

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-3152**
(22) Přihlášeno: **18.04.2002**
(30) Právo přednosti: **21.05.2001 EP 2001/1112363**
(40) Zveřejněno: **18.02.2004**
(Věstník č. 2/2004)
(47) Uděleno: **19.01.2007**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **28.02.2007**
(Věstník č. 9/2007)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/004315**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/094902**

(11) Číslo dokumentu:

297 662

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
US 3875086; US 4863994; WO 95/23819.

(73) Majitel patentu:
HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC, Salt Lake City,
UT, US

(72) Původce:
Bleys Gerhard Jozef, Heverlee, BE
Geukens Danny Anna Eduard, Olen, BE
Verbeke Hans Godelieve Guido, Lubbeek, BE

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

(54) Název vynálezu:
Velmi měkký polyurethanový elastomer

(57) Anotace:
Způsob výroby elastomerního polyurethanového materiálu majícího tvrdost Shore A nejvýše rovnou 5, hustotu 500 kg/m³ nebo vyšší, odpor při 40 % stlačení (CLD) 600 kPa nebo nižší a odrazovou pružnost 25 % nebo nižší, reakcí
1) polymethylenpolyfenylenpolyizokyanátu majícího střední izokyanátovou funkčnost 2,4 nebo vyšší, 2) polymerního polyolu majícího střední ekvivalentní hmotnost alespoň 500 a střední nominální hydroxylovou funkčnost 2 až 4 a
3) polymeru majícího nominální hydroxylovou funkčnost 1 a střední ekvivalentní hmotnost alespoň 500, 4) případně za použití o sobě známých přísad a pomocných látek v množství nižším než 5 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyizokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3), přičemž se reakce provádí při indexu 90 až 110 a ekvivalentní množství polymeru 3 činí 25 až 80 %, vztaženo na dostupné NCO-ekvivalenty.

CZ 297662 B6

Velmi měkký polyurethanový elastomer

Oblast techniky

Vynález se týká elastomerního polyurethanového materiálu a způsobu výroby takových materiálů. Zejména se vynález týká velmi měkkého elastomerního polyurethanového materiálu a způsobu přípravy takových materiálů za použití monooolu.

Dosavadní stav techniky

Patentový dokument JP-07-324161 popisuje použití polyoxyalkylemonooolů ve funkci změkčovačel při výrobě nenapěněných plastů se zlepšenou vibračně-izolační schopností v určitém teplotním rozmezí.

Patentový dokument US 3 875 086 popisuje výrobu pevných elastomerů reakcí polyizokyanátu, polyolu a monohydroxypolyetherového ukončovače řetězců s cílem dosáhnout změkčení elastomeru. Tyto elastomery mohou obsahovat velké množství plniva.

Patentový dokument WO 01/57104 popisuje výrobu viskoelastických polyurethanových pěn za použití nízkomolekulárních polyolů a monooolu.

Patentový dokument US 4 863 994 popisuje výrobu elastomerů za použití malého množství polyoxyalkylenmonolu. Uvedený monoool je použit pro přípravu jednofázové nízkoviskozitní směsi použitých polyolů.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu výroby elastomerního polyurethanového materiálu reakcí 1) polymethylenpolyfenylenpolyizokyanátu majícího střední izokyanátovou funkčnost 2,4 nebo vyšší, výhodně 2,5 až 3,2, 2) polymerního polyolu majícího střední ekvivalentní hmotnost alespoň rovnou 500, výhodně rovnou 700 až 2000, a střední nominální hydroxylovou funkčnost rovnou 2 až 4, výhodně rovnou 2, 3) a polymeru majícího nominální hydroxylovou funkčnost 1 a střední ekvivalentní hmotnost alespoň rovnou 500, výhodně rovnou 500 až 3000, a 4) případně za použití o sobě známých přísad a pomocných látek, přičemž reakce se provádí při indexu 90 až 100, výhodně při indexu 98 až 102, a ekvivalentní množství polymeru 3) činí 25 až 80 %, výhodně 35 až 70 %, vztaženo na dostupné ekvivalenty NCO.

Vynález se dále týká elastomerního polyurethanového materiálu vyrobeného výše uvedeným způsobem.

Vynález se rovněž týká elastomerního polyurethanového materiálu majícího hustotu 500 kg/m³ nebo vyšší, odpor při 40% stlačení 600 kPa nebo nižší, a odrazovou pružnost 25 % nebo nižší, přičemž tento materiál je výhodně prostý změkčovačla odlišného od polymeru 3). Tyto materiály jsou velmi měkkými materiály, které mohou být použity v interiérech transportních/automobilových vozidel jako loketní opěrky a přístrojové desky, v sedlech jízdních kol a motorek a v podložkách myši a v opěrkách rukou tvořících příslušenství počítačů.

Výrazy použité v rámci vynálezu mají následující významy:

1) izokyanátový index nebo NCO-index nebo index:

poměr NCO-skupin k atomům vodíku schopných reakce s izokyanátem ve formulaci, vyjádřený v procentech:

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

- 5 NCO-index takto vyjadřuje procentický podíl izokyanátu skutečně použitého ve formulaci vzhledem k množství izokyanátu, které je teoreticky potřebné pro reakci s množstvím vodíku schopného reakce s izokyanátem a použitého ve formulaci.

10 Je třeba uvést, že zde použitý izokyanátový index je uvažován z hlediska skutečného polymeračního procesu vyrábějící elastomer zahrnující izokyanátovou složku a složky schopné reakce s izokyanátem.

15 2) Výraz „atomy vodíku schopné reakce s izokyanátem“ použitý za účelem výpočtu izokyanátového indexu se vztahuje na všechny aktivní vodíkové atomy v hydroxylových a aminových skupinách přítomných v reaktivních kompozicích; to znamená, že za účelem výpočtu izokyanátového indexu při skutečném polymeračním procesu se vychází z toho, že hydroxylová skupina obsahuje jeden reaktivní vodík, primární aminová skupina obsahuje jeden reaktivní vodík a molekula vody obsahuje dva aktivní vodíky.

20 3) Reakční systém: kombinace složek, přičemž polyizokyanáty jsou přechovávány v jednom nebo více zásadních odděleně od složek schopných reakce s izokyanátem.

25 4) Zde použitý výraz „polyurethanový materiál“ se vztahuje na porézní nebo neporézní materiály získané reakcí polyizokyanátů se sloučeninami obsahující vodík schopný reakce s izokyanátem, případně za použití nadouvadla, a může zahrnovat porézní produkty získané za použití vody jako reaktivního nadouvadla (reakce vody s izokyanátovými skupinami vede k močovinové vazbě a k oxidu uhličitému a produkuje polyurethanové pěny).

30 5) Výraz „střední nominální hydroxylová funkčnost“ zde slouží k vyjádření číselné střední funkčnosti (počet hydroxylových skupin v molekule) polyolu nebo polyolové kompozice za předpokladu, že je to číselná střední funkčnost (počet aktivních atomů vodíku v molekule) iniciátorů nebo iniciátorů použitých při jejich přípravě, i když v praxi bude tato hodnota poněkud nižší vzhledem k některým koncovým nenасыcenostem.

35 6) Výraz „střední“ se vztahuje k početnímu průměru, pokud není výslovně uvedeno jinak.

40 7) Výraz „tvrdý blokový poměr“ se vztahuje k množství (ve hmotnostních dílech) polyizokyanátu + materiálů schopných reakce s izokyanátem majících molekulovou hmotnost 500 nebo nižší (přičemž polyoly s molekulovou hmotností vyšší než 500 zabudované v polyizokyanátech nejsou vzaty v úvahu), dělenému množství (ve hmotnostních dílech) veškerého polyizokyanátu a všech materiálů schopných reakce s izokyanátem.

45 Polyizokyanát použitý v rámci vynálezu je obecně v daném oboru znám jako difenylmethandiizokyanát (MDI) obsahující homology difenylmethandiizokyanátu mající izokyanátovou funkčnost 3 nebo vyšší (polymethylenpolyfenylenpolyizokyanáty); takové polyizokyanáty jsou v daném oboru známy jako polymerní nebo surové MDI.

Uvedené polyizokyanáty mohou být připraveny fosgenací směsí polyamidů získaných kyselou kondenzací anilinu a formaldehyd.

50 Výroba jak polyaminových směsí, tak i polyizokyanátových směsí je velmi dobře známa. Kondenzace anilinu s formaldehydem v přítomnosti silných kyselin, například v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové, poskytuje reakční produkt obsahující diaminodifenylmethan společně s polymethylenpolyfenylenpolyaminy s vyšší funkčností, přičemž přesné složení produktu závisí na sobě známým způsobem mezi jiným také na poměru anilin/formaldehyd. Polyizokyanáty se

- připraví fosgenací polyaminové směsi a různých podílů diaminů, triaminů a vyšších polyaminů vedou k odpovídajícím podílům diizokyanátů, triizokyanátů a vyšších polyizokyanátů. Relativní podíly diizokyanátu, triizokyanátu a vyšších polyizokyanátů v takových surových nebo polymerních MDI-kompozicích určují střední funkčnost kompozic, tj. střední počet izokyanátových skupin v molekule. Obměňováním podílů výchozích materiálů může být měněna i střední funkčnost polyizokyanátových kompozic.

Izokyanátová funkčnost může být dále zvýšena odstraněním MDI.

- Střední izokyanátová funkčnost výhodně činí 2,5 až 3,2. NCO-hodnota těchto polymerních nebo surových MDI je alespoň rovna 29 % hmotnosti.

- Polymerní nebo surové MDI obsahují difenylmethandiizokyanát, přičemž zbytek je tvořen polymethylenpolyfenylenpolyizokyanáty s funkčností vyšší než 2 společně s vedlejšími produkty vytvořenými při výrobě takových polyizokyanátů fosgenací.

- Polymerní polyoly 2) použitými v rámci vynálezu mohou být libovolné polyoly nebo jejich směsi použité při výrobě polyurethanů a mající střední hydroxylovou ekvivalentní hmotnost alespoň 500, výhodně 700 až 2000, a střední nominální hydroxylovou funkčnost rovnou 2 až 4, výhodně rovnou 2. Těmito polyoly mohou být polyetherpolyoly, polyesterpolyoly, polyesteramidpolyoly, polythioetherpolyoly, polykarbonátpolyoly, polyacetalpolyoly a polyolefinpolyoly.

- Použitelné polyetherpolyoly, zahrnují produkty získané polymerací cyklického oxidu, například ethylenoxidu, propylenoxidu, butylenoxidu nebo tetrahydrofuranu, v přítomnosti polyfunkčních iniciátorů. Vhodné iniciátorové sloučeniny obsahují množství aktivních vodíkových atomů a zahrnují vodu, butandiol, ethylenglykol, propylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, dipropylenglykol., ethanolamin, diethanolamin, triethanolamin, toluendiamin, diethyltoluendiamin, fenyldiamin, toluendiamin, fenyldiamin, difenylmethandiamin, ethylendiamin, cyklohexandiamin, cyklohexandimethanol, resorciono, bisfenol A, glycerol, trimethylolpropan, 1,2,6-hexantriol a pentaerythritol. Rovněž mohou být použity směsi iniciátorů a/nebo cyklických oxidů.

- Obzvláště vhodné polyetherpolyoly zahrnují polyoxypropylendioly a trioly a poly(oxyethylen-oxypropylen)dioly a trioly získané simultánní nebo sekvenční adicí ethylen- a propylenoxidů na di- nebo trifunkční iniciátory široce popsané v rámci dosavadního stavu techniky. Výhodné jsou kopolymery mající obsah oxyethylenu 5 až 90 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyolu, přičemž tyto polyoly mohou být blokovými kopolymery, neuspořádané/blokové polymery nebo neuspořádané polymery. Obzvláště výhodně mohou být použity směsi uvedených diolů a triolů. Další obzvláště výhodné polyetherpolyoly zahrnují polytetramethylenglykoly získané polymerací tetrahydrofuranu.

- Použitelné polyesterpolyoly zahrnují hydroxylovou skupinou ukončení reakční produkty polyhydrických alkoholů, jakými jsou ethylenglykol, propylenglykol, diethylenglykol, 1,4-butandiol, neopentylglykol, 1,6-hexandiol, cyklohexandimethanol, glycerol, trimethylolpropan, pentaerythritol nebo polyetherpolyoly nebo směsi takových polyhydrických alkoholů, a polykarboxylových kyselin, zejména dikarboxylových kyselin nebo jejich esterotvorných derivátů, jakými jsou například kyselina jantarová, kyselina glutarová a kyselina adipová nebo jejich dimethylestery, kyselina sebaková, anhydrid kyseliny ftalové, anhydrid kyseliny tetrachlorftalové nebo dimethyltereftalát anebo jejich směsi. Rovněž mohou být použity polyesterpolyoly získané polymerací laktonů, například kaprolaktonu, a kombinaci s polyolem nebo polymerací hydroxykarboxylových kyselin, jakou je například kyselina hydrokapronová.

Polyesteramidpolyoly mohou být získány inkluzí aminoalkoholů, například ethanolaminu, do polyesterifikačních směsí.

Použitelné polythioetherpolyoly zahrnují produkty získané kondenzací thiodiglykolu buď samotného, nebo společně s dalšími glykoly, alkylenoxidy, dikarboxylovými kyselinami, formaldehydem, aminoalkoholy nebo aminokarboxylovými kyselinami.

- 5 Použitelné polykarbonátpolyoly zahrnují produkty získané reakcí diolů, jakými jsou 1,3–propan-
diol, 1,4–butandiol, 1,6–hexandiol, ethylenglykol nebo tetraethylenglykol, s diarylkarbonáty,
jakým je například difenylkarbonát, nebo s fosgenem.

- 10 Použitelné polyacetalpolyoly zahrnují polyacetalpolyoly připravené reakcí glykolů, jakými jsou
například diethylenglykol, triethylenglykol nebo hexandiol, s formaldehydem. Vhodné poly-
acetalpolyoly mohou být rovněž připraveny polymerací cyklických acetalů.

- 15 Vhodné polyolefinpolyoly zahrnují hydroxylovou skupinou ukončené homo– a kopolymery
butanu a vhodné polysiloxanpolyoly zahrnují polydimethylsiloxandiol a –trioly. Rovněž mohou
být použity směsi polyolů.

- Nejvýhodnějšími polyoly jsou polyetherpolyoly mající nominální hydroxylovou funkčnost 2,
zejména polyoxyethylenpolyoxypropylenpolydioly mající obsah oxyethylenu 5 až 90 % hmotnosti,
vztaheno na hmotnost diolu, a střední ekvivalentní hmotnost 700 až 2000.

- 20 Polymer 3), který bude dále také označován jako „monool“, může být zvolen z monooolů majících
ekvivalentní hmotnost alespoň rovnou 500.

- 25 Výhodnými monoooly jsou polyoxyalkylenmonoooly mající ekvivalentní hmotnost 500 až 3000,
zejména takové polyoxypropylenmonoooly, polyoxyethylenmonoooly a polyoxyethylenpolyoxy-
propylenmonoooly. Takové monoooly se získají alkoxylací monohydrických alkoholů. Mono-
hydrické alkoholy mohou být zvoleny z množiny zahrnující rozvětvené nebo nerozvětvené
alifatické, cykloalifatické a aromatické alkoholy, které mají výhodně 1 až 20 uhlíkových atomů a
výhodně 1 až 8 uhlíkových atomů. Příklady alifatických alkoholů jsou methanol, ethanol, propa-
30 nol, izopropanol, n–butano, terc.butanol a jednotlivé izomery pentylalkoholu, hexylalkoholu,
oktylalkoholu (například 2–ethylhexanol), nonylalkoholu, decylalkoholu, laurylalkoholu, myris-
tylalkoholu, cetylalkoholu a stearylalkoholu, jakož i mastné alkoholy a voskové alkoholy, které
se buď vyskytují v přírodě, nebo které mohou být získány hydrogenací přírodně se vyskytujících
karboxylových kyselin. Cyklohexanol a jeho homology jsou příklady cykloalifatických alkoholů.
35 Rovněž mohou být použity aromatické hydroxylové sloučeniny, jakými jsou například fenol,
kresol, thymol, karvakrol, benzylalkohol a fenylethanol. Nejvhodnější jsou výše uvedené alifatic-
ké alkoholy obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy. Jestliže je polymerním polyolem 2) polyether-
polyol, potom mohou být tento polymerní polyol 2) a polymer 3) získány společně, například
oxyalkylací směsi jednoho nebo více polyhydrických alkoholů a jednoho nebo více monohydric-
40 kých alkoholů. Nejvhodnější jsou polymerní polyol 2) a polymer 3) získány odděleně a smíseny
teprve v rámci jejich použití.

- Kromě toho mohou být použity přísady a pomocné látky, které jsou o sobě známe a které se
obvykle používají při přípravě polyurethanů. Příklady takových přísad a pomocných látek jsou
45 nadouvadla, prodlužovače řetězce, zesítovadla, katalyzátory zlepšující tvorbu urethanových
a/nebo močovinných skupin, činidla usnadňující vyjmutí z formy, změkčovadla, pigmenty, plni-
va, jako (duté) mikrosféry, uhličitan vápenatý, síran barnatý, saze, dýmavá silika a nonahlinky,
barviva, látky zpomalující hoření, látky potlačující tvorbu kouře, antioxidační činidla a super-
absorpční polymery. Tyto přísady a pomocné látky jsou definované jako libovolná složka použitá
50 při procesu, která je jiná než polyizokyanát, polymerní polyol a monool.

- Celkové množství všech použitých přísad a pomocných látek je nižší než 20 % hmotnosti,
vztaheno na hmotnost polyizokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3), s výhodně nižší než
10 % hmotnosti, výhodněji nižší než 5 % hmotnosti a nejvýhodněji nižší než 2 % hmotnosti.

V případě, že se použije nadouvadlo, potom může být toto nadouvadlo zvoleno z množiny nadouvadél, které jsou v daném oboru známy. Výhodně se použije voda. Aby byl získán elastomerní materiál mající hustotu 500 kg/m^3 nebo vyšší, bude množství vody nižší než 1 % hmotnosti, vztaheno na hmotnost polyizokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3), které jsou dále označovány jako „3 základní složky“. Výhodně se nepoužívá žádné nadouvadlo.

Prodlužovače řetězce jsou sloučeniny schopné reagovat s izokyanátem, které mají dva reaktivní atomy vodíku a mají molekulovou hmotnost nižší než 1000, přičemž těmito sloučeninami jsou například ethylenglykol, butandiol a polyethylenglykol mající molekulovou hmotnost nižší než 1000. V případě, že je prodlužovač řetězce použit, potom jeho množství nebude větší než 5 % hmotnosti, vztaheno na hmotnost uvedených tří základních složek. Výhodně se však prodlužovače řetězce nepoužívají.

Zesíťovadla jsou sloučeniny schopné reagovat s izokyanátem, které mají 3 nebo více reaktivních atomů vodíku a ekvivalentní hmotnost nižší než 500, přičemž těmito sloučeninami jsou například glycerol, trimethylolpropan, pentaerythritol, sacharóza a sorbitol. V případě, že se zesíťovadla použijí, potom jejich množství nebude větší než 5 % hmotnosti. Vztaheno na hmotnost uvedených tří základních složek. Výhodně se však zesíťovadla nepoužijí.

Příklady katalyzátorů jsou o sobě známé terciární aminy a organokovové sloučeniny, které jsou například popsány v ICI Polyurethanes Book, 2. vydání, 1990, nakl. G. Woods, str. 41 až 45. V případě, že se tyto katalyzátory použijí, potom jejich množství nebude větší než 2 % hmotnosti, vztaheno na hmotnost uvedených tří základních složek. Výhodně množství katalyzátorů činí 0,01 až 1 % hmotnosti, vztaheno na hmotnost uvedených tří základních složek.

Změkčovadla mohou být zvolena z množiny zahrnující změkčovadla známá v daném oboru, přičemž takovými změkčovadly jsou například estery polybazičských (výhodně dibazičských) karboxylových kyselin s monohydričskými alkoholy. Příklady takových polykarboxylových kyselin jsou: kyselina jantarová, kyselina izoftalová, kyselina trimellitová, anhydrid kyseliny ftalové, anhydrid kyseliny tetrahydroftalové, anhydrid kyseliny hexahydroftalové, anhydrid kyseliny endomethylen-tetrahydroftalové, anhydrid kyseliny glutarové, anhydrid kyseliny maleinové, kyselina fumarová a dimární a trimerní mastné kyseliny (jako například kyselina olejová), které mohou být smíšeny s monomerními mastnými kyselinami. Vhodnými monohydričskými alkoholy jsou rozvětvené nebo nerozvětvené alifatické alkoholy mající 1 až 20 uhlíkových atomů jako například methanol, ethanol, propanol, izopropanol, n-butanol, sek-butanol, terc-butanol a jednotlivé izomery pentylalkoholu, hexylalkoholu, oktylalkoholu (například 2-ethylhexanol), nonylalkoholu, decylalkoholu, laurylalkoholu, myristylalkoholu, cytylalkoholu a stearylalkoholu, jakož i mastné alkoholy a voskové alkoholy, které se vyskytují v přírodě nebo které mohou být získány hydrogenací přírodně se vyskytujících karboxylových kyselin. Cyklohexanol a jeho homology jsou příklady cykloalifatických alkoholů. Rovněž mohou být použity aromatické hydroxylové sloučeniny, jakými jsou například fenol, kresol, thymol, karvakrol, benzylalkohol a fenylethanol. Přičemž široce používaného změkčovadla je dioktylftalát.

Vhodnými změkčovadly jsou rovněž estery kyseliny fosforečné a výše uvedených rozvětvených nebo nerozvětvených alifatických, cykloalifatických a aromatických alkoholů. Je-li to vhodné, mohou být případně také použity fosforečnany halogenovaných alkoholů, například trichlor-ethylfosfát. Takové fosforečnany halogenovaných alkoholů jsou obzvláště výhodné také proto, že poskytují nehořlavou úpravu. Samozřejmě mohou být také použity směsné estery výše uvedených alkoholů a karboxylových kyselin.

Mohou být rovněž použita takzvaná polymerní změkčovadla. Příklady takových komerčně dostupných polymerních změkčovadel jsou polyestery kyseliny adipové, kyseliny sebakové nebo kyseliny ftalové. Jako změkčovadla mohou být rovněž použity fenolalkylsulfonáty, například fenylparafinsulfonáty.

V případě, že se změkčovadla použijí, je jejich množství menší než 5 % hmotnosti a výhodně menší než 2 % hmotnosti, vztaheno na hmotnost uvedených tří základních složek. Jedno z překvapivých zjištění učiněných v rámci vynálezu je skutečnost, že se v rámci vynálezu získají velmi měkké elastomerní materiály s dobrou kvalitou bez použití změkčovadla odlišného od polymeru 3). Výhodou v tomto případě je, že nedochází k odlučování takového dalšího změkčovadla z elastomerního materiálu, ke kterému by jinak mohlo docházet. Takové odlučování způsobuje některé zdravotní problémy. Jestliže nedochází k takovému odlučování uvedeného dalšího změkčovadla při použití elastomerního materiálu v interiéru vozidla. Navíc zamezení odlučování změkčovadla poskytuje reprodukovatelnou kvalitu (měkkost) materiálu v průběhu času. Proto se nejvýhodněji změkčovadlo odlišné od polymeru 3) nepoužívá.

Elastomerní materiály se získají sloučením jednotlivých složek a umožněním jejich reakce. Může být výhodné předběžně smísit veškerý polyol 2), polymer 3) a přísady a pomocné látky v případě, že jsou použity a teprve potom smísit takto získanou směs s polyizokyanátem a následně umožnit reakci takto získané směsi.

Materiály mohou být získány předpolymerovou metodou nebo jednorázovou metodou („one-shot“ method). Materiály mohou být vyrobeny v otevřené nádobě, na dopravníkovém pásu nebo v otevřené nebo uzavřené formě. V případě, že se tyto materiály vyrábějí ve formě, mohou být tyto materiály vyrobeny procesem reakčního vstřikovacího tváření nebo procesem odlévacího tváření.

Získané materiály mají:

- 1) hustotu 500 kg/m^3 nebo vyšší (DIN 53420); výhodně nejsou nadouvané;
- 2) odpor při 40% stlačení (DIN 53577) 600 kPa nebo nižší a výhodně 10 až 300 kPa;
- 3) odrazovou pružnost (ISO 8707) 25 % nebo nižší a výhodně 0 až 15 %; a
- 4) výhodně mají tvrdý blokový poměr nižší než 0,30 a výhodněji 0,05 až 0,20; výhodně jsou tyto materiály prosté změkčovadla odlišného od polymeru 3) a nejvýhodněji tyto materiály obsahují pouze katalyzátor v množství 0,01 až 1 % hmotnosti, vztaheno na celkovou hmotnost materiálu.

Elastomerní materiály podle vynálezu jsou měkké gelovité materiály s určitou mírou lepivosti. Jejich tvrdost Shore A je výhodně nejvýše rovna 5, výhodněji nejvýše rovna 3 a nejvýhodněji nejvýše rovna 1, v případě, že je tato tvrdost měřena podle normy DIN 5305. Poněvadž jsou tyto materiály nejvýhodněji vyrobeny při indexu pokud možno nejbližším hodnotě 100 a poněvadž jsou tyto materiály vyrobeny nejvýhodněji za použití pokud možno co nejmenšího množství pomocných látek a přísad, dochází u těchto materiálů k omezení množství odloučených produktů a k omezení počtu zbývajících reaktivních skupin. Při vyšším indexu, například při indexu 120, se materiály stávají tvrdšími, zatímco při nižším indexu, například při indexu 85, se získá tekutá pasta.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezuji rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků a obsah popisné části.

Příklady provedení vynálezu

V rámci těchto příkladů jsou použity následující složky:

- 1) Polyol 1: polyoxyethylenpolyoxypropylendiio mající molekulovou hmotnost 2000, obsah oxyethylenu asi 73 % hmotnosti (neuspořádání struktura) a primární hydroxylový obsah asi 51 %.

2) Polyol 2: polyoxyethylenpolyoxypropylendiol mající molekulovou hmotnost 2300 a obsah oxyethylenu 15 % hmotnosti (uzavřené konce řetězců).

3) Monoool 1: monomethoxylovaný polypropylenglykol mající molekulovou hmotnost 100.

4) Monoool 2: monomethoxylovaný polyoxypolyoxypropylendiol mající molekulovou hmotnost asi 985 a obsah oxyethylenu asi 64 % hmotnosti (neuspořádaná struktura).

5) Monoool 3: monomethoxylovaný polyoxyethylenpolyoxypropylendiol mající molekulovou hmotnost asi 1475 a obsah oxyethylenu asi 66 % hmotnosti (neuspořádaná struktura).

6) Polyizokyanát 1: polymerní MDI mající NCO–hodnotu 30,7 % hmotnosti a izokyanátovou funkčnost 2,7.

7) Polyizokyanát 2: polymerní MDI mající NCO–hodnotu 30,35 % hmotnosti a izokyanátovou funkčnost 2,9.

8) Diaminobicyklooktan jako katalyzátor v množství 0,25 % hmotnosti, vztaženo na množství použitého diolu.

Polyol a monoool se předběžně smísí a následně smísí s polyizokyanátem a ponechají se reagovat v otevřené reakční nádobě. Byly měřeny/stanoveny následující fyzikální vlastnosti získaných produktů:

– obsah monooolu v %: ekvivalentní množství monooolu vyjádřené v procentech, vztaženo k dostupnému množství NCO–ekvivalentů;

– index: vypočten;

– tvrdý blokový poměr: vypočten;

– lepidivost: stanovena na základě pocitu při dotyku:
známka 0: vůbec nelepivý,
známka 10: extrémně lepidivý;

– odpor při 40% stlačení (CLD) v kPa, DIN 53577;

– odrazová pružnost v %: ISO 8307.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce 1, ve které jsou použita množství v jednotlivých složkách uvedená ve hmotnostních dílech.

Tabulka 1

Příklad	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Polyol 1	–	–	–	–	33,0	29,7	–	–	–	–	–	39,9
Polyol 2	36,5	43,3	39,6	35,6	–	–	36,1	32,7	41,3	36,1	32,7	–
Monoool 1	51,9	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Monoool 2	–	45,1	48,7	52,4	–	–	–	–	–	–	–	–
Monoool 3	–	–	–	–	57,1	60,5	54,5	58,0	49,1	54,5	58,0	50,0
Polyizokyanát 1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10,1
Polyizokyanát 2	11,6	11,6	11,6	11,7	9,9	9,8	9,5	9,4	9,6	9,5	9,4	–
Obsah monooolu (%)	62	54	58	62	54	58	54	58	48	54	58	46
index	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Tvrdý blokový poměr	11,6	11,6	11,6	11,7	9,9	9,8	9,5	9,4	9,6	9,5	9,4	10,1
Lepivost	2	5	6	10	9	10	6	6	2	6	6	10
CLD	56	80	43	17	38	17	31	15	93	31	15	26
Odrazová pružnost	ND	ND	ND	ND	7	4	7	3	7	7	3	5

ND = nestanoveno

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob výroby elastomerního polyurethanového materiálu majícího tvrdost Shore A nejvýše rovnou 5 (DIN 53505), hustotu 500 kg/m³ nebo vyšší (DIN 53420), odpor při 40% stlačení (CLD) 600 kPa nebo nižší (DIN 53577) a odrazovou pružnost 25 % nebo nižší (ISO 8307), reakcí
- 10 1) polymethylenpolyfenylenpolyizokyanátu mající střední izokyanátovou funkčnost 2,4 nebo vyšší,
- 2) polymerního polyolu majícího střední ekvivalentní hmotnost alespoň 500 a střední nominální hydroxylovou funkčnost 2 až 4 a
- 3) polymeru majícího nominální hydroxylovou funkčnost 1 a střední ekvivalentní hmotnost alespoň 500,
- 15 4) případně za použití o sobě známých přísad a pomocných látek v množství nižším než 5 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyizokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3), přičemž se reakce provádí při indexu 90 až 110 a ekvivalentní množství polymeru 3) činí 25 až 80 %, vztaženo na dostupné NCO-ekvivalenty.
- 20 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že střední izokyanátová funkčnost činí 2,5 až 3,2, polymerní polyol 2) má střední ekvivalentní hmotnost 700 až 2000 a střední nominální hydroxylovou funkčnost 2, polymer 3) má střední ekvivalentní hmotnost 500 až 3000, množství přísad a pomocných látek je nižší než 5 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyizokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3), přičemž index je roven 90 až 110 a ekvivalentní hmotnost
- 25 polymeru 3) je rovna 35 až 70 %, vztaženo na dostupné NCO-ekvivalenty.
3. Způsob podle nároků 1 a 2, **v y z n a č e n ý t í m**, že se nepoužije jiné změkčovadlo odlišné od polymeru 3).
- 30 4. Způsob podle nároků 1 až 3, **v y z n a č e n ý t í m**, že se použije katalyzátor v množství 0,01 až 1 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyizokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3).
5. Způsob podle nároků 1 až 4, **v y z n a č e n ý t í m**, že polymerním polyolem 2) je polyetherdiol a polymerem 3) je polyoxyalkylenmonool.
- 35 6. Způsob podle nároků 1 až 5, **v y z n a č e n ý t í m**, že index je roven 98 až 102.
7. Způsob podle nároků 1 až 6, **v y z n a č e n ý t í m**, že se použijí přísady a pomocné látky v množství menším než 2 % hmotnosti, vztaženo na hmotnost polyizokyanátu, polymerního polyolu 2) a polymeru 3).
- 40 8. Způsob podle nároků 1 až 7, **v y z n a č e n ý t í m**, že materiál není nadouván, CLD je 10 až 300 kPa a odrazová pružnost je 0 až 15 %.
- 45 9. Způsob podle nároků 1 až 8, **v y z n a č e n ý t í m**, že tvrdý blokový poměr je roven 0,05 až 0,20 a tvrdost Shore A je nejvýše rovna 3 (DIN 53505).

50

Konec dokumentu
