábbi szabványos eljárásokkal határozzuk meg; sűrűség: DIN 53420; (Shore A) keménység: DIN 53505; kopásállóság: DIN 53516, szakítószilárdság és nyúlás: DIN 53504 és hajlítási kifáradás: DIN 53522.

Láncvégi izocianátot tartalmazó 1. prepolimer előállítása

217 izocianát-tömegkvivalensű prepolimert állítunk elő a következő eljárással, ahol a poliizocianáttal reagáló elágazó láncú diol poli(oxi-alkilén)-poliolhoz viszonyított tömegaránya 0,15:1.

98 tömeg% 4,4'-metilén-difenil-izocianátot (4,4'-

-MDI) és 2 tömeg% 2,4'-MDI-t tartalmazó 3355 rész poliizocianáthoz keverés közben, szabályozott sebességgel 1570 rész kompozíciót adunk, amely (134 molekulatömegű) dipropilén-glikolból és (4800 molekulatömegű, 15 tömeg% oxi-etilén-tartalmú) glicerinnel indítóanyagú poli[(oxi-propilén)-(oxi-etilén)] polioltól áll. Az adagolás sebességét úgy választjuk meg, hogy 65–70 °C közötti, viszonylag állandó reakcióhőmérsékletet tartunk fenn. A kompozíció adagolásának befejezése után a kapott reakcióelegyet további 3 órán át 80 °C hőmérsékleten keverjük a végterméket adó reakció teljes lefolytatása érdekében.

Láncvégi izocianátot tartalmazó 2. prepolimer előállítása

280 izocianát-tömegkvivalensű prepolimert állítunk elő az 1. prepolimerre vonatkozóan ismertetett általános eljárásnak megfelelően azzal az eltéréssel, hogy a poliizocianáttal reagáló elágazó láncú diol poli(oxi-alkilén)-poliolhoz viszonyított tömegaránya 0,11:1.

98 tömeg% 4,4'-MDI-t és 2 tömeg% 2,4'-MDI-t tartalmazó 1930 rész poliizocianáthoz keverés közben, szabályozott sebességgel 1442 rész kompozíciót adunk, amely dipropilén-glikolból és glicerinnel indítóanyagú poli[(oxi-propilén)-oxi-etilén] polioltól áll (molekulatömeg: 3000, oxi-etilén-tartalom: 12 tömeg%).

Láncvégi izocianátot tartalmazó 3. prepolimer előállítása

245 izocianát-tömegkvivalensű prepolimert állítunk elő az 1. prepolimerre vonatkozóan ismertetett általános eljárásnak megfelelően azzal az eltéréssel, hogy a poliizocianáttal reagáló elágazó láncú diol poli(oxi-alkilén)-poliolhoz viszonyított tömegaránya 0,05:1.

98 tömeg% 4,4'-MDI-t és 2 tömeg% 2,4'-MDI-t tartalmazó 2287 rész poliizocianáthoz 1495 rész kompozíciót adunk, amely dipropilén-glikolból és glicerinnel indítóanyagú poli[(oxi-propilén)-(oxi-etilén)] polioltól áll (molekulatömeg: 3000, oxi-etilén-tartalom: 12 tömeg%).

Láncvégi izocianátot tartalmazó 4. prepolimer előállítása

213 izocianát-tömegkvivalensű prepolimert állítunk elő az 1. prepolimerre vonatkozóan ismertetett általános eljárásnak megfelelően azzal az eltéréssel, hogy a poliizocianáttal reagáló elágazó láncú diol poli(oxi-alkilén)-poliolhoz viszonyított tömegaránya 0,05:1. Az izocianáttal reaktív kompozíció dipropilén-glikolból és glicerinnel indítóanyagú poli[(oxi-propilén)-(oxi-etilén)] polioltól áll (molekulatömeg: 4800, oxi-etilén-tartalom: 15 tömeg%).

Láncvégi izocianátot tartalmazó 5. prepolimer előállítása

251 izocianát-tömegkvivalensű prepolimert állítunk elő az 1. prepolimerre vonatkozóan ismertetett általános eljárásnak megfelelően azzal az eltéréssel, hogy a poliizocianáttal reagáló elágazó láncú diol poli(oxi-alkilén)-poliolhoz viszonyított tömegaránya 0,05:1. Az izocianáttal reaktív kompozíció dipropilén-glikolból és glicerinnel

indítóanyagú poli[(oxi-propilén)-(oxi-etilén)] polioltól áll (molekulatömeg: 4800, oxi-etilén-tartalom: 15 tömeg%).

Láncvégi izocianátot tartalmazó összehasonlító A prepolimer előállítás

245 izocianát-tömegkvivalensű összehasonlító prepolimert állítunk elő az 1. prepolimerre vonatkozóan ismertett általános eljárásnak megfelelően, azonban kis molekulatömegű elágazó diol vagy triol nélkül.

98 tömeg% 4,4'-MDI-ot és 2 tömeg% 2,4'-MDI-ot tartalmazó 2650 rész poliizocianáthoz 2125 rész kompozíciót adunk, amely csupán glicerinnel indítóanyagú poli[(oxi-propilén)-(oxi-etilén)] polioltól áll (molekulatömeg: 5000, oxi-etilén-tartalom: 70 tömeg%).

Láncvégi izocianátot tartalmazó összehasonlító B prepolimer előállítás

279 izocianát-tömegkvivalensű összehasonlító prepolimert állítunk elő az 1. prepolimerre vonatkozóan ismertett általános eljárásnak megfelelően, azonban kis molekulatömegű elágazó diol vagy triol nélkül.

98 tömeg% 4,4'-MDI-ot és 2 tömeg% 2,4'-MDI-ot tartalmazó 1814 rész poliizocianáthoz 1928 rész kompozíciót adunk, amely csupán glicerinnel indítóanyagú poli[(oxi-propilén)-(oxi-etilén)] polioltól áll (molekulatömeg: 5000, oxi-etilén-tartalom: 70 tömeg%).

1-8. poliuretánhab és A-D összehasonlító polimerek előállítás

Az így kapott, láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimereket használtuk fel poliuretánhab előállítására,

amelynek során a poliéter-poliollal reagáltatandó izocianát-kompozíció 100 tömeg%-át teszi ki a prepolimer. A terméket az alábbiakban tömegrész egységben feltüntetett formulálásnak megfelelően állítjuk elő. Az előállított termék fizikai tulajdonságait az 1. táblázat foglalja össze.

tömegrész	alkotórész
88	4000 molekulatömegű poli[(oxi-etilén)-(oxi-propilén)]-diol (oxi-etilén-tartalom: 20 tömeg%, primer hidroxilcsoport-tartalom : 94%)
11	1,4-butándiol
0,5	trietilén-diamin
0,015	dibutil-ón-dilaurát
0,6	Tegostab B-4113 kereskedelmi nevű felületaktív anyag (gyártó cég: Th Goldschmidt)
15	0,4 víz

Amint az 1. táblázatban bemutatott adatokból világosan kitűnik, a találmány szerinti eljárás és az itt leírt prepolimerek alkalmazásával olyan poliuretánhabot kapunk, amely általában hasonló vagy javított fizikai tulajdonságokat, így megnövelt keménységet, szakítószilárdságot és nyúlást mutat a kopás egyidejű csökkenése mellett hasonló rendszerből előállított termékekhez viszonyítva, ahol az összehasonlító termékeket hasonló izocianát-tömegkvivalensű prepolimerekből állítjuk elő poliizocianátnak összehasonlítható molekulatömegű poli(oxi-alkilén)-poliollal lejátszódó reakciójában, azonban elágazó láncú diol vagy triol nélkül. Ebben a vonatkozásban figyelmet érdemelnek az A és B termékekhez viszonyítva a 7. és 8. termék esetén megfigyelt kedvező fizikai tulajdonságok.

1. táblázat

	1. termék	2. termék	3. termék	4. termék	5. termék	6. termék	7. termék	8. termék	A* termék	B* termék	C* termék	D* termék
Prepolimer típusa (NCO tömegegyenérték)	2 (280)	2 (280)	3 (245)	3 (245)	4 (213)	4 (213)	5 (251)	5 (251)	A* (245)	A* (245)	B* (279)	B* (279)
izocianát reakcióindex	0,98	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02
öntőformából kivétel ideje, legalább (min)	3	3	3	3	3	3	5	5	5	5	5	5
sűrűség (kg/m ³)	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
(Shore A) keménység	43	42	55	56	59	61	60	61	42	42	28	26
kopási veszteség (mg)	>700	>800	350	300	400	380	280	280	470	650	>800	>800
szakítószilárdság (Mpa)	3,0	2,7	3,7	3,7	4,3	4,4	4,2	4,4	2,8	2,8	2,2	2,1
nyúlás (%)	280	260	280	270	370	370	340	330	290	280	340	340
hajlítási kifáradással szembeni ellenállás (mm repedésterjedés/ciklus; 20 °C-on)												
30 000 ciklus	0	0	0	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0
100 000 ciklus	0	/	5	/	0	0	0	0	2	1	0	0

* összehasonlító példa

Láncvégi izocianátot tartalmazó 6. prepolimer előállítás

222 izocianát-tömegkvivalensű prepolimert állítunk elő az 1. prepolimerre vonatkozóan ismertett általános

eljárásnak megfelelően azzal az eltéréssel, hogy a poliizocianáttal reagáló elágazó láncú diol poli(oxi-alkilén)-poliollalhoz viszonyított tömegaránya 0,11:1.

98 tömeg% 4,4'-MDI-ot és 2 tömeg% 2,4'-MDI-ot

tartalmazó 3825 rész poliizocianáthoz 2030 rész kompozíciót adunk, amely dipropilénglikolból és glicerinnel indítóanyagú poli[[oxi-propilén)-(oxi-etilén]] polioldól áll (molekulatömeg: 6000, oxi-etilén-tartalom: 15 tömeg%). A kapott, láncvégi izocianátot tartalmazó poliuretánhab előállítására használjuk, ennek során a prepolimer a poliéter-poliollal reagáló izocianát-kompozíció 100 tömeg%-át teszi ki. A poliuretánhabot az alábbiakban tömegrész-egységben feltüntetett formulálásnak megfelelően állítjuk elő. Az előállított termék fizikai tulajdonságait a 2. táblázat foglalja össze.

tömegrész	alkotórész
90,2	4000 molekulatömegű poli[[oxi-etilén)-(oxi-propilén)]-diol (oxi-etilén-tartalom: 40 tömeg%, primer hidroxilcsoport-tartalom: 94%)
8,8	1,2-etándiol
0,5	trietilén-diamin
0,016	dibutil-ón-dilaurát
0,6	Tegostab B-4113 kereskedelmi nevű felületaktív anyag (gyártó cég: Th. Goldschmidt)
0,4	víz

2. táblázat

	9. termék	10. termék
izocianát reakcióindex	0,98	1,02
öntőformából kivétel ideje, legalább (min)	9	9
sűrűség (kg/m ³)	600	600
(Shore A) keménység	59	60
kopási veszteség (mg)	380	360
szakítószilárdság (Mpa)	4,2	4,2
nyúlás (%)	380	360
hajlítási kifáradással szembeni ellenállás (mm repedésterjedés/ciklus; 20 °C-on)		
30 000 ciklus	0	0
100 000 ciklus	0	0

A találmány által nyújtott előnyök jobban szembetűnnek a 3. táblázatban bemutatott adatok alapján. Ebben a táblázatban olyan poliuretánhab formulálások és fizikai tulajdonságaik szerepelnek, amelyeket „kemény szegmensű” prepolimer inert fizikai habosítószer (triklór-fluor-metán, R-11) jelenlétében lefolytatott reakciója útján; ugyanezen „kemény szegmensű” prepolimer egyedüli habosítószerként víz jelenlétében lejátszódó reakciójában, valamint a találmány értelmében, módosított „lágyszegmensű” prepolimer (7. prepolimer) használata mellett kaptunk.

Láncvégi izocianátot tartalmazó 7. prepolimer előállítására

225 izocianát-tömegkekvivalensű prepolimerrel állítunk elő az 1. prepolimerre vonatkozóan ismertetett általános eljárásnak megfelelően azzal az eltéréssel, hogy a poli-

izocianáttal reagáló elágazó láncú diol (dipropilénglikol) poli(oxi-alkilén)-poliolhoz (4800 molekulatömegű, 15 tömeg% oxietiléntartalmú, glicerinnel indítóanyagú poli[[oxi-propilén)-(oxi-etilén]] viszonyított tömegaránya 0,11:1. A kapott, láncvégi izocianátot tartalmazó poliuretánhab előállítására használjuk, ennek során a prepolimer a poliéter-poliollal reagáló izocianát-kompozíció 100 tömeg%-át teszi ki. A poliuretánhabot az alábbiakban tömegrész-egységben feltüntetett formulálásnak megfelelően állítjuk elő. Az előállított termék fizikai tulajdonságait az 3. táblázat foglalja össze. A 3. táblázatban alkalmazott jelek és lábjegyzetek jelentése a következő:

- 15 VORANATE M380: kemény szegmensű, láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimer (gyártó cég: The Dow Chemical Company), amelyet 4,4'-metilén-difenil-izocianát tripropilénglikollal lejátszódó reakciójában állítanak elő.
- 20 VORANOL EP 1900: 4000 molekulatömegű poli[[oxi-propilén)-(oxi-etilén)]-diol (gyártó cég: The Dow Chemical Company).
- 25 VORANOL CP 6001: 6000 molekulatömegű poli[[oxi-propilén)-(oxi-etilén)]-triol (gyártó cég: The Dow Chemical Company).

3. táblázat

	E* termék	F* termék	11. termék	12. termék
35 VORANATE M380*			/	/
7. prepolimer	/	/		
40 Izocianát reakcióindex	1,0	1,0	0,98	1,02
VORANOL EP 1900	70	88	100	100
VORANOL CP. 6001	15,75	10,6	/	/
45 felületaktív anyag	0,1 ⁽¹⁾	0,5 ⁽²⁾	0,5(2)	0,5(2)
R-11	5,7	/	/	/
víz	0,15	0,45	0,45	0,45
50 1,4-bután-diol	6,52	9,9	9,9	9,9
trietilén-diamin ⁽³⁾	1,8	1,44	1,44	1,44
dibutil-ón-dilaurát	0,02	0,02	0,02	0,02
55 Öntőformából kivétel ideje (min)	3	>5	3	3
sűrűség (kg/m ³)	600	600	600	600
(Shore A) keménység	62	51	55	56

	E* termék	F* termék	11. termék	12. termék
kopási veszteség (mg)	280	420	320	300
szakitószilárdság (Mpa)	4,4	4,2	4,1	4,2
nyúlás (%)	400	320	380	360
hajlítási kifáradással szembeni ellenállás (mm repedésterjedés/ciklus 20 °C-on) 20 000 ciklus 100 000 ciklus	<1 <1	<1 <1	<1 <1	<1 <1

* összehasonlító példa

- (1) DC193 kereskedelmi nevű felületaktív anyag (gyártó cég: Dow Corning)
 (2) Tegostab B-4113 kereskedelmi nevű felületaktív anyag (gyártó cég: Th. Goldschmidt)
 (3) 1,4-butándiolban lévő 33 tömeg%-os oldatként

Láncvégi izocianátot tartalmazó 8. prepolimer előállítás

Az 1. prepolimerre vonatkozóan ismertetett általános eljárásnak megfelelően prepolimert állítunk elő. 98 tömeg% 4,4'-MDI-ot és 2 tömeg% 2,4'-MDI-ot tartalmazó 64 rész poliizocianáthoz 36 rész kompozíciót adunk, amely 12,2 tömeg% (134 molekulatömegű) dipropilén-glikolból és 87,8 tömeg% (4000 molekulatömegű, 70 tömeg% oxi-etilént tartalmazó) glicerin indítóanyagú poli[(oxi-propilén)-(oxi-etilén)]ből áll. A kapott, láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimert poliuretánhab előállítására használjuk. Az eljárás során – a 4. táblázatban feltüntetett módon – a poliészter-poliollal reagáltatandó izocianát-kompozíciót 100 tömeg%-os mértékben a prepolimer alkotja. Az összehasonlító terméket úgy állítjuk elő, hogy poliészter alapú prepolimert reagáltatunk ugyanazon poliolfórmula alapján megfelelően. A 4. táblázatban használt jelek és lábjegyzetek meggyeznek a 3. táblázatban használtakkal.

BESTER 41 2 funkcionális, 2000 molekulatömegű poliészter-poliol (gyártó cég: Polychimica, IT). Poliolon itt adipinsavnak butándiolal és etilén-glikollal alkotott polikondenzációs termékét értjük.

C összehasonlító prepolimer:

a 8. prepolimerrel megegyező NCO-tartalmú, láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimer, amelyet ugyanazon izocianátból BESTER 41 kereskedelmi nevű poliészter-poliollal lejátszódó reakció útján kapunk.

E példának megfelelően a találmány szerint előállított poliuretánhab fizikai tulajdonságai hasonlóak a tisztán poliészter-rendszerből előállított termékéhez, azonban a találmány szerinti poliuretánhab nedves tárolás

után megnövekedett ellenállást mutat a hajlítási kifáradással szemben.

4. táblázat

	8. prepolimerből készített poliuretánhab	összehasonlító poliészter alapú C* prepolimerből készített poliuretánhab
5		
10	izocianát reakcióindex	1,0
	BESTER 41	100
15	etilén-glikol	8,63
	felületaktív anyag ⁽¹⁾	0,15
	víz	0,06
	tri-etilén-diamin ⁽³⁾	1,6
20	dibutyl-ón-dilaurát	0,02
	Öntőformából kivétel ideje (min)	2,5
	sűrűség (kg/m ³)	500
25	(Shore A) keménység	59
	kopási veszteség (mg)	100
30	szakitószilárdság (MPa)	6,2
	nyúlás (%)	400
35	hajlítási kifáradással szembeni ellenállás (mm repedésnövekedés/ciklus; 20°C-on) 30 000 ciklus 30 000 ciklus (4)	2 2

* összehasonlító példa

- 40 (4) a vizsgálat előtt 7 napig 95% relatív nedvességtartalmú, 70 °C hőmérsékletű térben tároljuk a mintát

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

45

1. Eljárás mikrosejtes, 100–1000 kg/m³ sűrűségű poliuretánhab előállítására, amelynek során vizet tartalmazó habosítószer jelenlétében reaktív körülmények között aktív hidrogént tartalmazó, poliéter-poliolból vagy poliészter-poliolból és adott esetben lánchosszabbító szerből álló anyagot izocianát-kompozícióval érintkeztetünk, *azzal jellemezve*, hogy legalább 50 tömeg% mennyiségben láncvégi izocianát prepolimert tartalmazó, 180–300 izocianát-tömegekvivalensű izocianát-kompozíciót használunk, ahol prepolimerként a poliizocianát össztömegére vonatkoztatva legalább 70 tömeg% 4,4'-metilén-difenil-izocianátot tartalmazó szerves poliizocianát és izocianáttal reaktív kompozíció reakciójában kapott prepolimert használunk, ahol

- 60 a) 60–300 molekulatömegű 1,2-dipropilén-glikolt,

tripropilénglikolt, trimetilol-propánt, glicerint, ezek elegyét és propilén-oxiddal képzett adduktumait és b) az indítóanyagra vonatkoztatva molekulánként 2–4, izocianáttal reaktív hidrogénatomnak megfelelő átlagos funkcionalitású, 3000–12 000 molekulatömegű poli(oxi-alkilén)-poliolt vagy azok keverékét

tartalmazó, izocianáttal reaktív kompozíciót alkalmazunk, ahol az a) és b) komponenseket 0,01:1–0,25:1 tömegarányban használjuk, a poliéter- és poliészter-poliol, valamint adott esetben a lánchosszabbító szer összességére vonatkoztatva 0,05–2 tömeg% vizet tartalmazó habosítószerrel alkalmazunk, és az izocianát-kompozíció mennyiségét a jelen lévő poliéter-poliol és víz izocianáttal reaktív hidrogénatomjaira vonatkoztatva 0,8–1,3 izocianátcsoportot biztosító értéknek választjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szerves poliizocianát és izocianáttal reaktív kompozíció reakciójában kapott prepolimert használunk, ahol

a) 100–200 molekulatömegű 1,2-dipropilénglikolt, tripropilénglikolt, trimetilol-propánt, glicerint, ezek elegyét és propilén-oxiddal képzett adduktumait és

b) 3000–9000 átlagos molekulatömegű poli(oxi-propilén)-poliolt vagy azok keverékét tartalmazó, izocianáttal reaktív kompozíciót alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az a) és b) komponenseket 0,05:1–0,15:1 tömegarányban használjuk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy reaktív hidrogéntartalmú anyagként 1,7–3,0 átlagos funkcionalitású, 1000–3000 átlagos hidroxil-tömeg-ekvivalenssel jellemzett poliéter-poliolt használunk.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy reaktív hidrogéntartalmú anyagként 2–3 átlagos funkcionalitású, 500–2000 átlagos hidroxil-tömeg-ekvivalenssel jellemzett poliészter-poliolt használunk.

6. A 4. vagy 5. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a poliolt lánchosszabbító szerrel együtt használjuk, ahol a lánchosszabbító szer mennyisége a poliolt és a lánchosszabbító szer összességére vonatkoztatva 2–20 tömeg%.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy láncvégi izocianátot tartalmazó prepolimerként a poliizocianát összességére vonatkoztatva legalább 90 tömeg% 4,4'-metilén-difenil-izocianátot tartalmazó szerves poliizocianát reakciójában kapott prepolimert használunk.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy legalább 80 tömeg% prepolimert tartalmazó izocianátkompozíciót használunk, és az izocianátkompozíció mennyiségét a jelen lévő poliolt és víz izocianáttal reaktív hidrogénatomjaira vonatkoztatva 0,9–1,1 izocianátcsoportot biztosító értéknek választjuk.