
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002637**

Nederland

⑲ **NL**

- ⑤④ **Werkwijze ter vervaardiging van een gevormd polyurethanonderdeel.**
- ⑤① Int.Cl³: B29D27/00, C09D3/80, C09D3/72, B29C1/04.
- ⑦① Aanvrager: ITT Industries, Inc. te New York.
- ⑦④ Gem.: Ir. K. Kemper
1e v. d. Kunstraat 292
2521 AV 's-Gravenhage.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8002637.
- ②② Ingediend 8 mei 1980.
- ③② Voorrang vanaf 14 mei 1979, 24 oktober 1979.
- ③③ Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③① Nummers van de voorrangsaanvragen: 38505 , 87768 .
- ②③ --
- ⑥① --
- ⑥② --

-
- ④③ Ter inzage gelegd 18 november 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

AC 0136

Werkwijze ter vervaardiging van een gevormd polyurethanonderdeel.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van gevormd polyurethanoprodukt met een stevig hechtende bekleding en op het aldus vervaardigde produkt.

Het reactiespuitsietproces voor de vervaardiging van elastomere polyurethanonderdelen is bekend. Bij een dergelijke werkwijze worden twee afzonderlijke vloeibare componenten onder zeer nauwkeurige regeling toegevoerd aan een onder botsing werkende hoge-druk menginrichting. Eén component is een polyol en kan een ketenverlengingsmiddel, katalysator en een kleine hoeveelheid van een opblaasmiddel bevatten; de andere component is een isocyaan. Na grondig mengen van de componenten worden zij geïnjecteerd in een metalen vorm bij een druk van 10.350 tot 17.250 kPa. De reactiewarmte vervluchtigt het opblaasmiddel, waardoor een schuim verkregen wordt, die voldoende druk uitoefent om de vorm op te vullen. Het resultaat is een microcellulair elastomeerachtig gevormd onderdeel met integrale huid. De werkwijze is zeer economisch en geeft gevormde onderdelen van hoge kwaliteit, die bijvoorbeeld gebruikt worden als bumpers en instrumentpanelen voor automobielen.

Gewoonlijk wordt, nadat een onderdeel is vervaardigd volgens het voorafgaande reactiespuitsietproces en uit de vorm is verwijderd, het onderdeel afgebraamd en nagehard bij 120°C gedurende ongeveer 30 minuten om de reactie te voltooien. Wanneer het onderdeel geleverd moet worden, zoals gewoonlijk het geval is voor gebruik bij automobielen, dient het onderdeel grondig vooraf gereinigd te worden met een oplosmiddel en een reinigingsmiddel in heet water om het vormafval te verwijderen, vervolgens te worden bekleed met een grondverfpreparaat, gemoffeld bij 120°C gedurende ongeveer 15 minuten, met een afwerklaag bekleed en vervolgens opnieuw gemoffeld bij 120°C gedurende ongeveer 30 minuten om het verfpreparaat te harden. De werkwijze voor het reinigen, behandelen met een grondlaag en verven van het onderdeel vereist aanzienlijke energiekosten en tijd en het zou dienovereenkomstig gewenst zijn de navormingsbehandeling van het polyurethanonderdeel te vereenvoudigen en dus de kosten te verlagen.

Het is derhalve een oogmerk van de onderhavige uitvinding het aantal trappen te verminderen en derhalve de kosten voor de vervaardiging van een afgewerkt gevormd polyurethanonderdeel.

Het is eveneens een oogmerk van de onderhavige uitvinding een afgewerkt gevormd polyurethanonderdeel te verschaffen met een beschermende of decoratieve bekleding met een verbeterde hechting en gelijkmatig-

800 2637

heid.

Het is meer in het bijzonder een oogmerk van de onderhavige uitvinding een verbeterde werkwijze te verschaffen voor de vervaardiging van een geverfd polyurethanonderdeel volgens het reactiespuitgietsproces.

5 Gevonden werd dat de voorafgaande en andere oogmerken bereikt kunnen worden door het oppervlak van de vorm, voorafgaande aan de vorming van het onderdeel, te bekleden met een bekledingspreparaat, dat 0,05 tot 10 gew.% van het bekledingspreparaat van een polyurethankatalysator bevat. Het is gebleken, dat de katalysator actieve plaatsen verschaft
10 in de bekleding, die fungeren om het bekledingspreparaat op het gevormde onderdeel te binden. De werkwijze kan gebruikt worden met een verscheidenheid van beschermende of decoratieve bekledingspreparaten. In het geval van een verfpreparaat kan de grondverf bijvoorbeeld worden aangebracht in de vorm, terwijl de afwerkingslaag buiten de vorm wordt
15 aangebracht. Een dergelijke werkwijze elimineert de intensieve reinigingsbehandeling, die voordien noodzakelijk was, voordat het verfpreparaat wordt aangebracht, omdat geen losmiddel in de vorm noodzakelijk is. Voorts worden de duur van de hardingstijd en de hoeveelheid energie noodzakelijk voor de verf verminderd, omdat de verf ten dele in de vorm
20 wordt gehard. Bovendien wordt de kwaliteit van de verf of een andere bekleding vergroot, deze is steviger en gelijkmatiger gehecht dan bekledingen, die op het worden aangebracht na de vorming. Een extra voordeel is, dat de bekleding volledig overgedragen wordt met elke vormingsbehandeling. Omdat geen losmiddel noodzakelijk is, is er geen op-
25 bouw van was of ander losmiddel in de vorm afkomstig van opeenvolgende vormbehandelingen, die een periodieke reiniging van de vorm noodzakelijk maakt.

De werkwijze van de onderhavige uitvinding heeft een aantal andere voordelen. De bekledingswerkwijze is niet gevoelig voor filmdikte, een
30 gevoeligheid, die gewoonlijk kenmerkend is voor dit type werkwijze. Filmdikten kunnen variëren van 0,0025 mm of zelfs minder tot meer dan 0,0625 mm. De werkwijze van de uitvinding is toepasbaar met een grote verscheidenheid metalen vormoppervlakken, zoals bijvoorbeeld met nikkel bekleed staal, elektrolytisch gevormd nikkel en kirksiet (een zink-
35 legering). De werkwijze houdt een zeer korte overtrektijd in, minder dan 15 seconden, en is derhalve geschikt voor produktiebewerkingen. De bekledingen zijn constant gelijkmatig en dus kunnen bekledingen met geregelde dikten verkregen worden onder produktieomstandigheden.

Overdrachtsbekledingen, dat wil zeggen bekledingen aangebracht op
40 een vorm en overgebracht naar een gevormd produkt tijdens het vormen,

800 2637

zijn bekend. Echter zijn dergelijke bekledingen alleen gebruikt met rubbervormen, omdat er geen hechting is tussen dergelijke vormen en de bekleding. Rubbervormen worden gebruikt voor lage-druk vorming en kunnen derhalve niet gebruikt worden voor het reactiespuitgieten, dat een hoge-druk proces is. Bij afwezigheid van een activeringsmiddel zullen de overdrachtsbekledingen van de onderhavige uitvinding aan de vorm kleven en niet hechten op het gevormde onderdeel. Bovendien zal er eveneens geen hechting zijn op het gevormde onderdeel, wanneer het activeringsmiddel (de polyurethankatalysator) wordt toegevoegd aan de ene of de andere van de reactiecomponenten toegevoerd aan de vorm in plaats van aan de bekleding. Wanneer het activeringsmiddel wordt toegevoegd aan één van de reactiecomponenten, zullen er in de overdrachtsbekleding geen actieve plaatsen beschikbaar zijn, waarmee het isocyanaat en het polyol kunnen reageren.

De overdrachtsbekleding kan elke decoratieve of beschermende bekleding van het type zijn, dat volgens gebruikelijke bekledingstechnologie wordt aangebracht op reactiespuitgieteronderdelen. Een voorkeursgroep van bekledingen zijn bekledingen op basis van urethan of acrylpolymeren, hetzij als beschermende bekledingen hetzij met een pigment als verf-
bekleding. Een klasse overdrachtsbekledingen die in het bijzonder de voorkeur verdienen zijn grondverven. De grondverven kunnen worden aangebracht in de vorm en het gevormde onderdeel kan daarna met een afwerkingslaag worden bekleed na verwijdering uit de vorm.

Bij het uitvoeren van de uitvinding wordt de vorm op een temperatuur van 50 tot 70°C, gewoonlijk 57°C gebracht. Geen was is vereist om het vormoppervlak af te dichten, zelfs in het geval van kirksiet-vormen, die gewoonlijk een dergelijke behandeling vereisen. Bovendien heeft, zoals hiervoor aangegeven, geen losmiddel op het vormoppervlakte worden gesproten aangezien de bekleding zelf als losmiddel fungeert. De grondverf kan een gebruikelijke harsgrondverf zijn op urethanbasis of een gemodificeerde grondverf op acrylharsbasis, die een acrylhars van het polymethylmethacrylaattype bevat. Een voorkeursvoorbeeld is een hars op acrylbasis, die nitrocellulose, een polymethylmethacrylaathars, een weekmaker zoals monoethyletheracetaat en een pigment bevat.

De grondverf zal met een verdunningsmiddel worden gemengd, waarvan een bijzonder geschikt voorbeeld bestaat uit een mengsel van methylethylketon, methylisobutylketon en tolueen. Andere organische oplosmiddelen, waarin de grondverf oplosbaar is, kunnen vanzelfsprekend als verdunningsmiddel worden gebruikt. De overdrachtsbekleding wordt gemengd met 0,05 tot 10%, bij voorkeur 1 tot 3% van een activeringsmiddel betrokken

800 2637

op het totale gewicht van de overdrachtsbekleding. Het activeringsmiddel is een polyurethankatalysator, die een chemische binding helpt creëren tussen de overdrachtsbekleding en het gevormde onderdeel. Geschikte voorbeelden van katalysatoren, die bruikbaar zijn voor de uitvinding, zijn tin(II)octoaat, 1.4-diazabicyclo(2.2.2)octaan, fenylkwikpropionaat, triethyleendiamine en N.N'.N"-tris (dimethylaminopropyl)-sym.-hexahydrotriazine. Een bijzonder geschikt activeringsmiddel is dibutyltindilauraat.

Voorbeelden van andere activeringsmiddelen, die gebruikt kunnen worden bij de uitvoering van de uitvinding zijn organometaalzouten, zoals kobalt-, mangaan-, zink- en zirkoonnaftenaat; kobalt- en loodbenzooat; zink-, kobalt-, mangaan-, lood- en zirkoon 2-ethylhexoaat, kobaltoctoaat; tin(II)-, lood en kaliumoleaat; zirkoon-tolueen; natriumpropionaat en lithiumacetaat. Metaalchloridezouten zijn eveneens geschikt als activeringsmiddelen, zoals tin(II)chloride en antimoontrichloride en -pentachloride. Andere aminoactiveringsmiddelen zijn N-tetramethylethyleendiamine, N-tetramethyl-1.3-butaandiamine, tetramethylguanidine, 4-dimethylaminopyridine, triethylamine, N-ethylmorpholine, N.N-dimethylbenzylamine, 1.2.4-trimethylpiperazine, N-ethyleendiamine, dimethylaminoethylpiperazine en N-amino-ethylpiperazine.

De volgende voorbeelden lichten de uitvoering van de uitvinding toe. Alle delen en percentages zijn, tenzij anders aangegeven, gewichtsdel en gewichtspersentages.

Voorbeeld I

De harscomponent was een met epoxyethaan gemaskeerd poly(oxypropyleen)glycol, dat 20 gew.% styreen/acrylonitrilecopolymeer en ethyleenglycol of 1.4-butaandiol als ketenverlengingsmiddel, dibutyltindilauraat als katalysator en Freon 11 (een handelsmerk voor een fluorkoolwaterstof) als opblaasmiddel bevat. Het isocyaan was 4.4'-difenylmethaandiisocyaan. De hars en het isocyaan werden gescheiden op 35°C gebracht en gemengd bij een druk van 1130 kPa in elke toevoerleiding naar de menger.

De verhouding isocyaan tot hars bedroeg 0,72. Kernvorming van de hars door mengen met lucht bracht de dichtheid van het reactieproduct op één. De hoge-druk cyclustijd was 5 seconden.

Een autobielbumper werd vervolgens met de voorafgaande reagentia door reactiespuitgieten gevormd. Het vormoppervlak werd aanvankelijk besproeid met als losmiddel een doorzichtig vet in tolueen voor de eerste vormingscyclus. Daarna werd geen verder losmiddel toegepast. Het vormoppervlak werd vervolgens gelijkmatig bespoten bij 207 kPa met een

800 2637

bekleding van de grondverf gemengd met een gelijke gewichtshoeveelheid verdunningsmiddel. De bekleding bevatte 6% dibutyltindilauraat betrokken op het totale gewicht van de bekleding inclusief verdunningsmiddel. De grondverf bestond uit nitrocellulose, een polymethylmethacrylaathars, monoethyletheracetaat als weekmaker en een pigment om de gewenste kleur te geven. Het verdunningsmiddel werd ongeveer 15 seconden verdampt. De vorm werd op 57°C gehouden en de gemengde reagentia werden in de vorm gespoten waarna de vorm werd gesloten. Het onderdeel werd na twee minuten gelost. Het onderdeel werd afgeveegd met een oplosmiddel voor het verwijderen van eventuele stof, vervolgens 30 minuten bij 120°C nagehard om de harding van het polyurethan te voltooien. Vervolgens werd het onderdeel met een bekledingslaag afgewerkt door bespuiten met een polyurethanverf.

Een aantal monsters van gevormde bumpers, die een bekleding van grondstof en afwerkingslaag vervaardigd volgens het voorafgaande voorbeeld bevatten, werd onderworpen aan een reeks proeven om de geschiktheid van de verfbekledingen vast te stellen. Alle proeven werden uitgevoerd volgens de specificatie van een belangrijke U.S. autofabrikant voor verfbekledingen op kunststofonderdelen voor buitengebruik. Tot de proeven behoorden hardheid, hechting, flexibiliteit, bruikbaarheid, bestandheid tegen water, bestandheid tegen verwerking, bestandheid tegen thermische schokken, bestandheid tegen water- en zeepvlekken en zuurvlekken, bestandheid tegen benzine, bestandheid tegen afschilferen, bestandheid tegen olie, bestandheid tegen slijtage, bestandheid tegen hitte en bestandheid tegen galvanische werking. Alle resultaten gaven aan, dat de verfmonsters in de vorm, vervaardigd volgens voorbeeld I, voldeden aan of beter waren dan de specificaties en evengoed waren als onderdelen, die buiten de vorm waren geverfd volgens de gebruikelijke methoden.

30 Voorbeeld II

Voorbeeld I werd herhaald, behalve dat het vormoppervlak volledig was bevrijd van eventueel vormlosmiddel voordat de overgangsbekleding werd aangebracht op het vormoppervlak. Daarna werd geen vormlosmiddel gebruikt. De lossing van het vormoppervlak was uitstekend. Een aantal onderdelen werd gevormd zonder enige reiniging van de vorm. De onderdelen vertoonden in hoofdzaak dezelfde eigenschappen als die van voorbeeld I.

Voorbeeld III

Een urethanelastomeersysteem met grote modulus gevormd door reactiespuitspuitgieten werd gebruikt voor de vervaardiging van in de vorm be-

8002637

klede onderdelen. Het systeem bestond uit een harscomponent van een poly(oxypropyleen)glycol met groot molecuulgewicht geënt met een styreen/acrylonitrilecopolymeer, 1.4-butaandiol als ketenverlengingsmiddel en dibutyltindilauraat als urethankatalysator. De tweede component van het systeem was een polyisocynaat op basis van 4.4'-difenylnthaandiisocynaat en een kleine hoeveelheid Freon 11 als opblaasmiddel. De volgende procesomstandigheden werden gebruikt:

	isocyanaatindex	107
	hars/isocyanaatgewichtsverhouding	1,0/1,0
10	harstemperatuur	55°C
	isocyanaattemperatuur	24°C
	vormtemperatuur	70°C
	lossingstijd	60 seconden.

De vorm was een stalen vorm met vlakke platen. De overdrachtsbekleding was dezelfde als die van voorbeeld I, behalve dat 1 gew.% dibutyltindilauraat als het activeringsmiddel aanwezig was. De overdrachtsbekleding werd op het vormoppervlak gespoten na volledige verwijdering van eventueel vormlosmiddel van het oppervlak. Het verdunningsmiddel kreeg 10 seconden de tijd om te verdampen. Het reactiemengsel werd in de vorm geïnjecteerd nadat de vorm was gesloten.

Het onderdeel werd na één minuut gelost. De bekleding was volledig overgedragen op het onderdeel. Een aantal extra onderdelen werd vervaardigd gedurende het verloop van een dag met uitstekende lossing en absoluut geen reiniging van de vorm tussen de insputtingen. De lossing was uitstekend zelfs uit de verticale gebieden van de plaat. Bramen konden gemakkelijk verwijderd worden.

Voorbeeld IV

De voorbeelden I en II werden herhaald, evenwel werd geen activeringsmiddel aan de bekleding toegevoegd. De bekleding hechtte niet op het gevormde onderdeel. Bij beide proeven kleefden niet op het vormoppervlak. Waar een losmiddel was gebruikt kon de bekleding van de vorm worden afgeschilferd. Overigens was een oplosmiddel vereist om de bekleding van het vormoppervlak te verwijderen.

Voorbeeld V

Voorbeeld II, waarbij buigzaam bandvormig materiaal gebruikt werd voor de vervaardiging van automobiellbumpers, werd herhaald met verschillende gehalten activeringsmiddel -dibutyltindilauraat- in de bekledingen. De toegepaste hoeveelheden bedroegen 0,05, 0,1, 0,15, 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 en 10 gew.%. In alle gevallen losten de onderdelen uit de vorm en hechtten de bekledingen op de onderdelen. Echter

8002637

werden optimale resultaten verkregen tussen 1 en 3 gew.% activeringsmiddel.

Voorbeeld VI

De voorbeelden II en III werden herhaald, behalve dat respectievelijk 3 en 6% van elk van de volgende activeringsmiddelen werden gebruikt in plaats van dibutyltindilauraat: tin(II)octoaat, 1-4-diazabicyclo(2.2.2)octaan (triethyleendiamine), fenylkwikpropionaat en N.N".N"'-tris(dimethylaminopropyl)-sym.hexahydrotriazine. Een uitstekende lossing uit de vorm en hechting van de bekleding op het onderdeel werd in elk geval waargenomen.

Voorbeeld VII

Dezelfde methode zoals in voorbeeld II werd gevolgd voor de vervaardiging en het spuiten van de overdrachtsbekleding op het vormoppervlak. Evenwel werd in dit voorbeeld een stijve urethanschuim gebruikt als substraatmateriaal. De stijve urethanschuim wordt geleverd onder de handelsnaam Baydur 722 en bestaat uit een isocyanaatbestanddeel en een polyolbestanddeel, waarbij de laatstgenoemde een ketenverlengingsmiddel en een katalysator bevat. Een vorm van stalen platen werd gebruikt. De harstemperatuur bedroeg 35°C en de mengverhouding isocyanaat tot hars bedroeg 170/100. De vorm werd volledig bevrijd van eventueel vormlosmiddel voordat de bekleding op het vormoppervlak werd aangebracht. Een uitstekende lossing van het vormoppervlak werd verkregen. De hechting van de bekleding op het onderdeel was uitstekend. De proef werd opnieuw herhaald behalve dat het Freon 11 opblaasmiddel werd weggelaten en een vast, niet poreus onderdeel werd voortgebracht. Opnieuw werd een uitstekende lossing en hechting van de bekleding op het gevormde onderdeel verkregen.

De werkwijze is toepasbaar op elk polyurethanonderdeel vervaardigd volgens reactiespuitechnieken uit een tweecomponentsysteem, waarvan de ene component normaal een isocyanaat en de andere een polyol is. Het onderdeel kan stijf of buigzaam, poreus of niet poreus zijn.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de vervaardiging van een gevormd polyurethanonderdeel door reactiespuitsgieten, waarbij de polyurethanreagentia worden gemengd onder vorming van een vloeibaar mengsel, het mengsel wordt toe-
 5 gevoerd aan een vorm, waarin het mengsel wordt omgezet en gevormd bij verhoogde temperaturen en een gevormd onderdeel uit de vorm wordt verwijderd, m e t h e t k e n m e r k, dat men het oppervlak van de vorm, voorafgaande aan de vorming van het onderdeel, bekleed met een bekledingspreparaat, dat 0,05 tot 10 gew.% van het bekledingspreparaat
 10 aan een polyurethankatalysator bevat, welke katalysator fungeert om het bekledingspreparaat aan het gevormde onderdeel zodanig te binden, dat het gevormde onderdeel verwijderd uit de vorm een stevig hechtende bekledingslaag van het bekledingspreparaat bevat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat
 15 men als bekledingspreparaat de groep bestaande uit acryl- en/of urethanpolymeren toepast.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t k e n m e r k, dat men als bekledingspreparaat een verf toepast.

4. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 3, m e t h e t k e n -
 20 m e r k, dat men als bekledingspreparaat een grondverf toepast.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, m e t h e t k e n m e r k, dat de grondverf een grondverf is op basis van een acrylpolymeer.

6. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 5, m e t h e t k e n -
 m e r k, dat men het bekledingspreparaat op het oppervlak van de vorm
 25 spuit.

7. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 6, m e t h e t k e n -
 m e r k, dat men een bekleding toepast, die 1 tot 3 gew.% van het bekledingspreparaat aan een polyurethankatalysator bevat.

8. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 7, m e t h e t k e n -
 30 m e r k, dat men als katalysator dibutyltindilauraat toepast.

9. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 8, m e t h e t k e n -
 m e r k, dat men een uitstekende lossing van het gevormde onderdeel uit de vorm verkrijgt zonder voorafgaand gebruik van een losmiddel op het oppervlak van de vorm.

35 10. Door reactiespuitsgieten verkregen polyurethanonderdeel met een stevig hechtende gelijkmatige bekleding aangebracht op het gevormde onderdeel in de vorm verkregen met toepassing van één of meer van de werkwijzen volgens conclusies 1 tot 9.

=====

8002637